

Table des matières

Chapitre I : Les alcools et les Polyalcools	6
I. Généralités sur les alcools.....	6
1. Définition, formule générale et classification.....	6
2.Préparation des alcools.....	7
II. Les composés carbonylés.....	7
1. Les aldéhydes.....	7
2. Les cétones.....	8
3. Tests d'identification des aldéhydes et des cétones.....	8
III. Les propriétés chimiques des alcools.....	9
1. La réaction d'un alcool avec le sodium.....	9
2. La déshydratation d'un alcool.....	10
3. L'oxydation ménagée des alcools.....	10
IV. Les polyalcools ou polyols.....	12
1. Définition.....	12
2. Préparation du glycol.....	12
3. Utilisations du glycol et du glycérol.....	12
EXERCICES D'APPLICATION.....	12
Chapitre II : Les amines	15
I. Généralités sur les amines.....	15
1. Définition d'une amine.....	15
3. Nomenclature des amines.....	15
II-Propriétés basiques des amines.....	16
1. Action sur les indicateurs colorés.....	16
2. Action des amines sur les ions métalliques.....	17
3. Caractère basique des amines.....	17
III. Caractère nucléophile des amines : alkylation des amines.....	17
1. Réaction des amines tertiaires avec les dérivés halogénés.....	17
2. Réaction des amines primaires ou secondaires avec les dérivés halogénés.....	18
3. Passage aux amides.....	19
Exercice d'application.....	19
Chapitre III : LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES	20
I. Généralités sur les acides carboxyliques.....	20
1. Définition.....	20
2. Nomenclature.....	20
II- Propriétés chimiques des acides carboxyliques.....	21

1. Les propriétés acides des acides carboxyliques.....	21
2. L'halogénéation des acides carboxyliques	21
3. Les composés dérivés des acides carboxyliques.....	21
III- La formation des chlorures d'acyle.....	21
1. Définition et nomenclature	21
2. Préparation des chlorures d'acyle	22
IV- La formation d'anhydrides d'acides	22
1. Définition et nomenclature	22
2. Obtention directe des anhydrides d'acides.....	22
3. Obtention pratique des anhydrides d'acides	23
4. Hydrolyse des anhydrides d'acides	23
IV- Esters et estérifications.....	23
1. Définition et nomenclature des esters.....	23
2. Estérification directe	24
3. Estérification indirecte	24
4. Importance des esters.....	25
Exercice d'application	28
Chapitre IV : LES ACIDES α-AMINES	30
I. QUELQUES NOTIONS DE STEREOCHIMIE	30
1-Carbone asymétrique	30
2-Énantiomères	30
3- Chiralité.....	30
4- pouvoir rotatoire	30
II. LES ACIDES α -AMINES.....	30
2. Nomenclature.....	31
3. Structure.....	31
II. PROPRIETES CHIMIQUES	32
1. Propriétés acido-basiques	32
3. La décarboxylation des acides α -aminés.....	34
EXERCICES D'APPLICATION	35
Chapitre V : Généralité sur les solutions aqueuses	37
1. Les concentrations d'une solution aqueuse	37
2. Concentration d'une espèce chimique dans une solution aqueuse	37
3. La dilution d'une solution aqueuse	37
4. Quelques propriétés des solutions aqueuses.....	38
5. Classification des espèces chimiques en solutions aqueuses.....	39

II.	Le pH d'une solution aqueuse	39
1.	Définition.....	39
2.	Mesure du pH d'une solution aqueuse	39
III.	L'autoprotolyse et le produit ionique de l'eau	40
1.	Le pH de l'eau pure	40
2.	L'autoprotolyse de l'eau.....	40
3.	Le produit ionique de l'eau.....	40
IV.	Classification des solutions aqueuses.....	40
1.	Solution neutre	40
2.	Solution acide	41
3.	Solution basique	41
V.	Les indicateurs colorés.....	41
	EXERCICES D'APPLICATION	41
	Chapitre VI : LES ACIDES FORTS – LES BASES FORTES	43
I.	LA NOTION D'ACIDE FORT	43
1.	Un acide fort : l'acide chlorhydrique.....	43
2.	Relation entre le pH et la concentration de la solution	43
3.	Généralisation : les acides forts	44
4.	Dilution d'une solution d'acide fort	44
II.	LA NOTION DE BASE FORTE.....	44
1.	Une base forte : l'hydroxyde de sodium	44
2.	Relation entre le pH et la concentration de la solution	45
3.	Généralisation : les acides forts	45
4.	Dilution d'une solution d'acide fort	46
	EXERCICES D'APPLICATION	46
	Chapitre VII : ACIDES FAIBLES – BASES FAIBLES	48
	NOTION DE COUPLES ACIDE/BASE	48
	CONSTANTE D'ACIDITE	48
	CLASSIFICATION DES COUPLES.....	48
I.	LA NOTION D'ACIDE FAIBLE.....	48
1.	Un acide faible : l'acide éthanoïque	48
2.	Relation entre le pH et la concentration de la solution d'acide faible.....	49
3.	Généralisation : les acides faibles	50
II.	LA NOTION DE BASE FAIBLE	50
1.	Une base faible : l'ion éthanoate	50
2.	Généralisation : les acides faibles	51

III.	NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE	51
1.	Equilibre chimique de dissociation.....	51
2.	Notion de couple acide/base	52
3.	Les couples de l'eau	53
4.	Cas des acides forts et des bases fortes	53
IV.	CONSTANTE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE/BASE	53
1.	Constante d'acidité du couple	53
2.	Exemples de calcul de la constante d'acidité du couple	54
3.	Généralisation	55
4.	Exemples de détermination graphique du K_a et du pK_a d'un couple acide/base	55
5.	Constantes d'acidité des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻	57
V.	CLASSIFICATION DES COUPLE ACIDE/BASE	57
1.	Force d'un acide faible.....	57
2.	Force d'une base faible.....	58
2.	Classification des couples acide/base en solution aqueuse	58
VI.	APPLICATIONS DE LA NOTION DE CONSTANTE D'ACIDITE	59
1.	Domaines de prédominance d'un acide et de sa base conjuguée	59
2.	Les indicateurs colorés	59
3.	Etude quantitative d'une solution acido-basique	60
4.	Réaction d'un acide avec une base	60
	EXERCICES D'APPLICATION	61
	Chapitre VIII : REACTIONS ACIDE/BASE	63
	APPLICATIONS AUX DOSAGES ACIDE/BASE	63
I.	REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE	63
1.	Nature de la réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium	63
2.	Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.....	63
3.	Dosage d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.....	64
4.	Généralisation : réaction entre un monoacide fort et une monobase forte	64
II.	REACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE	64
1.	Nature de la réaction entre les solutions aqueuses d'acide éthanóique et d'hydroxyde de sodium	64
2.	Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'acide éthanóique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.....	65
3.	Généralisation : réaction entre un monoacide faible et une monobase forte	66
4.	Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte	66
III.	REACTION ENTRE UNE BASE FAIBLE ET UN ACIDE FORTE	66

1. Nature de la réaction entre les solutions aqueuses d'ammoniac et d'acide chlorhydrique	66
2. Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique	67
3. Généralisation : réaction entre une monobase faible et un monoacide fort	68
4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte	68
IV. LES SOLUTIONS TAMPON.....	68
1. Définition et propriétés	68
2. Fabrication d'une solution tampon.....	68
EXERCICES D'APPLICATION	69
Chapitre IX : VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE	71
FACTEURS CINETIQUES	71
I. REACTIONS RAPIDES, LENTES, TRES LENTES	71
II. VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE.....	71
1. Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate	71
2. Vitesse de formation d'un produit.....	72
3. Vitesse de disparition d'un réactif	73
4. Relation entre les vitesses des réactifs et des produits	73
III. Influence des facteurs cinétiques sur la vitesse d'une réaction.....	74
1. Influence de la température.....	74
2. Influence des concentrations initiales des réactifs	75
3. Influence de la surface de contact dans le cas où un réactif est solide	75
4. Influence d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction chimique.....	75
EXERCICES D'APPLICATION	77

Xetudes

Chapitre I : Les alcools et les Polyalcools

• Objectifs pédagogiques

- Définir les alcools, les aldéhydes, les cétones et les polyalcools.
- Nommer les alcools, les aldéhydes, les cétones et les polyalcools.
- Décrire les méthodes de préparation des alcools.
- Etudier l'oxydation ménagée des alcools.

I. Généralités sur les alcools

1. Définition, formule générale et classification

a. Définition et formule générale

On appelle **alcool**, un composé organique oxygéné possédant un **groupe hydroxyl** ($-\text{OH}$) porté par un **atome de carbone tétragonal**. Le carbone qui porte le groupe hydroxyl ($-\text{OH}$) est appelé **carbone fonctionnel**.

La formule générale des alcools est : $\text{R} - \text{OH}$

Exemples : $\text{CH}_3 - \text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; $\square - \text{OH}$

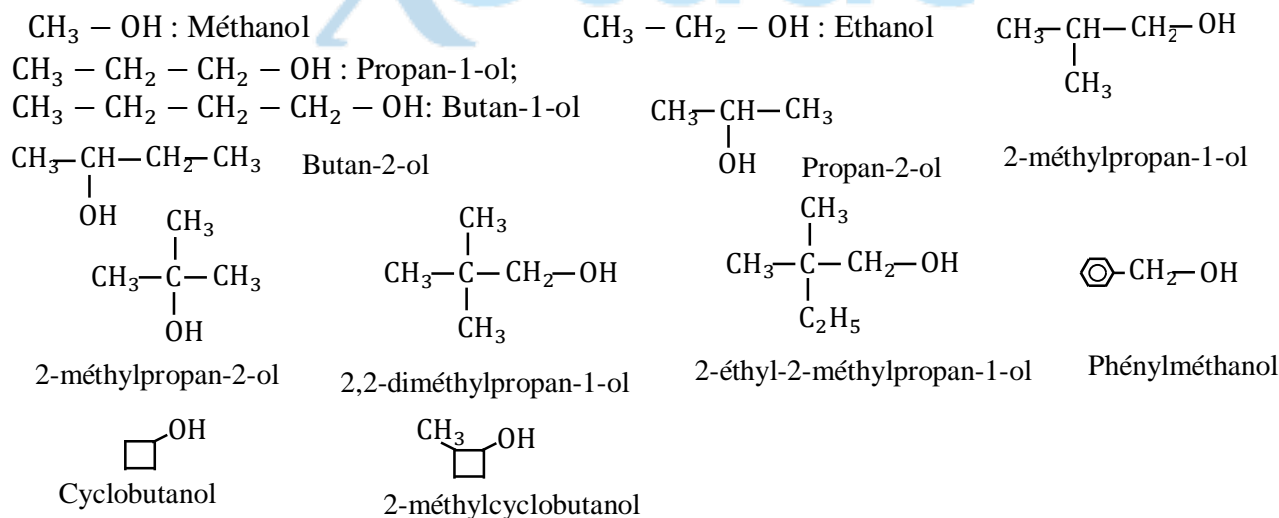
NB : Le phénol de formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ n'est pas un alcool.

La chaîne carbonée portant le groupe hydroxyle peut être saturée ou non, linéaire ou ramifiée. Elle peut aussi comporter des cycles.

La formule brute des alcools saturés ne comportant pas de cycle est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

b. Nomenclature

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison « e » par le suffixe « ol » précédé du numéro de position du carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne principale doit accorder au carbone fonctionnel le plus petit numéro possible.



c. La classification des alcools

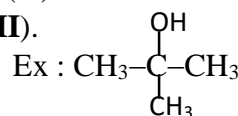
La classe d'un alcool dépend du nombre d'atomes de carbone lié au carbone fonctionnel (atome de carbone relié au groupe - OH).

Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à :

- 0 ou 1 atome de carbone voisin, l'alcool est **primaire** ou de classe **(I)**. Ex : $\text{CH}_3\text{-OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

- 2 atomes de carbone voisin, l'alcool est **secondaire** ou de classe **(II)**. Ex : $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$.

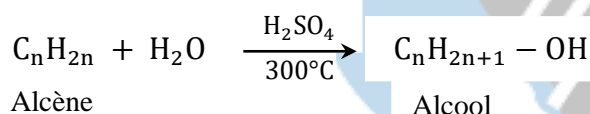
- 3 atomes de carbone voisin, l'alcool est **tertiaire** ou de classe **(III)**.



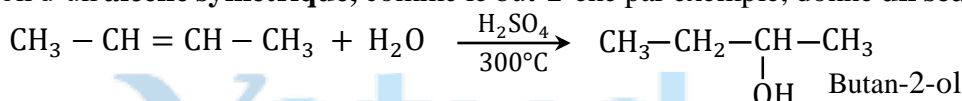
Classe de l'alcool	Formule générale	Exemples
Alcool primaire	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
Alcool secondaire	$\begin{array}{c} \text{R-CH-R'} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Alcool tertiaire	$\begin{array}{c} \text{R'} \\ \\ \text{R-C-OH} \\ \\ \text{R''} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

2.Préparation des alcools

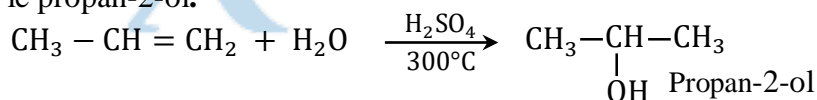
L'addition de l'eau sur un alcène en présence d'un catalyseur à base d'acide sulfurique H_2SO_4 ou d'acide phosphorique H_3PO_4 conduit à un alcool.



* L'hydratation d'un **alcène symétrique**, comme le but-2-ène par exemple, donne **un seul alcool**, le butan-2-ol.



* Par contre, l'hydratation d'un **alcène dissymétrique** comme le propène par exemple, donne principalement le propan-2-ol.



On obtient aussi, mais en petite quantité, du **propan-1-ol** de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.

- L'hydratation d'un alcène symétrique donne un seul alcool.

- L'hydratation d'un alcène dissymétrique donne un mélange de deux alcools. Elle conduit majoritairement à l'alcool appartenant à la classe la plus élevée.

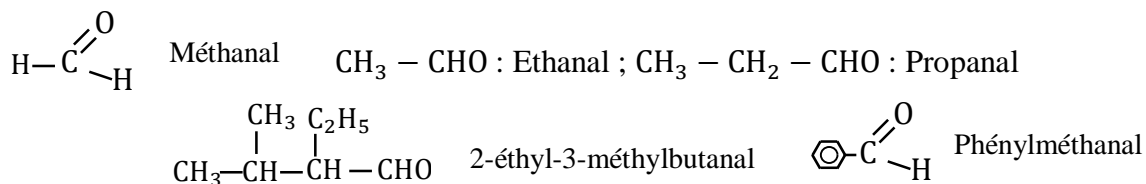
II. Les composés carbonyles

1. Les aldéhydes

Un aldéhyde est un composé organique de formule générale R-CHO ou $\text{R-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-H} \end{array}$

La formule brute des aldéhydes saturés est de la forme : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné par remplacement de la terminaison « e » par le suffixe « al ».

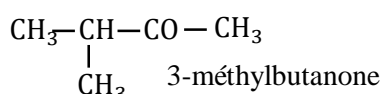


2. Les cétones

Une cétone est un composé organique de formule générale $\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$ ou $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{R}'$

La formule brute des cétones saturées est de la forme : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné par remplacement de la terminaison « e » par le suffixe « one » précédé du numéro du carbone fonctionnel.



Remarque :

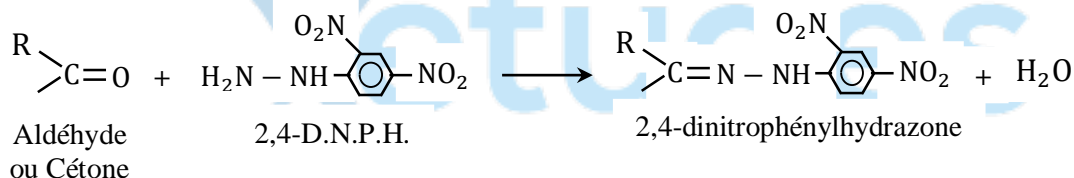
Les aldéhydes et les cétones possèdent le **groupe** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ appelé groupe carbonyle. Ils sont donc appelés **composés carbonylés**.

Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) donnent un **précipité jaune ou orangé** avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine).

3. Tests d'identification des aldéhydes et des cétones

a. La réaction avec la 2,4-Dinitrophénylhydrazine

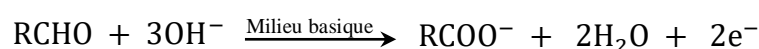
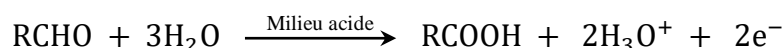
En présence de la **2,4-D.N.P.H.** les aldéhydes et les cétones donnent un précipité jaune de **2,4-dinitrophénylhydrazone**, selon l'équation-bilan :



Cette réaction est caractéristique du groupe carbonyle.

b. Réactions spécifiques aux aldéhydes : caractère réducteur des aldéhydes

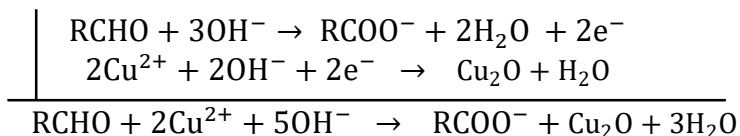
On peut oxyder un aldéhyde en acide carboxylique, lorsqu'on est en milieu acide ou en ion carboxylate, lorsqu'on est en milieu basique.



- Réduction de la Liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling est une solution de couleur bleue foncée renfermant, sous forme d'ions complexes avec les ions tartrate, des ions Cu^{2+} en milieu basique.

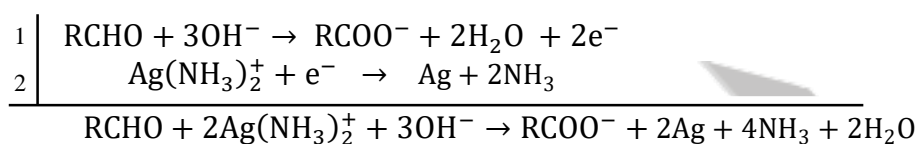
Dans quelques millilitres de liqueur de Fehling, introduisons 1ml d'un aldéhyde et chauffons modérément. Il apparaît un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre I, Cu_2O .



• **Réduction du nitrate d'argent ammoniacal**

Le réactif de Tollens encore appelé nitrate d'argent ammoniacal contient des ions diamine argent I, de formule $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en milieu basique.

Dans un tube à essai, introduisons quelques millilitres de réactifs de Schiff et d'un aldéhyde. Chauffons le mélange au bain-marie et agitons. Les parois du tube se recouvrent d'un dépôt brillant d'argent.



c. Conclusion

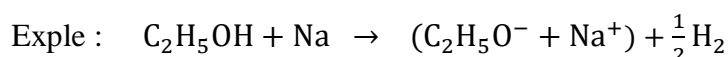
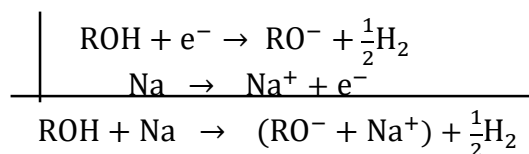
Le tableau suivant résume les tests qui permettent de caractériser et différencier les aldéhydes et les cétones :

	DNPH	Réactif de Schiff	Liqueur de Fehling	Réactif de Tollens
Aldéhydes	+ Formation d'un précipité jaune	+ Obtention d'une coloration rose	+ Formation d'un précipité rouge brique de Cu_2O	+ Dépôt d'argent métallique
Cétones	+ Formation d'un précipité jaune	-	-	-

III. Les propriétés chimiques des alcools

1. La réaction d'un alcool avec le sodium

La réaction d'un alcool avec le sodium conduit à un alcoolate de sodium. C'est une réaction d'oxydoréduction entre les couples Na^+/Na et ROH/RO^- .



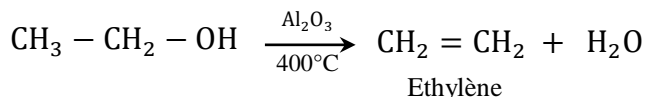
La réaction entre l'alcool et le sodium est donc une réaction d'oxydoréduction résultant du transfert d'électron du sodium vers l'alcool.

2. La déshydratation d'un alcool

La déshydratation d'un alcool peut, en général, selon les conditions expérimentales, se dérouler de deux façons différentes :

- La déshydratation intramoléculaire

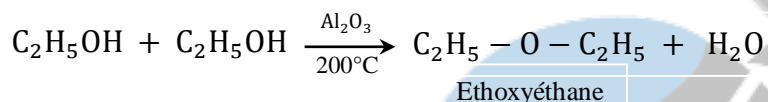
Elle consiste à l'élimination d'une molécule d'eau par une molécule d'alcool. On obtient un alcène. La réaction est catalysée par l'alumine Al_2O_3 portée à 400°C .



On obtient de manière préférentielle l'alcène le plus substitué (c'est-à-dire le moins hydrogéné sur les deux atomes de carbone qui s'engagent dans la double liaison).

- La déshydratation intermoléculaire

Au cours de cette réaction, il y a élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcools. Elle s'effectue dans des conditions moins douce caractérisées par un chauffage vers 140°C en présence d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , ou à 200°C sur l'alumine Al_2O_3 . On obtient un éther-oxyde.



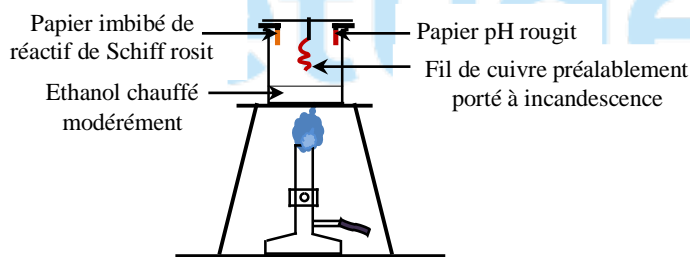
En fait, les deux types de déshydratation se produisent simultanément. A température élevée il se forme majoritairement l'alcène, à température moyenne, l'éther-oxyde.

3. L'oxydation ménagée des alcools

Une oxydation ménagée est une oxydation douce qui s'effectue sans rupture de la chaîne carbonée à l'aide d'oxydants tels que l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), l'ion permanganate (MnO_4^-), etc...

a. L'oxydation catalytique par le dioxygène de l'air

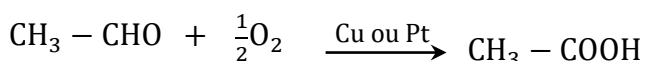
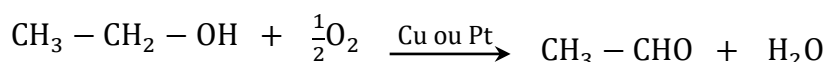
Cette opération est réalisable au laboratoire : il s'agit de l'expérience de la lampe sans flamme.



Le fil de cuivre reste incandescent, la réaction dégageant suffisamment de chaleur : **cette réaction est exothermique.**

Il se forme l'**éthanal** de formule $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ qui rosit le papier imbibé de réactif de Schiff et de l'**acide éthanoïque** de formule $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ qui rougit le papier pH.

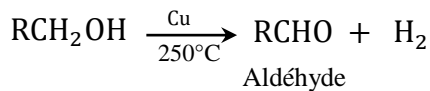
* **Equations-bilan des réactions :**



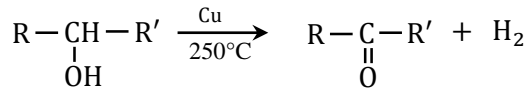
b. Oxydation ménagée par déshydrogénation catalytique.

Elle s'effectue en faisant passer des vapeurs d'alcool sur du cuivre divisé chauffé vers 250°C.

- Avec un alcool primaire on obtient un aldéhyde.



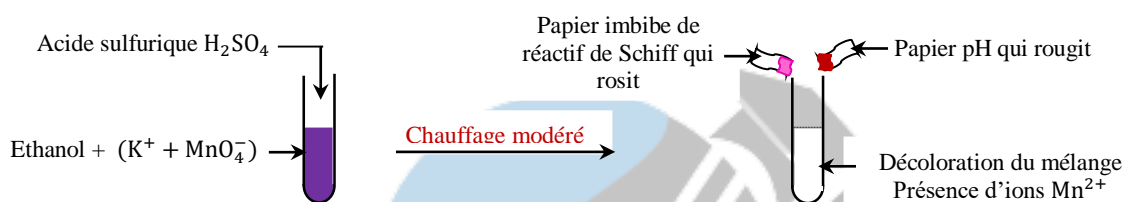
- Avec un alcool secondaire, on obtient une cétone.



- Avec les alcools tertiaires, la déshydrogénation est impossible.

b. Oxydation ménagée en solutions aqueuses

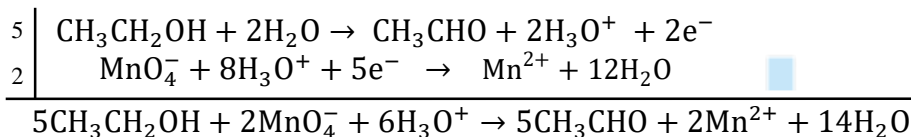
- Action d'une solution acidifiée de permanganate de potassium (en défaut) sur l'éthanol.



Nous constatons :

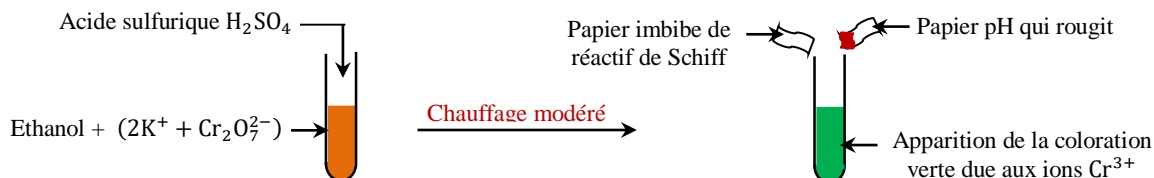
- qu'un papier imbibé de réactif de Schiff rosit indiquant ainsi la formation de l'éthanal ;
- que le papier pH rougit indiquant la formation de l'acide éthanoïque.

Les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide ont oxydé l'éthanol en éthanal, puis. Au cours de cette réaction ces ions se sont transformés en ions Mn^{2+} , incolores.



Il se forme aussi, mais en très petites quantités, de l'acide éthanoïque.

