

Chimie organique

LES ALCOOLS

(7H)

Les élèves de la Tle D du Lycée Moderne Bernard Zadi Zaourou de Soubré effectuent une sortie d'étude dans une unité locale de fabrication de boisson. Ils découvrent des méthodes de préparation de boissons alcoolisées. Très impressionnés, ils décident, de retour en classe, de connaître la formule générale des alcools, d'indiquer quelques méthodes de préparation d'un alcool et d'écrire les équations-bilans de quelques réactions chimiques.

1. RAPPELS

1.1. Définition

Un alcool est un composé organique saturé comportant un groupe **hydroxyle (- OH)** lié à un carbone tétragonal.

Le groupe fonctionnel des alcool est : $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ où C est le carbone fonctionnel.

1.2. Formules générales des alcools

La formule générale des alcools est : $\text{R}-\text{OH}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$ où R est un groupe alkyle.

La formule brute générale des alcools est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ avec n le nombre d'atome de carbone.

1.3. Nomenclature

Faire rappeler par les apprenants

Exemples : CH_3-OH : méthanol

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$: éthanol

$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$: propan-2-ol

1.4. Les trois classes d'alcool

| | Alcool primaire ou de classe I | Alcool secondaire ou de classe II | Alcool tertiaire ou de classe III |
|---------------------------|--|--|---|
| Définitions | Le carbone fonctionnel est lié à 0 ou 1 seul atome de carbone. | Le carbone fonctionnel est lié à 2 atomes de carbone. | Le carbone fonctionnel est lié à 3 atomes de carbone. |
| Formules générales | $R - CH_2 - OH$ | $ \begin{array}{c} R - CH - R' \\ \\ OH \end{array} $ | $ \begin{array}{c} OH \\ \\ R - C - R' \\ \\ R'' \end{array} $ |
| Formules semi-développées | $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ $H - CH_2 - OH$ | $ \begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array} $ | $ \begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3 - CH_2 - C - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $ |

Activité d'application 1

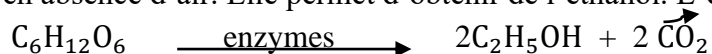
Les formules semi-développées de l'alcools de formule brute $C_4H_{10}O$ sont.

1. Nomme-les.
2. Identifie leur classe.

2. PREPARATION DES ALCOOLS

2-1 Préparation de l'éthanol par la fermentation des jus sucrés

La fermentation des jus sucrés est une réaction chimique catalysée par des enzymes et se produit en absence d'air. Elle permet d'obtenir de l'éthanol. L'équation de la réaction s'écrit.



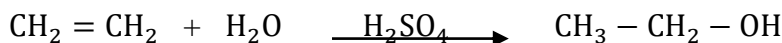
Remarques:

- Les sucres fermentescibles sont des sucres qui se fermentent naturellement, ils contiennent le glucose ou le fructose. Exemples : jus d'ananas, vin de palmes, lait de coco...
- Les sucres non fermentescibles sont des sucres qui se fermentent par hydrolyse. Exemples : saccharose (sucre), mil, mais...

2-2 Préparation des alcools par hydratation d'un alcène

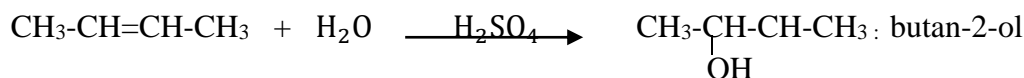
En présence de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4), les alcènes réagissent avec l'eau pour donner des alcools.

2-2-1 Cas de l'éthanol



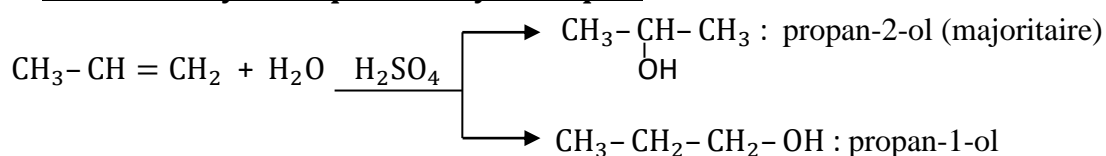
2-2-2 Préparation des autres alcools

◇ A partir des alcènes symétriques par rapport à la double liaison



on obtient un seul alcool.

◇ Alcènes dissymétriques ou asymétriques



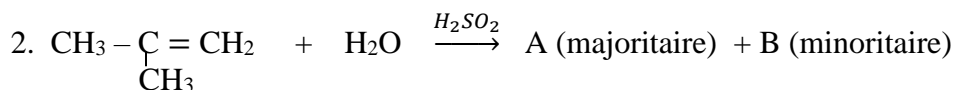
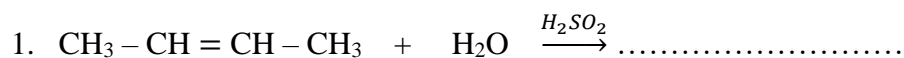
On obtient deux alcools qui sont des isomères. L'alcool majoritaire est celui qui a la classe la plus élevée.

