

CHAPITRE 1

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectifs spécifiques :

- Enoncer quelques propriétés de l'eau.
- Déterminer expérimentalement le pH de solutions aqueuses.

Durée : 4 heures

SOLUTIONS AQUEUSES

NOTION DE pH

I. Solutions aqueuses

1. Propriétés de l'eau

L'eau est formée de molécules d'eau de formule H_2O . La molécule est **polaire et coudée**. L'eau est à l'origine de la mise en solution des composés chimiques. Cela se fait soit par **une ionisation**, soit par **une dissolution** qui est un phénomène qui se produit en trois étapes dont **la dislocation**, **l'hydratation (ou la solvation)** et **la dispersion** de façon simultanée. On dit que l'eau est **un solvant ionisant, dissociant, hydratant et dispersant**.

Remarque :

Le comportement de ces étapes l'une envers l'autre, peut rendre la dissolution **exothermique, endothermique ou athermique**.

2. Définition d'une solution aqueuse

C'est un mélange homogène obtenu par la dissolution d'un ou de plusieurs composés chimiques dans l'eau.

Remarque

Les solutions aqueuses sont toutes à l'état liquide.

3. Propriétés des solutions aqueuses

3.1. Notion de concentration

3.1.1. Concentration molaire volumique

- **D'un soluté** :

C'est la quantité de matière n_s de soluté par unité de volume de solution.

$$C = \frac{n_s}{V}$$

Avec n_s en mol, V en L et C en $mol \cdot L^{-1}$

• **D'une espèce chimique :**

C'est la quantité de matière n_X de l'espèce chimique par unité de volume de solution.

- pour un ion : $[X^{\pm n}] = \frac{n_X}{V}$

- pour une molécule : $[X] = \frac{n_X}{V}$

3.1.2. **Concentration massique d'un soluté**

C'est la masse m_S de soluté par unité de volume de solution.

$$c = \frac{m_S}{V} \Leftrightarrow c = CM$$

Avec C en $g.L^{-1}$

3.1.3. **Application 1**

3.2. **Electro neutralité d'une solution aqueuse**

Toute solution aqueuse est électriquement neutre c'est-à-dire qu'elle contient autant de charges positives que de charges négatives.

Soient deux espèces chimiques X^{+p} et Y^{-q} de quantités de matière respectives n_X et n_Y présentes dans la solution.

$$Q^+ = Q^- \Leftrightarrow \sum p[X^{+p}] = \sum q[Y^{-q}]$$

Equation d'électro neutralité de la solution.

Application 2

3.3. **Dilution d'une solution aqueuse**

- Diluer une solution, c'est y ajouter de l'eau.
- Au cours de la dilution, le volume de la solution augmente, sa concentration diminue et les quantités de matières des espèces chimiques ne sont pas modifiées.

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i} = k$$

Avec k , le **facteur de dilution** de la solution et i (*initial*), f (*final*)

Remarque :

$$V_f = V_i + V_e, \text{ avec } V_e \text{ le volume d'eau ajouté.}$$

4. Préparation de solution aqueuse

Préparons une solution aqueuse de concentration molaire C et de volume V .

- **Cas de soluté solide :** On détermine la masse nécessaire $m = CVM$.
A l'aide d'une balance, on pèse cette masse qu'on renverse dans une fiole jaugée de volume V . A l'aide d'une pissette remplie d'eau distillée, on complète le contenu de la fiole jusqu'au trait de jauge tout en l'agitant.
- **Cas de soluté liquide :** On détermine le volume nécessaire $V_0 = \frac{CV}{C_0}$.
On renverse un peu de cette solution dans un bécher. A l'aide d'une pipette de volume V_0 , on prélève V_0 qu'on renverse dans la fiole jaugée de volume V . A l'aide d'une pissette remplie d'eau distillée, on complète le contenu de la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge tout en l'agitant.

Application 3

II. Notion de pH

1. Définition de pH d'une solution aqueuse

$$pH = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Ces relations sont seulement valables pour les solutions diluées ($[H_3O^+] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

2. Produit ionique de l'eau

2.1. Conductibilité de l'eau

L'eau pure conduit très faiblement le courant électrique. Elle contient donc des traces d'ions hydroniums H_3O^+ et d'ions hydroxydes OH^- .
Son $pH = 7$ à $25^\circ C$.

Remarque

Toutes les solutions aqueuses contiennent les ions H_3O^+ et OH^- .

2.2. Autoprotolyse de l'eau



2.3. Produit ionique e l'eau

C'est la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Elle est notée ke , et a pour expression :

$$ke = [H_3O^+][OH^-]$$

ke dépend de la température et permet de déterminer soit $[H_3O^+]$ soit $[OH^-]$.
A $25^\circ C$, $ke = 10^{-14}$

Remarque

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ et } k_e = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow$$

$$pH = p k_e + \log[OH^-]$$

$$\text{A } 25^\circ, p k_e = 14 \Rightarrow$$

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

Application 4

3. Mesure de pH

3.1. A l'aide de papier-pH et d'indicateur coloré

Ces instruments ne permettent pas de mesurer exactement le pH. Ils donnent des indications sur le pH.

Exemple : Hélianthine : rouge 3,1 – 4,4 jaune

- Solution rouge $\Rightarrow pH < 3,1$
- Solution jaune $\Rightarrow pH > 4,4$
- Solution orange $\Rightarrow 3,1 < pH < 4,4$.

3.2. A l'aide d'un pH-mètre

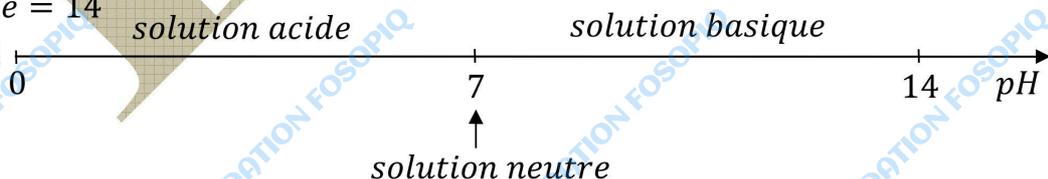
Il donne la valeur du pH de la solution avec une meilleure précision.

4. Différentes solutions aqueuses

- **Solution acide** : Elle contient plus d'ions hydroniums que d'ions hydroxydes c'est-à-dire $[H_3O^+] > [OH^-]$ et $pH < \frac{1}{2} p k_e$
- **Solution basique** : Elle contient plus d'ions hydroxydes que d'ions hydroniums c'est-à-dire $[H_3O^+] < [OH^-]$ et $pH > \frac{1}{2} p k_e$
- **Solution neutre** : Elle contient autant d'ions hydroniums que d'ions hydroxydes c'est-à-dire $[H_3O^+] = [OH^-]$ et $pH = \frac{1}{2} p k_e$

$$\text{A } 25^\circ, p k_e = 14$$

Exemples



5. Evolution du pH avec la dilution

- Lorsqu'on dilue une solution acide, $[H_3O^+]$ diminue donc le pH augmente en tendant vers $\frac{1}{2} p k_e$.
- Lorsqu'on dilue une solution basique, $[H_3O^+]$ augmente, $[OH^-]$ diminue donc le pH diminue en tendant vers $\frac{1}{2} p k_e$.

CHAPITRE 2

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectif spécifique : Définir les notions d'acides forts et de bases fortes à partir des solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium.

Durée : 4 heures

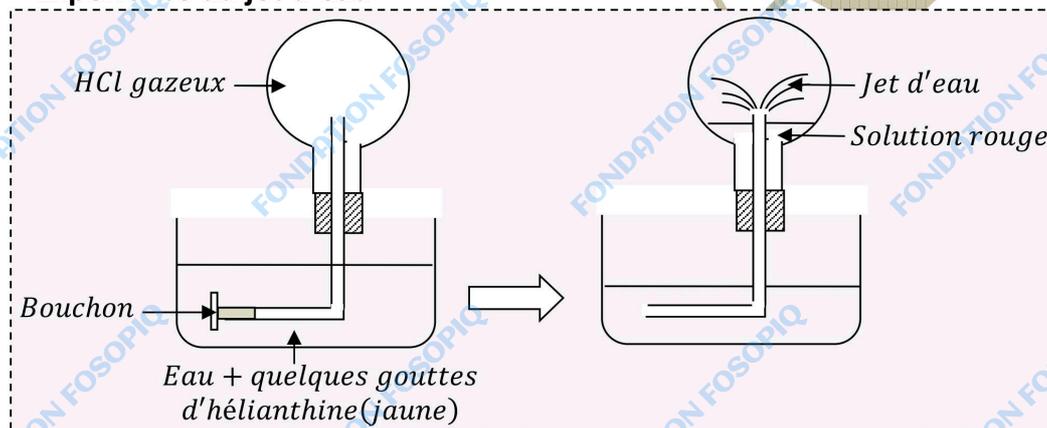
ACIDES FORTS - BASES FORTES

I. Acides forts

1. Solution d'acide chlorhydrique

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

- **Expérience du jet d'eau**



- **Observations**

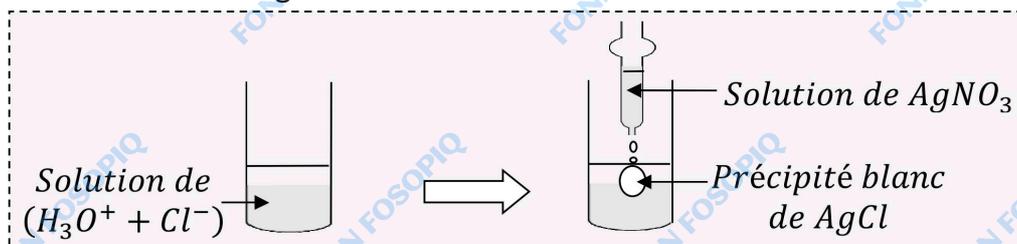
Un jet d'eau et une solution rouge apparaissent dans le ballon qui se chauffe.

- **Conclusion**

Le chlorure d'hydrogène est très soluble dans l'eau. Sa dissolution est très exothermique et rapide. On obtient une solution d'acide chlorhydrique qui conduit très bien le courant électrique d'où son caractère ionique.

1.2. Caractère ionique de la solution d'acide chlorhydrique

- La solution contient des ions hydroniums H_3O^+ .
- Test au nitrate d'argent



La solution contient aussi des ions chlorure Cl^- .

1.3. Compositions d'une solution d'acide chlorhydrique

Etudions une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2$ à 25°C .

- **Espèces chimiques présentes dans la solution**

H_2O , H_3O^+ , OH^- , Cl^- et peut être HCl .

- **Concentration molaire des espèces chimiques**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

Equation d'électro neutralité :

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \Rightarrow$$

Equation de conservation de la matière:

$$[\text{HCl}] + [\text{Cl}^-] = C \Rightarrow [\text{HCl}] = C - [\text{Cl}^-] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

NB :

- Une espèce chimique A est majoritaire devant une espèce chimique B si

$$[A] > 10^2 [B]$$

- Une espèce chimique A est ultra majoritaire devant une espèce chimique B si

$$[A] > 10^4 [B]$$

- **Classement des espèces chimiques**

- Espèces ultra majoritaires : H_2O
- Espèces majoritaires : H_3O^+ et Cl^-
- Espèces ultra minoritaires : OH^-

- **Conclusion**

La réaction d'ionisation du chlorure d'hydrogène dans l'eau est **totale** et d'équation



1.4. Relation entre le pH et la concentration molaire C de la solution

$C(\text{mol.L}^{-1})$	1	0,32	0,1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	$3,2 \cdot 10^{-7}$
pH	0,5	0,7	1,1	1,5	2	3	4	5	6,5
$-\log C$									

On remarque lorsque,

$$10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, \text{pH} = -\log C \text{ et } C = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

1.5. Conclusion

La dissolution de HCl dans l'eau est **rapide, totale et exothermique**. Il n'existe pas en solution aqueuse et pour $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sa solution aqueuse a :

$$\text{pH} = -\log C \Leftrightarrow C = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

On dit que HCl est un monoacide fort.

Remarque :

Lorsqu'on dilue de k fois une solution d'acide chlorhydrique de pH_i alors :

$$pH_f = pH_i + \log k$$

2. Généralisation de la notion de monoacide fort

2.1. Définition d'un monoacide fort

C'est un acide qui donne avec l'eau, une réaction totale, rapide et exothermique. Il n'existe pas en solution aqueuse.