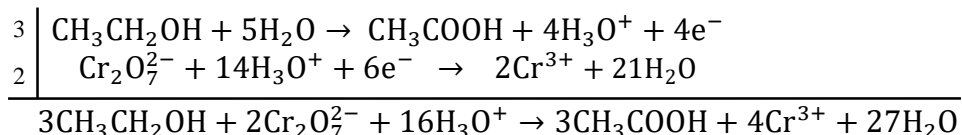
- Action d'une solution acidifiée de dichromate de potassium (en excès) sur l'éthanol



Nous constatons :

- qu'un papier imbibé de réactif de Schiff ne rosit pas ;
- que le papier pH rougit indiquant la formation de l'acide éthanoïque.

Les ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide ont oxydé l'éthanol en acide éthanoïque. Au cours de cette réaction ces ions se sont transformés en ions Cr^{3+} .



Il se forme uniquement de l'acide éthanoïque.

c. Généralisation de l'oxydation des alcools

L'oxydation ménagée permet de différencier les trois classes d'alcools.

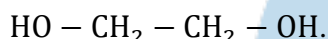
- L'oxydation d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde, si l'oxydant est utilisé en défaut, et à un acide carboxylique, si l'oxydant est utilisé en excès.
- L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone, quelque soit la quantité d'oxydant utilisé.
- L'oxydation d'un alcool tertiaire ne donne rien.

IV. Les polyalcools ou polyols

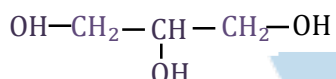
1. Définition

Un polyalcool est un composé organique comportant plusieurs groupes hydroxyle portés par des atomes de carbone tétraédriques distincts.

- Le plus simple des diols est l'éthanediol ou le glycol de formule :



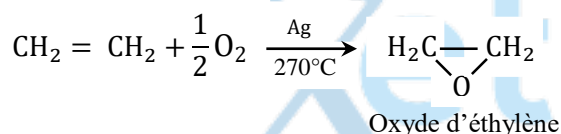
- Le plus simple des triols et le propan-1,2,3-triol ou le glycérol ou encore glycérine de formule :



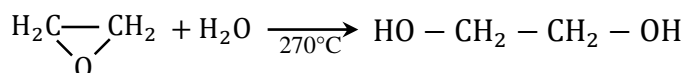
2. Préparation du glycol.

La synthèse du glycol se fait en deux étapes à partir de l'éthylène.

- Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène.



- Hydratation de l'oxyde d'éthylène en glycol.



3. Utilisations du glycol et du glycérol.

Le glycol et le glycérol sont utilisés dans la fabrication des polyesters. Ils sont aussi utilisés comme liquides antigels.

Les dérivés nitrés du glycol ou du glycérol sont des explosifs (nitroglycol ou nitroglycérine).

Le glycérol est utilisé pour la synthèse de produits pharmaceutiques ou cosmétiques. On peut l'obtenir par saponification à partir des esters naturels que sont les huiles et les corps gras.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

1- Un composé organique A de masse molaire $M_A = 88\text{g/mol}$ a pour composition centésimale massique : %C = 68,2 ; %O = 18,2 et %H = 13,6

- Déterminer la formule brute de l'alcool A.
 - En déduire toutes les formules semi-développées possibles de A. Préciser leurs noms et leurs familles ainsi que leurs classes lorsqu'il s'agira d'un alcool.
- 2- Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. On lui fait subir une oxydation ménagée qui conduit à un composé B. B Réagit sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) pour donner un précipité jaune de 2,4-dinitrophénylhydrazone.
- Définir une oxydation ménagée.
 - Ecrire, dans un cas général, l'équation bilan de B avec la DNPH.
 - Pourquoi la seule réaction de B sur la DNPH ne suffit-elle pas pour déterminer sans ambiguïté la formule semi développée de A ?
- 3- Le composé B ne réagit pas sur la Liqueur de Fehling.
- Montrer que cette constatation permet de lever l'ambiguïté précédente.
 - En déduire les formules semi-développées de A et B.
 - Calculer les masses de B et de précipité obtenues si on utilisait $m_A = 3,696\text{g}$ de A tout en admettant que les réactions sont totales. **On donne : C = 12 ; H = 1 ; O = 16.**

Exercice 2

1- On introduit $m = 2,7\text{g}$ d'un alcool A noté $R - OH$ dans un tube avec du sodium en excès.

- Montrer qu'il se produit une réaction d'oxydoréduction dans ce tube ; Ecrire l'équation bilan de la réaction.
 - Le volume gazeux formé au cours de la réaction et ramené dans les conditions normales de température et de pression vaut $v = 280\text{ml}$. Déterminer la masse molaire de l'alcool A.
- 2- L'oxydation ménagée de cet alcool A conduit à un mélange de deux produits organiques B et C. B donne avec la 2,4-DNPH un précipité jaune et avec la liqueur de Fehling un précipité rouge brique.
- Quelle est la fonction chimique de B ? Quelle est sa masse molaire ?
 - L'analyse élémentaire quantitative d'un échantillon de B a montré que ce produit contient en masse 79,24% de carbone, 5,56% d'hydrogène et de l'oxygène. Déterminer la formule moléculaire de B puis celle de A.
 - Une méthode appropriée permet de prouver que la molécule de A contient un noyau benzénique. Ecrire les formules semi développées de A, B et C.
 - Ecrire l'équation bilan de la réaction entre B et la liqueur de Fehling.
- 3- L'oxydant de la question 2 est une solution acide de dichromate de potassium de concentration $c_0 = 0,1\text{mol/l}$. La masse initiale de A traitée est $m_0 = 3,24\text{g}$.
- Ecrire les équations bilans d'oxydation de A en B puis de A en C.
 - Sachant que 80% de A est été transformée en C et le reste en B, quel volume v_0 de la solution oxydante a-t-il fallu utiliser ?

Exercice 3

1- On considère deux isomères A et B de formule générale $C_xH_yO_z$ ayant la composition suivante : %C = 66,67 ; %H = 11,11%.

- Exprimer x et y en fonction de z.
 - Trouver leur formule brute sachant que leur densité de vapeur est inférieure à 2,759.
- 2- Pour établir la fonction chimique de A et B, on réalise les tests suivants : A ne réagit pas avec la DNPH, tandis que B donne avec elle un précipité jaune. Lorsqu'on verse une solution acide de dichromate de potassium, en défaut sur A ou B, le mélange réactionnel passe de la couleur orange à la couleur verte. Après extraction des corps organiques A' et B' obtenus, on réalise à nouveau le test à la DNPH : A' donne un précipité jaune tandis que B' ne donne aucun précipité. Si on utilise un excès de la solution acide de dichromate de potassium, les observations sont les mêmes. Etablir la fonction chimique de A et de B.
- 3) A peut être obtenu par hydratation du cyclobutène. B peut être obtenu en trois étapes :

1^{ère} étape : en présence de lumière, le 2-méthylpropane réagit sur le dichlore pour donner un composé X et du HCl.

2^{ème} étape : X réagit sur l'eau pour donner Y et du HCl.

3^{ème} étape : Après une oxydation douce Y donne le produit B.

Identifier X, Y, A, B, A' et B' : donner leur nom et établir leur formule semi développée.

4) On dispose d'un mélange de A et Y. On procède à son oxydation ménagée en milieu acide par la solution de dichromate de potassium de concentration molaire $c_0 = 0,5 \text{ mol/l}$. Pour oxyder totalement le mélange, il faut un volume $v_0 = 400 \text{ cm}^3$ de la solution de dichromate de potassium. On sépare les produits A' et B' obtenus et l'on dissout B' dans l'eau pour avoir un volume $v = 100 \text{ cm}^3$. On prélève $v_a = 10 \text{ cm}^3$ que l'on dose par une solution de soude de concentration $c_b = 0,5 \text{ mol/l}$. L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé $v_b = 30 \text{ cm}^3$ de base. Calculer les masses de A et Y. (1pt)

Exercice 4

1- On considère un polyol A, à chaîne carbonée saturée, sans cycle, contenant en masse 47,37% de carbone et 42,11% d'oxygène.

a) Définir un alcool.

b) Donner la formule générale d'un diol, d'un triol, puis d'un polyol à chaîne carbonée saturée sans cycle en fonction des nombres x d'atomes de carbone z d'atomes d'oxygène par molécule.

c) Déterminer la formule brute du polyol A sachant que sa masse molaire est $M = 76 \text{ g/mol}$.

d) Donner les formule semi développée et noms possibles de A.

2- Dans la formule de A, tous les atomes de carbones fonctionnels sont équivalents. L'oxydation ménagée de A par une solution de dichromate de potassium en milieu acide conduit à un composé B qui donne avec la liqueur de Fehling à chaud un précipité rouge brique.

a) Préciser la formule semi développée de B.

b) Ecrire les demi équations électroniques et l'équation bilan de la réaction entre A et l'ion dichromate.

Q'observe-t-on au cours de cette réaction ?

c) Ecrire les demi équations électroniques et l'équation bilan de la réaction de B avec la liqueur de Fehling

d) La masse de précipité rouge brique obtenu étant $m_p = 7,15 \text{ g}$, quelle est quantité de matière de composé carbonylé caractérisé ? Quel est le volume minimale de solution de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 1 \text{ mol/L}$ utilisé ?

On donne : Masses atomiques molaires en g/mol : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Cu = 63,5.

Xetudes

Chapitre II : Les amines

• Objectifs pédagogiques

- Définir et classer les amines.
- Nommer les amines.
- Expliquer la basicité des amines.
- Expliquer la nucléophilie des amines.
- Ecrire les réactions d'Hoffman.

I. Généralités sur les amines.

1. Définition d'une amine.

On appelle amine, un composé organique azoté dérivant formellement de l'ammoniac (NH_3) par remplacement de un, deux ou trois atome(s) d'hydrogène par des groupes alkyles ou ayles.

- L'amine est une alkylamine ou amine aliphatique lorsque tous les groupes hydrocarbonés portés par l'atome d'azote sont des groupes alkyles.

Les amines aliphatiques ont pour formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

Exples : $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

- L'amine est une amine aromatique si un des groupes hydrocarbonés portés par l'atome d'azote contient un noyau benzénique.

Exples : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

2. Classification des amines.

Les amines sont réparties en trois classes selon le nombre de groupes hydrocarbonés liés à l'atome d'azote.

- Amines primaires : l'atome d'azote est lié à un seul groupe hydrocarboné.

La formule générale des amines primaires est : $\text{R} - \text{NH}_2$

- Amines secondaires : l'atome d'azote est lié à deux groupes hydrocarbonés.

La formule générale des amines secondaires est : $\text{R} - \text{NH} - \text{R}'$

- Amines tertiaires : l'atome d'azote est lié à trois groupes hydrocarbonés.

La formule générale des amines tertiaires est : $\begin{array}{c} \text{R} - \text{N} - \text{R}'' \\ | \\ \text{R}' \end{array}$

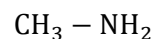
3. Nomenclature des amines.

a. Cas des amines primaires.

Deux méthodes sont couramment utilisées :

• Première méthode

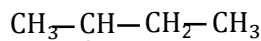
On remplace par le suffixe « amine » le « e » final du nom du composé fondamental obtenu en remplaçant NH_2 par H. On précise éventuellement la position du carbone fonctionnel dans la chaîne principale.



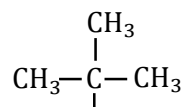
Méthanamine



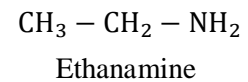
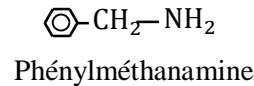
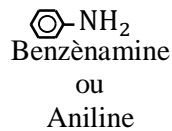
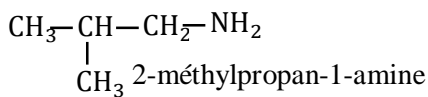
Butan-1-amine



Butan-2-amine

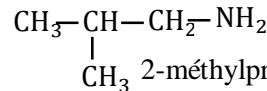
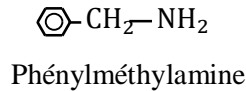
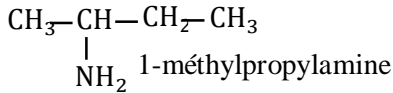
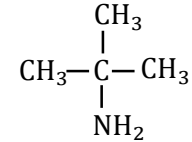
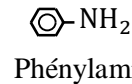
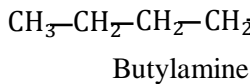
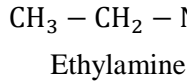
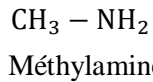


2-méthylpropan-2-amine



• Deuxième méthode

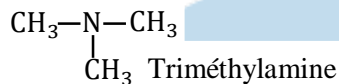
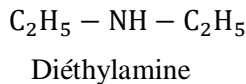
Elle consiste à ajouter le suffixe « amine » au nom du groupe hydrocarboné. Le carbone fonctionnel porte toujours le numéro 1.



b. Cas des amines secondaires et tertiaires.

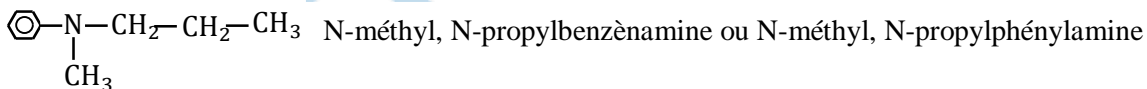
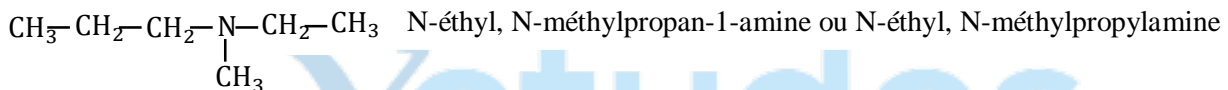
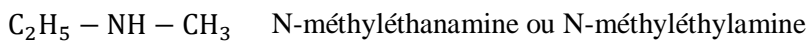
- L'amine est symétrique : Les groupes hydrocarbonés liés à l'atome d'azote sont identiques.

L'amine est nommée en ajoutant le suffixe amine au nom du groupe hydrocarboné précédé du préfixe convenable.



- L'amine n'est pas symétrique : Les groupes hydrocarbonés liés à l'atome d'azote ne sont pas identiques.

L'amine est alors considérée comme un dérivé de substitution sur l'atome d'azote de l'amine primaire formée avec le groupe hydrocarboné contenant le plus grand nombre d'atomes de carbone. Le nom d'une amine secondaire est précédé du préfixe « N- », celui d'une amine tertiaire des préfixes « N- », « N- ».



II-Propriétés basiques des amines

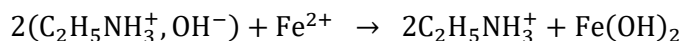
1. Action sur les indicateurs colorés

pH	Solution acide			Neutre				Solution basique							
	1	2	3,1	4	4,4	5	6,2	7	7,8	8	9	10	11	12	13
(a) Bleu de Bromothymol (BBT)	Jaune		Vert		Bleu										
(b) Phénolphthaleine	Incolore			Rose				violet							
(c) Hélianthine	Rouge		Orange		Jaune										

En introduisant quelques gouttes de chaque indicateur coloré dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'amine, on observe la couleur Bleue avec le BBT, Le violet avec la phénolphthaleine et le jaune avec l'hélianthine.

Conclusion : Les amines ont un caractère basique en solution aqueuse.

2. Action des amines sur les ions métalliques

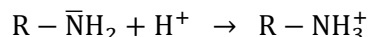


Une solution aqueuse d'amine donne avec des ions métalliques une réaction de précipitation en hydroxyde métallique.

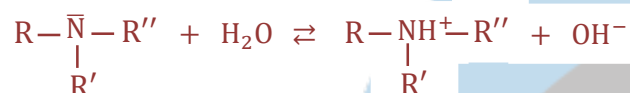
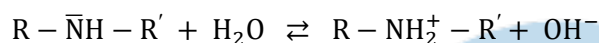
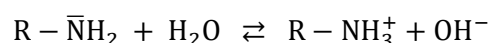
3. Caractère basique des amines

Les amines sont des bases. Une base est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .

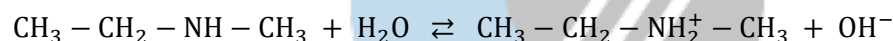
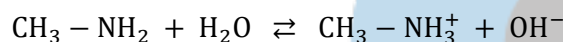
La propriété basique d'une amine résulte du double d'électrons libres de l'atome d'azote à capter un proton H^+ .



En solutions aqueuses on a :



Exemples :



$\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$: Ion méthylammonium

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_3$: Ion éthylméthylammonium

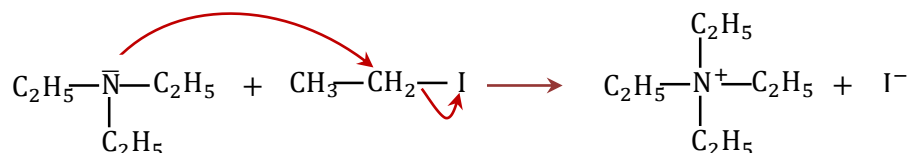
Les amines sont des bases faibles, plus forte cependant que l'ammoniac.

L'amine tertiaire est plus basique que l'amine secondaire qui est plus basique que l'amine primaire comportant le même nombre d'atomes de carbone.

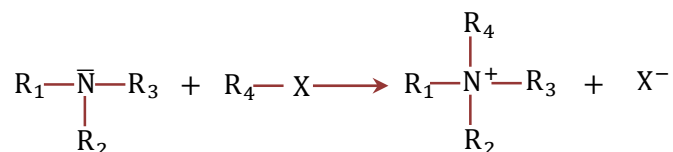
III. Caractère nucléophile des amines : alkylation des amines.

1. Réaction des amines tertiaires avec les dérivés halogénés

Au cours de la réaction entre une amine tertiaire et un dérivé halogéné, le doublet libre de l'atome d'azote est attiré par l'atome de carbone, chargé positivement, du dérivé halogéné.



Plus généralement on a :



X : halogène (I, Cl, Br, F)

Le caractère nucléophile d'une amine mesure sa capacité d'attirer les atomes de carbone porteurs d'une charge partielle positive (atome de carbone liés à un autre atome plus électro-négatif).

Ce caractère nucléophile des amines s'explique par la présence d'un doublet d'électrons non liants sur l'atome d'azote.

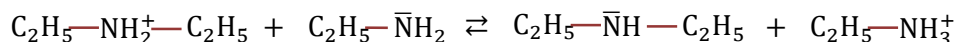
2. Réaction des amines primaires ou secondaires avec les dérivés halogénés

Considérons la réaction entre une amine primaire $R-NH_2$, par exemple l'éthanamine ou l'éthylamine $C_2H_5-NH_2$ et l'iodoéthane C_2H_5-I .

- L'éthanamine réagit avec l'iodoéthane selon le mécanisme suivant :



- L'ion ammonium formé est susceptible de libérer un proton H^+ . La réaction précédente étant lente, il réagit avec une molécule d'éthanamine encore présent dans le milieu réactionnel selon la réaction :



Cette réaction, réversible, conduit à la formation d'une amine secondaire : la diéthylamine.

- L'amine secondaire peut à son tour réagir avec une molécule d'iodoéthane selon un bilan analogue au premier :

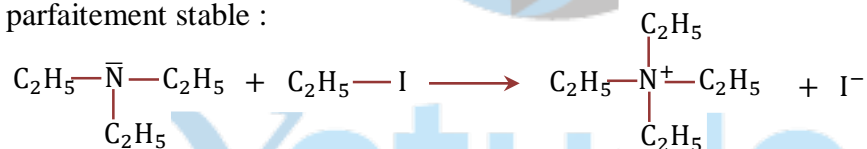


- Une molécule d'amine, encore présent dans le milieu peut réagir avec l'ion ammonium formé dans l'étape précédente.



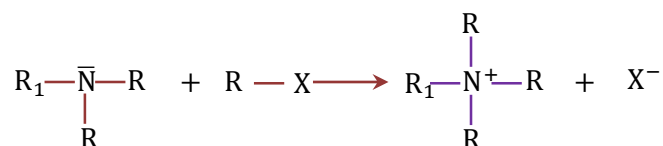
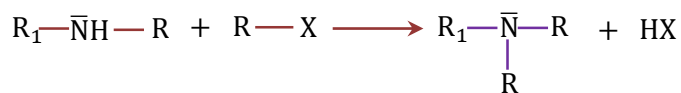
La réaction aboutit à la formation d'une amine tertiaire : la triéthylamine.

- Enfin, l'amine tertiaire, peut à son tour réagir avec l'iodoéthane en donnant un ion ammonium quaternaire, parfaitement stable :



L'ion ammonium quaternaire obtenu est l'ion tétraéthylammonium.

- Généralisation de la réaction des amines avec des dérivés halogénés**



Cette cascade de réactions est connue sous le nom de réactions d'Hofmann. Elle permet de synthétiser des amines de différentes classes mais présente l'inconvénient de ne pas être sélective : elle conduit à un mélange d'amines.

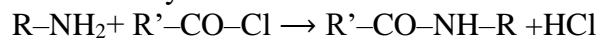
En conclusion, l'action d'un dérivé halogéné sur une amine montre le caractère nucléophile des amines.

Remarque

Le caractère nucléophile des amines apparaît dans d'autres réactions, par exemple, la formation d'amides à des amines.

3. Passage aux amides

Le caractère nucléophile d'une amine apparaît aussi lors de la préparation d'une amide substituée à partir d'une amine primaire et d'un chlorure d'acyle.



Si l'amine est en excès on a : $2R-NH_2 + R'-CO-Cl \rightarrow R'-CO-NH-R + R-NH_3^+ + Cl^-$

Exercice d'application

EXERCICE1

Ecrire la formule développée des amines suivantes et préciser leur classe :

- éthyl méthylamine
- butan-2-amine
- phényl méthylamine
- 2-méthylbutan-2-amine
- N,N-diméthyl butan-2-amine

EXERCICE2

- Écrire la formule développée d'une amine tertiaire de formule brute $C_4H_{11}N$. Quel est le nom de cette amine ?
- Écrire les formules semi-développées des amines secondaires de formule brute $C_5H_{13}N$. Donner le nom de ces amines.
- Combien y a-t-il d'amine répondant à la formule générale C_2H_7N ?
- Combien y a-t-il d'amines répondant à la formule générale C_3H_9N ?

EXERCICE3

Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée on dissout 0,59 g de cette amine dans un peu d'eau. Puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,50 mol/L : l'équivalence est obtenue pour 20,0 mL de la solution acide.

- Écrire l'équation-bilan de la réaction entre la solution d'amine et acide chlorhydrique.
- Calculer la masse molaire moléculaire de l'amine et en déduire sa formule brute.
- Écrire les formules semi-développées des amines isomères possibles, en précisant leur nom, et en indiquant la classe d'amines à laquelle appartient chacune d'elles.

EXERCICE4

On considère une amine aromatique de formule générale C_xH_yN ne comportant qu'un seul cycle.

- Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.
- La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08 %.
 - Déterminer n.
 - Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.
- L'un des isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par de l'iodométhane ? On supposera que l'amine de départ est en excès.

Indication : La réaction se poursuit jusqu'à la formation de l'amine tertiaire correspondant.

Chapitre III : LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

• Objectifs pédagogiques

- Définir les acides carboxyliques et les dérivés des acides carboxyliques.
- Nommer les acides carboxyliques et les dérivés des acides carboxyliques.
- Décrire quelques propriétés chimiques des acides carboxyliques.
- Décrire les méthodes d'obtention des dérivés des acides carboxyliques.

I. Généralités sur les acides carboxyliques.

1. Définition

Les acides carboxyliques sont des composés organiques renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique -COOH appelé groupe carboxyle.

La formule général des acides carboxyliques est : $R - COOH$ ou $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$

R – est groupe alkyle ou aryle ou même une chaîne carbonée insaturée. L'atome de carbone du groupe carboxyle est le carbone fonctionnel.

Certains composés possèdent plusieurs groupes carboxyles : ce sont des polyacides.

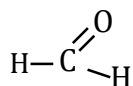
- La formule brute des acides carboxyliques saturés est de la forme :



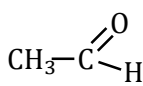
2. Nomenclature

a. Le groupe carboxyle n'est pas porté par un cycle

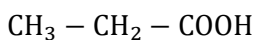
Le nom d'un monoacide carboxylique dérive de celui de l'hydrocarbure de même chaîne carboné par remplacement de la terminaison « e » par le suffixe « oïque » le tout précédé du mot « acide ».



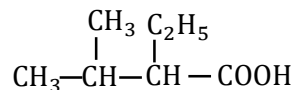
Acide méthanoïque



Acide éthanoïque



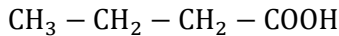
Acide propanoïque



Acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque

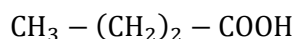


Acide prop-2-énoïque

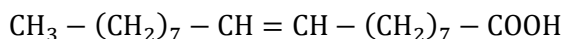


Acide butanoïque

Les acides dits gras, car isolés à partir des corps gras, comportent souvent un nombre élevé d'atomes et sont connus sous leur nom usuel.

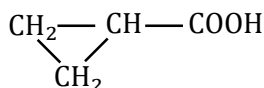


Acide butyrique



Acide oléique

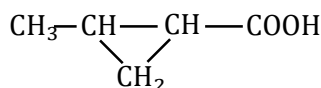
b. Le groupe carboxyle est porté par un cycle



Acide cyclopropanoïque

ou

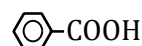
Acide cyclopropanecarboxylique



Acide 2-méthylcyclopropanoïque

ou

Acide 2-méthylcyclopropanecarboxylique



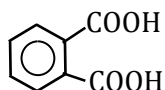
Acide benzoïque

ou

Acide benzènegarboxylique

c. Cas des polyacides

HOOC – COOH
Acide éthanedioïque
ou
Acide oxalique



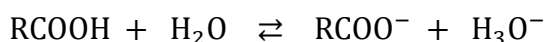
Acide benzène-1,2-dicarboxylique
ou
Acide orthophtalique

II- Propriétés chimiques des acides carboxyliques

1. Les propriétés acides des acides carboxyliques

Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques ont un $\text{pH} < 7$ à 25°C . Elles constituent donc des solutions acides.

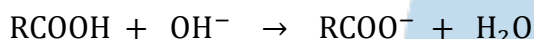
Les acides carboxyliques s'ionisent partiellement dans l'eau selon l'équation-bilan :



RCOO^- : Ion carboxylate.