◇ Règle de Markovnikov

Lors de l'hydratation d'un alcène asymétrique, le groupement (-OH) se fixe préférentiellement sur le carbone le plus substitué de telle sorte à obtenir majoritairement l'alcool de classe supérieur.

Activité d'application 2

Complète les suites de réactions suivantes :



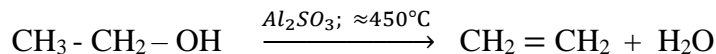
3 - QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUE DES ALCOOLS

3-1 Déshydratation des alcools

3.1.1 Déshydratation intramoléculaire

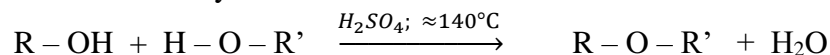
Elle se produit en phase gazeuse et catalysée par l'alumine (Al_2O_3) à environ 450°C ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) à environ 180°C . On obtient un alcène.

Exemple : cas de l'éthanol

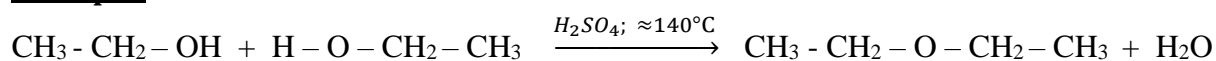


3.1.2 Déshydratation intermoléculaire

Lorsque la température baisse ($\approx 140^\circ\text{C}$), il se produit la réaction intermoléculaire. On obtient alors un éther-oxyde.

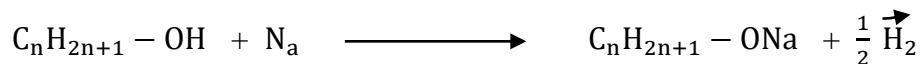


Exemple :

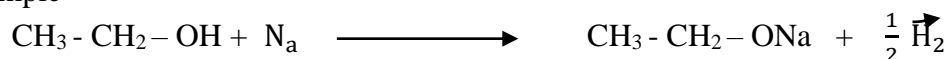


3-2 Réaction avec le sodium

La réaction entre un alcool et le sodium est une réaction d'oxydoréduction résultant d'un transfert d'électron du sodium vers l'alcool. On obtient un alcoolate de sodium et du dihydrogène.

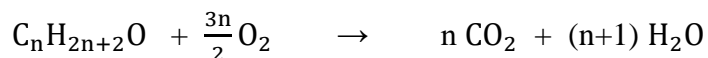


Exemple

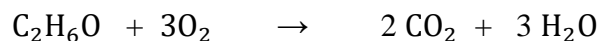


3-3 Combustion complète des alcools

La combustion complète d'un alcool dans le dioxygène de l'air d'un alcool produit du dioxyde (CO_2) et de l'eau H_2O . La réaction est exothermique. L'équation bilan est :



Exemple :



3-4 Oxydation ménagée des alcools

3-4-1. Définition

Une oxydation ménagée est une oxydation douce au cours de laquelle la chaîne carbonée est conservée.

3.4.2 Oxydation ménagée avec une solution acidifiée de dichromate de potassium

Le réactif est l'ion dichromate du couple redox ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$). En cas de réaction, on observe un changement de couleur, du jaune-orangé au vert.

3.4.2.1 Cas des alcools primaires**◊ L'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est en défaut****◊ L'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est en excès****3-4-2.2 Cas des alcools secondaires****3.4.3 Oxydation ménagée avec une solution acidifiée de permanganate de potassium**

Le réactif est l'ion permanganate MnO_4^{4-} du couple redox ($\text{MnO}_4^{4-}/\text{Mn}^{2+}$). En cas de réaction, on observe une décoloration, du violet à l'incolore.

3.4.1 Cas des alcools primaires**◊ L'oxydant en défaut****◊ L'oxydant en excès**

3-4-3.2 Cas des alcools secondaires



- Les alcools primaires s'oxydent :
 - ✓ en aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut
 - ✓ en acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès
- Les alcools secondaires s'oxydent toujours en cétone
- Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

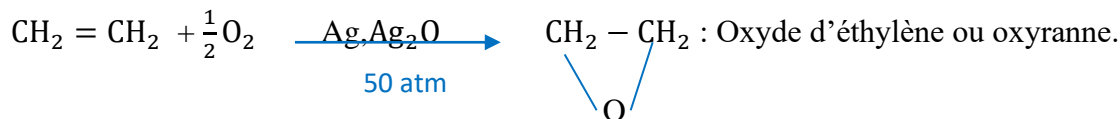
4. QUELQUES POLYOLS

Un polyol est un composé organique dont la molécule possède plusieurs groupes hydroxyles liés à des atomes de carbones tétraonaux et distincts.