Pour $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sa solution aqueuse a :

$$pH = -\log C \Leftrightarrow C = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Pour une dilution de facteur k , on a :

$$pH_f = pH_i + \log k$$

2.2. Exemples

- Acide chlorhydrique HCl : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- Acide nitrique HNO_3 : $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
- Acide iodhydrique HI : $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$
- Acide sulfurique H_2SO_4 : $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$

Remarque :

L'acide sulfurique est un diacide fort donc n'obéit pas aux règles des monoacides forts.

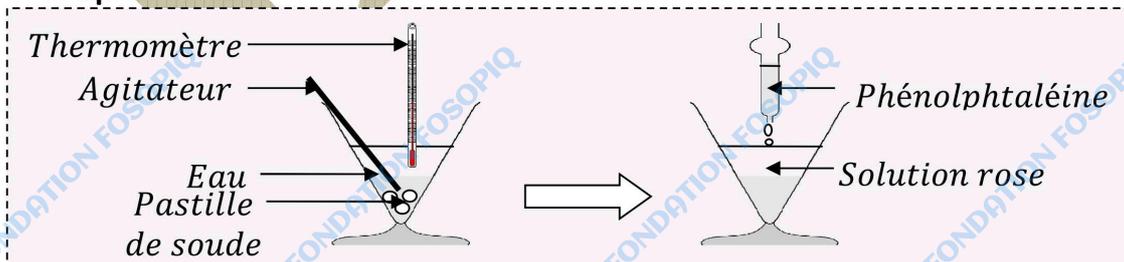
Applications 1 et 2

II. Bases fortes

1. Solution d'hydroxyde de sodium

1.1. Dissolution de la soude dans l'eau

- **Expérience**



- **Observations**

Les pastilles de soude disparaissent au bout d'un certain temps. Le tube à essai se chauffe et la solution rosit après avoir ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine.

- **Interprétation**

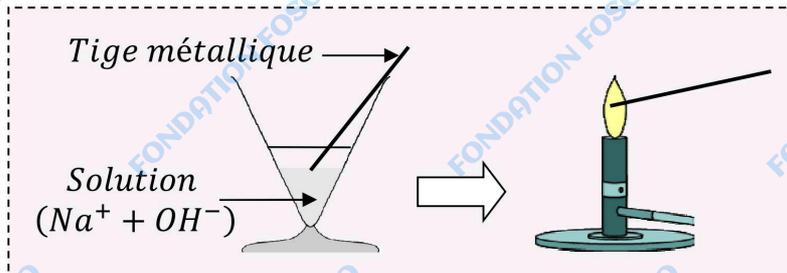
La soude est très soluble dans l'eau. Sa dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur. La solution obtenue est basique.

• **Conclusion**

La dissolution de $NaOH$ dans l'eau est **exothermique**. On obtient une solution basique d'hydroxyde de sodium qui conduit très bien le courant électrique, d'où son caractère basique.

1.2. Caractère basique de la solution

- La solution contient des ions hydroxydes OH^- .
- Test à la flamme :



Il apparaît au dessus de la flamme bleue, une flamme jaune caractéristique de l'élément sodium. La solution contient donc des ions sodiums Na^+ .

1.3. Composition d'une solution d'hydroxyde de sodium

Etudions une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et de $pH = 12$ à $25^{\circ}C$.

- **Espèces chimiques présentes dans la solution**

H_2O , H_3O^+ , OH^- , Na^+ et peut être $NaOH$.

- **Concentration molaire des espèces chimiques**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12} mol.L^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-2} mol.L^{-1}$$

Equation d'électro neutralité :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \text{ or } [H_3O^+] \ll [OH^-] \Rightarrow [Na^+] \approx [OH^-] = 10^{-2} mol.L^{-1}$$

Equation de conservation de la matière:

$$[NaOH] + [Na^+] = C \Rightarrow [NaOH] = C - [Na^+] = 0 mol.L^{-1}$$

- **Classement des espèces chimiques**

- Espèces ultra majoritaires : H_2O
- Espèces majoritaires : OH^- et Na^+
- Espèces ultra minoritaires : H_3O^+

- **Conclusion**

La dissolution de la soude dans l'eau est **totale** et d'équation bilan :



1.4. Relation entre le pH et la concentration molaire C de la solution

$C(mol.L^{-1})$	1	0,32	0,1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	$3,2 \cdot 10^{-7}$
pH	13,5	13,3	13	12,5	12	11	10	9	7,5
$14 + \log C$									

On remarque lorsque

$$10^{-6} \text{mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{mol.L}^{-1},$$

$$pH = 14 + \log C \text{ et } C = [OH^-]$$

1.5. Conclusion

La dissolution de $NaOH$ dans l'eau est **totale et exothermique**. Elle n'existe pas en solution aqueuse et pour $10^{-6} \text{mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$, sa solution aqueuse a :

$$pH = 14 + \log C$$

↔

$$C = [OH^-] = 10^{pH-14}$$

On dit que $NaOH$ est une monobase forte.

Remarque :

Lorsqu'on dilue de k fois une solution d'hydroxyde de sodium de pH_i alors :

$$pH_f = pH_i - \log k$$

2. Généralisation de la notion de monobase forte

2.1. Définition d'une monobase forte

C'est une base qui donne avec l'eau, une réaction totale et exothermique.

Elle n'existe pas en solution aqueuse.

Pour $10^{-6} \text{mol.L}^{-1} < C \leq 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$, sa solution aqueuse a :

$$pH = 14 + \log C$$

↔

$$C = [OH^-] = 10^{pH-14}$$

Pour une dilution de facteur k , on a :

$$pH_f = pH_i - \log k$$

2.2. Exemples

- Hydroxyde de sodium $NaOH$: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
- Hydroxyde de potassium KOH : $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
- Ion éthanoate $C_2H_5O^-$: $C_2H_5O^- + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + OH^-$
- Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

Remarque :

L'hydroxyde de calcium est *une dibase forte* donc n'obéit pas aux règles des monobases fortes.

Applications 3 et 4

CHAPITRE 3

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectif spécifique :

Interpréter la courbe de variation du pH au cours d'une réaction acido-basique.

Durée : 6 heures

REACTIONS ACIDES FORTS BASES FORTES

I. Etude la réaction acido-basique

1. Caractéristiques la réaction

1.1. Expérience

$V_a = 10\text{mL}$ de solution de HCl à $C_a = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ $V_b = 10\text{mL}$ de solution de NaOH à $C_b = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ Solution à $pH = 7$

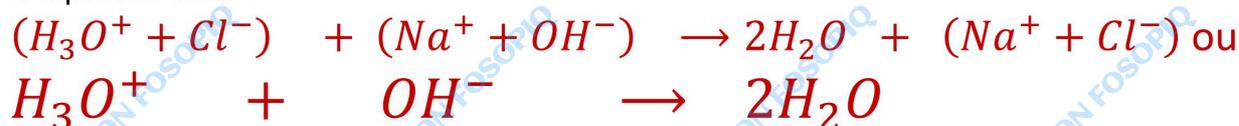
Il se dégage une forte quantité de chaleur de 'ordre de $Q = 57,4\text{kJ.mol}^{-1}$.

Elle se produit une réaction acido-basique qui est **exothermique**.

1.2. Etude du mélange précédent

- Quantité de matière en mol de H_3O^+ apportée par la solution acide.
 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_a \times V_a = 10^{-1} \times 10^{-2} = 10^{-3}\text{mol}$.
- Quantité de matière en mol de OH^- apportée par la solution basique.
 $n_{\text{OH}^-} = C_b \times V_b = 10^{-1} \times 10^{-2} = 10^{-3}\text{mol}$.
- Quantité de matière en mol de OH^- et H_3O^+ présentes dans le mélange.
 $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,02 \times 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-9}\text{mol} \approx 0$

Les ions H_3O^+ de la solution acide et les ions OH^- de la solution basique se sont neutralisés totalement. On dit que la réaction entre ces deux solutions est **totale** et d'équation-bilan :



1.3. Conclusion

Lorsqu'on mélange une solution d'acide fort et une solution de base forte, il se produit une réaction acido-basique qui est **exothermique et totale**, d'équation-bilan :



2. Equivalence acido-basique

2.1. Définition

On parle d'équivalence acido-basique au cours d'un mélange de solution d'acide fort et de solution de base forte, lorsque la quantité de matière de H_3O^+ apportée par la solution acide est égale à celle de OH^- apportée par la solution basique. Autrement dit, dans le mélange, il n'existe plus d'ions OH^- de la base et d'ions H_3O^+ de l'acide. Soit

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

2.2. Propriétés fondamentales de l'équivalence

- A l'équivalence, le mélange obtenu est une **solution neutre de $pH = 7$ à $25^{\circ}C$** .
Le mélange porte le nom des ions spectateurs.
- Pour un mélange de solution d'acide fort ($C_a; V_a$) et solution de base forte ($C_b; V_b$), à l'équivalence, on a :

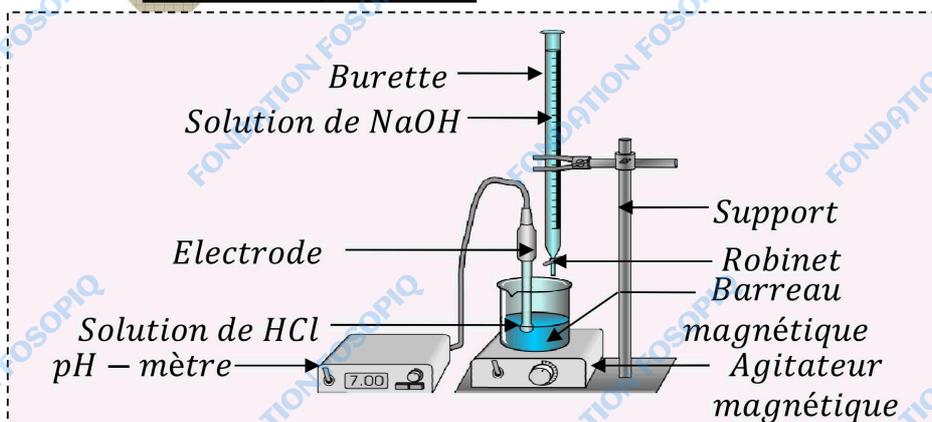
$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

Applications 1 et 2

II. Evolution du pH au cours de la réaction acido-basique

1. Etude expérimentale

1.1. Dispositif expérimental



1.2. Tableau de mesures

V_b (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	19,6
pH	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,3	2,7	3,2
V_b (mL)	19,8	20	20,4	20,5	21	21,5	22	23	24	25	27	30
pH	3,7	9,4	10,8	11	11,4	11,6	11,8	12	12,1	12,2	12,3	12,4

1.3. Courbe $pH = f(V_b)$

Echelle : 1cm \leftrightarrow 2mL et 1cm \leftrightarrow 1 unité de pH.

1.4. Interprétation de la courbe

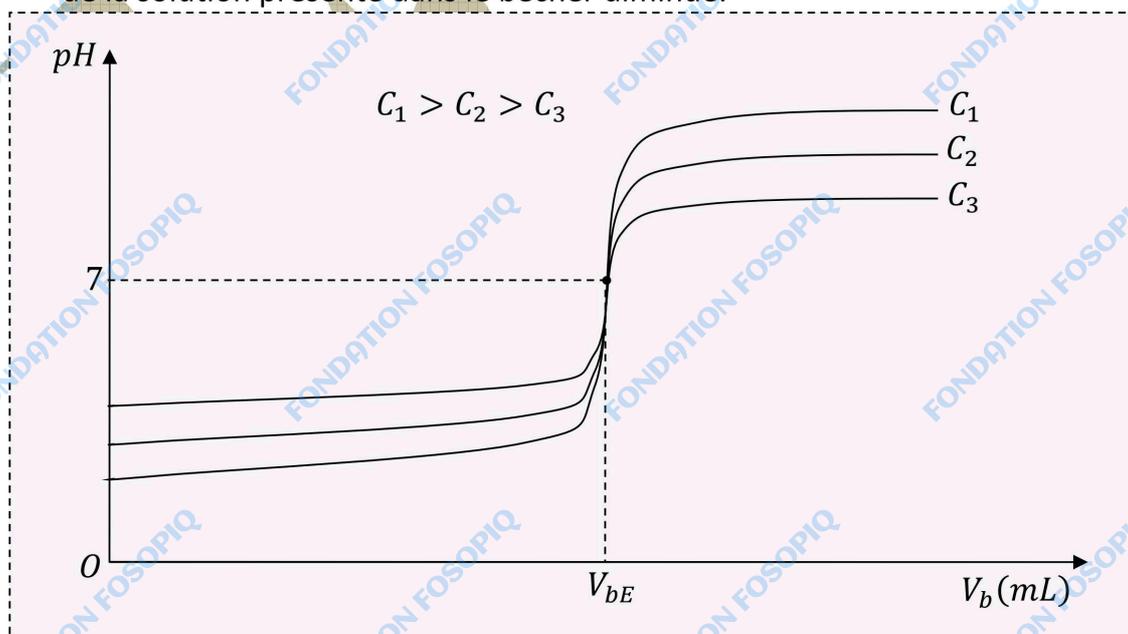
La courbe est croissante et présente trois parties, deux concavités inverses et un seul point d'inflexion.