Cette réaction n'est pas totale, elle est limitée par une réaction inverse : on dit que les acides carboxyliques sont des acides faibles.

Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques peuvent-être dosées par des solutions aqueuses basiques telles que NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ selon l'équation-bilan :



2. L'halogénéation des acides carboxyliques

En présence du soufre ou du diiode, utilisé comme catalyseur, le dichlore et dibrome réagissent sur les acides carboxyliques par substitution sur le groupe alkyle.

- Avec l'acide éthanoïque, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, et le dichlore, par exemple, on peut obtenir :

- l'acide chloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$;
- l'acide dichloroéthanoïque $\text{CHCl}_2 - \text{COOH}$;
- l'acide trichloroéthanoïque $\text{CCl}_3 - \text{COOH}$.

Seuls les atomes d'hydrogènes portés par le carbone directement lié au carbone fonctionnel sont substituables.

- Ainsi, avec l'acide propanoïque, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, on ne peut obtenir que deux produits :

- l'acide 2-chloropropanoïque $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{COOH}$;
- l'acide 2,2-dichloropropanoïque $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{COOH}$.

L'halogénéation augmente la force de l'acide carboxylique.

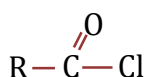
3. Les composés dérivés des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques et les ions carboxylates ont peu d'applications directes importantes autres que les savons, les bougies et le vinaigre (acide éthanoïque). Ils servent essentiellement à la synthèse de dérivés, à savoir, les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acides, les esters et les amides, qui sont plus réactifs et beaucoup plus utilisés.

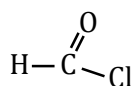
III- La formation des chlorures d'acyle $\text{R} - \text{COCl}$

1. Définition et nomenclature

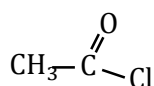
Un chlorure d'acyle est un dérivé de l'acide carboxylique $\text{R} - \text{COOH}$ de formule générale :



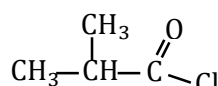
Le nom du chlorure d'acyle est obtenu à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant en remplaçant « acide » par « chlorure de » et la terminaison « oïque » par la terminaison « oyle ».



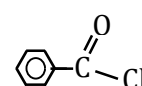
Chlorure de méthanoyle



Chlorure d'éthanoyle



Chlorure de 2-méthylpropanoyle



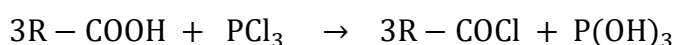
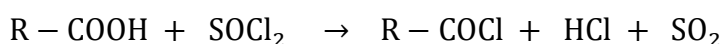
Chlorure de benzoyle

2. Préparation des chlorures d'acyle

Ils sont obtenus par action d'un agent chlorurant sur un acide carboxylique. Cet agent chlorurant peut-être :

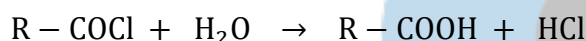
- SOCl_2 : Chlorure de thionyle ;
- PCl_5 : Pentachlorure de phosphore ;
- PCl_3 : Trichlorure de phosphore.

Les équations-bilans s'écrivent respectivement :



3. Hydrolyse des anhydrides d'acides

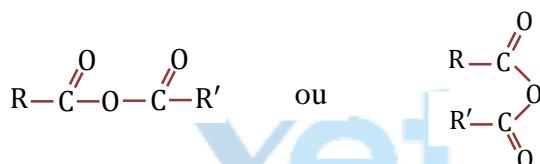
Les chlorures d'acyles réagissent souvent violemment avec l'eau. Il se forme l'acide carboxylique dont ils dérivent et du chlorure d'hydrogène.



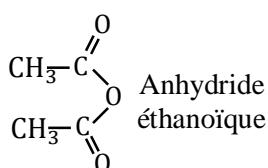
IV- La formation d'anhydrides d'acides (RCO)₂O

1. Définition et nomenclature

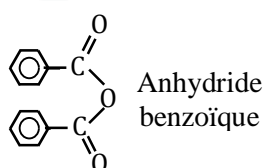
Un anhydride est un dérivé de l'acide carboxylique $\text{R}-\text{COOH}$ de formule générale :



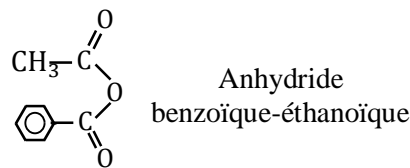
Le nom de l'anhydride d'acides est obtenu à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant en remplaçant « acide » par « anhydride ».



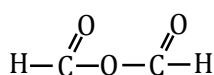
Anhydride
éthanoïque



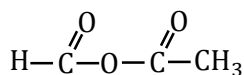
Anhydride
benzoïque



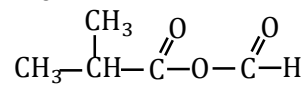
Anhydride
benzoïque-éthanoïque



Anhydride
méthanoïque



Anhydride
éthanoïque-méthanoïque

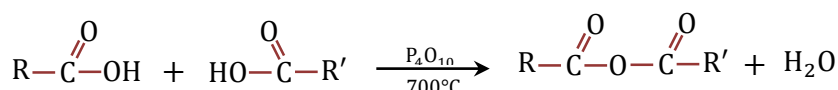


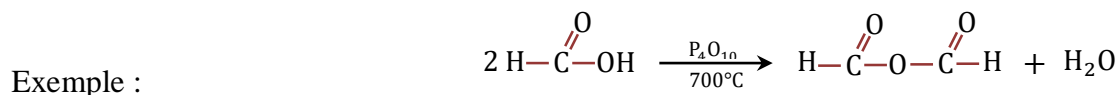
Anhydride
méthanoïque-2-méthylpropanoïque

2. Obtention directe des anhydrides d'acides

a. Par déshydratation intermoléculaire

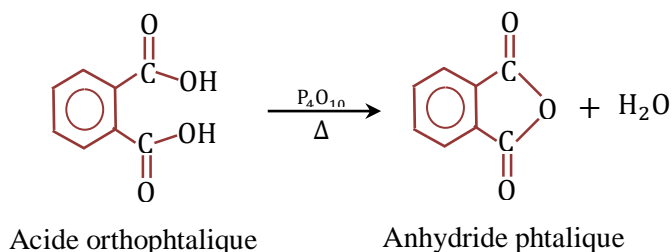
Les anhydrides d'acides sont obtenus à partir d'acides carboxyliques en présence d'un déshydratant comme : P_4O_{10} : Décaoxyde de tétraphosphore ou P_2O_5 : Pentaoxyde de diphosphore.





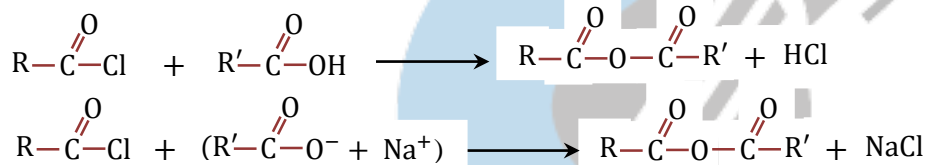
b. Par déshydratation intramoléculaire

La déshydratation intramoléculaire est valable pour diacides. Elle consiste en l'élimination d'une molécule d'eau dans la molécule du diacide.



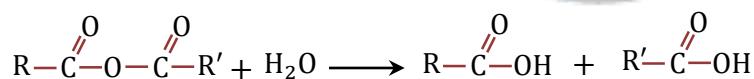
3. Obtention pratique des anhydrides d'acides

Du point de vue pratique les anhydrides d'acide se préparent par action des chlorures d'acyles sur les acides carboxyliques ou leurs ions carboxylate. Ces réactions sont rapides et totales.



4. Hydrolyse des anhydrides d'acides

Les anhydrides d'acides s'hydrolysent très facilement pour donner deux acides carboxyliques.



IV- Esters et estérifications

1. Définition et nomenclature des esters

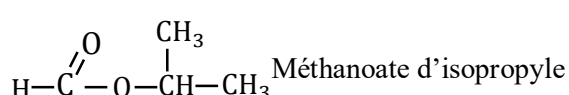
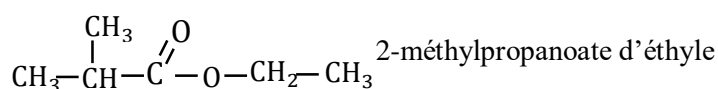
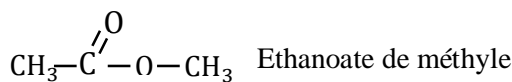
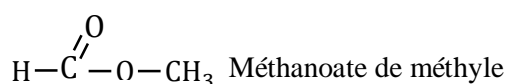
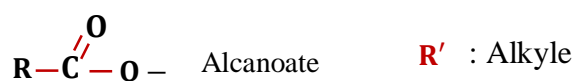
Un ester est un composé organique de formule générale $\text{R}-\text{COOR}'$ ou $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$

- La formule brute des esters saturés est de la forme : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Le nom d'un ester comporte deux termes :

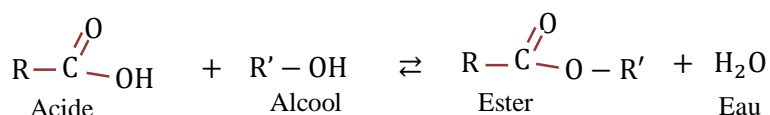
- le premier, avec la terminaison « oate », désigne la chaîne principale provenant de l'acide carboxylique $\text{R}-\text{COOH}$.
 - le second, avec la terminaison « yle », est le nom du groupe alkyle présent dans l'alcool $\text{R}'-\text{OH}$.
- Ces deux chaînes carbonées, chaîne principale et groupe alkyle, sont numéroté à partir du groupe fonctionnel.

Nom de l'ester = Alcanoate d'alkyle

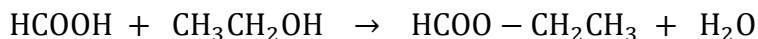


2. Estérification directe

• L'estérification est la réaction qui se produit entre un acide carboxylique et un alcool. On obtient un ester et de l'eau.



Exple : réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol.



- Caractéristiques de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est lente, athermique, elle est limitée par une réaction inverse appelée réaction d'hydrolyse. Ces deux réactions (estérification et hydrolyse) sont inverses l'une de l'autre et se simultanément en se compensant parfaitement au bout d'un certain temps : on dit qu'on a atteint l'équilibre chimique estérification-hydrolyse. L'état final est le même que l'on parte d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool ou d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau. A l'état final, les quatre constituants coexistent dans le milieu : on a un état d'équilibre chimique.

Pour un mélange équimolaire d'alcool et d'acide carboxylique, le taux d'estérification est de :

- t = 2/3 (67%) pour un alcool primaire ;
- t = 3/5 (60%) pour un alcool secondaire ;
- t = 5% pour un alcool tertiaire.

Durée	Alcool	Acide	Ester	Eau
	RCH ₂ OH	R'COOH	R'COOR	H ₂ O
t = 0	n	n	0	0
t = t _f	n/3	n/3	2n/3	2n/3

On détermine ainsi une grandeur caractéristique de cette réaction : la constante d'estérification K_E.

$$K_E = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{alcool}} \cdot n_{\text{acide}}} = \frac{\frac{2n}{3} \cdot \frac{2n}{3}}{\frac{n}{3} \cdot \frac{n}{3}} = 4$$

K_E ne dépend que de la température

- Comment améliorer le rendement d'une réaction d'estérification directe ?

On peut augmenter le rendement d'une réaction d'estérification ou d'une réaction d'hydrolyse d'un ester.

Pour ce faire, on peut :

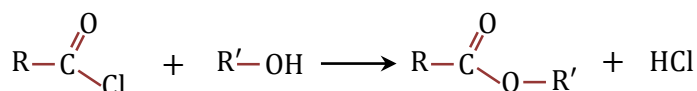
- Utiliser un des réactifs en excès ;
- Séparer au fur et mesure de leur formation les produits de la réaction.

Enfin, l'élévation de la température et l'utilisation d'un catalyseur (les ions H₃O⁺), accélèrent simultanément l'estérification et l'hydrolyse mais ne changent pas leur limite.

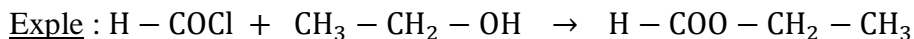
3. Estérification indirecte

On utilise à la place de l'acide carboxylique un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide.

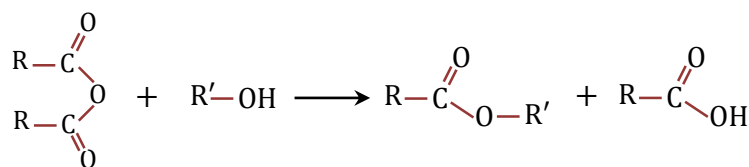
a. A partir d'un chlorure d'acyle



Cette réaction est rapide et totale.

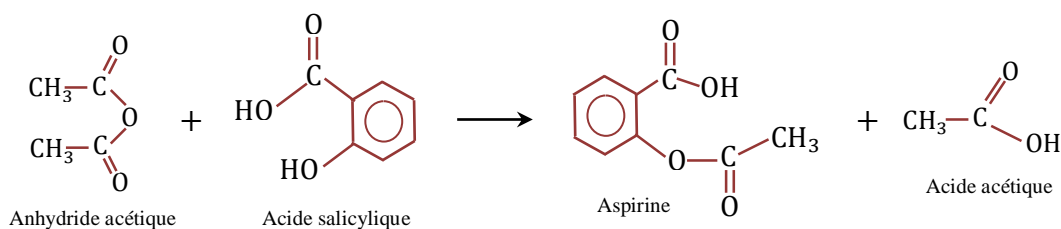


b. A partir d'un anhydride d'acide



Cette réaction aussi est rapide et totale.

Exple : Synthèse de l'aspirine ou acide acétylsalicylique.



4. Importance des esters

a. Réaction de saponification d'un ester

La saponification est l'action des ions hydroxyde OH^- sur un ester, elle donne un ion carboxylate et un alcool suivant la réaction :

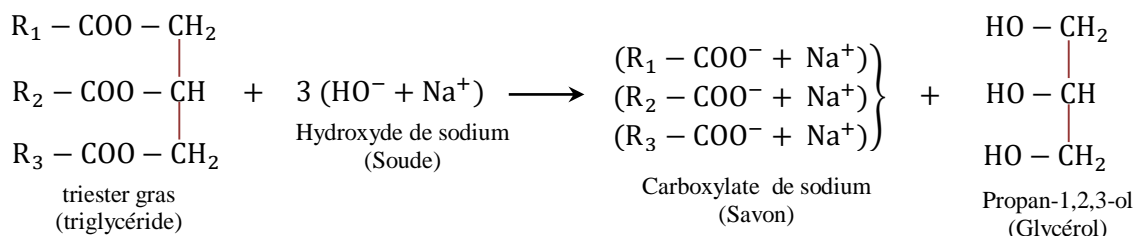


Cette réaction est lente mais elle est totale. Elle est utilisée pour la fabrication des savons à partir des corps gras.

b. Saponification des corps gras (triesters du glycérol) – savons

Les corps gras sont essentiellement constitués de triglycérides. Ce sont des triesters du propan-1,2,3-triol (glycérol) et d'acides gras (acides carboxyliques à chaîne carbonée non ramifiée, à nombre pair d'atomes de carbone, comportant, en général, de 4 à 22 atomes de carbone).

La saponification des triesters gras (triglycérides) conduit au propan-1,2,3-triol (glycérol) et à des carboxylates de sodium ou de potassium qui sont des savons.



Remarque : le savon est dur lorsque le cation de la base utilisé est l'ion sodium Na^+ ; il est mou lorsque le cation est l'ion potassium K^+ .

IV- La formation d'amides

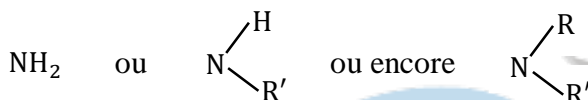
1. Définition

Un amide est un composé organique azoté contenant le groupe amide :

On distingue :

- Les amides non substitués, de formule générale : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$
- Les amides N-substitués, de formule générale : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}'$
- Les amides N,N-disubstitués, de formule générale : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$

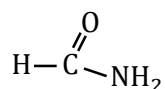
On constate que la formule d'un amide s'obtient par remplacement du groupe OH d'un acide carboxylique par les groupes :



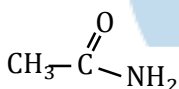
2. Nomenclature

a. Cas d'un amide non substitué

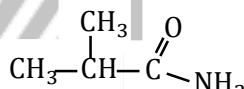
- Supprimer le mot « acide » du nom de l'acide carboxylique dont dérive l'amide ;
- Remplacer la terminaison « oïque » par la terminaison « amide ».



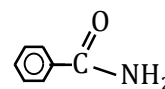
Méthanamide



Ethanamide



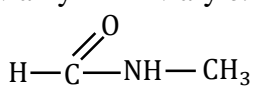
2-méthylpropanamide



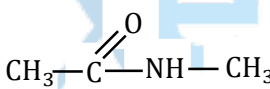
Benzamide

b. Cas des amides N-substitués et N,N-disubstitués

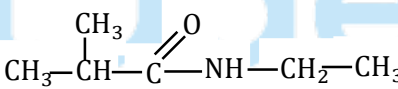
Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyles ou aryle, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyle ou N-aryle.



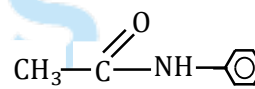
N-méthylméthanamide



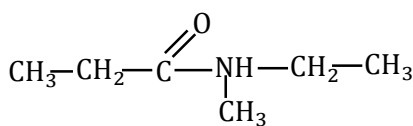
N-méthyléthanamide



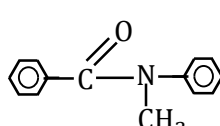
N-éthyl-2-méthylpropanamide



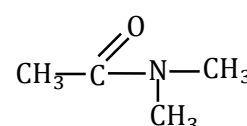
N-phényléthanamide



N-éthyl, N-méthylpropanamide



N-méthyl, N-phénylbenzamide

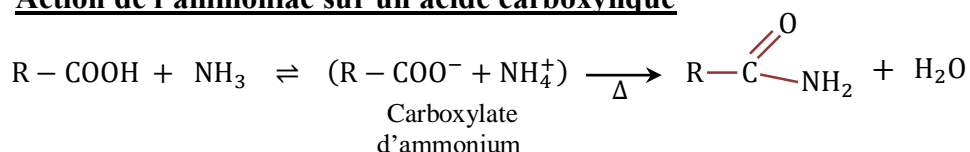


N, N-diméthyléthanamide

3. Préparation des amides

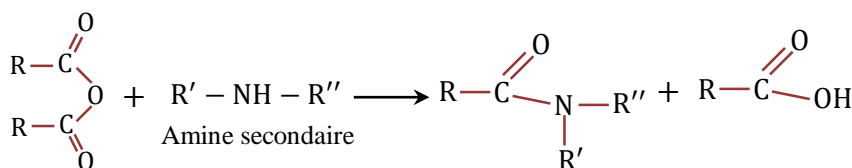
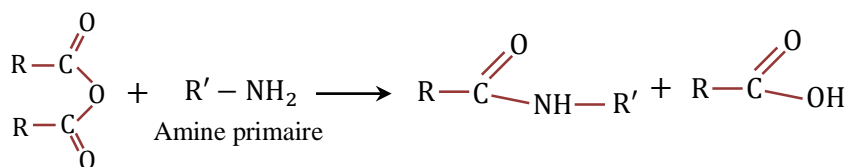
a. Préparation des amides non substitués

- Action de l'ammoniac sur un acide carboxylique



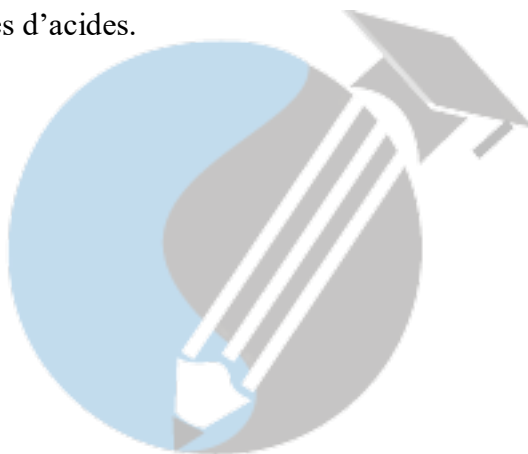
La réaction est lente et conduit à un équilibre chimique, ce qui limite son rendement.

• **Action d'une amine sur un anhydride d'acides**



Comme pour le cas de la réaction entre l'ammoniac et les anhydrides d'acides, ces réactions sont rapides et totales

- L'obtention des amides à partir des amines met en évidence la propriété nucléophile des amines.
- Les amines tertiaires sont sans action apparente ni sur les acides carboxyliques, ni sur les chlorures d'acyles et ni sur les anhydrides d'acides.



Exercice d'application

Exercice 1

On veut identifier une série de produits organiques A, B, ..., R intervenant dans les réactions 1 à 15 ci-dessous. Les composés M, N et O possèdent la même fonction chimique. Le composé O renferme un nombre impair d'atomes de carbone.

- 1) Propanoate d'éthyle + $\text{OH}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ 2) $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{A} \xrightarrow[700^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{D} + \dots$
- 4) $\text{D} + \text{Cu}^{2+}$ (liqueur de Fehling) + $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{E} + \text{H}_2\text{O}$ 5) $\text{E} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{F} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{F} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{G} + \text{HCl} + \dots$ 7) $\text{G} + \text{A} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$ 8) $\text{C} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{I} + \text{POCl}_3 + \dots$
- 9) $\text{G} + \text{Méthylamine} \rightarrow \text{J} + \text{HCl}$ 10) $\text{C} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{K}$ 11) $\text{K} \xrightarrow{210^\circ\text{C}} \text{L} + \dots$
- 12) $\text{C} + \text{F} \xrightarrow[700^\circ]{\text{P}_4\text{O}_{10}} \text{Mélange (M, N, O)} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{M} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{P} + \text{C}$; 14) $\text{N} + \text{Méthanol} \rightarrow \text{Q} + \text{F}$
- 15) $\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R} + \text{A}$.

Préciser les formules semi-développées et les noms des composés A, B, ..., R. Expliciter et équilibrer les équations bilans.

Exercice 2

1- On fait réagir de l'éthanol A sur un composé organique B. On obtient de l'acide butanoïque C et un composé organique D. l'hydrolyse du composé D donne les produits A et C.

- a) Préciser les fonctions chimiques des composés B et D. En déduire les formules et les noms des composés B, C et D.
- b) Écrire l'équations-bilan de la réaction de A sur le composé organique B. Cette réaction est-elle totale ?

- c) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du composé D. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- 2- On fait réagir le composé D avec une solution concentrée de soude. Il se forme le composé A et un nouveau corps E.
- a) Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- b) Écrire l'équation-bilan de la réaction et donner le nom de E. Cette réaction est-elle totale ?
- 3- L'acide butanoïque C peut réagir avec le propan-1,2,3-triol en donnant un composé organique F et de l'eau.
- a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- b) Dans quelle famille organique classe-t-on le corps F ?

Exercice 3

Un composé organique A de formule générale $C_xH_yO_z$ possède la composition centésimale massique suivante : %C = 40,91 ; %H = 4,54.

- 1- Trouver la formule brute de A sachant que sa masse molaire est égale à 88g/mol.
- 2- L'hydrolyse de A donne deux composés organiques A_1 et A_2 . On sépare A_1 et A_2 par une méthode appropriée. Afin d'identifier A_1 et A_2 on réalise les expériences ci-après :
- On fait réagir sur A_1 du penta chlorure de phosphore, on obtient un composé organique B de masse molaire $M_B = 64,5\text{g/mol}$.
 - On fait réagir sur A_2 une solution concentrée d'ammoniac et on chauffe, on obtient un composé organique C. Quelques gouttes de BBT additionnées à A_2 donnent une couleur jaune.
- a) Quelles sont les fonctions chimiques des composés A, A_1 , A_2 , B et C ?
- b) Déterminer les formules semi développées de A_1 , A_2 , A et C.
- c) Ecrire les équations des réactions et nommer les produits formés.
- 3- On fait réagir A_2 et le 3-méthylbutan-1-ol, on obtient un composé D dont la saveur et l'odeur sont celles de la banane.
- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
- b) Donner la fonction chimique et le nom du produit D.
- c) Sur le plan industriel cette réaction présenterait deux inconvénients. Lesquels ?
- 4- Afin d'éviter ces inconvénients, il est possible de synthétiser le composé D en remplaçant l'un des réactifs par un dérivé chloré plus efficace.
- a) Ecrire la formule semi développée de ce dérivé chloré.
- b) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

On donne : Masse molaires atomiques en g/mol : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Cl = 35,5.

Exercice 4

1- On procède à l'hydrolyse de $m_1 = 58\text{g}$ d'un ester : éthanoate d'alkyle avec $m_2 = 45\text{g}$ d'eau (en excès). La réaction se déroule à 120°C et est catalysée par les ions H_3O^+ . A l'état d'équilibre du système, le volume du mélange est $V_T = 140\text{ml}$. Après refroidissement, et pour déterminer la quantité d'acide formé, on prélève dans un bécher $V_a = 10\text{ml}$ du mélange qu'on dose à l'aide d'une solution de soude de concentration $C_b = 1\text{mol/l}$. Le volume de base au point d'équivalence est alors $V_b = 20\text{ml}$.

- a) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de cet ester.
- b) Pourquoi a-t-on effectué le dosage à froid ? Justifier à l'aide d'une équation chimique.
- c) Quelle est la composition molaire du mélange à l'équilibre si le rendement de la réaction de l'hydrolyse vaut $\alpha = 56\%$.
- d) Calculer la quantité initiale d'ester, sa masse molaire et le pourcentage de disparition de l'eau.
- 2- L'ester étudié renferme un carbone asymétrique.
- a) Ecrire sa formule semi développée ; quel est son nom ?
- b) Donner la représentation de chaque énantiomère.
- c) Quel est l'alcool dont l'ester est issu ?
- 3- On soumet une solution de l'ester à une réaction à chaud avec la soude. En fin de réaction, on acidifie puis on isole le dérivé mono oxygéné A des produits organiques formés.
- a) La réaction étant totale, quelle masse d'ester a-t-on employée si l'on a obtenu $m_A = 5\text{g}$ de A ?
- b) L'oxydation de $m'_A = 0,2\text{g}$ de A se fait par une solution de dichromate de concentration $C_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}\text{mol/l}$. Déterminer le volume de dichromate nécessaire à une oxydation totale.