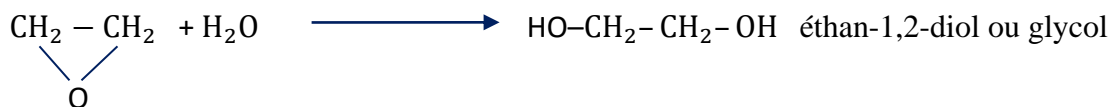
4.1 Préparation du glycol

Le glycol (éthan-1,2-diol) est un diol qui s'obtient en deux étapes à partir de l'éthylène.

1^{ère} étape : oxydation de l'éthylène



2^e étape : hydratation de l'oxyde d'éthylène

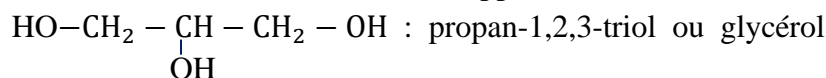


Le glycol est utilisé comme :

- Refroidisseur
- Antigél
- En pharmacie

4.2 Le glycérol

Le glycérol est un **triols** de formule semi-développée



Situation d'évaluation 1

Lors d'une séance de travaux pratiques, votre professeur demande à ton groupe d'identifier un composé X. Pour cela, ton groupe fait réagir du sodium en excès sur X, on obtient 6,8g d'un composé Y et 1,2L de dihydrogène.

Données : - Masse molaire en g/mol Na : 23 ; O : 16 ; H : 1.

- Volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 24\text{L/mol}$.

Tu es désigné comme rapporteur de ton groupe.

1.

1.1. Ecris la formule brute générale de X.

1.2. Ecris l'équation-bilan de la réaction de X avec le sodium.

2.

2.1. Vérifie que la masse molaire de Y est $M(Y) = 68\text{g/mol}$.

2.2. Déduis la valeur du nombre d'atomes n de carbone.

2.3. Donne les formules semi-développées de X et Y.

2.4. Nomme les composés X et Y.

Situation d'évaluation 2

On étudie un hydrocarbure A dont la molécule contient x atomes de carbone et y atomes d'hydrogène. L'analyse massique de A indique qu'il contient 85,7% de carbone et 14,3% d'hydrogène. Sa masse molaire moléculaire est $M_A = 56\text{g/mol}$.

On donne en g/mol : C : 12 ; H : 1 ; couple redox : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

1.1. Détermine les valeurs de x et y.

1.2. Déduis-en la formule brute de A.

1.3. Donne la fonction chimique de A.

1.4. Ecris et nomme les formules semi-développées possibles de A.

2. L'hydratation de l'isomère à chaîne ramifiée de A conduit à deux produits B et C (B est majoritaire).

2.1. Ecris les deux équations-bilan de cette hydratation.

2.2. Nomme les produits B et C.

3. L'oxydation ménagée de C par une solution de dichromate de potassium acidifiée en excès conduit à un composé C'.

3.1. Donne :

3.1.1. la fonction chimique de C'.

3.1.2. La formule semi-développée et le nom de C'.

3.2. Ecris l'équation-bilan de l'oxydation de C en C'.

COMPOSES CARBONYLES : ALDEHYDES ET CETONES

SITUATION D'APPRENTISSAGE

Un élève de la Terminale D du Lycée Moderne Bernard Zadi Zaourou de Soubré lit, dans une revue scientifique, un article relatif aux composés oxygénés. Il est intrigué par ce passage : « Le groupe carbonyle est l'un des groupes fonctionnels les plus importants en raison de sa réactivité et de son abondance dans la nature. Chez une multitude de composés naturels odorants, le groupe fonctionnel est un aldéhyde ou une cétone. Ils possèdent des propriétés communes mais il y a aussi des propriétés caractéristiques pour les aldéhydes et pour les cétones ».

Le lendemain, il partage ces informations avec ses camarades de classe. Pour en savoir davantage, les élèves décident de connaître le groupe carbonyle, les formules générales des aldéhydes et des cétones et de les caractériser.