- Partie AB : Elle croît faiblement sur cette partie à cause de la diminution progressive de la quantité d'ions H_3O^+ dans le mélange.
- Partie BC : Elle croît brutalement jusqu'au point C , autour du point d'inflexion noté E , appelé point d'équivalence. Ce point peut être déterminé de deux façons : soit par la méthode des tangentes parallèles, soit à partir de $pH = 7$ connu d'avance. Ses coordonnées sont V_{bE} et pH_E .
- Partie CD : Elle croît faiblement en tendant vers une limite de pH ; celui de la solution basique versée.

2. Influence de la concentration de la solution acide

L'étude de ces courbes montre que :

- Elles passent toutes par E et à $25^{\circ}C$, $pH = 7$.
- Le saut de pH diminue autour de l'équivalence lorsque la concentration molaire de la solution présente dans le bécher diminue.



Application 3

CHAPITRE 4

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectif spécifique : Définir un acide faible et une base faible à partir de solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate sodium.

Durée : 3 heures 30mins

ACIDES FAIBLES - BASES FAIBLES

I. Acides faibles

1. Solution d'acide ethanoique

L'acide éthanoïque de formule CH_3COOH ou CH_3CO_2H pur à $20^{\circ}C$, est un liquide qui ne conduit pas le courant électrique. Par contre la solution aqueuse d'acide éthanoïque conduit faiblement le courant électrique qu'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration. La solution aqueuse contient donc des ions hydroniums H_3O^+ et des ions éthanoate CH_3COO^- .

2. Caractéristiques de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque

2.1. Composition d'une solution d'acide éthanoïque

C(mol. L ⁻¹)	0,1	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH	2,8	3,4	3,8	4,4
-logC				

Etudions la solution aqueuse de concentration

$C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et de $pH = 3,4$ à $25^{\circ}C$.

- **Espèces chimiques présentes dans la solution**

H_2O , H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- et peut être CH_3COOH .

- **Concentration molaire des espèces chimiques**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{k_e}{[H_3O^+]} = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ mol. L}^{-1}$$

Equation d'électro neutralité :

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \text{ or } [H_3O^+] \gg [OH^-] \Rightarrow$$

$$[CH_3COO^-] \approx [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Equation de conservation de la matière:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C \Rightarrow$$

$$[CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \neq 0$$

2.2. Conclusion

La réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau est **partielle** et de bilan :



L'acide éthanoïque est donc un acide faible car il existe en solution aqueuse. Quelque soit la concentration molaire C de sa solution, on a :

$$pH \neq -\log C$$

3. Généralisation de la notion d'acide faible

3.1. Définition d'un acide faible

Un acide faible est un acide qui donne avec l'eau, **une réaction partielle**. Il existe en solution aqueuse.

Quelque soit la concentration molaire C de sa solution aqueuse, on a :

$$pH \neq -\log C$$

3.2. Exemples

- Acides carboxyliques $R - COOH$
- Ions positifs issus des amines : NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$

Applications 1

II. Bases faibles

1. Solution d'éthanoate de sodium

L'éthanoate de sodium de formule CH_3COONa est un composé ionique.

Il se décompose totalement en solution. Sa solution aqueuse conduit faiblement le courant électrique qu'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire. Cette solution est colorée en rose par la phénolphtaléine.

C'est une solution basique qui contient des ions sodiums Na^+ et des ions éthanoates CH_3COO^- .

2. Caractéristiques de la réaction entre l'ion éthanoate et l'eau

2.1. Composition d'une solution d'éthanoate de sodium

Considérons la solution de concentration $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et de $pH = 8,4$ à $25^{\circ}C$.

- **Espèces chimiques présentes dans la solution**

H_2O , H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COOH et peut être CH_3COO^- .

- **Concentration molaire des espèces chimiques**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8,4} = 3,98 \cdot 10^{-9} mol.L^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 2,51 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$$

$$[Na^+] = C = 10^{-2} mol.L^{-1}$$

Equation d'électro neutralité :

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \text{ or } [H_3O^+] \ll [OH^-] \ll [Na^+] \Rightarrow$$

$$[CH_3COO^-] \approx [Na^+] = 10^{-2} mol.L^{-1}$$

Equation de conservation de la matière:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C \Rightarrow [CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-] = C -$$

$$([Na^+] - [OH^-]) = [OH^-] = 2,51 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1} \neq 0$$

- **Classement des espèces chimiques :**

- Espèces ultra majoritaires : H_2O

- Espèces majoritaires : Na^+ et CH_3COO^-
- Espèces minoritaires : OH^- et CH_3COOH
- Espèces ultra minoritaires : H_3O^+ .

2.2. Conclusion

La réaction entre l'ion éthanoate et l'eau est **partielle** et de bilan :



L'ion éthanoate est une base faible car il existe en solution. Quelque soit la concentration molaire C de sa solution, on a :

$$pH \neq 14 + \log C$$

3. Généralisation de la notion de base faible

3.1. Définition d'une faible

Une base faible est une base qui donne avec l'eau, **une réaction partielle**. Elle existe toujours en solution aqueuse.

Quelque soit la concentration molaire C de sa solution aqueuse, on :

$$pH \neq 14 + \log C$$

3.2. Exemples

- Ions carboxylates $R - COO^-$
- Les amines : NH_3 , CH_3NH_2

Application 2

III. Equilibre chimique

1. Définition de l'équilibre chimique

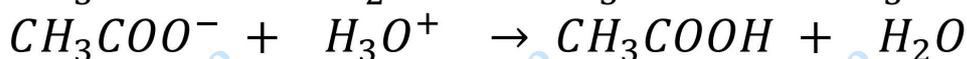
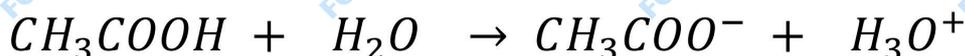
C'est la limite commune entre deux réactions inverses qui se limitent mutuellement.

2. Action de l'acide chlorhydrique sur l'ion éthanoate

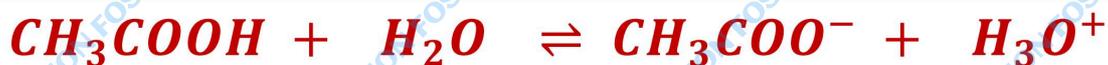
Lorsqu'on mélange des volumes de solution d'acide chlorhydrique et de solution d'éthanoate de sodium, on obtient une solution d'acide faible. C'est la solution contenant de l'acide éthanoïque. Une réaction se produit entre les deux solutions suivant l'équation $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$. Cette réaction est l'inverse de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

3. Equilibre chimique entre CH_3COO^- et CH_3COOH

Dans toute solution aqueuse d'acide éthanoïque, deux réactions inverses se produisent simultanément :



Cela conduit à un état d'équilibre chimique, traduit par l'équation bilan suivante :



C'est l'équation bilan de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.

De façon analogue, la réaction entre l'ion éthanoate et l'eau, a pour équation bilan :



Remarque : Cet équilibre est valable quelque soit le pH de la solution.

4. Généralisation des équations bilans

- Acide faible A



- Base faible B



Applications 3 et 4

CHAPITRE 5

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectifs spécifiques :

- Définir les couples acide/base et la constante d'acidité.
- Classer les couples acide/base à partir de la constante d'acidité.

Durée : 6 heures30mins

NOTION DE COUPLES ACIDE-BASE ET CLASSIFICATION

I. Acide et base selon Bronsted

1. Acide selon Bronsted

Un acide est une espèce chimique moléculaire ou ionique capable de céder un proton (H^+) au cours d'une réaction chimique.

Exemple : $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$

2. Base selon Bronsted

Une base est une espèce chimique moléculaire ou ionique capable de capter un proton (H^+) au cours d'une réaction chimique.

Exemple : $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

II. Notion de couple acide-base

1. Définition d'un couple acide-base

Un couple acide-base est constitué de deux espèces chimiques A et B qui échangent entre elles un proton (H^+) selon la demi-équation protonique



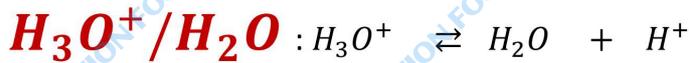
Il se note A/B où A est l'acide conjugué de B et B la base conjuguée de A .

Exemples :

- Couples de types AH/A^- : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
 $HCOOH/HCOO^-$; CH_3COOH/CH_3COO^-
- Couples de types BH^+/B : $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$
 NH_4^+/NH_3 ; $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$

2. Couple de l'eau

L'eau a deux couples qui sont :



Remarque

L'eau se comporte tantôt comme un acide, tantôt comme une base, donc elle est **amphotère** ou est un **ampholyte**.

3. Couples où un partenaire est très fort

A tout acide fort ou base forte, est associé un partenaire très faible qui se comporte en solution comme une espèce indifférente.

Exemples : HCl/Cl^- , $Na^+/NaOH$

4. Etude du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

4.1. Tableau de mesures

V_a (mL)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
V_b (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	3,8	4,2	4 ; 4	4,5	4,8	4,9	5,1	5,3	5,7
$\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$									

4.2. Courbe $pH = f\left(\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)$

Mélangions $\left\{ \begin{array}{l} V_a \text{ d'une solution de } CH_3COOH \text{ à } C_a = 0,1 \text{ mol. L}^{-1} \\ V_b \text{ d'une solution de } CH_3COONa \text{ à } C_b = 0,1 \text{ mol. L}^{-1} \end{array} \right.$

Etudions la composition d'une solution de $pH = x$ à $25^\circ C$.

- **Espèces chimiques présentes dans la solution**

H_2O , H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COOH et CH_3COO^- .

- **Concentration molaire des espèces chimiques**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-x} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{x-14} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \text{ mol. L}^{-1}$$

Equation d'électro neutralité:

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \text{ or } [H_3O^+] \ll [OH^-] \ll [Na^+] \Rightarrow$$

$$[CH_3COO^-] \approx [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \text{ mol. L}^{-1}$$

Equation de conservation de la matière:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{C_a V_a + C_b V_b}{V_a + V_b} \Rightarrow$$

$$[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a + C_b V_b}{V_a + V_b} - \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \Rightarrow$$

$$[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} \text{ or } C_a = C_b \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_b}{V_a}$$

$$\text{Donc } pH = f\left(\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right) \Leftrightarrow pH = f\left(\log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)\right)$$

4.3. Exploitation de la courbe

La courbe est une droite croissante dont l'équation est de la forme

$$pH = a + b \log\left(\frac{V_b}{V_a}\right).$$

- Pour $\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = 0 \Rightarrow pH = a = 4,75$
- $b = \frac{\Delta pH}{\Delta \log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} \approx 1$

D'où

$$pH = 4,75 + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

4.4. Conclusion

Le pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base conjuguée B , dépend de leurs concentrations molaires par la relation :

$$pH = C + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

5. Caractéristiques des couples acide-base

- **Constante d'acidité notée k_a :**

Elle caractérise l'équilibre chimique entre les couples A/B et H_3O^+/H_2O , traduit par la réaction d'équations : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$

Elle a pour expression :

$$k_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]}$$

Elle n'a pas d'unité et dépend de la température. et k_a

- $pka = -\log k_a \Leftrightarrow k_a = 10^{-pka}$

Remarque

Quand pka et k_a évoluent en sens contraire.