Chapitre IV : LES ACIDES α -AMINES

• Objectifs pédagogiques

- Définir : carbone asymétrique, énantiomères, chiralité et activité optique ;
- Définir et nommer un acide α -aminé ;
- Faire la représentation de Fisher d'un acide α -aminé ;
- Etudier quelques propriétés chimiques des acides α -aminés.

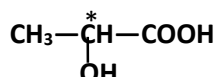
I. QUELQUES NOTIONS DE STEREOCHIMIE

La stéréochimie étudie les positions relatives dans l'espace des atomes d'une molécule et les propriétés physico-chimiques qui en découlent.

1-Carbone asymétrique

Un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents est un carbone asymétrique. On le note C*.

Exemple :



2-Énantiomères

Lorsqu'une molécule possède un C*, pour la représenter dans l'espace on peut construire deux molécules différentes car elles ne sont pas superposables. Ces deux molécules sont symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan ; on dit aussi qu'elles sont images l'une de l'autre dans un miroir plan. Ces deux molécules sont appelées *énantiomères* ou *énantiomorphes*.



Un mélange de quantité égale des deux énantiomères est dit **racémique**.

3- Chiralité

Un objet non superposable à son image dans un miroir est dit chiral. Lorsque deux molécules sont des énantiomères chacune d'elles est chirale. La présence d'un atome de carbone asymétrique confère cette propriété aux composés.

4- pouvoir rotatoire

Lorsqu'une substance qui est traversée par une lumière polarisée provoque une rotation du plan de vibration d'un angle α : on dit que cette substance est optiquement active ou qu'elle possède un pouvoir rotatoire.

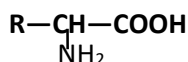
Pour un observateur qui reçoit la lumière :

- s'il voit la rotation se faire vers la droite (sens des aiguilles d'une montre), la substance est dite **dextrogyre (+)**.
- S'il voit la rotation se faire vers la gauche (sens trigonométrique) la substance est dite **lévogyre (-)**.
- Les énantiomères ont des activités optiques : l'un est (+) l'autre (-). Un mélange équimolaire (50%) de chacun (mélange racémique) est **optiquement inactif**.

II. LES ACIDES α -AMINES

1. Définition

Un acide -aminé est un composé organique qui possède un groupe carboxyle –COOH et un groupe amino –NH₂ liés au même atome de carbone (position 2 ou α). Leur formule générale est :

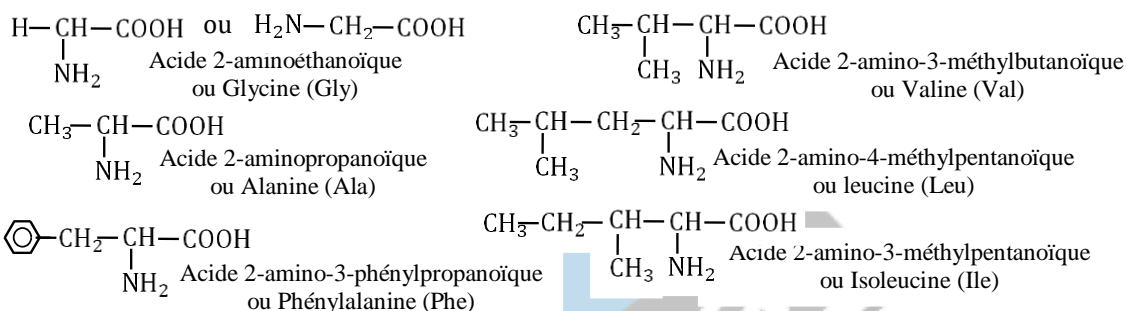


Il existe des acides β-aminés, le groupe amino –NH₂ se trouve en position 3 ou β.

2. Nomenclature

Les acides -aminés dérivent des acides carboxyliques par remplacement d'un atome d'hydrogène de la chaîne carbonée par un groupe –NH₂, ainsi le groupe carboxylique est désigné par la terminaison « oïque » et le groupe –NH₂ par le préfixe « amino ».

Exemples :



3. Structure

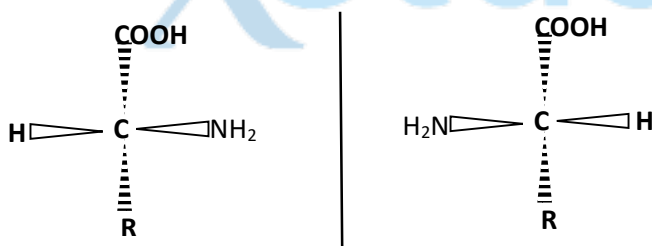
a) Carbone asymétrique

A l'exception de la glycine toutes les molécules d'acides -aminés possèdent un C* donc pour toutes molécule d'acides α-aminés exceptée la glycine il y a deux énantiomères.

b) Représentation spatiale

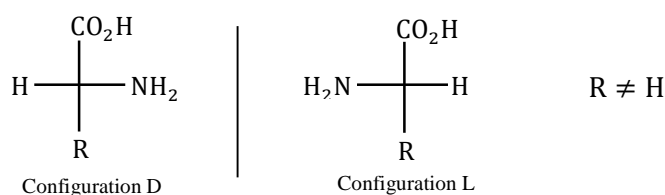
Par convention on dispose la molécule d'acide α-aminé de la façon suivante :

- Le groupe carboxyle –COOH est placé en haut et le groupe alkyle –R est placé en bas.
- Ces deux groupes (-COOH et –R) sont situés en arrière par rapport au plan contenant le carbone asymétrique.
- Le groupe amino –NH₂ et l'atome d'hydrogène H sont situés en avant du carbone asymétrique.

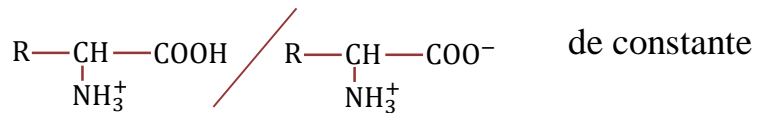


c. Représentation de Fischer d'une molécule d'acide α-aminé

Pour obtenir la représentation de Fisher, on projette orthogonalement sur le plan la molécule d'acide α-aminé ainsi disposée dans l'espace.

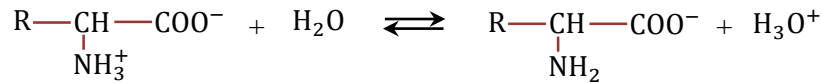


On définit ainsi le couple acide/base :
d'acidité Ka_1 avec $pKa_1 = -\log Ka_1$

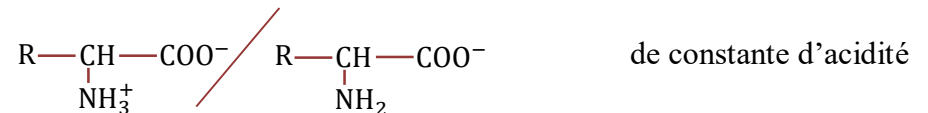


Si R – est un groupe alkyle alors $2 \leq pKa_1 \leq 3$.

- soit comme un acide susceptible de céder un proton H^+ :

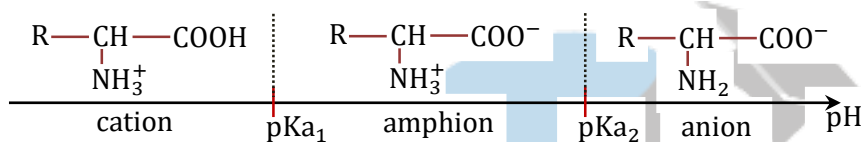


On définit ainsi le couple acide/base
 Ka_2 avec $pKa_2 = -\log Ka_2$

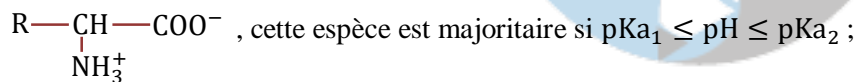


Si R – est un groupe alkyle alors $pKa_2 \approx 10$

c. Diagramme de prédominance d'acide α -aminé.



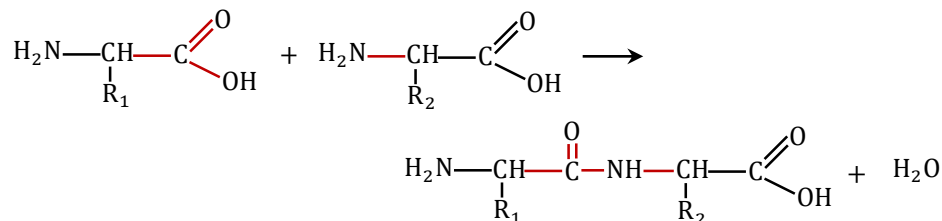
En solution aqueuse, l'acide α -aminé se présente sous quatre formes :



2. Condensation entre molécules d'acide α -aminés

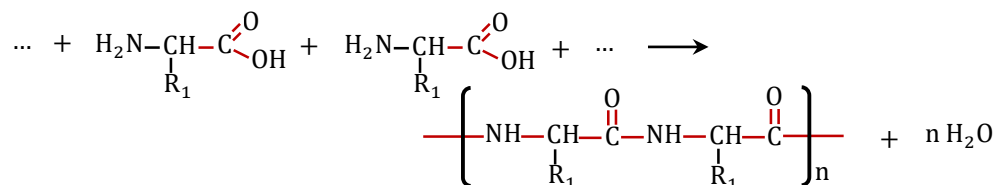
a. La liaison peptidique : les dipeptides

La liaison peptidique résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) d'une molécule d'acide α -aminé et le groupe amino ($-\text{NH}_2$) d'une autre molécule d'acide α -aminé.



La molécule obtenue est un dipeptide. Le groupe $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ qui relie les deux acides α -aminés est appelé liaison peptidique. C'est un groupe amide.

b. La polycondensation : les polypeptides



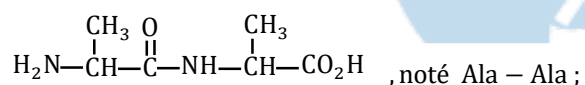
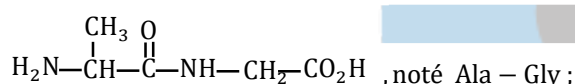
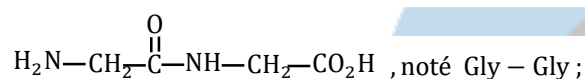
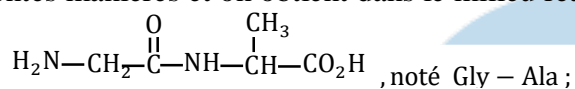
On obtient un polypeptide qui est caractérisé par la présence de plusieurs liaisons peptidiques. Les polypeptides sont donc des polyamides.

Comme les polypeptides, les protéines sont des polyamides. Seulement les protéines ont des chaînes beaucoup plus longues, ce sont des macromolécules. Leur masse moléculaire est supérieure 10000g/mol.

Exemples : Hémoglobine (66000g/mol), Kératine (cheveux), Insuline (pancréas).

c. La synthèse peptidique

Considérons un mélange équimolaire de deux acides α -aminés : la glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (Gly) et l'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$ (Ala). La condensation entre ces deux acides α -aminés peut se faire de différentes manières et on obtient dans le milieu réactionnel quatre dipeptides différents :



On obtient aussi des tripeptides et des tetrapeptides.

Pour obtenir un seul dipeptide, synthèse sélective d'un dipeptide, on procède à des opérations d'activations et de blocage (désactivation) :

- la fonction acide carboxylique est bloquée par transformation en ester en la faisant réagir avec un alcool ;
- la fonction amine est bloquée par transformation en amide en la faisant réagir avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acides ;
- la fonction acide carboxylique est activée par transformation en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle SOCl_2 (ou de PCl_5 , ou encore de PCl_3).
- on régénère les fonctions bloquées lorsque la liaison peptidique a été réalisée.

La synthèse d'un polypeptide s'effectue par liaison peptidiques successives. Lorsqu'on veut réaliser la synthèse d'un polypeptide à très grande chaîne, on lie généralement entre eux des « petits » dipeptides

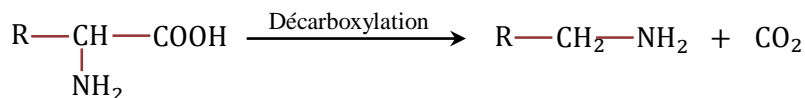
d) Aspect stéréochimie de la synthèse peptidique

Le blocage ou l'activation d'un groupe ne modifie pas sa position dans la molécule ; au cours de la synthèse peptidique la configuration des atomes de carbone asymétrique situés en α se conservent.

A partir d'un acide α -aminé de configuration L, on obtient des dipeptides de configuration LL, mais si on part d'un mélange racémique (c'est-à-dire qui contient des acides -aminés L et des acides -aminés D) on obtient quatre dipeptides différents suivant leur configuration.

3. La décarboxylation des acides α -aminés

La décarboxylation d'une molécule est la perte d'une molécule de gaz carbonique (CO_2) par cette molécule. La décarboxylation d'une molécule d'acide α -aminé conduit à une amine.



EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

La phénylalanine et l'alanine (acide-2-aminopropanoïque) appartiennent tous deux à une même famille des composés organiques.

- 1- a) Ecrire leur formule semi-développée et donner le nom officiel du phénylalanine.
- b) Quels sont les groupements fonctionnels caractéristiques de cette famille de composés organiques. Donner le nom de cette famille.
- c) Vérifier que les deux molécules sont chirales puis représenter les deux configurations correspondant à chaque énantiomère de l'alanine en utilisant la représentation de Fischer.
- 2- a) On fait réagir du chlorure de méthanoyle sur la phénylalanine. Il se forme un composé organique A. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
- b) On prépare le composé B par action du méthanol sur l'alanine.
- b1) Donner la nature de cette réaction puis identifier B par sa formule semi-développée.
- b2) Quels sont les inconvénients de cette réaction sur le plan de production industrielle ?
- c) On synthétise le composé organique C par action de B sur A. Ecrire l'équation bilan de la réaction puis donner les fonctions chimiques que renferme C tout en encadrant les groupements fonctionnels
- 3) La décarboxylation (élimination d'une molécule de dioxyde de carbone) de l'alanine donne un composé E.
- a) Donner la famille et le nom de E.
- b) On dissout $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de E dans 1L d'eau pure et on obtient une solution de $\text{pH} = 11$ à 25°C . Vérifier que E n'est pas totalement ionisé.
- c) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution puis déduire le pK_a du couple acide/base.

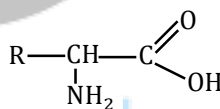
Exercice 2

Donner : Masses molaires atomiques en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.

Volume molaire gazeux $V_0 = 22,4 \text{ L/mol}$

Masse volumique de l'air $\mu_a = 1300 \text{ kg/m}^3$

La formule générale d'un acide 2-amino-alcanoïque est donnée par la formule ci-contre où R est un groupe alkyle.



- 1- On vaporise entièrement une masse $m = 8,5 \text{ g}$ d'un acide α -amine.
- Le volume de gaz obtenu mesuré dans les conditions normales de température et de pression vaut $V = 2,13 \text{ mL}$.
- a) Montrer que la densité de vapeur de cet acide vaut approximativement $d = 3,07$.
- b) En déduire sa masse molaire, sa formule semi-développée et son nom dans la nomenclature officielle.
- c) Le composé est chiral. Pourquoi ? Donner les représentations de Fischer de ses deux énantiomères.
- d) Donner les formules de trois formes de l'acide α -aminé présente dans la solution aqueuse.
- e) Quelle est la forme prédominante à $\text{pH} = 6$; à $\text{pH} = 10,6$. On donne : $\text{pK}_{a1} = 2,3$; $\text{pK}_{a2} = 9,9$.
- 2- on réalise la décarboxylation d'une masse $m' = 8,9 \text{ g}$ de l'acide α -aminé précédent.
- a) Ecrire l'équation de cette réaction.
- b) Quelle masse d'amine obtient-on si le rendement de la réaction est de 80% ?
- c) Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine.
- d) On fait réagir l'amine obtenue sur le chlorure d'éthanoyle. Ecrire l'équation de la réaction sachant que l'amine est en excès puis nommer les produits organiques formés.
- 3- L'amine obtenue possède un isomère de fonction.
- a) Donner la formule semi-développée et le nom de cet isomère.
- b) On procède à l'alkylation de l'isomère avec l'iodométhane CH_3I . Donner les formules semi-développées et les noms des produits de la réaction.

Exercice 3

On considère un acide aminé A.

1- Par décarboxylation A donne une amine B. B possède la composition centésimale massique suivante : %C = 61 ; %H = 15,25.

- a) Trouver la formule brute de B et en déduire celle de A.

- c) Ecrire les formules semi développées possibles de A et les nommer.
 2- L'un des isomères de A, noté A₁, est un acide α-aminé.
 a) Identifier A₁
 b) Indiquer les trois espèces chimiques dérivées de A₁ qui coexistent en solution aqueuse.
 c) En déduire les deux couples acide-base présents dans la solution.
 3- Deux molécules de A₁ peuvent réagir et donner un dipeptide. Ecrire l'équation de la réaction et mettre en évidence la liaison peptidique dans le composé obtenu.
 4- L'isomère A₂ non chiral de A, par chauffage subit une réaction de déshydrogénation et conduit à un composé C.
 a) Donner la formule de C.
 b) Ecrire l'équation bilan de cette réaction
 c) Quel groupement fonctionnel possède-t-il ?
Données : M_C = 12g/mol ; M_H = 1g/mol ; M_N = 14g/mol.

Exercice 4

1- Soient deux acides α-aminés X et Y de formules respectives : X = $\begin{matrix} R-CH-COOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ et Y = $\begin{matrix} R'-CH-COOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$

On effectue les réactions suivantes :

- (1): $X + CH_3OH \rightleftharpoons X' + H_2O$
 (2): $Y + CH_3COCl \longrightarrow Y' + HCl$
 (3): $Y' + SOCl_2 \longrightarrow Y'' + SO_2 + HCl$
 (4): $X' + Y'' \longrightarrow Z$

a) En utilisant les formules de X et Y données plus haut et les réactions (1), (2), (3) et (4), expliciter les formules de X', Y', Y'' et Z.

b) Sachant que le composé organique Z a la structure suivante : $\begin{matrix} O & & O & & O \\ || & & || & & || \\ CH_3-C-NH-CH-C-NH-CH-C-O-CH_3 \\ | & & | & & | \\ CH-CH_3 & & CH_3 & & \\ | & & & & \\ CH_2-CH_3 & & & & \end{matrix}$
 Déterminer les formules de X, X', Y, Y' et Y''.

c) Quel est la formule du dipeptide que l'on cherche ainsi à préparer ?
 d) Donner les représentations de FISCHER des deux énantiomères de X.

2- On réalise la décarboxylation d'une masse m=8,9g de l'acide α-aminé Y. On obtient une amine A.

- a) Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Donner la formule et le nom de l'amine A.
 b) Quelle masse d'amine A obtient-on si le rendement de la réaction 80% ?
 c) On fait réagir A sur du chlorure d'éthanoyle. Ecrire l'équation de la réaction sachant que puis nommer le produit organique formé.

3- L'amine A obtenu possède un isomère de fonction.

- a) Donner la formule semi-développée et le nom de cet isomère.
 b) On procède à l'alkylation de cet isomère avec l'iodure de méthyle CH₃I. Donner les formules semi-développées et les noms des produits de la réaction.

Chapitre V : GENERALITES SUR LES ACIDES ET LES BASES

EN SOLUTIONS AQUEUSES

• Objectifs pédagogiques

- Définir : solution aqueuse, concentrations d'une solution aqueuse ;
- Classer les espèces contenues dans une solution en espèces minoritaires et ultraminoritaires ;
- Définir le pH d'une solution aqueuse ;
- Ecrire la réaction d'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique de l'eau ;
- Classer les solutions aqueuses selon leur pH ;
- Définir un indicateur coloré.

I. Les solutions aqueuses

1. Les concentrations d'une solution aqueuse

* Une solution aqueuse est un mélange homogène obtenu en dissolvant un soluté (solide, liquide ou gazeux) dans l'eau.

* On appelle concentration molaire ou molarité d'une solution aqueuse la quantité (en moles) ou le nombre de moles de soluté dissout dans un litre de solution.

$$\text{mol/L} \rightarrow c = \frac{n}{V}$$

← mol
← L

- Une solution molaire est une solution dont la concentration est de 1 mol/L.
- Une solution décimolaire est une solution dont la concentration est de 0,1 mol/L.
- Une solution centimolaire est une solution dont la concentration est de 10^{-2} mol/L.

* On appelle concentration massique ou titre massique d'une solution aqueuse la quantité (en grammes) ou la masse de soluté dissout dans un litre de solution.

$$\text{g/L} \rightarrow c_m = \frac{m}{V}$$

← g
← L

* Relation entre la concentration molaire c et la concentration massique c_m .

$$\text{mol/L} \rightarrow c = \frac{c_m}{M} \quad \text{soit} \quad \text{g/L} \rightarrow c_m = M \cdot c$$

← g/L
← g/mol
← mol/L
↑ g/mol

2. Concentration d'une espèce chimique dans une solution aqueuse

La concentration c_A ou $[A]$ d'une espèce chimique A dans une solution est la quantité (en moles) de cette espèce dissoute dans un litre de solution.

$$\text{mol/L} \rightarrow [A] = c_A = \frac{n_A}{V} \quad \text{Soit} \quad \text{mol} \rightarrow n_A = c_A \cdot V$$

← mol
← L
← L
↑ mol/L

3. La dilution d'une solution aqueuse

* La dilution est l'opération qui consiste à diminuer la concentration d'une solution aqueuse.

Soit une solution aqueuse S_i (solution mère) de concentration molaire c_i et de volume V_i . On ajoute progressivement un volume V_e d'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution S_f de concentration c_f et volume V_f tel que $V_f = V_i + V_e$.

$$n_f = n_i \Leftrightarrow c_f \cdot V_f = c_i \cdot V_i \quad \text{d'où} \quad c_f = c_i \cdot \frac{V_i}{V_f} = \frac{c_i V_i}{V_i + V_e}$$

* Le paramètre $n = \frac{c_i}{c_f} = \frac{V_f}{V_i}$ est appelé facteur de dilution.

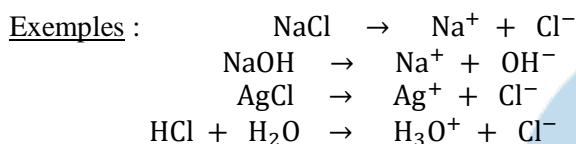
* **Mode opératoire** : A l'aide d'une pipette on prélève V_i de la solution mère qu'on introduit dans une fiole jaugée de capacité V_f puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

4. Quelques propriétés des solutions aqueuses

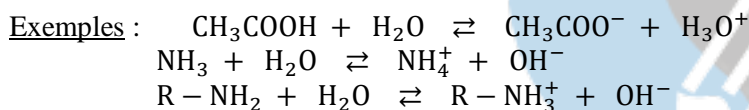
a. Equation de dissolution d'un soluté dans l'eau

La dissolution d'un soluté dans l'eau s'accompagne de son ionisation.

- Elle peut être totale :



- Elle peut aussi être partielle :



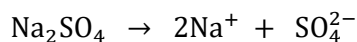
b. Electroneutralité d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse étant électriquement neutre, le nombre de charges positives contenues dans la solution doit être égal au nombre de charges négatives. En d'autres termes, on a :

$$\sum q_i^{(-)}[\text{anion}]_i = \sum q_i^{(+)}[\text{cation}]_i$$

Exemple : Soit une solution aqueuse obtenue en dissolvant du sulfate de sodium Na_2SO_4 et de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

• Les équations des réactions de dissolution sont :

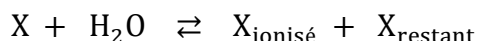


- Les espèces chimiques présentes dans la solution sont : H_3O^+ , OH^- , Na^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} .
- L'équation d'électroneutralité de cette solution aqueuse (REN) s'écrit sous la forme :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + 3[\text{Al}^{3+}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

c. Relation de conservation de la matière

Le nombre de moles de l'espèce X introduite dans la solution aqueuse est égale à la somme du nombre de moles de X ionisé et du nombre de mole X non ionisé (restant). En d'autres termes, on a :

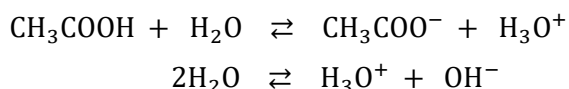


La relation de conservation de la matière (RCM) s'écrit sous la forme :

$$n_{X_{\text{introduit}}} = n_{X_{\text{ionisé}}} + n_{X_{\text{restant}}}$$

Exemple : Soit une solution d'acide éthanoïque de concentration c_a et de volume V_a .

- Equation de dissolution :



- Les espèces chimiques présentes dans la solution sont :

- Ions: H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- ;
- Molécules : H_2O ; CH_3COOH .

- L'équation d'électroneutralité de cette solution aqueuse (REN) s'écrit :

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

- La relation de conservation de la matière (RCM) s'écrit sous la forme :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{introduit}}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ionisé}}} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{restant}}}$$

$$c_a V_a = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad \Leftrightarrow \quad c_a V_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V_a + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot V_a$$

$$\text{d'où} \quad c_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

5. Classification des espèces chimiques en solutions aqueuses

Les différentes espèces chimiques présentes dans une même solution aqueuse ont des concentrations parfois très différentes, ce qui nous amène à les classer en espèces minoritaires, ultraminoritaires et majoritaires.

Par définition :

- une espèce A est minoritaire devant une espèce B si $\frac{[A]}{[B]} < 10^{-2} \Leftrightarrow [B] > 100[A]$.
- une espèce A est ultraminoritaire devant une espèce B si $\frac{[A]}{[B]} < 10^{-4} \Leftrightarrow [B] > 10^4[A]$.
- dans les deux cas précédents, l'espèce B est dite majoritaire.

II. Le pH d'une solution aqueuse

1. Définition

Les ions H_3O^+ se trouvent dans toute solution aqueuse.

Le pH (potentiel d'hydrogène) d'une solution aqueuse est défini à partir de la concentration en ions H_3O^+ par la relation : **pH = $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$**

Cette relation est équivalente à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$ et valable pour $10^{-6} \text{ mol/L} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-1} \text{ mol/L}$.

D'après la relation précédente on en déduit que le pH d'une solution aqueuse est d'autant plus faible que sa concentration en ion $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est élevée.