1- RAPPELS

1.1. Définition d'un composé carbonylé

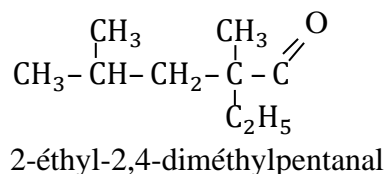
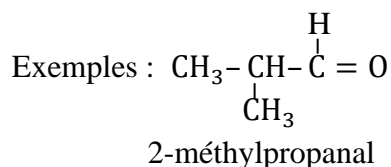
Un composé carbonylé est un composé organique oxygéné caractérisé par la présence du groupe fonctionnel $\left(- \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \right)$ appelé **groupe carbonyle**

Exemples : les aldéhydes et les cétones

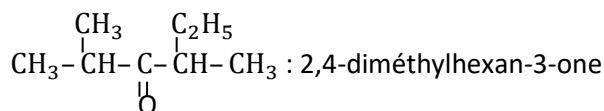
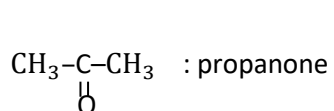
1.2. Formules générales des aldéhydes et des cétones

| | Formule Générale | Groupe caractéristiques fonctionnel | Formule brute |
|----------|---|---|--|
| Aldéhyde | $\text{R} - \text{CHO}$ ou $\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ | $-\text{CHO}$ ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ | $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ avec $n > 1$ |
| Cétone | $\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$ ou $\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{R}'$ | $-\overset{\text{ }}{\text{C}}-\overset{\text{ }}{\text{C}}-\overset{\text{ }}{\text{C}}-$ | $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ avec $n > 3$ |

1.3. Nomenclature



Cétones



Activité d'application 1

Soit le composé de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

1. Ecris ses formules semi-développées possibles.
2. Donne leurs noms et précise leurs fonctions chimiques.

2- TESTS D'IDENTIFICATION DES ALDEHYDES ET DES CETONES

2.1-Test commun aux aldéhydes et aux cétones

La 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) est une solution de couleur **orange**. En présence de la (2,4-DNPH), les aldéhydes et les cétones donnent un **précipité jaune-orangé**. Le test à la DNPH permet de caractériser le groupe carbonyle.

2.2-Test différenciant les aldéhydes des cétones

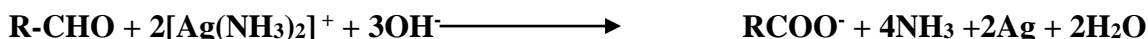
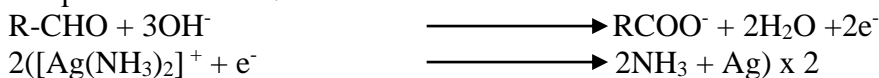
| | Réactif de Schiff (solution incolor) | Réactif de liqueur de Fehling (solution bleue) | Réactif de Tollens |
|----------|---|--|------------------------|
| Aldéhyde | Coloration rose violacée | Précipité rouge-brique (Cu_2O) | Miroir d'argent |
| Cétone | Rien | Rien | Rien |

2.3-Caracteur réducteur des aldéhydes

2.3.1-Action du nitrate d'argent ammoniacal sur l'aldéhyde

En présence de l'ion diamine argent I $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en milieu basique, l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate (RCOO^-) et l'ion argent I (Ag^+) est réduit en métal formant **un miroir d'argent**.

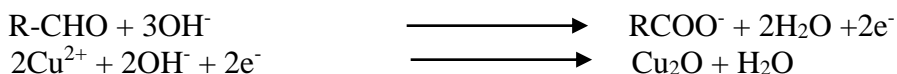
L'équation bilan est :

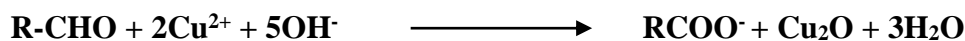


2.3.2-Action de la liqueur de Fehling sur l'aldéhyde

L'action de la liqueur de Fehling (Cu^{2+}) sur un aldéhyde donne un précipité **rouge brique** d'oxyde de cuivre I (Cu_2O). L'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate et l'ion cuivre est réduit en oxyde de cuivre I.

L'équation bilan est :



**Remarque :**

Les aldéhydes possèdent un **caractère réducteur** qui permet de les distinguer des cétones. La liqueur de Fehling, le réactif de Tollens, le réactif de Schiff sont des **réactifs spécifiques** aux aldéhydes.

Application 2

En présence d'un catalyseur, on fait réagir le propène avec de l'eau. On obtient un mélange de deux corps B₁ et B₂. On traite B₁ par le permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient successivement deux corps C₁ et D₁. C₁ rosit le réactif de Schiff alors que D₁ rougit le papier pH. On traite également B₂ par le permanganate de potassium et on obtient un seul composé C₂ qui est sans action sur le réactif de Schiff et sur le papier pH.

- 2.1 Identifie (formule semi développée et nom) les composés B₁, C₁, D₁, B₂ et C₂.
- 2.2 Ecris l'équation bilan de formation du composé C₂.