• **Relation entre pH et pka**

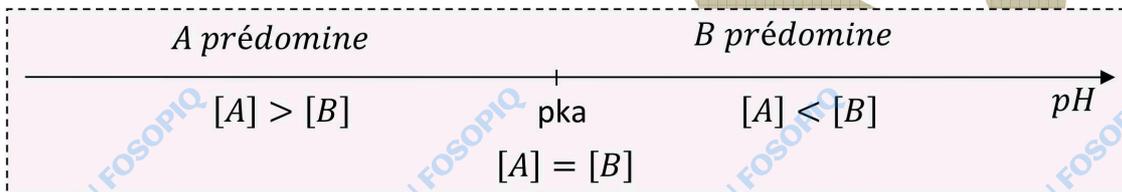
$$\log ka = \log[H_3O^+] + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) \Leftrightarrow -\log ka - \log[H_3O^+] - \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) \Leftrightarrow$$

$$pH = pka + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

Applications 1 et 2

6. Applications

6.1. **Domaine de prédominance**



6.2. **Indicateurs colorés**

• **Définition**

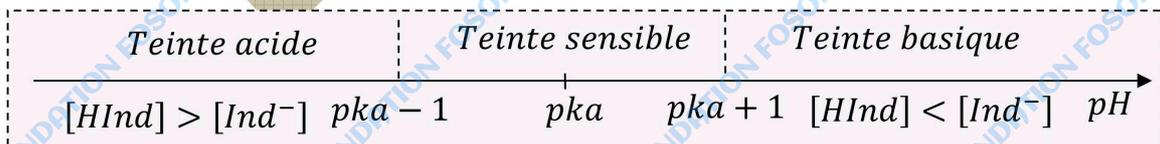
Un indicateur coloré est un couple acide-base dont les formes acide et base ont des teintes différentes. Soit le couple HIn/In^- .

• **Zone de virage : teinte sensible**

Soit ka la constante d'acidité de l'indicateur coloré. Admettons qu'il prend sa teinte sensible si : $0,1 \leq \frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 10$.

$$0,1 \leq \frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 10 \Leftrightarrow pka - 1 \leq pH \leq pka + 1$$

- Si $pH \geq pka + 1 \Rightarrow$ l'indicateur coloré a sa teinte basique.
- Si $pH \leq pka - 1 \Rightarrow$ l'indicateur coloré a sa teinte acide



Exemple : Hélianthine:rouge 3,1 – 4,4 jaune

- Teinte acide : rouge
- Teinte basique : jaune
- Teinte sensible : orange

III. Classification des couples acides-bases

1. Comment les classer ?

1.1. Couple de référence H_3O^+/H_2O

Ce couple a été choisi parce que ces deux partenaires sont présents dans toutes les solutions aqueuses et parce qu'il est facile de connaître la concentration des ions H_3O^+ par la connaissance du pH . Son **$ka = 1$ et $pka = 0$** .

1.2. Réaction acide -base à étudier

Pour connaître la force du couple A/B , on étudie son interaction avec le couple de référence. Cette interaction conduit à la réaction réversible :



Si A est acide que H_3O^+ alors l'équilibre est déplacé vers la droite et le rapport $\frac{[B]}{[A]}$ est grand et ka du couple A/B est grande.

2. Classification des couples acide-base en solution aqueuse

- Tous les acides faibles n'ont pas la même force.
- ka ou pka permet de classer les acides des couples acide-base.

Soient les couples A_1/B_1 de ka_1 et A_2/B_2 de ka_2

Si **$ka_1 > ka_2$** alors **A_1 est plus acide que A_2** .

- Les deux partenaires d'un couple ne peuvent avoir la même force. Ainsi B_1 est moins basique que B_2 .

Remarque : On ne peut pas classer les couples de l'eau à cause du caractère amphotère de l'eau.

Application 3

	↓ pka	↑	
Na^+			Basicité croissante
H_2O			$NaOH$
NH_4^+	9,2		OH^-
CH_3COOH	4,8		NH_3
C_6H_5COOH	4,2		CH_3COO^-
$HCOOH$	3,8		$C_6H_5COO^-$
H_3O^+	0		$HCOO^-$
HCl			H_2O
Acidité croissante			Cl^-

CHAPITRE 6

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectifs spécifiques :

- Interpréter la courbe de variation du pH au cours d'une réaction acido-basique.
- Comprendre les caractéristiques d'une solution tampon.

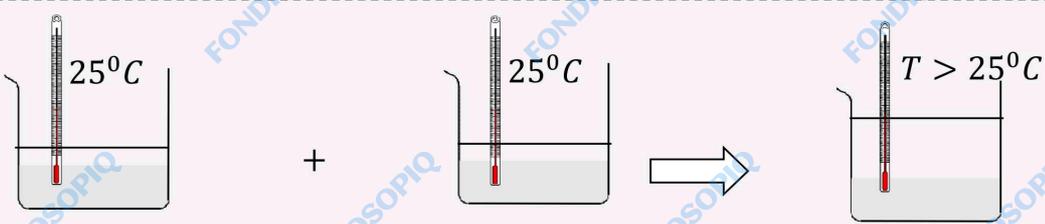
Durée : 8 heures

REACTIONS ACIDO-BASIQUES ET SOLUTIONS TAMPONS

I. Réaction entre un acide faible et une base forte : cas de la soude sur l'acide éthanoïque

1. Caractéristiques de la réaction

1.1. Expérience



$V_a = 10\text{mL}$ de solution de CH_3COOH à $C_a = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ + $V_b = 5\text{mL}$ de solution de NaOH à $C_b = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ → Solution de $\text{pH} = 4,8$

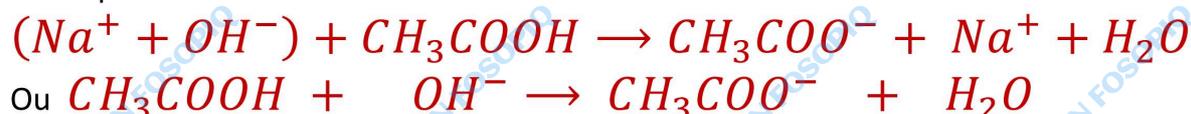
1.2. Réaction exothermique

Au cours de cette expérience, il y a une réaction qui se produit. Elle dégage de la chaleur : elle est donc **exothermique**.

1.3. Réaction totale

- Quantité de matière en mol de OH^- apportée par la solution basique.
 $n_{\text{OH}^-} = C_b \times V_b = 0,1 \times 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{mol}$.
- Quantité de matière en mol de OH^- présente dans le mélange.
 $n_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH}-14} (V_a + V_b) = 10^{-9,8} \times 15 \cdot 10^{-3} = 15 \cdot 10^{-12,8} \text{mol} \approx 0$.

Les ions OH^- apportés par la solution d'hydroxyde de sodium ont totalement réagi. On dit que la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium est totale. Son équation-bilan est :



1.4. Généralisation

Lorsqu'on mélange une solution d'acide faible A avec une solution de base forte, la réaction qui se produit est **exothermique et totale** d'équations bilan :



Avec B la base conjuguée de A .

2. Equivalence acido-basique

On parle d'équivalence acido-basique pour un mélange d'acide faible et de base forte lorsque toute la quantité de matière de l'acide faible mise en jeu est transformée par la base forte.

- A l'équivalence, la solution obtenue est **basique et de $pH > 7$ à $25^\circ C$** .
- Pour un mélange de solution d'acide faible ($C_a; V_a$) et de solution de base forte ($C_b; V_b$), à l'équivalence, on a :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

3. Demi-équivalence

A la demi-équivalence, la moitié de l'acide faible est dissociée. On a :

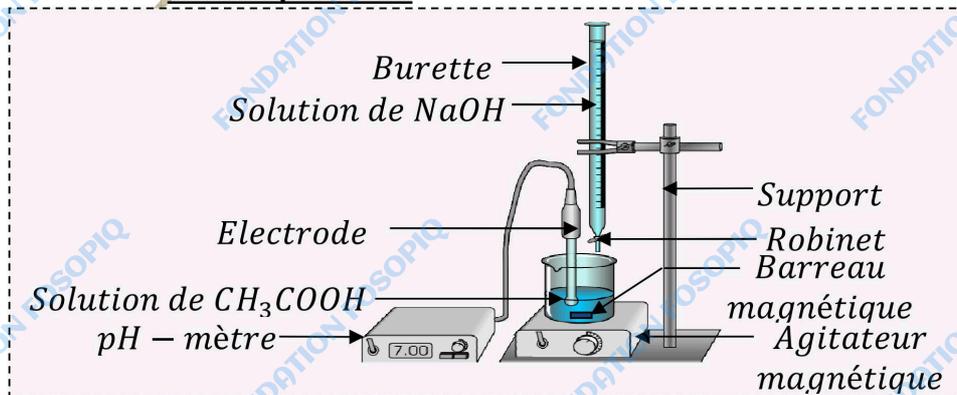
$$\frac{1}{2} C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

Et $[A] = [B]$ A et B sont conjugués. On a aussi :

$$pH = pka$$

4. Evolution du pH au cours de la réactions entre un acide faible et une base forte

4.1. Mode opératoire



Nous versons progressivement dans un volume V_a de solution d'acide éthanóique, une solution d'hydroxyde de sodium.

4.2. Tableau de mesures

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

4.3. Courbe $pH = f(V_b)$

Echelle : 1cm \leftrightarrow 2mL et 1cm \leftrightarrow 1 unité de pH.

4.4. Interprétation de la courbe

Elle est croissante. Elle présente **quatre parties et trois concavités inverses avec deux points d'inflexions**. Au début, elle croit rapidement, puis lentement autour du point d'inflexion noté K , appelé point de demi-équivalence. Ensuite, elle va croître très rapidement autour du deuxième point d'inflexion noté E , appelé point d'équivalence. Enfin, elle va croître faiblement pour tendre vers une limite (*asymptote horizontale*) correspondant au pH de la solution basique versée. Le point E est déterminé par la méthode des tangentes parallèles et

le point K est déterminé à partir de E , avec $V_{bK} = \frac{1}{2} V_{bE}$.

Application 1

II. Solutions tampons

1. Définition

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

$$[A] = [B] \text{ et } pH = pka$$

2. Propriétés

- Le pH d'une solution tampon est insensible à une dilution modérée.
- Le pH d'une solution tampon varie très peu lorsqu'on y ajoute une quantité modérée de base ou d'acide.

NB :

Tout mélange d'acide faible A et de base conjuguée B dans les proportions telles que

$\frac{[B]}{[A]} \approx 1$, possède les propriétés d'une solution tampon.

3. Préparation des solutions tampons

Compte tenu de sa composition, une solution tampon peut être préparée selon trois méthodes :

- n mol de A + $\frac{n}{2}$ mol de base forte
- n mol de B + $\frac{n}{2}$ mol d'acide fort
- $\frac{n}{2}$ mol de A + $\frac{n}{2}$ mol de B.

4. Intérêts des solutions tampons

- Elles servent à étalonner les pH-mètres.
- Elles permettent de faire des analyses à pH contrôlé.
- Elles sont utilisées dans la synthèse de beaucoup de produits pharmaceutiques.

Remarque :

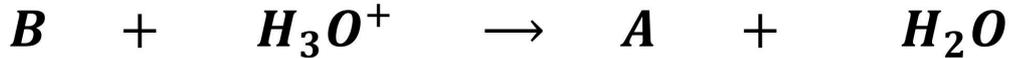
Le tampon bicarbonate intervient dans la régulation du pH sanguin qui avoisine 7,4.

Application 2

Réaction base faible-acide fort

1. Caractéristiques et équation-bilan de la réaction

- C'est une réaction acido-basique qui est exothermique et totale.
- Son équation-bilan s'écrit :



2. Equivalence et demi-équivalence

2.1. Equivalence acido-basique

- Toute la base faible est transformée par l'acide fort.
- Lorsqu'on mélange une solution de base faible (C_b, V_b) et une solution d'acide fort (C_a, V_a) alors :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

- La solution obtenue est acide.