2. Mesure du pH d'une solution aqueuse

On mesure le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre (mesure précise).

On trouver un intervalle dans lequel se situe le pH d'une solution en utilisant un papier pH ou un indicateur coloré.

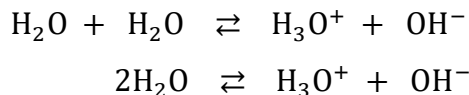
III. L'autoprotolyse et le produit ionique de l'eau

1. Le pH de l'eau pure

A 25°C le pH de l'eau pure est égale à 7. L'eau pure contient donc des ions H_3O^+ tel que
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

2. L'autoprotolyse de l'eau

La présence dans l'eau des ions H_3O^+ résulte de l'ionisation partielle de l'eau selon l'équation :



Cette réaction est limitée et connue sous le nom d'autoprotolyse de l'eau.

Dans l'eau pure à 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

3. Le produit ionique de l'eau

- Toute solution aqueuse contient, entre autre, des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- . Dans une solution aqueuse quelconque, les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- peuvent être très différentes, mais leur produit reste constant. Ce produit est appelé produit ionique de l'eau, noté K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{où } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{OH}^-] \text{ sont exprimées en mol/L.}$$

- Par commodité, on définit le $\text{p}K_e$ par la relation : $\text{p}K_e = -\log K_e \Leftrightarrow K_e = 10^{-\text{p}K_e}$. K_e et $\text{p}K_e$ ne dépend que de la température. Ils sont indépendants de la présence et de la nature des substances dissoutes.

Le tableau suivant donne quelques valeurs du produit ionique de l'eau à différentes températures :

θ (°C)	0	10	20	25	30	37	40	50	60
K_e ($\times 10^{-14}$)	0,12	0,29	0,68	1	1,5	2,4	2,9	5,5	9,6
$\text{p}K_e$	14,92	14,54	14,17	14	13,82	13,62	13,54	13,26	13,02

- Expression du pH d'une solution en fonction de la concentration en ions hydroxyde OH^-

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \text{ donc } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-]}\right)$$

$$\text{d'où } \text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-] \text{ et } [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$$

- o A 25°C on a : $\text{p}K_e = 14$; $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$; $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - 14}$

IV. Classification des solutions aqueuses

Une solution aqueuse peut être acide, basique ou neutre.

1. Solution neutre

Une solution aqueuse est neutre si elle contient autant d'ions hydronium H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^-

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{d'où } \text{pH} = -\frac{1}{2}\log K_e = \frac{1}{2}\text{p}K_e$$

- A 25°C on a : $pK_e = 14$; $pH = \frac{1}{2}pK_e = 7$

2. Solution acide

Une solution aqueuse est acide si elle contient plus d'ions hydronium H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .

$$[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 > K_e \text{ donc } 2pH < pK_e \text{ d'où } pH < \frac{1}{2}pK_e.$$

- A 25°C, $pK_e = 14$. Une solution aqueuse est acide si et seulement si son $pH < 7$.

3. Solution basique

Une solution aqueuse est basique si elle contient plus d'ions hydroxyde OH^- que d'ions hydronium H_3O^+ .

$$[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] < \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 < K_e \text{ donc } 2pH > pK_e \text{ d'où } pH > \frac{1}{2}pK_e.$$

- A 25°C, $pK_e = 14$. Une solution aqueuse est basique si et seulement si son $pH > 7$.

V. Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré est une substance qui en solution aqueuse change de couleur pour intervalle de pH appelé zone de virage. La couleur de l'indicateur coloré dans le zone de virage est la teinte sensible.

Indicateurs colorés	Milieu acide	Zone de virage	Milieu basique
Hélianthine	Rouge	Orange (3,1<pH<4,4)	rouge
BBT	Jaune	Vert (6,0<pH<7,6)	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	Rose 8,2<pH<10,0	violacé

EXERCICES D'APPLICATION

EXERCICE1

Parmi les informations suivantes, indiquer celles qui sont erronées ; les corriger.

1. Toute solution aqueuse contient des ions hydroniums et des ions hydroxyde.
2. A toute température, $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 1.0.10^{-14}$.
3. Le produit ionique de l'eau ne dépend que de la température.
4. A 25°C, une solution dont le pH est égal à 7,2 est basique.
5. A 25°C, une solution telle que $pH = 7,0$ est de l'eau pure.
6. Toute solution telle que $pH = 7,0$ est neutre.
7. Le pH d'une solution dont la concentration des ions $H_3O^+ = 1,0.10^{-9}$ vaut 9,0.
8. Le pH d'une solution dont la concentration des ions OH^- est de 1,0 mol/L vaut 14,0.

EXERCICE2

On donne le produit ionique de l'eau $K_e = 2,5.10^{-13}$ à la température de 80°C.

1. Une solution aqueuse à cette température a un $pH = 6,5$; est-elle acide ou basique ?
2. 200 mL d'une solution aqueuse contiennent 10^{-4} mol d'ions OH^- ; quel est son pH à 80°C ?

3. Le pH d'une solution est 4,7 à 80°C, en déduire $[\text{OH}^-]$.
4. Ke augmente lorsque la température augmente ; dans le corps humain, à 37°C, le sang à un pH voisin de 7,4. Le sang est-il un liquide : neutre ? Acide ? Basique ?

EXERCICE3

Une solution commerciale d'hydroxyde de sodium a une densité par rapport à l'eau de 1,38 et titre 35% d'hydroxyde de sodium en masse.

1. Quelle est la concentration de cette solution commerciale ?
 2. Quel volume v_1 de cette solution doit-on diluer par de l'eau pure pour obtenir un litre de solution de pH égal à 12,5.
 3. On verse 5 mL de la solution commerciale dans l'eau. Quel est le pH de la solution obtenue.
- On rappelle que la dissociation de NaOH dans l'eau est totale.

EXERCICE4

Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'ammoniac, on peut lire :

Masse molaire : 17 g/mol

Masse volumique : 450 kg/m³

Pourcentage massique : 33 %

- 1) Quel volume V faut-il prélever pour préparer 500 mL d'une solution S de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 2) Décrire le mode opératoire pour préparer les 500 mL de S .
- 3) La solution a un pH = 11,1 à 25°C. Calculer les concentrations et les quantités de matière des ions H_3O^+ et OH^- présents dans S .

EXERCICES5

On dispose d'une bouteille d'acide méthanoïque titrant 98 % en masse. La masse volumique de l'acide est 1,22 g.cm⁻³. Avec une pipette, on prélève 11,5 cm³ de l'acide que l'on verse dans une fiole jaugée de 1 L. On verse ensuite de l'eau pure pour obtenir 1 L de solution que l'on note S_1 .

- 1) Déterminer la masse m d'acide méthanoïque prélevée.
- 2) Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 .
- 3) Quel volume d'eau pure faut-il verser sur les 20 mL de la solution S_1 pour avoir une solution S_2 de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 4) On dilue 10 fois la solution S_2 . Calculer le volume d'eau pure nécessaire à cette dilution et la concentration C_3 de la solution S_3 obtenue.

Xetudes

Chapitre VI : LES ACIDES FORTS – LES BASES FORTES

○ Objectifs pédagogiques

- Définir : un acide fort et une base forte ;
- Définir le pH des solutions d'acides forts et le pH des solutions de bases fortes ;

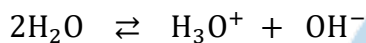
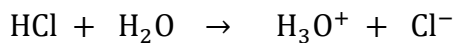
I. LA NOTION D'ACIDE FORT

1. Un acide fort : l'acide chlorhydrique

Les solutions d'acide chlorhydrique sont obtenues par dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène HCl, gazeux.

Considérons une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 10^{-2}$ mol/L. Mesurons son pH à 25°C. On trouve $\text{pH} = 2,0$.

○ Inventaire des espèces chimiques présentes en solution



- Ions : H_3O^+ , OH^- , Cl^- ;
- Molécules : H_2O .

○ Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

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

Comme OH^- est ultraminoritaire devant H_3O^+ alors on a : $[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $[\text{Cl}^-] = c_a = 10^{-2}$ mol/L

On en déduit que : $[\text{Cl}^-] = c_a \Rightarrow n_{\text{Cl}^-} = c_a V_a$ d'où $n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{HCl}_{\text{introduit}}}$.

La réaction du chlorure d'hydrogène HCl sur l'eau est une réaction totale. On dit que l'acide chlorhydrique est un acide fort.

2. Relation entre le pH et la concentration c_a de la solution

Dans une solution d'acide chlorhydrique on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a$. or $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.

donc **$\text{pH} = -\log c_a$** avec $10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_a \leq 10^{-2} \text{ mol/L} \Leftrightarrow$ soit $c_a = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$

○ Méthode graphique

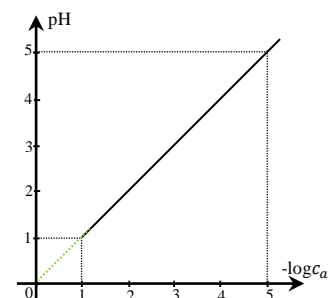
On mesure le pH de quelques solutions d'acide chlorhydrique. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

c_a (mol/L)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
pH	2	3	4	5	6
$-\log c_a$	2	3	4	5	6

Echelle : 1cm \rightarrow 1unité de $-\log c_a$ et 1cm \rightarrow 1unité de pH

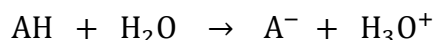
La courbe $\text{pH} = f(-\log c_a)$ est une droite linéaire $\Rightarrow \text{pH} = a \cdot (-\log c_a)$

$$a = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta(-\log c_a)} = \frac{5-2}{5-2} = 1 \text{ d'où } \text{pH} = -\log c_a$$



3. Généralisation : les acides forts

Un acide fort est une espèce chimique qui s'ionise totalement dans l'eau en donnant, en autres, des ions hydronium H_3O^+ .

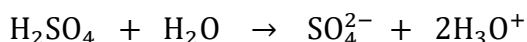


Exemples : HBr : Acide bromhydrique ;

HI : Acide iodhydrique ;

HNO_3 : Acide bromhydrique ;

Remarque : Pour un diacide fort tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration c_a , on a :



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2c_a \Rightarrow \text{pH} = -\log(2 \cdot c_a)$$

4. Dilution d'une solution d'acide fort

Soit un volume V_1 d'une solution S_1 d'acide fort et de $\text{pH} = \text{pH}_1$. Diluons n fois cette solution : on obtient une solution S_2 de volume $V_2 = n \cdot V_1$, n est le facteur de dilution.

Au cours d'une dilution le nombre de mole de soluté dissout se conserve :

$$c_2 V_2 = c_1 V_1 \Rightarrow c_2 = \frac{V_1}{V_2} c_1 = \frac{c_1}{n}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_2 = -\log c_2 = -\log\left(\frac{c_1}{n}\right) = -\log c_1 + \log n = \text{pH}_1 + \log n$$

$$\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \log n$$

Conclusion : lorsqu'on dilue n fois une solution d'acide fort AH de concentration c_a , telle que $\frac{c_a}{n} \geq 10^{-6} \text{ mol/L}$, les concentrations des ion H_3O^+ et A^- sont divisées par n et le pH augmente de $\log n$.

II. LA NOTION DE BASE FORTE

1. Une base forte : l'hydroxyde de sodium

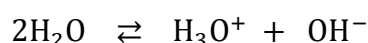
Les solutions d'hydroxyde de sodium sont obtenues par dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium NaOH.

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique contenant des ions Na^+ et OH^- . La dissolution dans l'eau provoque la dispersion des ions selon la réaction :



Considérons une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Mesurons son pH à 25°C . On trouve $\text{pH} = 12,0$.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution



- Ions : H_3O^+ , OH^- , Na^+ ;

- Molécules : H_2O .

- Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{REN : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Comme H_3O^+ est ultraminoritaire devant OH^- alors on a : $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]$ soit $[\text{Na}^+] = c_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$

On en déduit que : $[\text{Na}^+] = c_b \Rightarrow n_{\text{Na}^+} = c_b V_b$ d'où $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{NaOH}_{\text{introduit}}}$.

La réaction de l'hydroxyde de sodium NaOH sur l'eau est une réaction totale. On dit que l'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte.

2. Relation entre le pH et la concentration c_a de la solution

Dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH on a : $[\text{OH}^-] = c_b$. or $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pK}_e + \log[\text{OH}^-]$.

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log c_b \text{ avec } 10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_b \leq 10^{-2} \text{ mol/L} \Leftrightarrow \text{soit } c_b = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} \text{ mol/L}$$

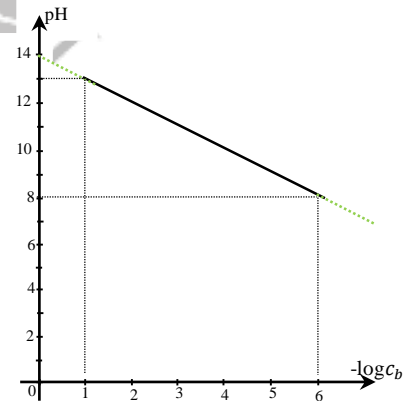
o A 25°C , $\text{pK}_e = 14$ et on en déduit :

$$\text{pH} = 14 + \log c_b \text{ avec } 10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_b \leq 10^{-2} \text{ mol/L} \Leftrightarrow \text{Soit } c_b = 10^{\text{pH} - 14} \text{ mol/L}$$

o Méthode graphique

On mesure le pH de quelques solutions d'hydroxyde de sodium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

c_a (mol/L)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
pH	12	11	10	9	8
$-\log c_b$	2	3	4	5	6



Echelle : 1cm \rightarrow 1unité de $-\log c_b$ et 1cm \rightarrow 1unité de pH

La courbe $\text{pH} = f(-\log c_b)$ est une droite affine $\Rightarrow \text{pH} = a \cdot (-\log c_b) + b$

Les point (2 ; 12) et (6 ; 8) appartiennent à la droite.

$$\text{Donc : } \begin{cases} 2a + b = 12 \\ 6a + b = 8 \end{cases} \text{ soit } a = -1 \text{ et } b = 14$$

d'où $\text{pH} = 14 + \log c_b$

3. Généralisation : les acides forts

• Un base forte est une espèce chimique qui se dissocie totalement dans l'eau en donnant, en autres, des ions hydroxyde OH^- .



Exples : NaOH : Hydroxyde de sodium ;

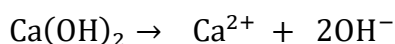
KOH : Hydroxyde de potassium ;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: Hydroxyde de calcium ;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$: Ion éthanolate...

• On distingue des monobases fortes qui libèrent une mole d'ions OH^- par mole de base et des polybases fortes qui libèrent plusieurs moles d'ions OH^- par mole de base.

Pour une dibase forte tel que l'acide sulfurique $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentration c_b , on a :



$$[\text{OH}^-] = 2c_b \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_e + \log(2 \cdot c_b)$$

o A 25°C , $\text{pK}_e = 14$ et on en déduit alors l'expression : $\text{pH} = 14 + \log(2 \cdot c_b)$.

4. Dilution d'une solution d'acide fort

Soit un volume V_1 d'une solution S_1 de base forte et de $\text{pH} = \text{pH}_1$. Diluons n fois cette solution : on obtient une solution fille S_2 de volume $V_2 = n \cdot V_1$, n est le facteur de dilution.

Au cours d'une dilution le nombre de mole de soluté dissout se conserve :

$$n_1 = n_2 \Rightarrow c_2 V_2 = c_1 V_1 \Rightarrow c_2 = \frac{V_1}{V_2} c_1 = \frac{c_1}{n}$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_1 = 14 + \log c_1 &\Rightarrow \text{pH}_2 = 14 + \log c_2 = 14 + \log\left(\frac{c_1}{n}\right) = 14 + \log c_1 - \log n = \text{pH}_1 - \log n \\ &\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 - \log n \end{aligned}$$

Conclusion : lorsqu'on dilue n fois une solution de base forte de concentration c_b , telle que $\frac{c_b}{n} \geq 10^{-6} \text{ mol/L}$, la concentrations des ions hydroxyde OH^- est divisée par n et le pH diminue de $\log n$.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

1. A 10 mL d'une solution de chlorure d'hydrogène, on ajoute 40 mL d'eau et on obtient alors une solution de $\text{pH} = 2,7$. Quelle est la concentration de la solution de chlorure d'hydrogène ?
2. Quel volume d'eau distillée doit-on ajouter à 40 mL d'une solution de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ pour avoir une solution de $\text{pH} = 2,4$?
3. On mélange 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 3,1$ avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 2,3$. Déterminer le pH du mélange obtenu.
4. A 20 mL de solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 3$, on ajoute 20 mL d'une solution décimolaire de chlorure de sodium. Quelles sont les molarités des différentes espèces chimiques présentes dans la solution ? quel est son pH ? Vérifier son électroneutralité.
5. On dispose de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2} mol/L .
 - a) Calculer le nombre de moles d'ions H_3O^+ présents dans la solution.
 - b) On ajoute un volume V d'eau pure. Quelle est la nouvelle concentration molaire des ions H_3O^+ en fonction de V ? Pour quelle valeur de V le pH a-t-il varié d'une unité ?

EXERCICE 2

On dissout $11,2 \text{ cm}^3$ de chlorure d'hydrogène pris dans les conditions normales dans 500 mL d'eau pure. Le pH de la solution S obtenue est égal à 3. Le volume molaire dans les conditions normales est $22,4 \text{ L}$.

1. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes dans la solution S . Montrer que la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau est totale.
2. Quel volume de chlorure d'hydrogène faut-il dissoudre dans la solution S pour que son pH devienne égal à 2 ? La solution de $\text{pH} = 2$ est notée S_1 .
3. Avec quel volume d'eau faut-il diluer cette solution S_1 pour que le pH soit égal à 4 ?
4. Décrire deux expériences montrant la nature des ions H_3O^+ et Cl^- présents dans la solution.

EXERCICE 3

1. Une solution S_1 de dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a un $\text{pH} = 12$.
 - a) Quelles sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S_1 ?
 - b) Quelle masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trouve-t-on dans 2 L de cette solution ?
2. Une solution S_2 d'acide chlorhydrique a un $\text{pH} = 3,7$.
 - a) Quelles sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans S_2 ?
 - b) Quel volume de chlorure d'hydrogène a-t-on dissous dans l'eau pour préparer 500 mL de la solution S_2 ?
3. On dilue 1000 fois la solution S_2 pour obtenir une solution S'_2 .
 - a) Quelles sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans S'_2 ?

b) Quelle est la valeur du pH de la solution S'_2 ?

4. Une solution S_3 est préparée en mélangeant $V_1 = 600$ mL de S_1 , $V_2 = 400$ mL de S_2 et $V = 300$ mL d'une solution de chlorure de magnésium $MgCl_2$ de concentration $C = 10^{-1}$ mol. L $^{-1}$.

a) Calculer les concentrations des ions Mg^{2+} et Cl^- dans S_3 .

b) La solution S_3 est-elle acide, basique ou neutre ?

c) Calculer son pH.

5. On mélange un volume V'_1 de S_1 avec un volume V'_2 de S_2 de telle sorte que l'on obtienne une solution finale S de volume $V' = 300$ mL et de $pH = 11,5$. Calculer V'_1 et V'_2 .

Données : ♦ Volume molaire gazeux : $V_0 = 24$ L. mol $^{-1}$.

♦ Masses molaires atomiques en g. mol $^{-1}$: Mg : 24 ; O : 16 ; H : 1.

EXERCICE 4

On prépare une solution S en mélangeant une solution S_1 d'acide chlorhydrique de volume $V_1 = 60$ mL, de concentration $C_1 = 4.10^{-2}$ mol. L $^{-1}$ et une solution S_2 d'acide nitrique de volume $V_2 = 40$ mL, de concentration $C_2 = 10^{-2}$ mol. L $^{-1}$.

1. Quel est le pH de la solution S ?

2. Déterminer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution S .

3. Quel volume d'eau faut-il ajouter à la solution S pour avoir une solution S' de $pH = 2$?

4. A la solution S' , on ajoute 50 mL d'une solution de soude (hydroxyde de sodium) de concentration molaire 2.10^{-2} mol. L $^{-1}$.

Quelle est la nature du mélange obtenu ? Justifier votre réponse. Calculer son pH.

EXERCICE 5

Une solution A a été préparée en mélangeant :

— 20,0 mL d'acide chlorhydrique à la concentration $C_1 = 2,00.10^{-2}$ mol/L ;

— 10,0 mL d'acide nitrique de concentration $C_2 = 1,50.10^{-2}$ mol/L ;

— 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration $C_3 = 1,20.10^{-2}$ mol/L ;

— 5,0 mL de solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_4 = 5,0.10^{-2}$ mol/L ;

— 10,0 mL de solution saturée d'hydroxyde de calcium de concentration $C_5 = 2,70.10^{-2}$ mol/L.

1. Quel est le pH de la solution A ?

2. On veut obtenir, à partir de la solution A , une solution B de $pH = 7,0$. Déterminer le volume V d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium à rajouter à la solution A pour obtenir la solution B .

3. Déterminer la concentration des espèces en présence dans la solution B .

Remarque : les acides et les bases utilisés pour préparer ce mélange sont tous forts.

Chapitre VII : ACIDES FAIBLES – BASES FAIBLES

NOTION DE COUPLES ACIDE/BASE

CONSTANTE D'ACIDITE

CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE/BASE

○ Objectifs pédagogiques

- Définir un acide faible et une base faible
- Définir le pH des solutions d'acides faibles et le pH des solutions de bases faibles ;
- Décrire l'équilibre chimique de dissociation acide faible-base faibles ;
- Définir le couple acide/base.
- Définir la constante d'acidité d'un couple acide/base ;
- Classer les couples acide/base à partir de la comparaison des acides et des bases ;
- Schématiser les domaines de prédominance d'un acide et de sa base conjuguée ;
- Déterminer la zone de virage d'un indicateur coloré ;

I. LA NOTION D'ACIDE FAIBLE

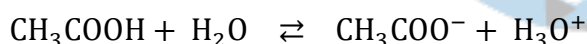
1. Un acide faible : l'acide éthanoïque

a. Etude qualitative de l'ionisation de l'acide éthanoïque

○ Conductibilité

L'acide éthanoïque pur CH_3COOH ne conduit pas le courant électrique : il n'est pas alors ionisé.

La solution aqueuse d'acide éthanoïque conduit le courant électrique : elle contient donc des ions. Ces ions proviennent de son ionisation selon l'équation :



○ Ionisation partielle de l'acide éthanoïque

Considérons une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $c_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$, à 25°C . Mesurons son pH à 25°C . On trouve $\text{pH} = 3,4$. Exploitions ces valeurs.

- $\text{pH} < 7 \Rightarrow$ la solution aqueuse d'acide éthanoïque est acide.
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < c_a \Rightarrow$ ionisation partielle : l'acide éthanoïque est un acide faible.

- Si la réaction était totale, nous aurions $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a$ et $\text{pH} = 2$.

Dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration c_a :

- $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_a \Leftrightarrow \text{pH} > -\log c_a$
- L'acide éthanoïque se dissocie partiellement dans l'eau : c'est un acide faible.

○ Degré d'ionisation ou taux d'avancement final

Considérons l'ionisation de n_0 moles d'acide éthanoïque et dressons le tableau d'avancement de la réaction.

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
Etat initial	0	n_0	solvant	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_0 - x$	solvant	x	x
Etat final	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	solvant	x_{max}	x_{max}

Le degré d'ionisation ou taux d'avancement est encore appelé coefficient de dissociation.

Le coefficient de dissociation α est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de CH}_3\text{COOH dissocié}}{\text{nombre de moles de CH}_3\text{COOH initial}} = \frac{x}{n_0}$$

Comme $n_0 = c_a \cdot V_a$ et $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot V_a$ alors :

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_a}$$

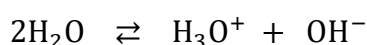
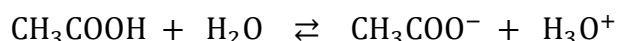
Remarque : La dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanóïque : le coefficient de dissociation augmente lorsque la dilution augmente.

b. Etude quantitative de l'ionisation de l'acide éthanóïque

A 25°C une solution d'acide éthanóïque de concentration $c_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un $\text{pH} = 3,4$.

Montrons, par le calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution, que l'acide éthanóïque est un acide faible.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution



- Ions: H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- ;
- Molécules : H_2O ; CH_3COOH .

- Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

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

Comme OH^- est ultraminoritaire devant H_3O^+ alors on a : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{RCM: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{introduit}}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ionisé}}} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{restant}}} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_a$$

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

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- Proportion de molécules CH_3COOH ayant réagi avec l'eau : coefficient de dissociation α .

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_a} \Rightarrow \alpha = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04 \quad \text{d'où } \alpha = 4\%$$

Valeur de α pour quelques solutions d'acide éthanóïque

c_a (mol/L)	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
pH	2,9	3,4	3,9	4,4
$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_a}$	0,013	0,040	0,13	0,40

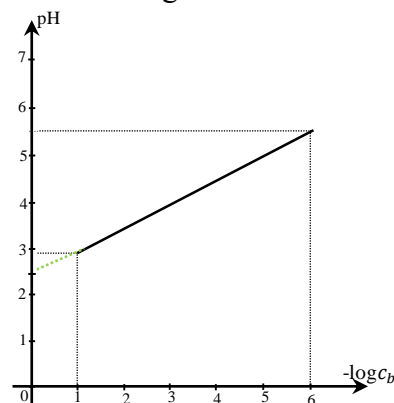
$\alpha < 1 \Rightarrow$ Ionisation partielle \Rightarrow l'acide éthanóïque CH_3COOH est un acide faible. La dilution augmente l'ionisation de l'acide éthanóïque.

2. Relation entre le pH et la concentration de la solution d'acide faible

- Méthode graphique

On mesure le pH de quelques solutions d'acide éthanóique. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

c_a (mol/L)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
pH	2,9	3,4	3,9	4,4	4,9	5,4
$-\log c_a$	1	2	3	4	5	6



Echelle : 1cm \rightarrow 1unité de $-\log c_a$ et 1cm \rightarrow 1unité de pH

La courbe $\text{pH} = f(-\log c_a)$ est une droite affine $\Rightarrow \text{pH} = a \cdot (-\log c_a) + b$

Les point (1 ; 2,9) et (4 ; 4,4) appartiennent à la droite.