Situation d'évaluation

Au cours d'une séance de TP, votre professeur de physique-chimie demande à ton groupe de déterminer la fonction chimique d'un composé organique A de formule brute C_xH_yO renfermant en masse 66,67% de carbone ; 11,11% d'hydrogène et 22,22% d'oxygène. Pour cela, ton groupe réalise les expériences suivantes :

- Expérience 1 : une solution de A donne un test positif avec la 2,4-DNPH.
- Expérience 2 : A réagit positivement avec une solution de dichromate de potassium acidifiée.

Données : masse molaire en g/mol : C : 12 ; H : 1 ; O : 16.

1.

Tu es désigné pour rédiger le travail de ton groupe.

- 1.1. Détermine x et y.
- 1.2. Déduis-en la formule brute de A.
- 1.3. Donne les formules semi-développées possibles de A et nomme-les sachant que sa chaîne carbonée est saturée, non cyclique et linéaire.

2.

- 2.1 Déduis des expériences 1 et 2, la fonction chimique de A.
- 2.2 Cite deux autres réactifs permettant de préciser la fonction de A après le test à la DNPH.

LES AMINES

(1H)

SITUATION D'APPRENTISSAGE

Pendant le cours de SVT, les élèves de la Terminale D du Lycée Moderne 1 Bernard Zadi Zaourou de Soubré ont appris que les engrais, très importants en agriculture, sont essentiellement composés du trio « NPK » c'est-à-dire Azote, Phosphore et Potassium ; et que la structure électronique de l'azote lui confère des propriétés particulières conduisant à une famille de composés appelée les amines. Au cours de Chimie, ces élèves veulent en savoir davantage. Ils décident alors de connaître la formule générale des amines, d'identifier les trois classes d'amine et d'expliquer leur caractère basique.

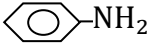
1. RAPPELS

- ✓ Structure électronique de l'azote : K^2L^5
- ✓ Représentation de Lewis : $\cdot\bar{N}\cdot$

L'atome d'azote est trivalent et établit trois liaisons de covalence simples. Lorsque ces liaisons de covalence sont établies avec des atomes d'hydrogène, on obtient la molécule d'ammoniac (NH_3)

2. DEFINITION D'UNE AMINE

Une amine est un composé organique de formule brute $C_nH_{2n+3}N$. Elles sont formellement obtenues en substituant dans la molécule d'ammoniac un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupes alkyles ou aryle.

Exemple : CH_3-NH_2 ; $CH_3-NH-CH_3$; 

NB : La masse molaire générale est : $(14n+17)g/mol$

3. FORMULES GENERALES ET LES TROIS CLASSES D'AMINES

| | Formule générale | Groupe caractéristiques | Exemples |
|---------------------------------|---|-------------------------|--|
| Amines primaires ou classe I | L'atome d'azote est lié à un seul atome de carbone $R-NH_2$ | $(-NH_2)$ | CH_3-NH_2 |
| Amines secondaires ou classe II | L'atome d'azote est lié à deux atomes de carbones $R-NH-R'$ | $-NH-$ | $CH_3-NH-CH_3$ |
| Amines tertiaires ou classe III | L'atome d'azote est lié à trois atomes de carbones : $\begin{array}{c} R-N-R' \\ \\ R'' \end{array}$ | $-N-$ | $C_2H_5-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{N}-CH_3$ |

4. NOMENCLATURE DES AMINES

4.1 Amines primaires

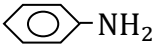
Le nom d'une amine primaire est obtenu de deux façons :

- ✓ Dans la nomenclature officielle, le nom s'obtient à partir du nom de l'alcane en remplaçant la terminaison « e » par « amine ». L'indice du carbone fonctionnel doit être le plus petit possible.
- ✓ Dans la nomenclature usuelle le nom d'une amine primaire est obtenu en ajoutant « amine » au nom du groupe alkyle.

Exemples : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Propan-1-amine ou propylamine

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
éthanamine ou éthylamine

CH_3-NH_2
méthanamine ou méthylamine


Phénylamine ou aniline

4.2 Amines secondaires et amines tertiaires

- ✓ Lorsqu'elles sont symétriques, elles sont nommées comme les amines primaires en ajoutant le préfixe di ou tri

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$
Diéthylamine ou diéthanamine

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$
Triméthylamine ou triméthanamine

- ✓ Si elles sont mixtes, elles sont considérées comme dérivant de l'amine primaires avec le groupe alkyle le plus long. Le nom des autres substituants est énoncé dans l'ordre alphabétique en les précédant de la lettre N.

$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$
N-méthyléthanamine

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
N-éthyl-N-méthylpropanamine

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
N,N-diméthylpropanamine

Activité d'application

Une amine est obtenue formellement à partir de l'ammoniac NH_3 en remplaçant 1, 2 ou 3 atomes H par des groupes carbonés. Donne la formule semi-développée, le nom et la classe des amines obtenues en remplaçant :

1. Un atome d'hydrogène par un groupe éthyle.
2. Un atome d'hydrogène par un groupe phényle.
3. Un atome d'hydrogène par un groupe méthyle et un autre par un groupe éthyle.
4. Trois atomes d'hydrogène par trois groupes méthyle.