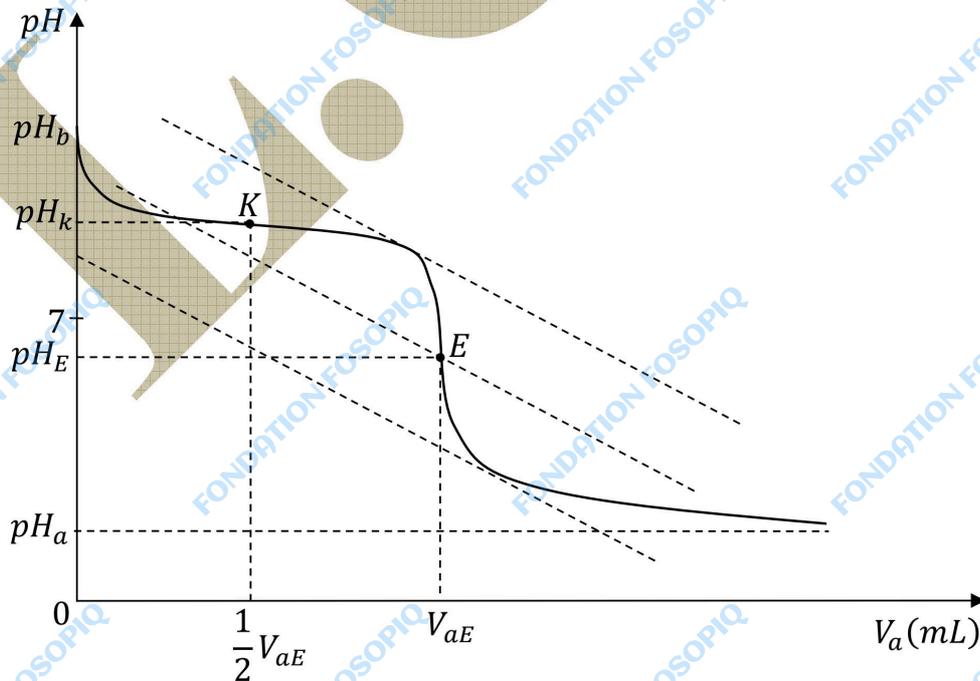
2.2. Demi-équivalence

- La moitié de la base faible est transformée par l'acide fort.

$$C_a \times V_a = \frac{1}{2} C_b \times V_b$$

- $pH = pka$ du couple A/B

3. Courbe $pH = f(V_a)$



CHAPITRE 7

Objectif général : Analyser les phénomènes qui ont lieu au cours des réactions acido-basiques.

Objectif spécifique : Réaliser le dosage de solutions acides ou basiques.

Durée : 2 heures

DOSAGE ACIDO-BASIQUE

I. Notion de dosage

1. Définition

Doser une solution, c'est déterminer son titre (*sa concentration*) à partir d'une autre solution de concentration connue et incompatible.

Le dosage acido-basique se produit entre deux solutions acide et basique incompatibles c'est-à-dire qui réagissent entre elles par une réaction acido-basique totale.

2. Principe d'un dosage acido-basique

- On dose un acide fort par une base forte et inversement.
- On dose un acide faible par une base forte
- On dose une base faible par un acide fort.

3. Détermination de l'équivalence

La fin d'un dosage est marquée par l'équivalence. Pour un dosage acido-basique, l'équivalence est traduite par la relation :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

4. Technique d'un dosage

On verse progressivement la solution de concentration connue dans la solution à doser à l'aide d'une burette jusqu'à l'équivalence (*voir dispositif expérimental*).

II. Dosage colorimétrique et dosage pH-métrique

1. Dosage colorimétrique

La fin de ce dosage est marquée par un changement de couleur caractéristique de l'équivalence.

Pour un dosage acido-basique, il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient le *pH* à l'équivalence. Cet indicateur est mis dans la solution à doser au début de la phase de dosage.

Exemple :

Doser une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Indicateur utilisé, le bleu de *bromothymol*.

2. Dosage pH-métrique

Ce dosage est suivi par la mesure de *pH* du mélange obtenu. Pour cela, un pH-mètre est utilisé.

CHAPITRE 8

Objectif général : Comprendre le comportement de quelques composés organiques au cours des réactions chimiques.

Objectifs spécifiques :

- Connaître les trois classes des alcools.
- Connaître les méthodes de préparation d'un alcool.
- Connaître la nature et les noms des produits d'oxydation des alcools primaires et secondaires.
- Connaître la nomenclature des aldéhydes et des cétones et les réactifs qui permettent de les caractériser.

Durée : 7 heures 30mins

ALCOOLS

I. Structure des composés organiques

1. Atome de carbone

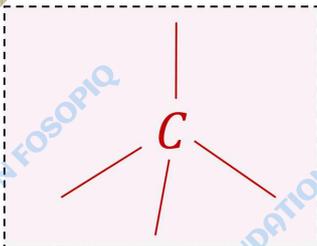
$C(Z = 6) \Rightarrow K^2L^4 \Rightarrow$ Representation de Lewis : $\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} \cdot$

L'atome de carbone ayant quatre électrons célibataires sur sa couche externe, peut tisser quatre liaisons de covalence avec ses voisins.

2. Différentes structures de l'atome de carbone

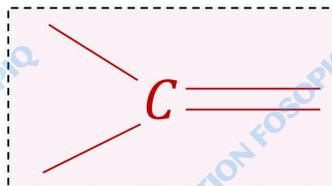
2.1. Carbone tétragonal

Il forme quatre liaisons simples avec quatre autres atomes. Il se trouve au centre d'un tétraèdre.



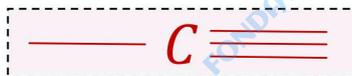
2.2. Carbone trigonal

Il forme trois liaisons de covalence (2 simples et 1 double) avec trois autres atomes. Il se trouve au centre d'un triangle.



2.3. Carbone linéaire

Il forme deux liaisons de covalence (1 simple et 1 triple) avec deux autres atomes.



NB :

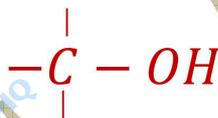
La succession de ces atomes de carbones constitue la chaîne carbonée ou le squelette carboné du composé organique. Leur disposition dans l'espace, donne la géométrie du composé.

II. Généralités sur les alcools

1. Définition d'un alcool

C'est un composé organique qui a dans sa chaîne carbonée, un carbone tétragonal portant un groupe hydroxyle ($-OH$).

- Groupe fonctionnel :



- Formule générale : $R - OH$; R un groupe alkyle.

Pour les alcools saturés, la formule générale est : $C_n H_{2n+1} - OH$ et la formule brute générale est $C_n H_{2n+2} O$, $n \in \mathbb{N}^*$ le nombre d'atomes de carbone.

Application 1

2. Nomenclature

Pour nommer un alcool, il faut :

- Trouver la chaîne la plus longue qui contient le carbone fonctionnel.
- Numéroté cette chaîne de sorte que l'indice du carbone fonctionnel soit le plus petit possible.

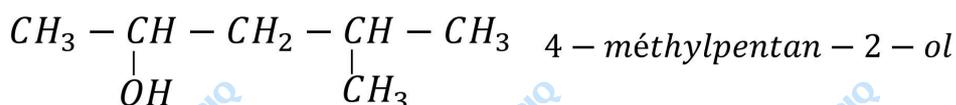
Le nom de l'alcool est donné à partir de celui de l'alcane correspondant à la chaîne principale en remplaçant le e final par ol . Préciser les indices des ramifications et du carbone fonctionnel.

Exemples :

$CH_3 - OH$: Méthanol

$CH_3 - CH_2 - OH$: Ethanol

$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$: Butan - 2 - ol



3. Différentes classes des alcools

La classe d'un alcool est définie par le nombre de groupes alkyles (ou d'atomes d'hydrogène) porté par le carbone fonctionnel.

- $R - CH_2 - OH$ Alcool primaire
- $R - \underset{\substack{| \\ OH \\ | \\ R''}}{CH} - R'$ Alcool secondaire
- $R - \underset{\substack{| \\ OH}}{C} - R'$ Alcool tertiaire

Application 2

4. Polyalcools ou polyols

Ce sont des composés qui renferment plusieurs groupes hydroxyles portés par des carbones fonctionnels distincts.

Exemples :

$OH - CH_2 - CH_2 - OH$: Ethan - 1,2 - diol ou Glycol.

$OH - CH_2 - CHOH - CH_2 - OH$: Propan - 1,2,3 - triol ou Glycérol

III. Préparation des alcools

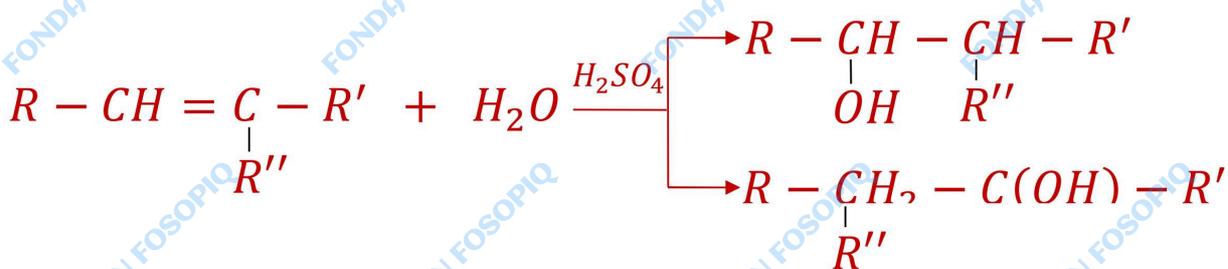
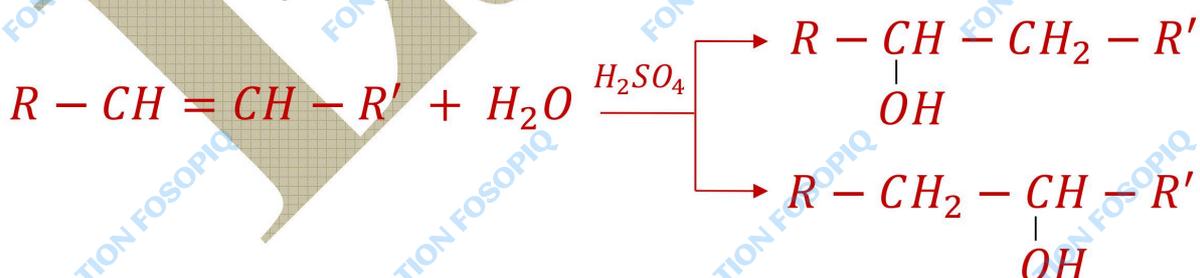
1. Hydratation des alcènes

Elle se fait en milieu acide soit en présence de H_2SO_4 (acide sulfurique) soit en présence de H_3PO_4 (acide phosphorique). Elle conduit à un ou deux alcools selon la structure de l'alcène.

- L'alcène symétrique conduit à un seul alcool.



- L'alcène dissymétrique conduit à deux alcools.



Les deux alcools peuvent avoir la même classe ou des classes différentes. Dans ce dernier cas, l'alcool de plus grande classe se forme majoritairement.

Application 3

2. Méthodes de préparation de l'éthanol et du glycol

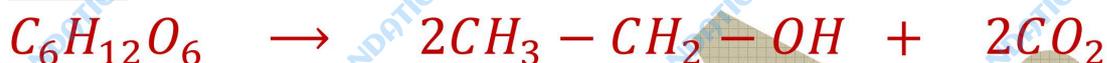
2.1. Préparation de l'éthanol

L'éthanol peut être obtenu par :

- **Fermentation des jus sucrés.**

Elle se fait en présence d'enzymes produites par les champignons et les levures.

Exemple : Fermentation du glucose



- **Hydratation de l'éthylène**



- **Action de l'eau sur le carbure de calcium**



2.2. Préparation du glycol

Le glycol peut être obtenu par :

- Action d'oxygène sur l'éthylène en présence d'un catalyseur argenté et suivi d'une hydrolyse en milieu acide.



- Action du permanganate de potassium $KMnO_4$ sur l'éthylène en présence de soude.



NB :

Le glycol est un liquide réfrigérant pour les radiateurs, bien préférable à l'eau pure car :

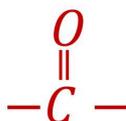
- Il n'entarte pas.
- Sa température d'ébullition est très élevée ($195^{\circ}C$) et s'évapore faiblement dans les conditions d'utilisation.
- Il refroidit mieux que l'eau.

Application 4

IV. Composés carbonylés

1. Définition

Ce sont des composés organiques caractérisés par la présence dans leur chaîne carbonée du **groupe carbonyle**



Ils ont pour formule brute générale $C_nH_{2n}O$, $n \in \mathbb{N}^*$.

Ce sont les aldéhydes et les cétones.

- Aldéhydes :

- Groupe caractéristique : $-CHO$ ou $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{O}$

- Formule générale : $R-CHO$ ou $R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{O}$

- Cétones : $n \geq 3$

- Groupe caractéristique : $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$

- Formule générale : $R-CO-R'$ ou $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R'$

2. Nomenclature

2.1. Aldéhydes

Le nom d'un aldéhyde est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant à sa chaîne carbonée en remplaçant le *e* final par *al*.