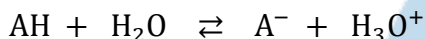
$$\text{Donc : } \begin{cases} a + b = 2,9 \\ 4a + b = 4,4 \end{cases} \text{ soit } a = 0,5 \text{ et } b = 2,4$$

$$\text{d'où } \text{pH} = 2,4 - \frac{1}{2} \cdot \log c_a = \frac{1}{2}(4,8 - \log c_a)$$

- Le pH d'une solution d'acide éthanóique ne vérifie pas la relation $\text{pH} = -\log c_a$. L'acide éthanóique est donc un acide faible.

3. Généralisation : les acides faibles

Un acide AH est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est limitée ; ce qui est équivalent à $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_a$ ou $\text{pH} > -\log c_a$.



Le pH d'une solution aqueuse d'acide faible est donné par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log c_a) = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log c_a \quad \text{avec } 10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_a \leq 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Remarque : Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

II. LA NOTION DE BASE FAIBLE

1. Une base faible : l'ion éthanóate

a. Etude qualitative d'une solution aqueuse d'éthanóate de sodium

- L'ion éthanóate est une base

L'éthanóate de sodium CH_3COONa est un solide ionique formé d'ions sodium Na^+ et d'ions éthanóate CH_3COO^- . Sa dissolution dans l'eau provoque la dispersion totale des ions qui sont ensuite solvatés.



Une fois dans l'eau les ions éthanóate CH_3COO^- peuvent capter des ions H^+ selon l'équation :



L'ion éthanóate CH_3COO^- est donc une base. Il en est de même de l'éthanóate de sodium CH_3COONa qui est un sel basique.

- L'ion éthanóate est une base faible

Considérons une solution aqueuse d'éthanóate de sodium de concentration $c_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Mesurons son pH à 25°C. On trouve $\text{pH} = 8$. Exploitions ces valeurs.

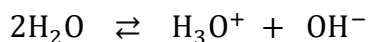
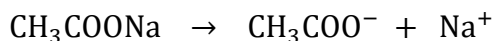
- $\text{pH} > 7 \Rightarrow$ la solution aqueuse d'éthanóate de sodium est basique.
- $\text{pH} \neq 14 + \log c_b \Rightarrow$ l'ion éthanóate CH_3COO^- est une base faible.
- Si l'ion éthanóate était une base forte, nous aurions $\text{pH} = 12$.

b. Etude quantitative d'une solution aqueuse d'éthanóate de sodium

A 25°C une solution d'éthanóate de sodium de concentration $c_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un $\text{pH} = 8$.

Montrons, par le calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution, que l'ion éthanoate est une base faible.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution :



- Ions: H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COO^- ;
- Molécules : H_2O ; CH_3COOH .

- Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_b} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_b} \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = c_b V_b \quad \text{donc} \quad [\text{Na}^+] = c_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

Comme H_3O^+ et OH^- sont ultraminoritaires devant Na^+ alors on a : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = c_b$

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{RCM: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{introduit}}} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_b$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{d'où } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- Proportion d'ions CH_3COO^- ayant réagi avec l'eau.

$$t = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{introduit}}}} \Rightarrow t = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c_b} \quad \text{AN: } t = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} = 0,01\%$$

0,01% seulement des ions CH_3COO^- ont réagi sur l'eau. La réaction est donc très limitée.

2. Généralisation : les bases faibles

Un base B est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est limitée ; ce qui est équivalent à $[\text{OH}^-] < c_b$ ou $\text{pH} < \text{pk}_e + \log c_b$.



Le pH d'une solution aqueuse de base faible de concentration c_b est donné par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_e + \text{pk}_a + \log c_b) = \frac{1}{2}\text{pk}_e + \frac{1}{2}\text{pk}_a + \frac{1}{2}\log c_b \quad \text{avec } 10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_a \leq 10^{-1} \text{ mol/L}$$

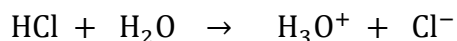
Remarque : Les carboxylates et les amines, l'ammoniac sont des bases faibles.

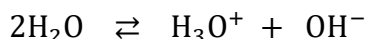
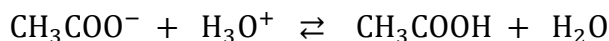
III. NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE

1. Equilibre chimique de dissociation

On mélange $V_a = 20\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,01\text{mol/L}$ et $V_b = 20\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $c_b = 10^{-2}\text{mol/L}$. On mesure le pH de cette solution et on trouve $\text{pH} = 3,5$.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution





- Ions: H_3O^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ , CH_3COO^- ;
- Molécules : H_2O ; CH_3COOH .

- o Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_a + V_b} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_a + V_b} \quad \text{or} \quad n_{\text{HCl}} = c_a V_a \quad \text{donc} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_a + V_b} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_a + V_b} \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = c_b V_b \quad \text{donc} \quad [\text{Na}^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

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

Comme OH^- est ultraminoritaires devant H_3O^+ alors on a : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{RCM: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{introduit}}}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}](V_a + V_b) + [\text{CH}_3\text{COO}^-](V_a + V_b) = c_b V_b \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

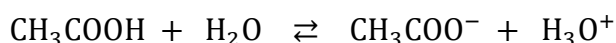
- o Proportion d'ions CH_3COO^- ayant réagi avec les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$t = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{introduit}}}} \Rightarrow t = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}](V_a + V_b)}{c_b V_b} \quad \text{AN: } t = \frac{4,7 \cdot 10^{-3} \times 40}{10^{-2} \times 20} = 0,94 = 94\%$$

94% des ions CH_3COO^- ont réagi avec les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$. La réaction est donc presque totale.

- o Equilibre chimique de dissociation

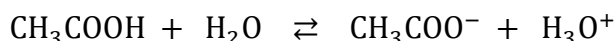
Les réactions acide éthanoïque-eau et ions éthanoate-ions hydronium sont des réactions inverses qui se produisent dans les mêmes conditions, dans la même solution. Elles sont donc simultanées. Elles sont antagonistes et se limitent l'une l'autre conduisant à un équilibre chimique. D'où l'équation d'équilibre :



- L'équilibre chimique acide éthanoïque-ion éthanoate existe quel que soit le pH du milieu ;
- La dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanoïque donc augmente la force de l'acide éthanoïque.

2. Notion de couple acide/base

Dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque ou d'éthanoate de sodium, les molécules d'acide éthanoïque et les ions éthanoates sont en équilibre chimique selon l'équation :



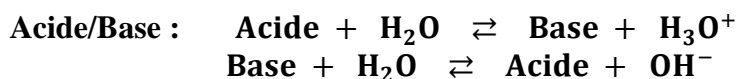
En éliminant une molécule d'eau, on obtient : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

L'acide éthanoïque CH_3COOH et l'ion éthanoate CH_3COO^- constitue un couple acide/base : le couple acide éthanoïque/ion éthanoate noté $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

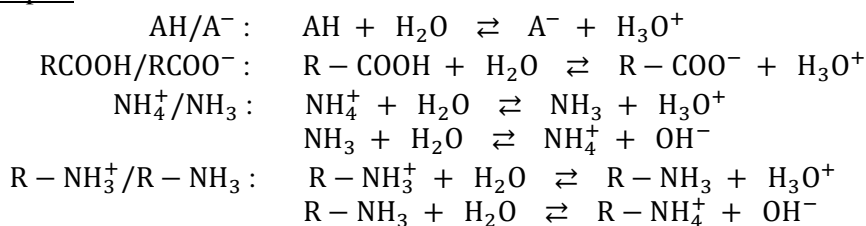
CH_3COOH est l'acide conjugué de la base CH_3COO^-

CH_3COO^- est la base conjugué de l'acide CH_3COOH

Lorsqu'un acide et sa base sont en équilibre chimique dans l'eau, ils forment un couple acide/base.



Exemples :



3. Les couples de l'eau

L'ion hydronium H_3O^+ est un acide car il peut libérer un proton selon l'équation :

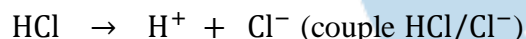
$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ où l'on associe le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Dans ce couple l'eau se comporte comme une base.

L'ion hydroxyde OH^- est une base, il peut capter un proton selon l'équation : $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ associée au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Dans ce couple l'eau se comporte comme un acide.

L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: l'eau est une espèce amphotère ou ampholyte.

4. Cas des acides forts et des bases fortes

- HCl est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau : c'est un acide fort.



L'ion chlorure Cl^- est la base conjuguée de l'acide fort HCl, il ne réagit pas avec l'eau : **on dit que c'est une base indifférente à l'eau.**

- NaOH est une base qui se dissocie totalement dans l'eau : c'est une base forte.



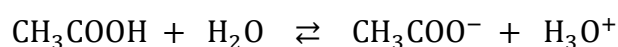
L'ion Na^+ est l'acide conjugué de la base forte NaOH. Il ne réagit pas avec l'eau : **on dit que c'est un acide indifférent à l'eau.**

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

1. Constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

Considérons le couple acide éthanoïque/ion éthanoate en solution aqueuse. Que la solution ait été obtenue par dissolution :

- soit d'**acide éthanoïque** seul,
 - soit d'**éthanoate de sodium** sel,
 - soit d'**acide éthanoïque** et d'**éthanoate de sodium** dans des proportions quelconques,
- elle est le siège d'un équilibre chimique représenté par l'équation :



Les concentrations des diverses espèces ne sont pas quelconques ; elles sont liées par une constante K_a , appelée **constante d'acidité** ou **constante de l'équilibre d'ionisation dans l'eau** ; par définition :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

K_a est une grandeur sans dimension ; elle ne dépend que de la température.

- On définit aussi pK_a par :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

Pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, à 25°C on a : $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,75$.

2. Exemples de calcul de la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

Activité 1

Considérons une solution d'acide éthanóique de concentration $c_a = 10^{-2}\text{mol/L}$. Mesurons son pH à 25°C . On trouve $\text{pH} = 3,4$. Calculer la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. En déduire son pK_a .

Solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 4 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 2,51 \cdot 10^{-11}\text{mol/L}$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9,6 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$$

- Calcul des constante K_a et pK_a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \times 4 \cdot 10^{-4}}{9,6 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow K_a = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = 4,8$$

Activité 2

Considérons une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $c_b = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$. La mesure de son pH à 25°C donne $\text{pH} = 8,3$. Calculer la constante d'acidité K_a et le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5 \cdot 10^{-9}\text{mol/L}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 2 \cdot 10^{-6}\text{mol/L}; \quad [\text{Na}^+] = c_b = 10^{-2}\text{mol/L}$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = c_b = 10^{-2}\text{mol/L}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-6}\text{mol/L}$$

- Calcul des constante K_a et pK_a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{5 \cdot 10^{-9} \times 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow K_a = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = 4,6$$

Activité 3

On mélange $V_a = 20\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,01\text{mol/L}$ et $V_b = 20\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $c_b = 10^{-2}\text{mol/L}$. La mesure de son pH à 25°C donne $\text{pH} = 3,5$. Calculer la constante d'acidité K_a et le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 3,16 \cdot 10^{-11}\text{mol/L};$$
$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} = 5 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}; \quad [\text{Na}^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} = 5 \cdot 10^{-3}\text{mol/L};$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 4,7 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$$

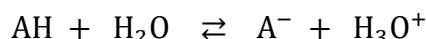
- Calcul des constante K_a et pK_a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \times 3,16 \cdot 10^{-4}}{4,7 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow K_a = 2,12 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = 4,7$$

3. Généralisation

- Pour tout couple acide/base noté AH/A⁻, l'équilibre d'ionisation d'équation :



est caractérisé par une constante, appelée constante d'acidité, notée K_a est définie par :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}$$

K_a est sans dimension et ne dépend que de la température.

- Relation entre le pH et le pK_a du couple acide/base

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

Soit :
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \Leftrightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}\right)$$

- Les relations $K_a = \frac{[H_3O^+][\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}$ et $pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}\right)$ sont toujours vérifiées, même si d'autres espèces chimiques sont présentes dans la solution.

Exemples :

- Pour le couple acide benzoïque/ion benzoate : C₅H₆COOH/C₅H₆COO⁻, on a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_5H_5COO^-]}{[C_5H_5COOH]} \text{ et à } 25^\circ\text{C}, K_a = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ et } pK_a = 4,20.$$

- Pour le couple ion ammonium/ammoniac: NH₄⁺/NH₃, on a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ et à } 25^\circ\text{C}, K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ et } pK_a = 9,20.$$

4. Exemples de détermination graphique du K_a et du pK_a d'un couple acide/base

Activité 4

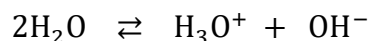
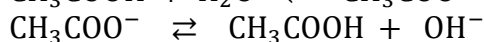
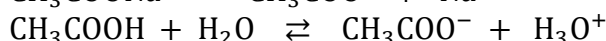
On mélange V_a = 10mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration c_a = 0,1mol/L avec V_b = 40mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration c_b = 0,1mol/L. La mesure du pH du mélange obtenu est pH=5,4.

- Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange.
- En déduire le K_a et le pK_a du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻.

Solution

a) Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange.

- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution



- Ions: H₃O⁺, OH⁻, Na⁺, CH₃COO⁻ ;
- Molécules : H₂O ; CH₃COOH.

- Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes en solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,4} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_a + V_b} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_a + V_b} \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = c_b V_b \quad \text{donc} \quad [\text{Na}^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{Comme } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ et } \text{OH}^- \text{ sont ultraminoritaires devant } \text{Na}^+ \text{ alors on a : } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$\text{d'où } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{RCM: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{introduit}}} + n_{\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{introduit}}}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}](V_a + V_b) + [\text{CH}_3\text{COO}^-](V_a + V_b) = c_a V_a + c_b V_b$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_a V_a + c_b V_b}{V_a + V_b} - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b}; \text{ d'où } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b) Valeurs du K_a et du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{3,98 \cdot 10^{-6} \times 8 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow K_a = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ et } \text{p}K_a = -\log K_a \Rightarrow \text{p}K_a = 4,8$$

Activité 5

On réalise différentes solutions en mélangeant un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $c_a = 0,1 \text{ mol/L}$ avec un volume V_b d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol/L}$. Les pH des mélanges sont les suivantes :

V_a (mL)	50	40	30	20	10	10	10	10	10
V_b (mL)	10	10	10	10	10	20	30	40	50
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5

1- Montrer que $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_b}{V_a}$.

2- Représenter graphiquement pH en fonction de $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$.

Echelle : - 10cm sur l'axe horizontal correspondant à une unité de $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$.

- 1cm sur l'axe vertical correspondant à une unité de pH.

3- Montrer que l'équation de la courbe obtenue peut se mettre sous la forme $\text{pH} = a \cdot \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) + b$,

a et b étant deux constantes. Les calculer.

4- En déduire les valeurs du $\text{p}K_a$ et du K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Solution

1- Montrons que $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_b}{V_a}$.

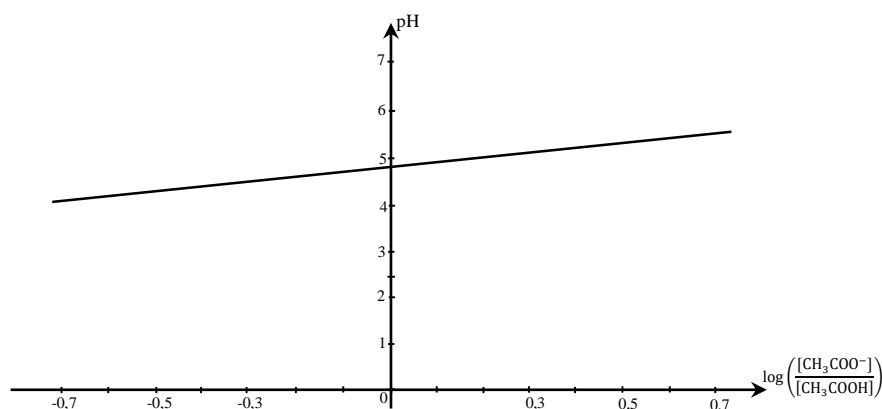
Nous avons montré dans l'activité 4 que dans de tels mélanges on a :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{c_a V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \quad \text{car} \quad c_a = c_b.$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c_a V_b}{c_b V_a} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_b}{V_a}$$

2- Représentation graphique du graphe $\text{pH} = f \left(\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$.

$\log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$	-0,7	-0,6	-0,5	-0,3	0	0,3	0,5	0,6	0,7
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5



3- Déterminons l'équation de courbe.

La courbe obtenue est une droite affine. Son équation est de la forme : $\text{pH} = a \cdot \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) + b$.

Les points (0,3 ; 5,1) et (-0,6 ; 4,2) sont sur la droite.

On a donc : $\begin{cases} 3a + 10b = 51 \\ -3a + 5b = 21 \end{cases} \Rightarrow a = 1 \text{ et } b = 4,8$ d'où $\text{pH} = 4,8 + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$

4- Valeurs du pK_a et du K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

On a : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = 4,8 + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$

Par identification on trouve: $\text{pK}_a = 4,8$

$$\text{pK}_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-\text{pK}_a} \text{ d'où } K_a = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

5. Constantes d'acidité des couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

Les couples acide/base auxquels participe l'eau, peuvent également être caractérisés par une constante d'acidité K_a , donnée par :

- Pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $K_a = 1$ et $\text{pK}_a = 0$.
- Pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $K_a = K_e = 10^{-14}$ et $\text{pK}_a = 14$.
- Pour tout couple acide/base faible on a : $0 \leq \text{pK}_a \leq 14$

V. CLASSIFICATION DES COUPLE ACIDE/BASE

1. Force d'un acide faible

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton H^+ . On peut utiliser deux méthodes pour comparer la force de deux acides faibles.

a. Comparaison des pH

Pour comparer deux acides faibles, il suffit de comparer les pH des deux solutions de même concentration de ces acides. L'acide le plus fort est celui qui donne la solution dont le pH est plus faible.

Exple : Considérons à 25°C , la solution S_1 d'acide méthanoïque et la solution S_2 d'acide éthanoïque de même concentration $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Nous mesurons pour S_1 , $\text{pH}_1 = 2,9$ et pour S_2 , $\text{pH}_2 = 3,4$.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCOO}^-]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{c} = 0,126 \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{c} = 0,04$$

$c_1 = c_2$ et $\text{pH}_1 < \text{pH}_2 \Leftrightarrow \alpha_1 > \alpha_2$ alors l'acide méthanoïque est un acide plus fort que l'acide éthanoïque.

b. Comparaison des constantes d'acidité

Un acide faible est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est élevée donc son $\text{p}K_a$ est faible.

Exple : Considérons deux acides faibles : l'acide méthanoïque HCOOH ($K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$, soit $\text{p}K_{a1} = 3,8$) et l'acide éthanoïque CH_3COOH ($K_{a2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, soit $\text{p}K_{a2} = 4,8$).

$K_{a1} > K_{a2}$ soit $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$ alors l'acide méthanoïque HCOOH est un acide plus fort que l'acide éthanoïque CH_3COOH .

2. Force d'une base faible

a. Comparaison des pH

Pour comparer deux bases faibles, il suffit de comparer les pH des deux solutions de même concentration de ces bases. La base la plus forte est celle qui donne la solution dont le pH est plus élevé.

Exple : Considérons à 25°C , la solution S_1 d'ammoniac NH_3 et la solution S_2 de méthylamine CH_3NH_2 de même concentration $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Nous mesurons pour S_1 , $\text{pH}_1 = 10,6$ et pour S_2 , $\text{pH}_2 = 11,35$.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c} = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{10^{(\text{pH}_1 - 14)}}{c} = 0,04 = 4\% \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{c} = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{10^{(\text{pH}_2 - 14)}}{c} = 0,22 = 22\%$$

$c_1 = c_2$ et $\text{pH}_1 < \text{pH}_2 \Leftrightarrow \alpha_1 < \alpha_2$ alors la méthylamine CH_3NH_2 est une base plus forte que l'ammoniac NH_3 .

b. Comparaison des constantes d'acidité

Un acide faible est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est élevée donc son $\text{p}K_a$ est faible.

Exemple : Considérons deux bases faibles : l'ammoniac NH_3 ($K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$, soit $\text{p}K_{a1} = 9,2$) et la méthylamine CH_3NH_2 ($K_{a2} = 2 \cdot 10^{-11}$, soit $\text{p}K_{a2} = 10,7$).

$K_{a1} > K_{a2}$ soit $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$ alors la méthylamine CH_3NH_2 est une base plus forte que l'ammoniac NH_3 .

Conclusion : Ces études montrent que :

- que la force d'un acide faible croît lorsque K_a croît et que donc $\text{p}K_a$ décroît ;
- que la force d'une base faible croît lorsque K_a décroît et que donc $\text{p}K_a$ croît.

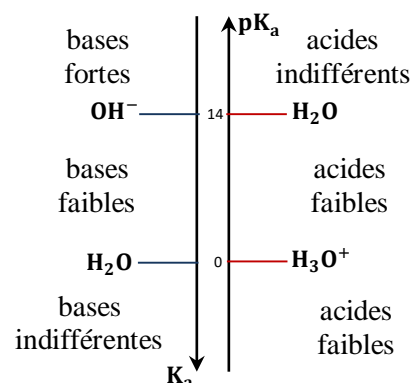
2. Classification des couples acide/base en solution aqueuse

- L'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort existant dans l'eau. **En solution aqueuse, tous les acides forts sont plus forts que l'acide H_3O^+ ;**

- L'ion hydroxyde OH^- est la base la plus forte existant dans l'eau. **En solution aqueuse, toutes les bases fortes sont plus fortes que la base OH^- ;**

- **Tout acide faible est plus faible que l'acide H_3O^+ et plus fort que l'acide H_2O ;**

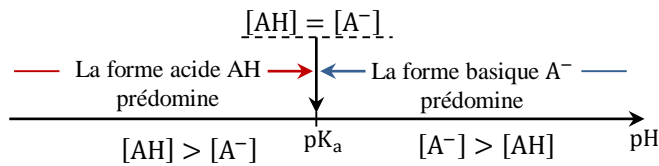
- **Toute base faible est plus faible que la base OH^- et plus forte que la base H_2O .**



VI. APPLICATIONS DE LA NOTION DE CONSTANTE D'ACIDITE

1. Domaines de prédominance d'un acide et de sa base conjuguée

Soit un couple acide/base AH/A^- , de constante d'acidité K_a ou pK_a .

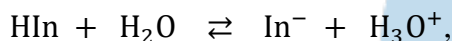


- Pour $pH < pK_a \Rightarrow$ la forme acide AH prédomine ;
- Pour $pH > pK_a \Rightarrow$ la forme basique A^- prédomine ;
- Pour $pH = pK_a \Rightarrow [AH] = [A^-]$.

2. Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré est constitué par un couple acide faible/base faible, noté HIn/In^- , dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. HIn est la forme acide de l'indicateur coloré et In^- sa forme basique.

En solution aqueuse, les formes acides et basiques sont en équilibre selon la réaction :



associé au $pK_{a_1}(HIn/In^-)$

La teinte de l'indicateur coloré en solution aqueuse dépend de l'espèce qui prédomine donc du pH de la solution qui est donné par la relation :

$$pH = pK_{a_1} + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

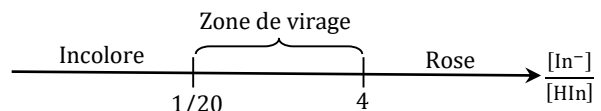
Exemple :

La phénolphtaléine, notée $\varphi\varphi$, est un indicateur coloré constitué par le couple acide/base, HIn/In^- , de constante d'acidité $pK_a = 9,3$.

La $\varphi\varphi$ est incolore si $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 20$. Elle est rose si $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 4$. Déterminer le diagramme de prédominance de la $\varphi\varphi$.

- o La $\varphi\varphi$ est incolore (HIn prédomine) si $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 20 \Leftrightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{20}$;
- o La $\varphi\varphi$ est rose (In^- prédomine) si $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 4$.

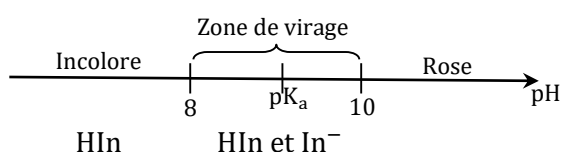
$$\text{Zone de virage} \Rightarrow \frac{1}{20} < \frac{[In^-]}{[HIn]} < 4$$



$$\Rightarrow pK_a + \log\left(\frac{1}{20}\right) < pK_a + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) < pK_a + \log 4$$

$$\Rightarrow 8 < pH < 10$$

D'où le diagramme de prédominance des espèces de la $\varphi\varphi$:



- o L'intervalle de pH défini par $8 < pH < 10$ est appelé **zone de virage de la phénolphthaléine**. La

couleur de l'indicateur dans cette zone est appelée **teinte sensible** qui est la superposition de la teinte acide et de la teinte basique.

3. Etude quantitative d'une solution acido-basique

○ Règles de calcul

Lorsqu'une solution préparée par dissolution d'un acide ou d'une base a un $\text{pH} > 7,5$ ou $\text{pH} < 6,5$, on peut, pour étudier sa composition :

- négliger l'autoprotolyse de l'eau ;
- considérer que l'ionisation de l'acide ou de la base est la réaction prépondérante.

○ La constante d'acidité n'est pas connue

A 25°C , une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 dont la concentration est $C = 0,1\text{mol/L}$ a un pH égal à 11,1. En déduire la constante d'acidité K_a et le $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Solution :

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ est la réaction prépondérante.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,94 \cdot 10^{-12}\text{mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH}-14)} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] = C \Rightarrow [\text{NH}_3] = 0,1\text{mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_a = \frac{7,94 \cdot 10^{-12} \cdot 0,1}{1,26 \cdot 10^{-3}} \quad \text{d'où} \quad K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} \quad \text{et} \quad \text{p}K_a = 9,2.$$

○ La constante d'acidité est connue

Une solution aqueuse de diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ a un pH égal à 11,5 à 25°C . Déterminer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution, ainsi que la concentration initiale C en diéthylamine, sachant que le couple $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ a un $\text{p}K_a = 11$.

Solution :

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$ est la réaction prépondérante.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3,2 \cdot 10^{-12}\text{mol/L}$$

$$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH}-14)} \Rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$$

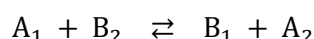
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]} \Rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}] = \frac{K_a [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{soit} \quad [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}] = 10^{-2}\text{mol/L}$$

On en déduit donc la concentration initiale C en diéthylamine :

$$C = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}] + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] \quad \text{soit} \quad C = 1,3 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$$

4. Réaction d'un acide avec une base

On fait réagir en solution aqueuse des quantités stœchiométriques de l'acide A_1 (couple A_1/B_1 , constante d'acidité K_{a1}) et de la base B_2 (couple A_2/B_2 , constante d'acidité K_{a2}). La réaction entre A_1 et B_2 s'écrit :



La réaction entre A_1 et B_2 est-elle limitée ou pratiquement totale ?