5-PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

5.1 Caractère basiques des amines

Les amines sont basiques en solution aqueuse. Cette propriété basique est due au doublet non liant porté par l'atome d'azote qui est capable de fixer un proton H^+ :

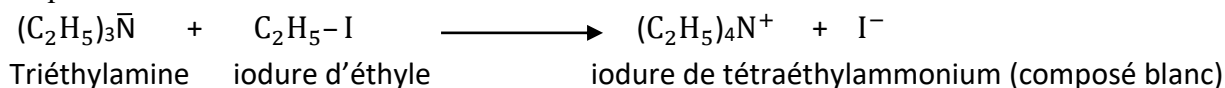
5-2 Caractère nucléophile des amines :

Un réactif nucléophile est un réactif possédant un centre riche en électron. L'ammoniac et les amines ont un caractère nucléophile du fait de l'atome d'azote qui possède un centre riche en électron (le doublet d'électron libre).

5-3 Réaction entre une amine tertiaire et l'iodure d'éthyle : d'Hofmann

C'est la réaction des amines avec les dérivés halogénés. Dans le cas d'une amine tertiaire, on obtient un ion ammonium quaternaire.

L'équation - bilan de la réaction est :



Situation d'évaluation

Un élève en classe de terminale du Lycée moderne Bernard Zadi Zaourou de Soubré désire déterminer la formule brute d'une amine secondaire A et mettre en évidence une de ses propriétés. Pour cela, il réalise les réactions suivantes :

-L'action du corps A avec le chlorure de méthyle donne un corps B et du chlorure d'hydrogène.

-L'action de l'iodoéthane sur le corps B conduit à un produit C.

Le corps A renferme en masse 61% d'azote, 15,25% d'hydrogène et 23,72% d'azote.

Données : $M(C) = 12\text{g/mol}$; $M(H) = 1\text{g/mol}$; $M(N) = 14\text{g/mol}$

1-

- 1.1-Calcule la masse molaire moléculaire du corps A.
- 1.2-Détermine sa formule brute.
- 1.3-Ecris sa formule semi-développée et nomme-le.

2-

- 2.1-Ecris l'équation bilan de la réaction qui donne le corps B.
- 2.2-Nomme le corps B.

3-

- 3.1-Nomme la réaction entre l'iodométhane et le corps B.
- 3.2-Dis quelle propriété des amines est mise en jeu dans cette réaction.
- 3.3-Ecris la formule semi-développée et le nom du produit C obtenu.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

(3H)

SITUATION D'APPRENTISSAGE

Des élèves de Terminale D du Lycée Moderne Bernard Zadi Zaourou découvrent dans un manuel le texte suivant : « Les fonctions acide, ester et amide sont présentes dans la plupart des molécules du monde vivant. Elles interviennent dans de très nombreux composés organiques de synthèse, des matières plastiques les plus courantes aux médicaments les plus élaborés ». En classe, ils partagent ces informations avec leurs camarades et ensemble, ils décident de s'informer sur les acides carboxyliques, d'identifier leurs dérivés, de les nommer et d'écrire les équations-bilans de passage des acides carboxyliques à leurs dérivés.

1-LES ACIDES CARBOXYLIQUES

1.1 Définition

Un acide carboxylique est un composé organique dont la molécule renferme le groupe carboxyle. ($-\text{COOH}$ ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$).

Leur formule générale s'écrit : $\text{R}-\text{COOH}$ ou $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$

La Formule brute des acides carboxyliques saturés est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

1.2 Nomenclature

Exemples : CH_3-COOH acide éthanoïque $\text{CH}_3-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{COOH}$: acide 2- éthyl-3- méthylpentanoïque

1.3 Propriétés des acides carboxyliques

1.3.1 Propriétés physiques

- A la température ordinaire, les monoacides carboxyliques saturés sont des liquides lorsqu'ils comportent moins de neuf atomes de carbone.
- Ils sont solides lorsque leur chaîne est plus importante.
- Leur température de fusion et d'ébullition sont relativement élevées.

1.3.2 Propriétés acides

En solution dans l'eau, les acides carboxyliques se dissocient partiellement en ion carboxylate et en ion hydronium.

Activité d'application 1

Soit l'acide carboxylique de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Ecris ses formules semi-développées possibles et nomme-les.