L'indice du carbone fonctionnel est toujours 1.

Exemples :

$H-CHO$: Méthanal

CH_3-CHO : Ethanal

2.2. Cétones

Le nom d'une cétone est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant à sa chaîne carbonée en remplaçant le *e* final par *one*, tout en précisant l'indice du carbone fonctionnel (*cet indice est le plus petit possible*).

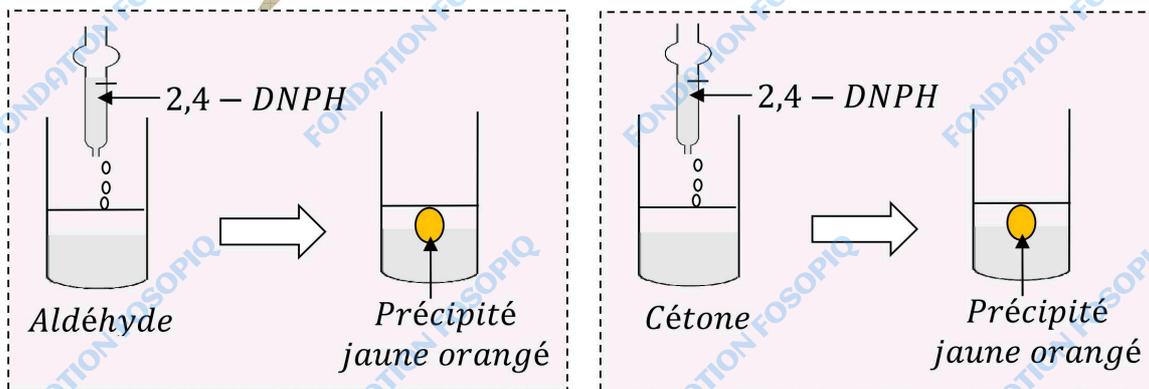
Exemples :

$CH_3-CO-CH_3$: Propanone ou propa-2-one

$CH_3-CO-CH_2-CH_3$: Butan-2-one

3. Caractérisation des composés carbonylés

3.1. Test commun

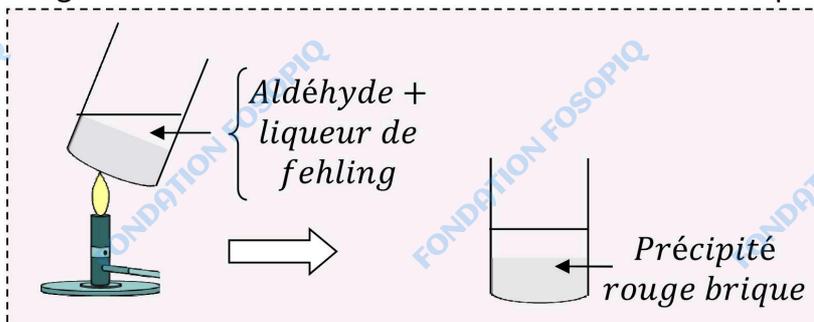


Le réactif, la 2,4 – dinitrophénylhydrazine (2,4 – DNPH) caractérise le **groupe carbonyle**. Il donne un **précipité jaune orangé** avec les aldéhydes et les cétones.

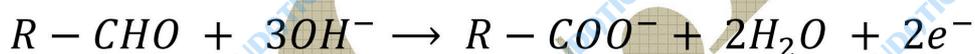
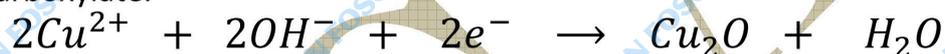
3.2. Caractère réducteur des aldéhydes

- Réduction de la liqueur de Fehling :

La liqueur de Fehling est une solution bleue foncée d'ions cuivre II complexés

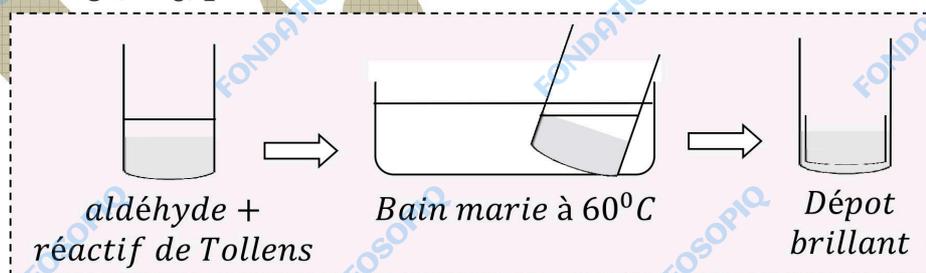


L'ion Cu^{2+} est réduit en oxyde de cuivre I (Cu_2O) tandis que l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate.

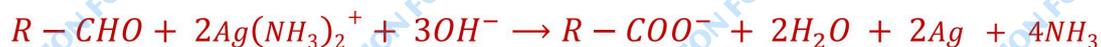
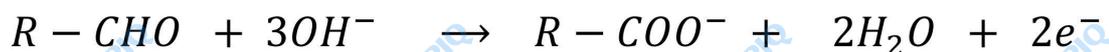
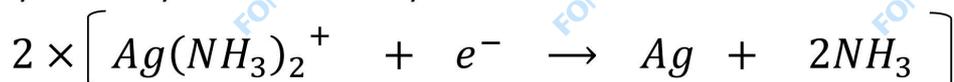


- Réduction du nitrate d'argent ammoniacal :

Aussi appelé réactif de TOLLENS, la solution de nitrate d'argent ammoniacal est incolore. Elle contient des ions nitrate et des ions complexés (ion diamine argent I) de formule $Ag(NH_3)_2^{+}$.



L'ion $Ag(NH_3)_2^{+}$ est réduit en argent métallique (miroir d'argent) tandis que l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate.



Application 5V. Quelques propriétés chimiques des alcools1. Déshydratation des alcools1.1. Déshydratation intramoléculaire

Elle a lieu en présence d'alumine (Al_2O_3) à très haute température ou en présence d'acide sulfurique concentré à $180^{\circ}C$. Cela conduit à un alcène.

1.2. Déshydratation intermoléculaire

Elle a lieu en présence d'alumine (Al_2O_3) à basse température ($T < 350^{\circ}C$). Cela conduit à un éther oxyde.

Application 62. Réaction avec le sodium

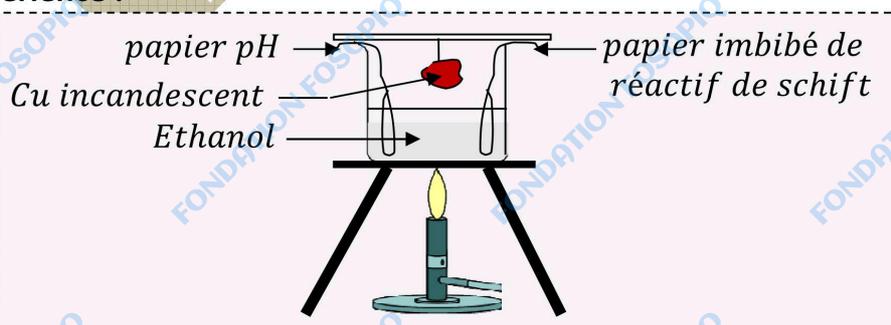
L'action du sodium sur l'alcool conduit à un ion alcoolate

Remarque :

Le sodium ne réagit pas sur les alcools tertiaires.

Application 73. Oxydation des alcools3.1. Combustion complète des alcools3.2. Oxydation catalytique

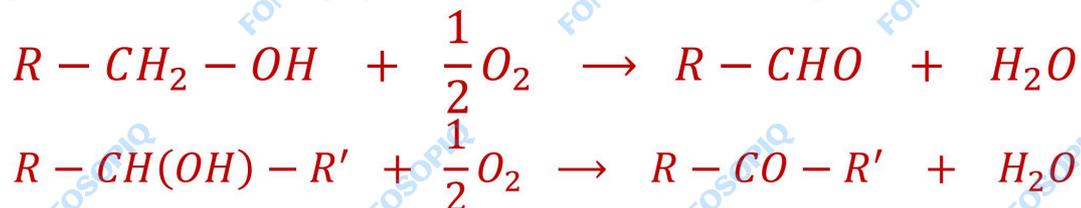
- Oxydation par l'oxygène en présence de cuivre incandescent

- Expérience :- Interprétation des résultats

Le papier imbibé de réactif de Schiff rosit donc de l'aldéhyde s'est formé (éthanal).
Le papier pH rougit donc de l'acide carboxylique s'est formé (acide ethanoïque).

- **Conclusion :**

En présence de cuivre incandescent ou de platine chauffé, un alcool primaire s'oxyde en aldéhyde et en acide carboxylique. Et un alcool secondaire s'oxyde en cétone.



• Déshydrogénation sur le cuivre :

En présence de cuivre chauffé, un alcool primaire est déshydrogéné en aldéhyde et un alcool secondaire en cétone.



3.3. Oxydation en solution aqueuse

- **Expériences**
- **Interprétation des résultats**

Dans les deux cas, l'alcool secondaire est oxydé en cétone (*précipité jaune avec la DNPH et rien avec le reactif de schift*).
Quand l'oxydant est en défaut, l'alcool primaire est oxydé en aldéhyde (*réactif de schift rosit*) et en acide carboxylique (*papier - pH rougit*).
Quand l'oxydant est en excès, l'alcool primaire est oxydé uniquement en acide carboxylique

L'alcool tertiaire ne s'oxyde jamais (*le mélange reste toujours orange*).

• **Conclusion**

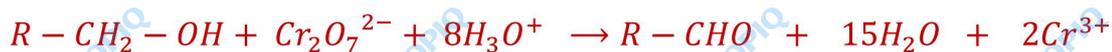
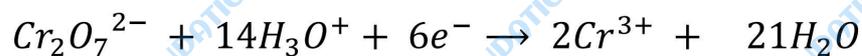
La nature des produits de l'oxydation d'un alcool dépend de la quantité de l'oxydant et de la classe de l'alcool.

• **Généralisation :**

- Quand l'oxydant est en défaut :
 - ✓ Un alcool primaire est oxydé en aldéhyde et en acide carboxylique.
 - ✓ Un alcool secondaire est oxydé en cétone.
- Quand l'oxydant est en excès :
 - ✓ Un alcool primaire est oxydé uniquement en acide carboxylique.
 - ✓ Un alcool secondaire est oxydé en cétone.

Les alcools tertiaires ne s'oxydent jamais.

- **Equation-bilan : cas d'un alcool primaire en aldéhyde**



Remarque :

On peut utiliser aussi comme oxydant, le permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$).



Application 8

CHAPITRE 9

Objectif général : Comprendre le comportement de quelques composés organiques au cours des réactions chimiques.

Objectif spécifique : Connaître la nomenclature et quelques propriétés des amines.

Durée : 1 heure

AMINES

I. Molécule d'ammoniac

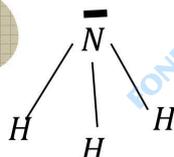
1. Structure

$N(Z = 7) \Rightarrow K^2L^5 \Rightarrow$ Representation de Lewis : $\cdot \ddot{N} \cdot$

L'atome d'azote peut former trois liaisons de covalence avec ses voisins.

- Soit trois liaisons simples avec trois voisins : 
- Soit une double liaison et une simple liaison avec eux voisins : $-\ddot{N} =$.
- Soit une triple liaison avec un voisin : $\equiv \ddot{N}$.

Dans la molécule d'ammoniac, l'atome d'azote est lié à trois atomes d'hydrogènes par trois liaisons simples. La molécule d'ammoniac est donc une molécule **pyramidale** de formule brute NH_3 .



2. Caractère basique de l'ammoniac

A cause du doublet d'électrons non liants de l'atome d'azote, la molécule d'ammoniac capte facilement un proton (H^+). L'ammoniac est donc une base faible et sa réaction avec l'eau est partielle réversible :



II. Les amines

1. Définition

Ce sont des composés organiques issus de l'ammoniac et obtenus par remplacement d'un ou plusieurs atome d'hydrogène par des groupes alkyles ou aryles.

Elles ont pour formule brute générale $C_nH_{2n+3}N$.

2. Trois classes des amines

- $R - NH_2$ Amine primaire.
- $R - NH - R'$ Amine secondaire.
- $R - \underset{\substack{| \\ R''}}{N} - R'$ Amine tertiaire.