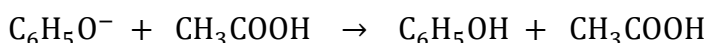
- Si $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4 \Leftrightarrow \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} \geq 4$ alors la réaction entre A_1 et B_2 est presque totale : A_1 et B_2 ont réagi presque entièrement pour donner B_1 et A_2 .

- Si $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \leq 10^{-4} \Leftrightarrow pK_{a2} - pK_{a1} \leq -4$ alors la réaction entre A_1 et B_2 est pratiquement inexistante.
- Dans les cas intermédiaires, soit : $10^{-4} \leq \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \leq 10^4 \Leftrightarrow -4 \leq pK_{a2} - pK_{a1} \leq 4$ alors la réaction entre A_1 et B_2 est partielle.

Exemples :

- La réaction entre l'acide méthanoïque (couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, $pK_{a1} = 3,74$) et la méthylamine (couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$, $pK_{a2} = 10,62$) peut-être considéré comme totale car $pK_{a2} - pK_{a1} = 6,88 > 4$.
- La réaction entre le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, $pK_{a1} = 10$) et l'ion éthanoate (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $pK_{a2} = 4,75$) est pratiquement inexistante puisque $pK_{a2} - pK_{a1} = -5,23 < -4$.

La réaction inverse est évidemment totale. Elle s'écrit :



Cette fois : $pK_{a2} - pK_{a1} = 5,23 > 4$

EXERCICES D'APPLICATION

EXERCICE1

1-Le pH d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 2,6.

Calculer la constante d'acidité K_a du couple HF/F^- , ainsi que son pK_a .

2-Le pH d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 7,9

Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire la constante d'acidité

K_a du couple $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$, ainsi que son pK_a .

3-Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$. Une solution d'acide éthanoïque de concentration C_b a un $\text{pH} = 3,9$. Calculer la concentration C_a de cette solution.

4-On mélange 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_a = 30 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium obtenue en dissolvant une masse $m = 656 \text{ mg}$ d'éthanoate de sodium dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure. Quel est le pH de la solution ?

EXERCICE2

Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$

On considère une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$. Calculer sa valeur.

On admettra que la solution d'acide n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

3) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanoïque dans cette solution.

EXERCICE3

Donnée : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

On considère une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'ammoniac n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

3) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'ammoniac dans cette solution.

EXERCICE4

Une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse d'acide éthanóique à $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont le même pH, égal à 3,0.

- 1) Ecrire pour chaque acide l'équation-bilan de sa réaction de dissociation dans l'eau.
- 2) Dire qualitativement lequel de ces deux acides est le plus dissocié.
- 3) Calculer le coefficient de dissociation de chaque acide.

EXERCICES

Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible d'un couple acide-base dont les formes acide et base conjuguées ont des couleurs ou teintes différentes.

L'hélianthine est, en solution aqueuse, un indicateur coloré qui peut être considéré comme un acide faible dont le couple acide/ base sera noté en abrégé HIn/In^- et a un pK_a égal à 3,8

- 1) Donner l'équation chimique traduisant la réaction de l'hélianthine avec l'eau.
- 2) Définir la constante K_a et le pK_a de cet indicateur.
- 3) La couleur d'une solution contenant quelques gouttes d'hélianthine apparaît :
 - rouge, couleur de sa forme acide, si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$
 - jaune, couleur de sa forme basique, si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

- 4) Dans quel type de dosage l'utilisation de cet indicateur est-elle la plus appropriée :
 - dosage d'une solution d'acide faible par une solution de base forte ?
 - dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort ?

Justifier la réponse à l'aide d'un exemple.

- 5) Pourquoi, lors d'un dosage acide/base colorimétrique, utilise-t-on seulement quelques gouttes d'indicateur coloré ?

EXERCICE6

Couples acide/base : acide benzoïque/ion benzoate : $\text{pK}_a = 4,2$

- 1) On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide benzoïque de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH-mètre indique 3,1.

1.a- Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide benzoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.

1.b- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple considéré.

- 2) On mesure ensuite le pH d'une solution S_2 de benzoate de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On trouve $\text{pH} = 8,1$. Le benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

2.a- Pourquoi la mesure du pH réalisée permet-elle d'affirmer que l'ion benzoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.

2.b- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau. Exprimer la constante de cette réaction et calculer sa valeur.

- 3) On ajoute à la solution S_1 quelques gouttes d'une solution de soude. Le pH prend alors la valeur 5,2.

3.a- Indiquer, sans calcul, en utilisant une échelle de pH, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution obtenue.

3.b- Noter, sur une échelle des pK_a les différents couples acide/base qui interviennent dans la solution S_1 et dans la solution de soude.

3.c- Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base qui se produit lors du mélange de la solution S_1 et de la solution de soude.

- Calculer la constante de cette réaction.

-Dire si la réaction peut être considérée ou non comme totale.

- 4) On réalise une solution S en mélangeant 20 cm^3 de solution S_1 et 20 cm^3 de solution S_2 .

A partir de la réaction se produisant lors du mélange, déduire, sans calcul, que la concentration l'acide benzoïque, dans la solution S , est égale à celle de sa base conjuguée. En déduire la valeur du pH de la solution S .

Chapitre VIII : REACTIONS ACIDE/BASE

APPLICATIONS AUX DOSAGES ACIDE/BASE

○ Objectifs pédagogiques

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide et une base ;
- Tracer la courbe de la variation du pH au cours d'un dosage ;
- Définir l'équivalence acido-basique ;
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence ;
- Choisir l'indicateur coloré convenable au dosage.

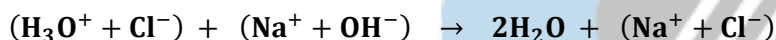
I. REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

1. Nature de la réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium

Dans un bécher, on mélange un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$), de concentration C_a , et un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$), de concentration C_b .

○ Il se produit une réaction entre la solution aqueuse d'acide chlorhydrique et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. La réaction est exothermique et quasi-totale.

○ L'équation-bilan de la réaction est :



Ou plus simplement :



Les ions Na^+ et Cl^- étant des ions spectateurs, ils ne participent pas à la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium.

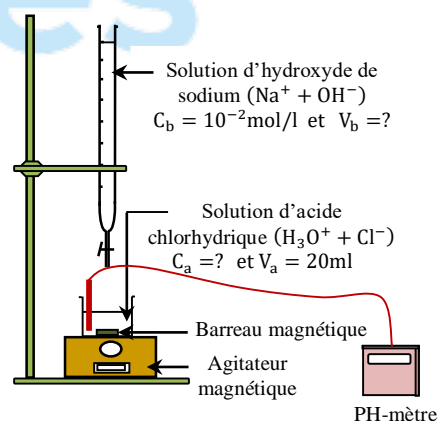
2. Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

a. Etude expérimentale

Après avoir noté le pH initial, on ajoute progressivement la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et on relève la valeur du pH du mélange après chaque ajout. Un agitateur magnétique assure une bonne homogénéisation de la solution.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

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



b. Graphe $pH = f(V_b)$ et ses principales caractéristiques

Le graphe $pH = f(V_b)$ est croissante et présente trois parties distinctes :

- Partie AB : la courbe est presque rectiligne et le pH varie peu lors de l'ajout de la base
- Partie BC : nous observons un saut de pH et la courbe change de concavité (présence d'un point d'inflexion). Le saut de pH encadre le point d'équivalence qui est déterminé par la méthode des tangentes.
- Partie CD : le pH varie ensuite faiblement, la courbe tend vers une asymptote horizontale.

c. Etude de l'équivalence acido-basique et de la demi-équivalence

L'équivalence est obtenue lorsque la quantité d'ions OH^- apportés par l'ajout de la base est égale à la quantité d'ions H_3O^+ initialement présents dans le bécher.

A l'équivalence :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{présents}}^{\text{initialement}} = n(\text{OH}^-)_{\text{ajouté}} \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_{bE} \quad \text{d'où} \quad C_a = C_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

o Les coordonnées du point d'équivalence E

Elles sont déterminées par la méthode des tangentes : $V_{bE} = 20\text{ml}$ et $\text{pH}_E = 7$.

A l'équivalence, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+]_E = [\text{OH}^-]_E$; la solution est neutre : son pH vaut 7,0 à 25°C.

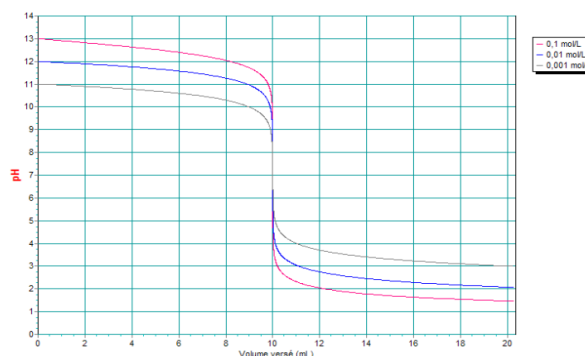
3. Dosage d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

Etudions de même l'évolution du pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($C_b = ?$ $V_b = 10\text{mL}$) à laquelle on ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. ($C_a = 0,1\text{mol/L}$; $V_a = ?$)

L'équivalence, encore obtenue pour $\text{pH} = 7$, est telle que :

$$n(\text{OH}^-)_{\text{présents}}^{\text{initialement}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}}$$

$$\Leftrightarrow C_a V_{aE} = C_b V_b$$



4. Généralisation : réaction entre un monoacide fort et une monobase forte

On obtient des résultats similaires avec des solutions d'autres acides forts et d'autres bases fortes. Dans tous les cas, la courbe de variation de pH présente un seul point d'inflexion au point d'équivalence E.

Au point d'équivalence :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-} \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_E = [\text{OH}^-]_E$$

La solution est neutre. Son $\text{pH}=7$ à 25°C.

On peut utiliser un indicateur coloré pour déterminer le point d'équivalence. L'indicateur coloré convenable est celui dont les limites de la zone de virage encadrent le pH du point d'équivalence.

Pour un dosage acide fort-base forte, l'indicateur coloré convenable est le BBT (bleu de bromothymol).

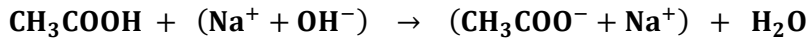
II. REACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

1. Nature de la réaction entre les solutions aqueuses d'acide éthanoïque et d'hydroxyde de sodium

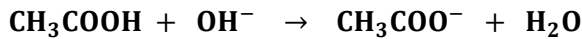
Dans un bécher, on mélange un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH , de concentration C_a , et un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$), de concentration C_b .

o Il se produit une réaction entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'hydroxyde de sodium. La réaction est exothermique et quasi-totale.

o L'équation-bilan de la réaction est :



Ou plus simplement :



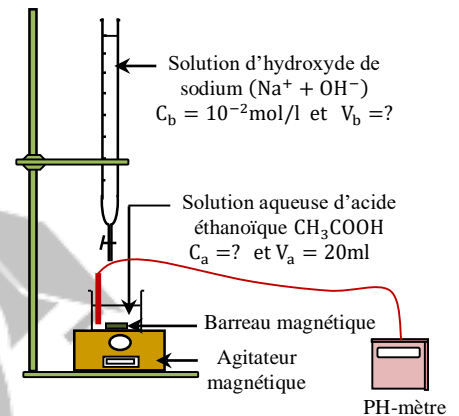
Les ions Na^+ étant des ions spectateurs, ils ne participent pas à la réaction entre l'acide éthanóïque CH_3COOH et l'hydroxyde de sodium.

2. Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

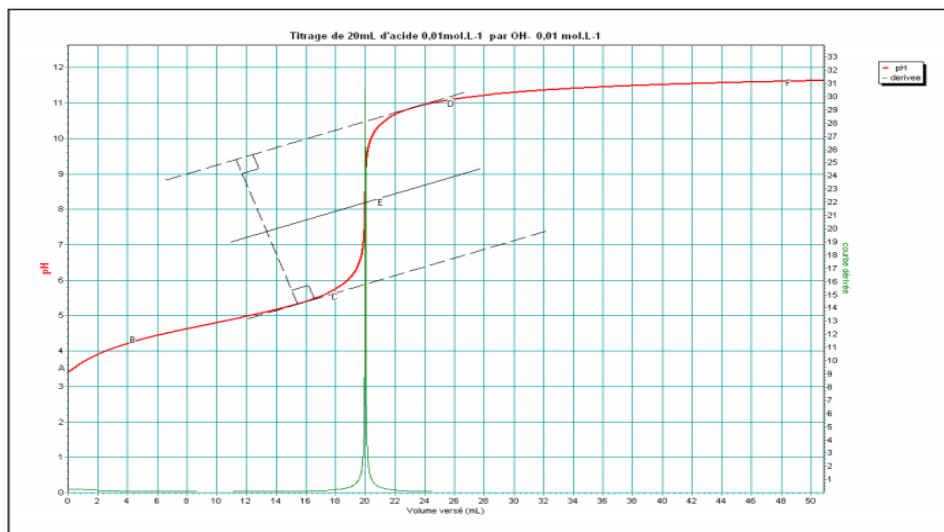
a. Etude expérimentale

Après avoir noté le pH initial, on ajoute progressivement la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et on relève la valeur du pH du mélange après chaque ajout. Un agitateur magnétique assure une bonne homogénéisation de la solution. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

V_b (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
pH	3,4	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,15	5,4
V_b (mL)	18	19	20	21	22	24	26	28	30
pH	5,75	6,1	8,6	10,7	11	10,9	11	11,1	11,2



b. Graphe $\text{pH} = f(V_b)$ et ses principales caractéristiques



Le graphe $\text{pH} = f(V_b)$ est croissante et présente quatre parties distinctes :

- Partie AB : le pH varie assez nettement lors de l'ajout de la base
- Partie BC : le pH varie peu, la courbe étant quasi rectiligne.
- Partie CD : on observe une brusque variation de pH.
- Partie DF : le pH varie faiblement et tend vers une asymptote horizontale.

Par ailleurs, la courbe change deux fois de concavité : elle présente deux points d'inflexion.

c. Etude de l'équivalence acido-basique

L'équivalence est obtenue lorsque la quantité d'ions OH^- apportés par la base (NaOH) est égale à la quantité d'acide éthanóique (CH_3COOH) initialement présents dans le bécher.

A l'équivalence :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{initialement}} = n(\text{OH}^-)_{\text{ajouté}} \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_{bE} \quad \text{d'où} \quad C_a = C_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

○ **Les coordonnées du point d'équivalence E**

Elles sont déterminées par la méthode des tangentes : $V_{bE} = 20\text{ml}$ et $\text{pH}_E = 8,2$.

A l'équivalence, la solution est basique : son pH est supérieur à 7, à 25°C . C'est une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$).

○ **Les coordonnées du point de demi-équivalence $E_{1/2}$**

A la demi-équivalence on a : $V_B = \frac{V_{BE}}{2} \Rightarrow n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \Leftrightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

$$\text{d'où : } \text{pH} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

La solution obtenue à la demi-équivalence est donc une solution tampon.

3. Généralisation : réaction entre un monoacide faible et une monobase forte

On obtient des résultats similaires avec des solutions d'autres monoacides faibles et d'autres monobases fortes.

○ Au point d'équivalence, la solution est basique ($\text{pH} > 7$ à 25°C). Par ailleurs, au point de demi-équivalence on a :

$$C_a V_a = C_b V_{bE}$$

○ Au point de demi-équivalence, le $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple associé à l'acide faible. La solution est donc une solution tampon.

4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Doser une solution aqueuse d'acide éthanóique c'est déterminer sa concentration molaire C_a . L'indicateur coloré approprié pour ce dosage est la phénolphtaléine.

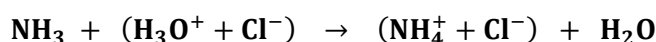
III. REACTION ENTRE UNE BASE FAIBLE ET UN ACIDE FORTE

1. Nature de la réaction entre les solutions aqueuses d'ammoniac et d'acide chlorhydrique

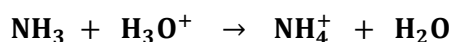
Dans un bécher, on mélange un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), de concentration C_a , et un volume V_b d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , de concentration C_b .

○ Il se produit une réaction entre l'ammoniac NH_3 et d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). La réaction est exothermique et quasi-totale.

○ **L'équation-bilan de la réaction est :**



Ou plus simplement :



Les ions Cl^- étant des ions spectateurs, ils ne participent pas à la réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$).

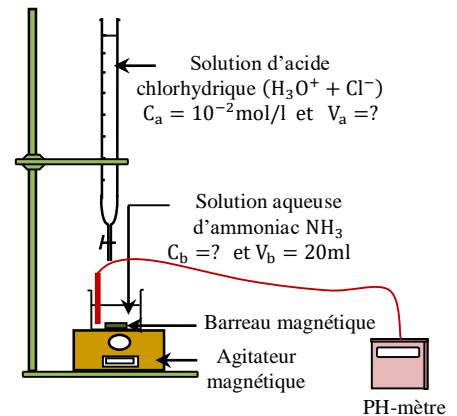
2. Variation du pH au cours du dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

a. Etude expérimentale

Après avoir noté le pH initial, on ajoute progressivement la solution aqueuse d'acide chlorhydrique et on relève la valeur du pH du mélange après chaque ajout. Un agitateur magnétique assure une bonne homogénéisation de la solution.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

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

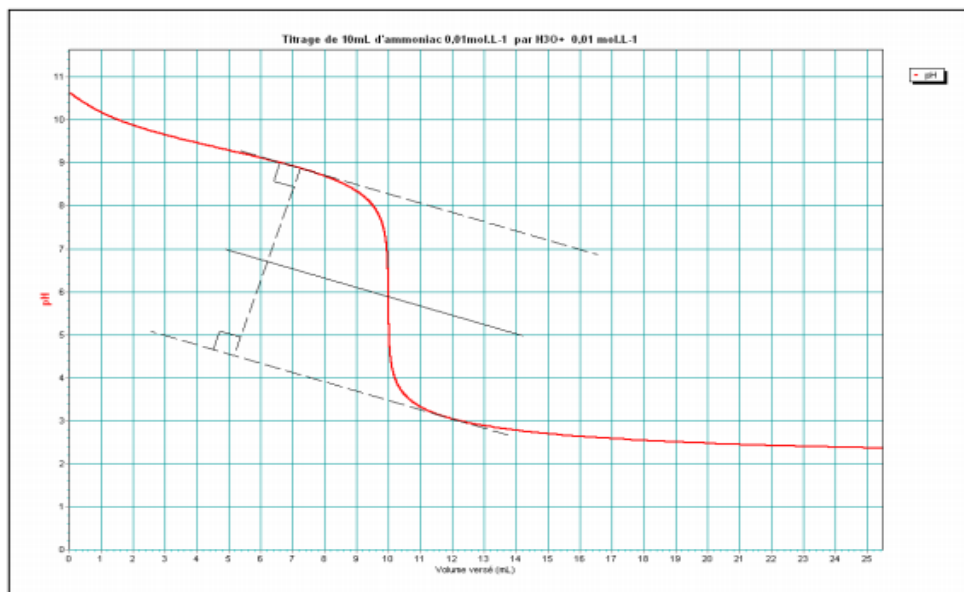


b. Graphe pH = f(Va) et ses principales caractéristiques

Le graphe $\text{pH} = f(V_b)$ est croissante et présente quatre parties distinctes (voire le graphe au verso) :

- Partie AB : le pH varie assez nettement lors de l'ajout de la base
- Partie BC : le pH varie peu, la courbe étant quasi rectiligne.
- Partie CD : on observe une brusque variation de pH.
- Partie DF : le pH varie faiblement et tend vers une asymptote horizontale.

Par ailleurs, la courbe change deux fois de concavité : elle présente deux points d'inflexion.



○ Les coordonnées du point d'équivalence E

Elles sont déterminées par la méthode des tangentes : $V_{aE} = 20\text{ml}$ et $\text{pH}_E = 5,7$.

A l'équivalence, la solution est acide : son pH est inférieur à 7, à 25°C. C'est une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)

○ Les coordonnées du point de demi-équivalence $E_{1/2}$

A la demi-équivalence on a : $V_B = \frac{V_{BE}}{2} \Rightarrow V_B = 10\text{mL}$ et $\text{pH} = 9,2$

A la demi-équivalence on a : $V_B = \frac{V_{BE}}{2} \Rightarrow n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_3} \Leftrightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$.

d'où : $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$

La solution obtenue à la demi-équivalence est donc une solution tampon.

3. Généralisation : réaction entre une monobase faible et un monoacide fort

On obtient des résultats similaires avec des solutions d'autres monoacides faibles et d'autres monobases fortes.

○ Au point d'équivalence, la solution est acide ($\text{pH} < 7$ à 25°C). Par ailleurs, au point de demi-équivalence on a : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

○ Au point de demi-équivalence, le $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple associé à la base faible. La solution est donc une solution tampon.

4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Doser une solution aqueuse d'ammoniac c'est déterminer sa concentration molaire C_b .

L'indicateur coloré approprié pour ce dosage est le **Rouge de méthyle**.

IV. LES SOLUTIONS TAMPON

1. Définition et propriétés

○ On appelle solution tampon, une solution dont le pH varie très peu lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ou lors d'une dilution modérée. On dit que cette solution a un effet tampon. Le pH d'une solution tampon est égal au pK_a du couple. La solution tampon est donc constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

○ Intérêt des solutions tampon

Les solutions tampon ont un pH pratiquement constant. Elles sont souvent utilisées :

- pour étalonner un pH-mètre ;
- pour réaliser certaines réactions chimiques qui nécessitent un pH constant ;

Exemple : Les réactions se déroulant dans le sang (le sang est une solution tampon de $\text{pH} = 7,4$).

- dans la fabrication des médicaments, afin d'éviter des variations brusques de pH dans l'œsophage ou dans l'estomac.

2. Fabrication d'une solution tampon

Pour obtenir une solution tampon, il faut réaliser un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Trois méthodes peuvent être utilisées :

○ Mélanger n_a moles d'une solution d'acide faible avec n_b moles d'une solution de sa base conjuguée de sorte que $n_a = n_b$ (donc mélange équimolaire).

Exemple : Préparons $V=100\text{mL}$ d'une solution tampon en mélangeant un volume V_a d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium de concentration $C_a = 0,01\text{mol/L}$ et un volume V_b d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $C_b = 0,03\text{mol/L}$. Calculons V_a et V_b .

Mélange équimolaire $\Rightarrow n_a = n_b \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_b$ et $V_a + V_b = 100\text{mL}$ d'où $V_a = 75\text{mL}$ et $V_b = 25\text{mL}$.

○ Mélanger n_a moles d'une solution d'acide faible avec n_b moles d'une solution de sa base forte de sorte que $n_a = 2n_b$ (donc demi-équivalence).

Exemple : Préparons $V=150\text{mL}$ d'une solution tampon en mélangeant un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 0,01\text{mol/L}$ et un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,01\text{mol/L}$. Calculons V_a et V_b .

Demi-équivalence $\Rightarrow n_a = 2n_b \Leftrightarrow C_a V_a = 2C_b V_b$ et $V_a + V_b = 150\text{mL}$ d'où $V_a = 100\text{mL}$ et $V_b = 50\text{mL}$.

○ Mélanger n_a moles d'une solution d'acide fort avec n_b moles d'une solution de sa base faible de sorte que $2n_a = n_b$ (donc demi-équivalence).

Exemple : Préparons $V = 150\text{mL}$ d'une solution tampon en mélangeant un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,01\text{mol/L}$ et un volume V_b d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $C_b = 0,01\text{mol/L}$. Calculons V_a et V_b .

Demi-équivalence $\Rightarrow 2n_a = n_b \Leftrightarrow 2C_a V_a = C_b V_b$ et $V_a + V_b = 150\text{mL}$ d'où $V_a = 50\text{mL}$ et $V_b = 100\text{mL}$.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

On dissout $m = 0,72\text{ g}$ de benzoate de sodium dans $V = 100\text{ mL}$ d'eau. Le pK_a du couple acide benzoïque/ion benzoate vaut $4,20$

- 1) a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution du benzoate de sodium dans l'eau.
b) Préciser les espèces chimiques introduites et leur caractère acide ou basique.
c) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction de l'ion benzoate sur l'eau.
d) Donner l'expression, puis la valeur de la constante de la réaction (1)
e) Calculer la concentration de la solution préparée.
- 2) On ajoute un volume V' de solution décimolaire d'acide chlorhydrique à la solution précédente. On obtient ainsi une solution S
a) Faire le bilan des espèces introduites.
b) Écrire l'équation-bilan (2) de la réaction.
c) Calculer le volume V' de solution d'acide chlorhydrique à ajouter pour que les concentrations en acide benzoïque et en ion benzoate dans la solution S soient égales.
d) Quelle est alors la valeur du pH de la solution S ?

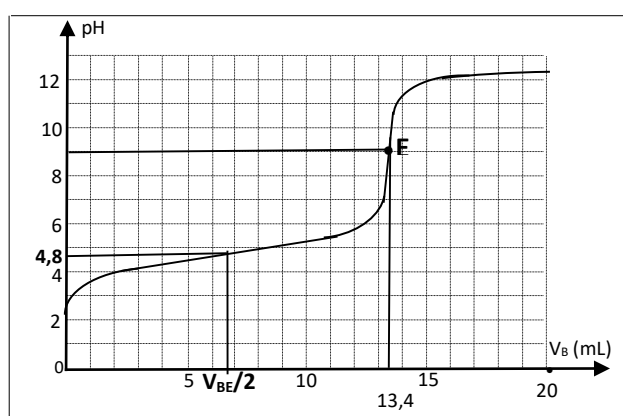
Exercice 2

Le degré d'acidité exprime la masse, en gramme, d'acide acétique pur contenu dans 100 g de vinaigre. L'étiquette d'une bouteille indique huit degrés.

On prépare $100,0\text{ mL}$ de solution S en diluant 10 fois la solution commerciale ; on prélève $V_A = 10,0\text{ mL}$ de S que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100\text{mol.L}^{-1}$.

Les mesures obtenues permettent de tracer le graphe ci-contre.