2. DERIVES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

2.1 Les esters

2.1.1 Définition

Un ester est un composé organique dont la molécule comporte le groupe fonctionnel $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \end{array}$

Leur formule générale s'écrit : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$ avec $\text{R}' \neq \text{H}$

Leur formule brute est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

2.1.2 Nomenclature

Exemples : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{Ethanoate de méthyle} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \text{2- méthylpropanoate d'isopropyle} \end{array}$

2.2 Les chlorures d'acyle

2.2.1 Définition

Un chlorure d'acyle est un composé organique dont la molécule comporte le groupe fonctionnel : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array}$

Leur formule générale s'écrit : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$

Leur formule brute est : $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OCl}$

2.2.2 Nomenclature

Le nom d'un chlorure d'acyle s'obtient en remplaçant dans celui de l'acide, le mot « acide » par « chlorure de » et la terminaison « oïque » par « oyle »

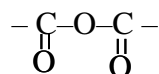
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Chlorure de propanoyle} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ | \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{chlorure de 2-éthyl-3-méthylbutanoyle} \end{array}$

2.3 Les anhydrides d'acide

2.3.1 Définition

Un anhydride d'acide est un composé organique dont la molécule comporte le groupe fonctionnel



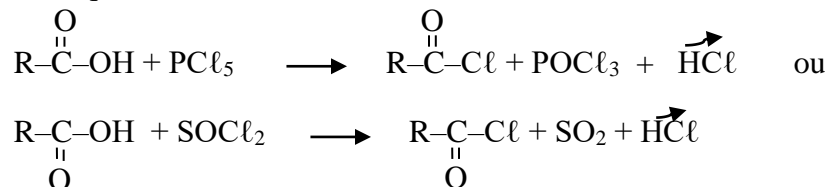
Leur formule générale s'écrit : $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$

3-OBTENTION DES DERIVES D'ACIDE CARBOXYLIQUE

3-1 Chlorure d'acyle

Par action d'un agent chlorurant puissant tel que le pentachlorure de phosphore (PCl_5) ou le chlorure de thionyle (SOCl_2) sur un acide carboxylique, on obtient un chlorure d'acyle.

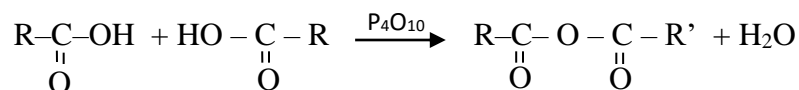
Les équation-bilans des réactions sont :



Caractéristiques : totale et exothermiques

3-2 Anhydride d'acide

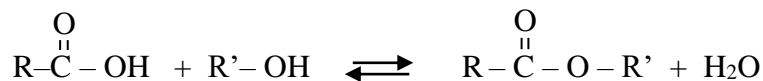
Les anhydrides d'acides résultent de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux groupes carboxyles en présence du décaoxyde de tétraphosphore (P_4O_{10}).



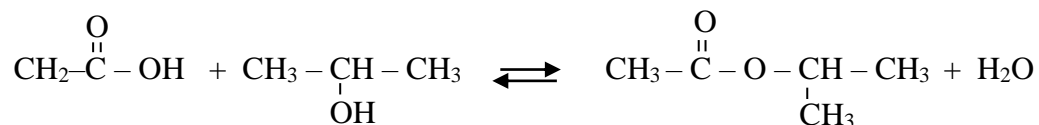
3.3 Esters

3.3.1 Estérification directe

C'est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle donne un ester et de l'eau. La réaction inverse est appelée hydrolyse d'un ester. L'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont lente, limitée(réversible) et athermique.



Exemple :

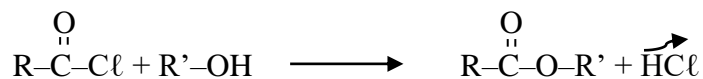


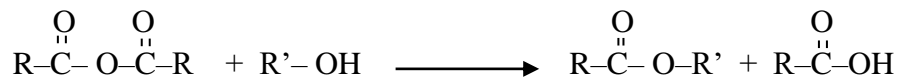
Remarque

Si l'alcool utilisé est un alcool primaire, secondaire et tertiaire, on obtient respectivement un rendement de 67%, 60% et 5%.

3.3.2 Estérification indirecte

C'est la réaction entre un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide et un alcool. La réaction est totale, rapide et exothermique. Les équation-bilans sont :

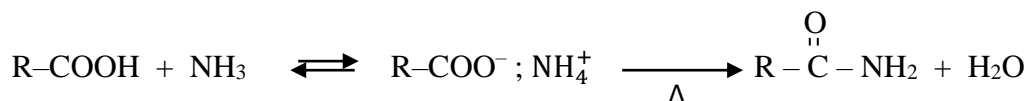




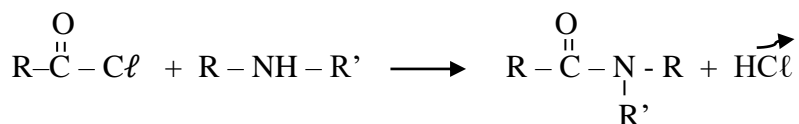
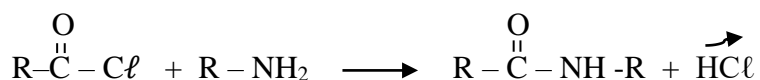
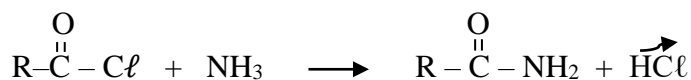
Exemples :