3. Nomenclature

3.1. Amines primaires

Leur nom est donné à partir du nom du groupe alkyle ou aryle en remplaçant le *e* final par *amine*.

Exemples :

$CH_3 - NH_2$: Méthylamine $CH_3 - CH_2 - NH_2$: Ethylamine

 $-NH_2$ Phénylamine ou aniline

Remarque :

Lorsque le groupe alkyle est ramifié, on numérote la chaîne carbonée la plus longue en commençant par le carbone lié à l'atome d'azote.

Exemples : $CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - NH_2$: Méthyléthylamine

3.2. Amines secondaires et amines tertiaires

Leur nom est donné à partir du groupe alkyle ayant la plus longue chaîne carbonée en remplaçant le *e* final par *amine*. L'expression obtenue est précédée des noms des autres groupes alkyles, eux aussi précédés de la lettre *N*.

Exemples :

$CH_3 - NH - CH_2 - CH_3$: *N* - méthyléthylamine

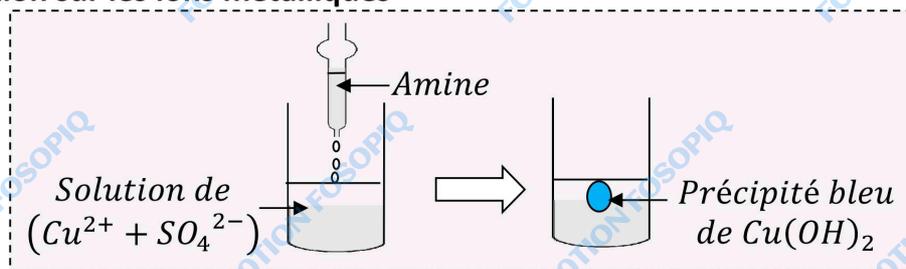
$CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$: *N* - méthylpropylamine

4. Propriétés chimiques des amines

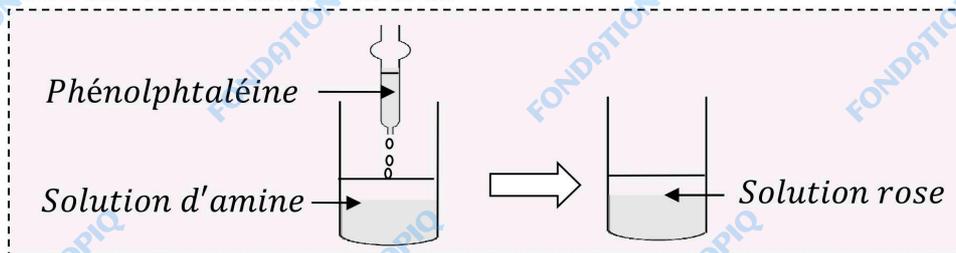
4.1. Caractère basique

4.1.1. Expériences

- **Action sur les ions métalliques**

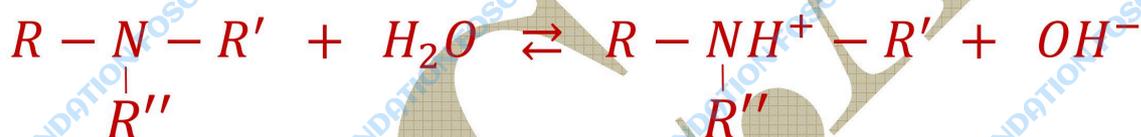


• Action sur les indicateurs colorés



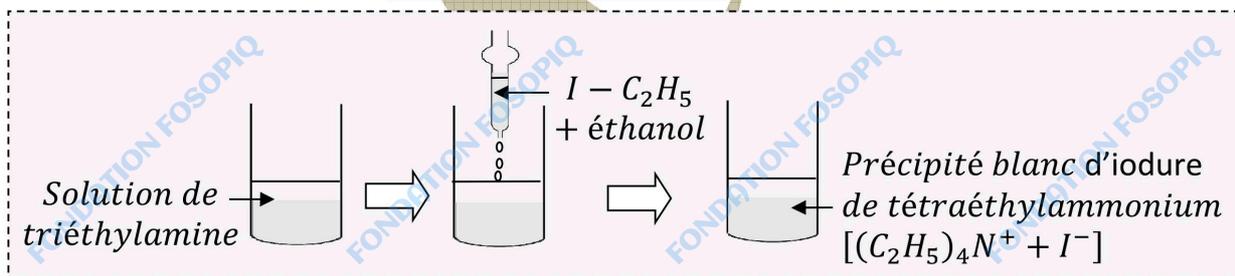
4.1.2. conclusion

Les solutions aqueuses des amines sont **basiques**. Cela s'explique par la présence du doublet d'électrons non liants sur leur atome d'azote. Leur réaction avec l'eau est partielle et réversible d'équation-bilan :



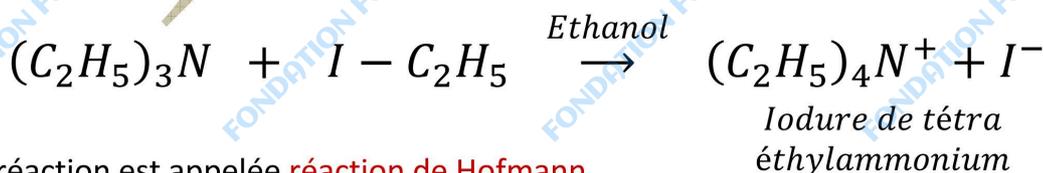
4.2. Caractère nucléophile

4.2.1. Expérience de Hofmann



4.2.2. Interprétation

L'atome d'azote de l'amine, site riche en électrons, réagit sur un site appauvri en électron de l'atome de carbone de la liaison C - I selon l'équation-bilan :



Cette réaction est appelée **réaction de Hofmann**.

4.2.3. Conclusion

Les amines sont des réactifs nucléophiles c'est-à-dire des espèces chimiques capables d'attaquer un atome de carbone appauvri en électrons (*site électrophile*).

Application 3

CHAPITRE 10

Objectif général : Comprendre le comportement de quelques composés organiques au cours des réactions chimiques.

Objectifs spécifiques :

- Connaître la nomenclature et quelques propriétés chimiques des acides carboxyliques.
- Interpréter les réactions d'estérifications et d'hydrolyses.
- Connaître les caractéristiques de la réaction de saponification.
- Ecrire les équations des réactions de passage de l'acide aux fonctions dérivées et la réaction d'obtention d'un ester à partir d'un anhydride et d'un chlorure d'acyle.

Durée : 3 heures

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVEES

I. Acides carboxyliques

1. Définition

Un acide carboxylique est un composé organique qui a dans sa chaîne carbonée un groupe carboxyle ($-COOH$) généralement en bout de chaîne.

- **Groupe fonctionnel** : $-COOH$ ou $-CO_2H$ ou $\begin{array}{c} -C - O - H \\ || \\ O \end{array}$

- **Formule générale** : $R - COOH$, R un groupe alkyle pour les acides aliphatiques et $Ar - COOH$ pour les acides aromatiques.

Les acides carboxyliques aliphatiques saturés ont pour formule brute générale



Lorsque plusieurs groupes carboxyles sont présents dans la chaîne carbonée, on parle de polyacides carboxyliques.

2. Nomenclature

Pour nommer un acide carboxylique, il faut :

- Trouver la chaîne principale qui se termine par le groupe carboxyle.
- Numéroter cette chaîne à partir du carbone fonctionnel. Leur nom est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le **e** final par **oïque** et en

faisant précéder l'expression obtenue du mot acide. Ce sont des **acides allantoïques**.

Exemples :

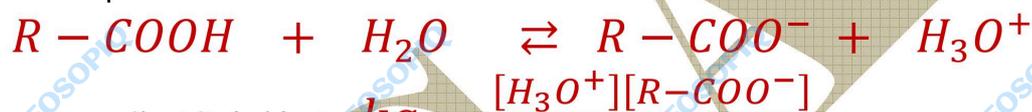
$H - COOH$: Acide méthanoïque

$CH_3 - COOH$: Acide éthanoïque



3. Caractère acide des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des acides faibles. Leur réaction avec l'eau est partielle et réversible d'équation-bilan :



Leur constante d'acidité s'écrit : $ka = \frac{[H_3O^+][R-COO^-]}{[R-COOH]}$

II. Fonctions dérivées des acides carboxyliques

1. Les anhydrides d'acides

1.1. Définition

De formule générale $R - CO - O - CO - R$ ou



Ils sont obtenus à partir d'acides carboxyliques en présence d'un agent déshydratant puissant qui est le deca oxyde de tétra phosphore (P_4O_{10}) selon l'équation-bilan :



1.2. Nomenclature

Leur nom est obtenu en remplaçant le mot **acide** du nom de l'acide carboxylique dont il dérive par le mot **an hydrique**.

Exemples :

$H - CO - O - CO - H$: Anhydride méthanoïque

$CH_3 - CO - O - CO - CH_3$: Anhydride éthanoïque

1.3. Propriétés chimiques

Ils réagissent facilement avec l'eau par **une réaction lente et totale** d'équation-bilan :



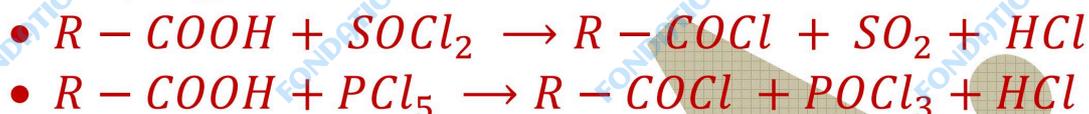
Ce sont de très bons réactifs pour la synthèse de certains dérivés.

2. Les chlorures d'acyles

2.1. Définition

De formule générale $R - COCl$ ou $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Cl$

Ils sont obtenus à partir d'acides carboxyliques en présence d'un agent chlorurant puissant tels que le *chlorure de thionyle* ($SOCl_2$) et le penta chlorure de phosphore (PCl_5) selon les équations-bilans :



Ils ont pour formule brute générale $C_nH_{2n-1}OCl$, $n \in \mathbb{N}^*$.

2.2. Nomenclature

Leur nom est obtenu en remplaçant le mot **acide** du nom de l'acide carboxylique dont il dérive par le groupe de mot **chlorure de** et la terminaison **oïque** par **oyle**.

Exemples :

$H - COCl$: Chlorure de méthanoyle

$CH_3 - COCl$: Chlorure d'éthanoyle

$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - COCl$ Chlorure de 2 - méthylpropanoyle

2.3. Propriétés chimiques

Ils réagissent facilement avec l'eau par **une réaction rapide, totale, exothermique et parfois violente**, d'équation-bilan :



Ce sont de très bons réactifs pour la synthèse de certains dérivés.

3. Les esters

3.1. Définition

- Groupe fonctionnel : $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \underset{\underset{|}{|}}{C} -$

- Formule générale : $R - COO - R'$ ou $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - R'$

Les esters peuvent être obtenus à partir des acides carboxyliques et leurs dérivés.

Ils ont pour formule brute générale $C_nH_{2n}O_2$, $n \geq 2$.

3.2. Nomenclature

Ce sont des **carboxylates d'alkyles**. On remplace dans le nom de l'acide carboxylique correspondant, la terminaison **oïque** par **oate** tout en supprimant le mot acide. L'expression obtenue est suivie du nom du groupe alkyle R' .

Exemples :

$H - COO - CH_3$: Méthanoate de méthyle

$CH_3 - COO - CH_3$: Ethanoate de méthyle

3.3. Réaction d'estérification directe et hydrolyse

- **L'estérification directe** est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle conduit à un ester et de l'eau.



- **L'hydrolyse** est la réaction inverse de l'estérification directe.



- **Caractéristiques des deux réactions :**

Elles sont des réactions **lentes, limitées (ou réversibles) et athermiques**.

Elles ont le même taux limite qui dépend de la composition initiale du mélange et de la classe de l'alcool utilisé.

Exemple : Mélange initial (n mole d'acide + n mole d'alcool primaire).

Le taux limite est de 67%.