- 1) Déduire de ce graphe le volume équivalent et le pK_a de l'acide acétique.
- 2) Déterminer la concentration C_A de S, puis celle du vinaigre étudié.
- 3) En déduire le degré du vinaigre analysé, en assimilant sa masse volumique à celle de l'eau $\mu = 1,00\text{ g.cm}^{-3}$.
- 4)



Exercice 3

On utilise une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration

$C_A=0,100\text{mol.L}^{-1}$ pour doser, à l'aide d'un pH-mètre, $V_B = 20\text{ cm}^3$ d'une solution de diéthylamine contenue dans un bécher. On note la variation de pH lors de l'addition du volume V_A de la solution de chlorure d'hydrogène à la solution de diéthylamine. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

V_A cm^3	0	1	3	5	7	9	11	13	15	16
pH	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1	10,9	10,7	10,4	10,1	9,7

V_A cm^3	16,5	17	17,2	17,5	18	18,5	19	20	22	25
pH	9,4	8,8	7,5	3,6	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0	1,8

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction acide-base qui se produit.
- 2) Représenter graphiquement : $\text{pH} = f(V_A)$.
- 3) Dédire de la courbe :
 - a) La valeur de la concentration molaire C_B de la solution aqueuse de diéthylamine.
 - b) Le pK_a du couple acide-base.

Exercice4

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution S_0 d'acide chlorhydrique porte les indications suivantes :

- acide chlorhydrique commercial ;
- masse volumique : $\rho = 1190\text{ Kg.m}^{-3}$;
- pourcentage en masse d'acide pur : 37 %
- masse molaire moléculaire du chlorure d'hydrogène : $M(\text{HCl}) = 36,5\text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Montrer que la concentration de la solution commerciale S_0 est $C_0 = 12,06\text{ mol.L}^{-1}$
- 2) On prélève 4,0 mL de cette solution commerciale et on complète à 500 mL avec de l'eau distillée.
 - a) Quelle est la concentration C de la solution S ainsi préparée ?
 - b) Quel son pH ?
- 3) Afin de vérifier cette solution S , on dose S par une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $C_B = 4,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

Dans 20,0 mL de cette dernière solution, on verse V_S mL de la solution S et l'on mesure le pH après chaque ajout.

On obtient les résultats suivants :

- a) Faire un schéma du dispositif utilisé pour le dosage.

V_S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,5	9	10	11	12	13
pH	12,6	12,5	12,45	12,35	12,25	12,1	11,95	11,7	11,15	3,6	2,72	2,3	2,1	2	1,9

- b) Construire la courbe $\text{pH} = f(V_S)$.
- c) Déterminer graphiquement le volume équivalent V_{SE} .
- d) En déduire la concentration de la solution S . conclure.
- e) Choisir, dans la liste ci-dessous, un indicateur coloré adapté pour ce dosage, et indiquer l'évolution de la teinte lors du virage. Justifier la réponse.

Indicateur	Zone de virage et couleur
a) héliantine	rouge 3,1 -- 4,4 jaune
b) bleu de bromophénol	jaune 3,0 -- 4,6 bleu
c) bleu de bromothymol	jaune 6,0 -- 7,6 bleu

Chapitre IX : VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

FACTEURS CINETIQUES

○ Objectifs pédagogiques

- Définir la vitesse de formation d'un produit et la vitesse de disparition d'un réactif ;
- Décrire l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse d'une réaction ;
- Décrire l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction ;
- Décrire l'influence d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction ;

I. REACTIONS RAPIDES, LENTES, TRES LENTES

Une réaction chimique est une transformation au cours de laquelle, des réactifs évoluent en produits. La cinétique chimique est l'étude des vitesses des réactions chimiques et des facteurs qui influencent des vitesses.

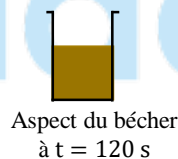
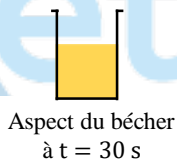
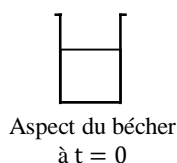
On distingue :

- **les réactions rapides ou instantanées** dont l'évolution est si rapide qu'elle semble se produire instantanément ;
- **les réactions lentes** dont l'évolution est perceptible car elle dure de plusieurs secondes à plusieurs minutes ;
- **les réactions très lentes ou bloquées** qui sont des réactions dont l'évolution n'est pas perceptible même après plusieurs jours.

II. VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

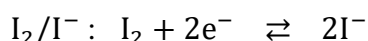
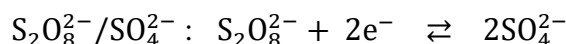
1. Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20\text{mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}$ et un volume $V_2 = 30\text{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$. On suit l'évolution de la coloration du mélange contenu dans le bécher.

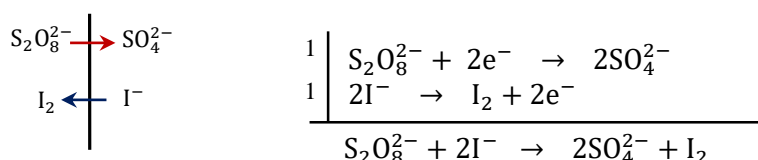


Cette réaction est lente et met en jeu deux couples redox : le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ de potentiel $E^0 = 2,01\text{V}$ et le couple I_2/I^- de potentiel $E^0 = 0,62\text{V}$.

○ Demi-équations électroniques des couples redox



○ Equation bilan de la réaction observée



Il se forme du diiode I_2 qui confère à la solution une coloration allant du jaune au brun selon les concentrations des solutions utilisées. En ajoutant de l'empois d'amidon au mélange, une couleur bleu-noire très intense apparaît. L'emploi d'amidon est un réactif très sensible permettant de détecter la présence de diiode en solution.

t (s)	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
n_{I_2} (mol)	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
$[I_2]$ (mol/L)	$[I_2]_0$	$[I_2]_1$	$[I_2]_2$	$[I_2]_3$	$[I_2]_4$

2. Vitesse de formation d'un produit

a. Vitesse moyenne de formation du diiode

- La vitesse moyenne V_{moy} de formation du diiode entre deux dates t_1 et t_2 est défini par la relation :

$$V_{\text{moy}} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \quad \text{avec } V_{\text{moy}} \text{ en mol/s ou mol/min ou encore mol/h.}$$

- La vitesse volumique moyenne V_{moy} de formation du diiode entre deux dates t_1 et t_2 est défini par la relation :

$$V_{\text{moy}} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{avec } V_{\text{moy}} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou encore mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

- Interprétation graphique

La vitesse moyenne de formation du diiode entre les dates t_1 et t_2 représente le coefficient directeur de la droite (Δ) passant par les points A_1 et A_2 .

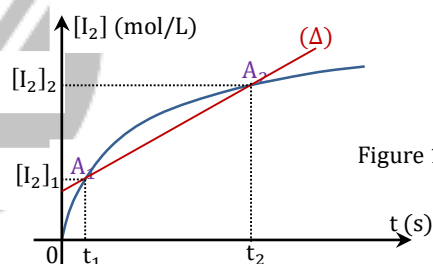


Figure 1

b. Vitesse instantanée de formation du diiode

Elle est encore appelée vitesse à la date t et est notée V_{I_2} .

- La vitesse de formation du diiode à la date t est la dérivée par rapport au temps de la quantité de diiode formé à la date t considérée.

$$V_{I_2} = \frac{dn_{I_2}}{dt} \quad \text{avec } V_{I_2} \text{ en mol/s ou mol/min ou encore mol/h.}$$

- La vitesse volumique de formation du diiode à la date t est la dérivée par rapport au temps de la concentration en diiode formé à la date t considérée.

$$V_{I_2} = \frac{d[I_2]}{dt} \quad \text{avec } V_{I_2} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou encore mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

- Interprétation graphique

La vitesse de formation du diiode entre à la date t est le coefficient directeur de la tangente (Δ) à la courbe $n_{I_2} = f(t)$ ou $[I_2] = f(t)$ au point A d'abscisse t .

$$V_{I_2} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

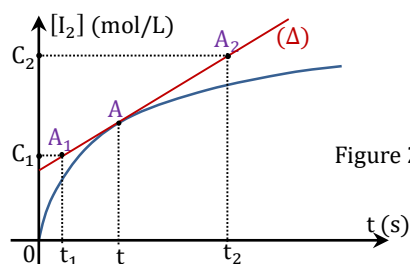


Figure 2

3. Vitesse de disparition d'un réactif

a. Vitesse moyenne de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$

○ La vitesse moyenne V_{moy} de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ entre deux dates t_1 et t_2 est défini par la relation :

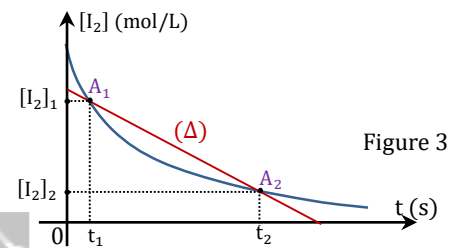
$$V_{\text{moy}} = -\left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}\right) \quad \text{avec } V_{\text{moy}} \text{ en mol/s ou mol/min ou encore mol/h.}$$

○ La vitesse volumique moyenne V_{moy} de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ entre deux dates t_1 et t_2 est défini par la relation :

$$V_{\text{moy}} = -\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_2 - [S_2O_8^{2-}]_1}{t_2 - t_1}\right) \quad \text{avec } V_{\text{moy}} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou encore mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

○ Interprétation graphique

La vitesse moyenne de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ entre les dates t_1 et t_2 représente l'opposée du coefficient directeur de la droite (Δ) passant par les points A_1 et A_2 .



b. Vitesse instantanée de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$

Elle est encore appelée vitesse à la date t et est notée $V_{S_2O_8^{2-}}$.

○ La vitesse de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ à la date t est l'opposée de la dérivée par rapport au temps de la quantité d'ions $S_2O_8^{2-}$ disparus à la date t considérée.

$$V_{S_2O_8^{2-}} = -\frac{dn_{S_2O_8^{2-}}}{dt} \quad \text{avec } V_{S_2O_8^{2-}} \text{ en mol/s ou mol/min ou encore mol/h.}$$

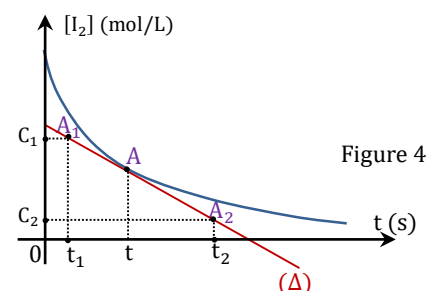
○ La vitesse volumique de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ à la date t est l'opposée de la dérivée par rapport au temps de la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$ disparu à la date t considérée.

$$V_{S_2O_8^{2-}} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \quad \text{avec } V_{S_2O_8^{2-}} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou encore mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

○ Interprétation graphique

La vitesse de disparition des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ à la date t est l'opposée du coefficient directeur de la tangente (Δ) à la courbe $n_{S_2O_8^{2-}} = f(t)$ ou $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ au point A d'abscisse t .

$$V_{S_2O_8^{2-}} = -\left(\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}\right)$$



t (s)	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
$n_{S_2O_8^{2-}}$ (mol)	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
$[S_2O_8^{2-}]$ (mol/L)	$[S_2O_8^{2-}]_0$	$[S_2O_8^{2-}]_1$	$[S_2O_8^{2-}]_2$	$[S_2O_8^{2-}]_3$	$[S_2O_8^{2-}]_4$

4. Relation entre les vitesses des réactifs et des produits

Considérons la réaction suivante : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Il existe des relations entre les quantités des différents produits et réactifs à la date t. Nous avons par exemple :

$$\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\text{disparu}}}{1} = \frac{n_{\text{I}^-}^{\text{disparu}}}{2} = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{formé}}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2}^{\text{formé}}}{1}$$

Il existe donc, par dérivation, des relations entre les différentes vitesses (formation et disparition).

$$\frac{v_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{1} = \frac{v_{\text{I}^-}}{2} = \frac{v_{\text{SO}_4^{2-}}}{2} = \frac{v_{\text{I}_2}}{1}$$

Plus généralement pour une réaction d'équation-bilan : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

On a : $\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$

5. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

III. Influence des facteurs cinétiques sur la vitesse d'une réaction

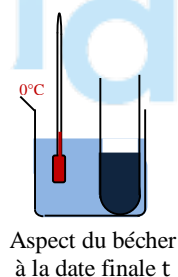
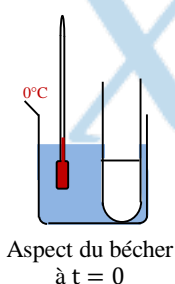
Un facteur cinétique est un paramètre pouvant influencer les vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs. On peut citer : la température, la concentration des réactifs, les catalyseurs...

1. Influence de la température

Reprenons la réaction, étudiée au paragraphe II.1., entre les ions iodures et les ions peroxodisulfate. Nous allons la réaliser à différentes températures. L'apparition du diiode I_2 sera repérée par la couleur bleue prise par l'empois d'amidon.

Plaçons dans trois béchers, numérotés 1, 2, 3, 20mL de solution d'iodure de potassium, de concentration 0,1mol/L, et 2mL d'empois d'amidon. Dans trois tubes, numérotés 1, 2, 3, versons 10mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium, de concentration 0,1mol/L. Bécher 1 et tube 1 sont placés dans un bain-marie à 0°C, bécher 2 et tube 2, dans un bain-marie à 20°C, bécher 3 et tube 3, dans un bain-marie à 50°C, pendant au moins quinze minutes.

A la date $t = 0$, on verse le contenu d'un tube dans le bécher de même numéro et on note la date t d'apparition de la couleur bleue.



On obtient les résultats suivants :

N° bécher	1	2	3
t	55min	12min 25s	1min 39s

La vitesse de formation du diiode augmente avec la température.

En général, la vitesse de formation ou de disparition d'un corps augmente avec la température.

○ Cette propriété présente de multiples applications pratiques :

- Le refroidissement d'un milieu réactionnel permet de ralentir de façon significative les réactions et même de les bloquer. Ce procédé est utilisé dans la trempé d'un système chimique, dans la conservation des aliments, l'abaissement de la température bloque les réactions de décomposition...

- Une augmentation de température du milieu réactionnel permet de déclencher ou d'accélérer une réaction.

2. Influence des concentrations initiales des réactifs

Reprenons la réaction, étudiée au paragraphe II.1., entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate. L'apparition du diiode I_2 sera repérée par la couleur bleue prise par l'empois d'amidon.

On dispose de solutions de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_8^{2-}$) de différentes concentrations. Plaçons 50mL de chacune des solutions dans des béchers avec quelques gouttes d'empois d'amidon. Ajoutons dans chacun des béchers 5mL d'une solution molaire d'iodure de potassium et notons le temps t au bout duquel apparaît la couleur bleue. Nous obtenons les résultats suivants :

$[S_2O_8^{2-}]$ (mol/L)	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
t (s)	570	250	168	121	96

Au cours de cette expérience la concentration des ions iodures est restée constante. Seule a varié la concentration des ions peroxydisulfate. Nous constatons que la vitesse de la réaction augmente avec cette concentration.

Une expérience similaire, en maintenant constante la concentration des ions peroxydisulfate, mais en faisant varier celle des ions iodure, montrerait que la vitesse de la réaction augmente avec la concentration des ions iodure.

D'autres expériences conduisent à la **même conclusion** :

En général, la vitesse de formation ou de disparition d'un corps augmente avec la concentration des réactifs.

3. Influence de la surface de contact dans le cas où un réactif est solide

Dans un bécher plaçons un clou en fer de masse 20g. Dans un autre bécher plaçons 20g de fer en poudre. Au même instant, ajoutons dans chacun des bécher 50mL d'une solution molaire d'acide chlorhydrique. Le dégagement de dihydrogène se produit plus rapidement dans le deuxième bécher que dans le premier.

En général, une réaction mettant en jeu un réactif solide est d'autant plus rapide que la surface de contact du solide avec l'autre réactif est plus grande.

4. Influence d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction chimique

a. Définition

Un catalyseur est une substance chimique qui accélère une réaction chimique naturelle sans intervenir dans son bilan global. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

- Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite hétérogène.
- Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène.

b. Etude d'une catalyse homogène

Etudions la catalyse de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ en utilisant comme catalyseur les ions fer (III), Fe^{3+} .

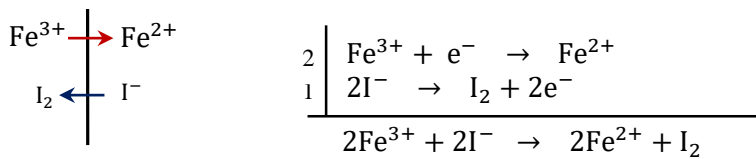
- o Equation bilan de la réaction observée : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Cette réaction est lente et met en jeu deux couples redox : le couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ de potentiel $E^0 = 2,01V$ et le couple I_2/I^- de potentiel $E^0 = 0,62V$.

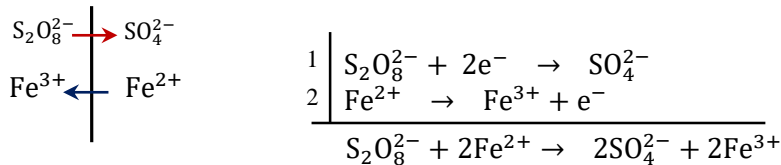
- o Au cours de la catalyse de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ en utilisant

comme catalyseur les ions fer (III), Fe^{3+} appartenant au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel $E^0 = 0,77\text{V}$, la réaction d'oxydation qui est lente est remplacée par deux réactions beaucoup plus rapides.

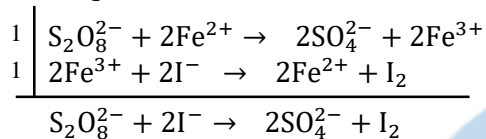
- Les ions Fe^{3+} réagissent rapidement avec les ions iodure I^- pour donner les ions Fe^{2+} et du diiode I_2 .



- Les ions Fe^{2+} formés réduisent rapidement les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour donner les ions Fe^{3+} et des ions SO_4^{2-} .



- Montrons que les ions Fe^{3+} ont effectivement joué le rôle de catalyseur.



Les ions Fe^{3+} bien qu'ayant participé à la réaction n'apparaissent pas dans son bilan global. Ils jouent donc le rôle de catalyseur.

c. Etude d'une catalyse hétérogène

La réaction entre le dihydrogène et le dioxygène est catalysée par la mousse de platine. Le catalyseur (solide) appartient à une phase différente de celle des réactifs (gazeux). Il s'agit d'une **catalyse hétérogène**.

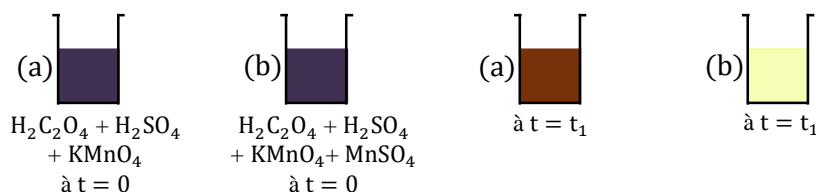
Le platine fixe certaines molécules de dihydrogène et de dioxygène. C'est l'adsorption. La réaction chimique se déroule alors à la surface du catalyseur. L'eau produite quitte la surface du catalyseur. C'est la désorption. D'autres molécules de réactifs viennent ensuite se fixer sur le catalyseur et la réaction se poursuit.

D'une façon générale, **dans la catalyse hétérogène, il se produit une succession de réactions rapides à la surface du catalyseur.**

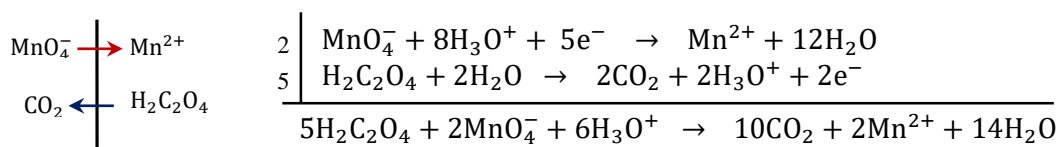
d. Etude d'une catalyse particulière : l'autocatalyse

- o Un exemple d'autocatalyse

Dans deux béchers (a) et (b), versons 20mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 0,1mol/L et 1mL d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 . Homogénéisons, puis ajoutons dans le bécher (b) quelques gouttes d'une solution de sulfate de manganèse (II), ($\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). Versons alors simultanément dans ces deux béchers 5mL d'une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) à 0,05mol/L à l'instant $t = 0$.



Dans les deux béchers, nous observons la décoloration progressive de la solution, décoloration due à la réduction des ions MnO_4^- . Cette réaction qui se produit est une réaction d'oxydoréduction qui met en jeu les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



Alors que quelques secondes suffisent pour que la décoloration soit totale dans le bécher (b) contenant les ions Mn^{2+} , il faut attendre plusieurs minutes pour qu'il en soit de même dans le bécher (a).

Les ions Mn^{2+} sont donc des catalyseurs de l'oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate MnO_4^- .

Or les ions Mn^{2+} sont des produits de cette réaction : la réaction fabrique donc son propre catalyseur ; on dit qu'elle est **autocatalytique**.

o Généralisation

Une réaction chimique catalysée par l'un de ses produits est dite autocatalytique. Ce type de catalyse est appelé autocatalyse.

Dans une autocatalyse, dans un premier temps la réaction s'accélère à cause de l'augmentation de la concentration du catalyseur due au fait que la réaction produit elle-même le catalyseur. Dans un second temps, on observe une décélération à cause de la diminution des concentrations des réactifs au fur et à mesure que la réaction s'effectue.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

On étudie la vitesse de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^- .

1- Ecrire les demi-équations relatives à ces deux couples.

2- A l'instant $t = 0$, on mélange un volume $v_1 = 500mL$ de solution de peroxodisulfate de potassium de concentration $c_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ et un volume $v_2 = 500mL$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration c_2 .

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction observée. Comparer les potentiels redox des deux couples.

b) Calculer la concentration molaire c_2 pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques.

c) Calculer la concentration initiale c_0 ions peroxodisulfate dans le mélange ainsi

constitué.

3- Le dosage du diiode formé à différentes dates donne le tableau suivant :

t(min)	0	2	5	10	20	30	40	50	60
$c' = [I_2](mmol \cdot l^{-1})$	0	0,5	1,5	2,4	3,5	4,3	5,0	5,5	5,9
$\ln[c_0/(c_0 - c')]$	0	0,07	0,22	0,39	0,63	0,85	1,10	1,32	1,54

a) Construire la courbe $c' = [I_2] = f(t)$ et déterminer la vitesse de formation du diiode à $t = 25min$.

b) Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

4-a) Construire la courbe $\ln[c_0/(c_0 - c')] = g(t)$ et établir l'équation de cette courbe.

b) En déduire une expression analytique de la concentration c' du diiode en fonction du temps.

c) Retrouver la vitesse de formation à $t = 25min$ et temps de demi-réaction

Exercice 2

On désire étudier la cinétique de la réaction d'estérification du butan-1-ol par l'acide éthanoïque. Pour cela, dans chacun des douze tubes, on réalise, à l'instant de date $t = 0$, un mélange contenant $5 \cdot 10^{-2} mol$ d'alcool et $5 \cdot 10^{-2} mol$ d'acide éthanoïque et deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement ces tubes dans un bain-marie maintenu à une température de $80^\circ C$.

À diverses dates repérées, le contenu d'un tube est versé dans de l'eau glacée et on dose l'acide restant grâce à une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) a) Écrire l'équation de la réaction d'estérification.
- b) Pourquoi doit-on verser le contenu du tube dans de l'eau glacée avant le dosage ?
- 2) On obtient le tableau de mesures suivant, V_B étant le volume d'hydroxyde de sodium utilisé pour réaliser le dosage de l'acide éthanoïque (la quantité de base nécessaire pour compenser les deux gouttes d'acide sulfurique a été déduite des valeurs données dans le tableau).

t(min)	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60	70
$V_B(\text{cm}^3)$	20	15,5	13	11,1	10,2	9,6	9,1	8,9	8,6	8,5	8,5	8,5

- a) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.
- b) Quelle est la quantité de matière de l'acide éthanoïque restant à $t = 2 \text{ min}$?
- c) En déduire celle d'ester formé à la même date ; puis recopier et compléter le tableau suivant (le volume de chaque mélange sera pris égal à 10 mL):

t(min)	0	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60	70
$n_{\text{acide rest}}$													
$n_{\text{ester form}}$													

- 3 a) Tracer la courbe donnant les variations de la concentration [ester] de l'ester en fonction du temps.
échelles $\begin{cases} 1 \text{ cm} \leftrightarrow 4 \text{ min} \\ 1 \text{ cm} \leftrightarrow 0,2 \text{ mol/L} \end{cases}$
- b) Déterminer graphiquement $\frac{d[\text{ester}]}{dt}$ à $t = 0$ puis à $t = 20 \text{ min}$. Interpréter
- c) Pour $t > 50 \text{ min}$, y a-t-il encore réaction ?
- d) Quel a été le rôle de H_3O^+ introduit dans le mélange initial ?
- e) Quel réactif faudrait-il utiliser pour transformer la totalité du butan-1-ol en ester ?

Exercice 3

À l'instant de date choisi pour $t = 0$, on mélange 1 litre d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; avec 1 litre d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de saponification qui se produit.
- 2) Calculer la concentration des ions hydroxyde dans le mélange à l'instant $t=0$
- 3) Par dosage de prélèvements on détermine la concentration en ions hydroxyde à différentes dates t.
On trouve :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$[\text{OH}^-](10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	37	27	19	15	12,5	11	10	9
$[\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}](10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$								

Compléter le tableau et recopier les lignes 1 et 3, en explicitant le calcul pour un prélèvement.

- 4) Représenter graphiquement la courbe donnant les variations de la concentration de $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ en fonction du temps.

$$\text{échelles} \begin{cases} 1 \text{ cm} \leftrightarrow 1 \text{ min} \\ 1 \text{ cm} \leftrightarrow 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

- 5) Définir la vitesse instantanée de formation de l'éthanol.
Calculer sa valeur à $t = 5 \text{ min}$.
- 6) Les corps gras sont des mélanges de triesters.
 - a) Quelle est leur formule semi-développée générale ?
 - b) Quel corps d'usage courant peut-on obtenir par saponification des corps gras ?

c) Donner le nom et la formule semi-développée de l'alcool obtenu simultanément.



Xetudes