A l'équilibre, les proportions du mélange sont :

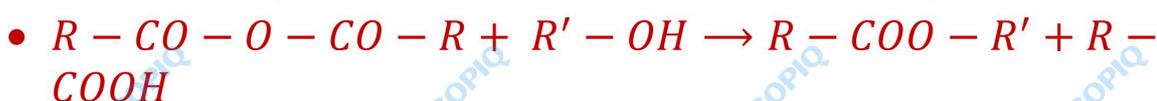
	Acide	Alcool	Ester	Eau
initial	n_{ac}^0	n_{ac}^0	0	0
A la date t	$n_{ac}(t)$	$n_{ac}(t)$	$n_{ac}^0 - n_{ac}(t)$	$n_{ac}^0 - n_{ac}(t)$
A l'équilibre	$\frac{n_{ac}^0}{3}$	$\frac{n_{ac}^0}{3}$	$\frac{2n_{ac}^0}{3}$	$\frac{2n_{ac}^0}{3}$

Remarque :

On peut accélérer ces réactions en élevant la température du mélange initial ou en y ajoutant un catalyseur (H_2SO_4). Cependant le taux reste inchangé.

3.4. Obtention d'esters à partir de chlorure d'acyle et d'anhydride d'acide

Ces réactions d'obtention des esters sont **dites estérifications indirectes**. Elles sont **rapides, totales et exothermiques**.



3.5. Saponification des esters

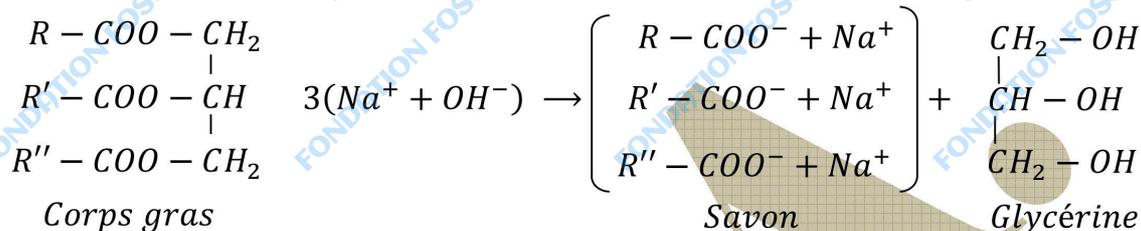
- Définition :

La saponification est la réaction entre un ester et une base forte. Elle conduit à un alcool et un ion carboxylate. Elle est **lente et totale** d'équation-bilan :



- Préparation des savons

Les savons sont obtenus par la saponification des esters naturels tels que les corps gras.

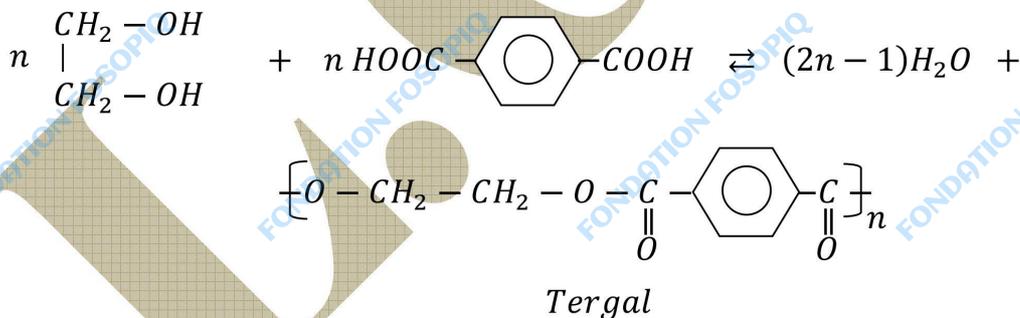


3.6. Polyesters

La réaction entre des polyacides carboxyliques et des polyalcools conduit à la formation d'une macromolécule qui contient un nombre de fois le groupe ester. Cette macromolécule est appelée polyester obtenu par poly estérification.

Exemple : Le tergal

Il est obtenu par poly estérification de l'acide benzène - 1,4 - dicarboxylique (acide téréphtalique) et du glycol :



4. Les amides

4.1. Définition

- Groupe fonctionnel :



- Formule générale :
- $$R - \underset{\text{O}}{\parallel}{C} - \underset{\text{R}''}{|}{N} - R'$$

Elles ont pour formule brute générale $C_n H_{2n+1} O N$, $n \in \mathbb{N}^*$.

Elles sont obtenues à partir d'acide carboxylique par remplacement du groupe hydroxyle ($-OH$) par les groupes $-NH_2$, $-NH-R$ et $-NR-R'$.

4.2. Nomenclature

Leur nom est obtenu à partir de celui de l'acide carboxylique en supprimant le mot acide et en remplaçant la terminaison *oïque* par *amide*.

Exemples :

$CH_3 - CONH_2$: Ethanamide

$CH_3 - CONH - CH_3$: *N* - méthyléthanamide

4.3. Préparation des amides

- A partir d'acide carboxylique :



- A partir de chlorure d'acyle

Ces réactions sont rapides et totales.



CHAPITRE 11

Objectif général : Comprendre le comportement de quelques composés organiques au cours des réactions chimiques.

Objectifs spécifiques :

- Connaître la formule générale des acides α aminés avec quelques exemples (*nomenclature et nim usuel*).
- Reconnaître à partir des propriétés acido-basiques des acides α aminés, l'existence de plusieurs formes.
- Connaître la liaison peptidique, le passage aux protéines et quelques propriétés chimiques.

Durée : 1 heure 30lins

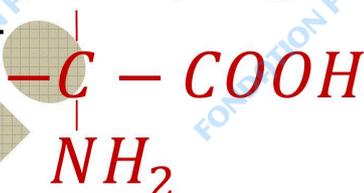
ACIDES α AMINÉS ET PROTÉINES

I. Acides α aminés

1. Définition

Ce sont des composés organiques dont les molécules renferment à la fois le **groupe carboxyle** ($-COOH$) et le **groupe amino** ($-NH_2$) tous deux portés par le même atome de carbone *tétragonal*.

- Groupe fonctionnel :



- Formule générale : $R - CH - COOH$ avec R le résidu de l'acide α aminé.



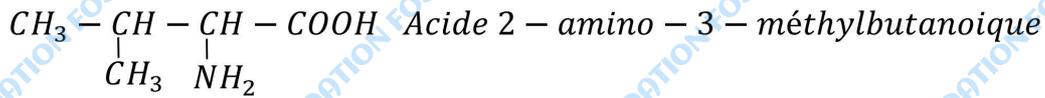
2. Nomenclature

Leur nom est donné à partir de celui de l'acide carboxylique correspondant en insérant juste après le mot acide **2 - amino**.

Exemples :

$H_2N - CH_2 - COOH$: Acide 2 - aminoéthanoïque

$H_2N - CH - COOH$ Acide 2 - aminopropanoïque
|
 CH_3

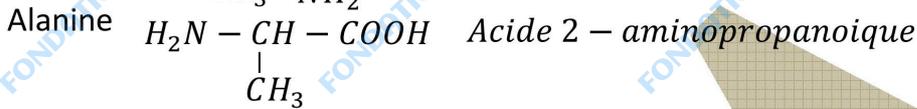
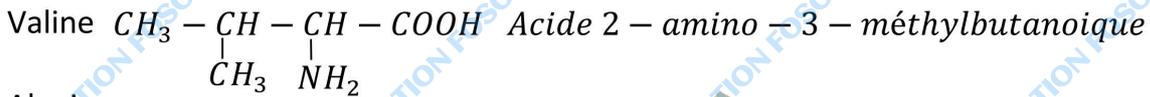


3. Principaux acides α aminés

Il existe une vingtaine dont :

- **Acides α aminés essentiels** qui ne sont pas synthétisés par l'organisme humain.

Exemples :



- **Acides α aminés acides** dont les résidus contiennent des groupes carboxyles.

Exemples :

- **Acides α aminés basiques**

Exemples :

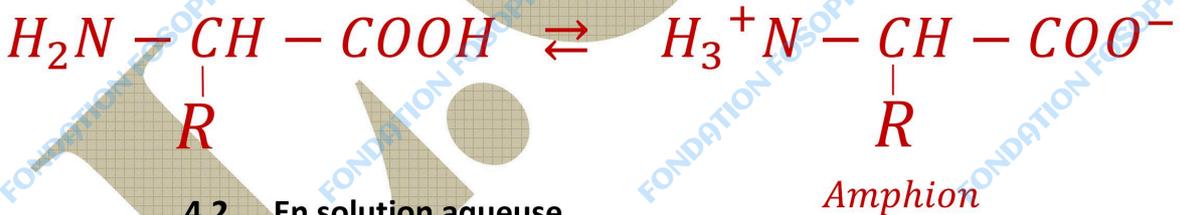
- **Acides α aminés soufrés**

Exemples :

4. Propriétés acido-basiques des acides α aminés

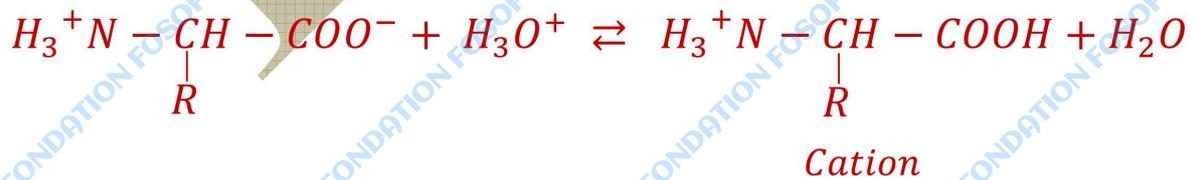
4.1. A l'état pur

il existe sous forme d'**Amphion** ou de **Zwittérion**, un composé dipolaire.

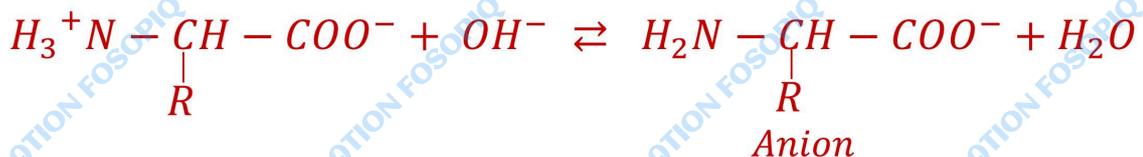


4.2. En solution aqueuse

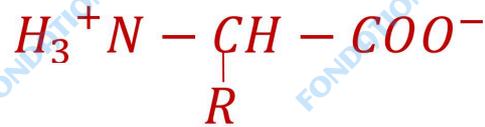
- En milieu acide ($pH < 1,5$), il existe sous forme d'un **cation** et se comporte comme une **base**.



- En milieu basique ($pH > 11$), il existe sous forme d'un **anion** et se comporte comme un **acide**.



- En milieu intermédiaire ($3,5 < pH < 11$), il existe sous forme d'Amphion.

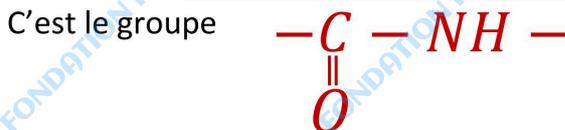


Remarque :

Ils sont amphotères ou des ampholytes.

II. Les protéines

1. Définition de la liaison peptidique



Qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle d'une molécule d'acide α aminé et le groupe amino d'une autre molécule d'acide α aminé.

2. Définition d'une protéine et d'un peptide

Une protéine et un peptide (*petite protéine*) sont des molécules constituées d'un enchainement d'acides α aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Ce sont des polyamides.

- Formule générale d'une protéine :**



- Structure des protéines**

- **Structure primaire :** Elle est déterminée par la nature et l'ordre de succession des acides α aminés.

Exemples :



- **Structure secondaire :** Elle est déterminée par la forme de la protéine.

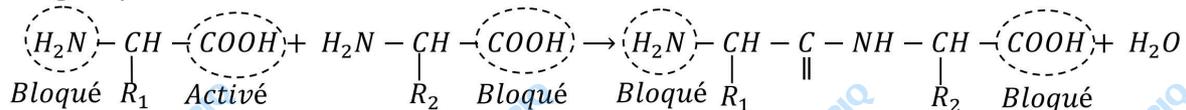
Exemples :

Structure en hélice, structure en feuillet...

3. Synthèse des polypeptides

Cas de la formation d'un dipeptide :

Pour synthétiser un dipeptide, la réaction nécessite de bloquer ou d'activer les groupes fonctionnels suivants :



4. Propriétés chimiques

4.1. Réactif de Biuret

C'est le test caractéristique de la liaison peptidique.

En présence d'une solution de sulfate de cuivre en milieu basique très concentré, un peptide donne un composé rose qui se superpose à la couleur bleue et devient violacé.

4.2. Hydrolyse des protéines

En milieu très acide (*acide chlorhydrique*), l'action de l'eau sur les protéines donne des acides α aminés.