3.4 Amides

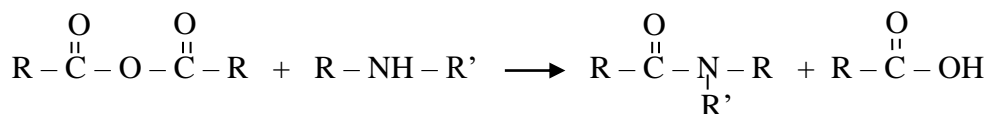
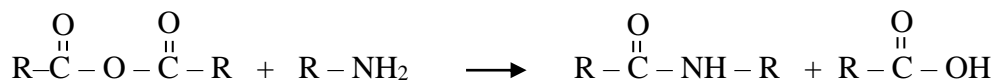
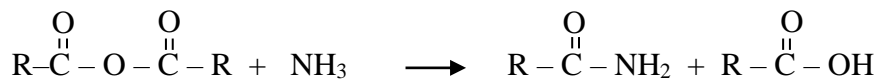
Par déshydratation d'un carboxylate d'ammonium :



Par action de l'ammoniac ou d'une amine sur un chlorure d'acyle

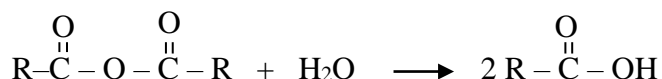
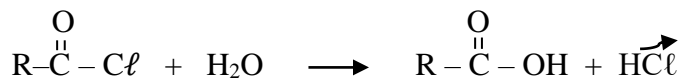


Par action de l'ammoniac ou d'une amine sur un anhydride d'acide.



4. HYDROLYSE DES CHLORURES D'ACYLES ET DES ANHYDRIDES D'ACIDES

On obtient les acides carboxyliques de départ.



Activité d'application 2

On veut réaliser la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et le propan-2-ol.

1. Ecris l'équation-bilan de la réaction.
2. Donne le nom de l'ester obtenu
3. La masse de l'acide éthanoïque introduite est 65g.
Calcule la masse d'ester obtenue si le rendement est de 60%

Application 3

On a préparé, à partir d'un alcool A et d'un acide à chaîne carbonée saturée B, un ester E de masse molaire 88 g.mol^{-1} .

- 1-1 Déterminer la formule brute de l'ester E.
- 1-2 Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères de E.
- 2-Pour identifier cet ester E, on en saponifie 4,40 g ; on obtient un mélange de deux composés C et D. Par distillation, on récupère totalement le composé D dont la masse est $m_D = 2,98 \text{ g}$. D peut être facilement oxydé en cétone par une solution acidifiée de permanganate de potassium.
 - 2-1 Quelle est la fonction chimique des composés C et D ?
 - 2-2 Ecrire l'équation-bilan de la saponification d'un ester.
 - 2-3 Déterminer la masse molaire du composé D et en déduire sa formule brute.
 - 2-4 Déterminer alors la formule semi-développée et le nom de l'ester E.
 - 2-5 Donner la formule semi-développée et le nom des composés A et B.

Application 4

1. Un ester E contient, en masse, 62% de carbone et 10 % d'hydrogène. Déterminer sa formule brute.
2. L'hydrolyse de E produit deux corps A et B dont l'étude permet de préciser la structure de E.

Etude de A.

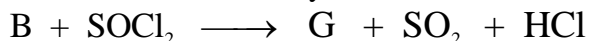
- 2.1 Il peut être obtenu par hydratation d'un alcène C linéaire à 4 atomes de carbone. Sachant qu'un seul isomère est obtenu, écrire l'équation bilan de cette réaction d'hydratation.
- 2.2 Donner les formules semi – développées et les noms de A et C.

Etude de B

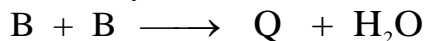
Ce composé est obtenu à partir d'un alcool D par la suite de réactions :



- 2.3 Préciser les formules et fonctions de F et B
- 2.4 Proposer une expérience qui permette d'identifier la fonction de F.
- 2.5 Le composé B réagit avec le chlorure de thionyle SOCl_2 :



D'autre part en présence d'un déshydratant comme P_4O_{10} :



Préciser les fonctions respectives de G et Q

3. Synthèse de E.

E peut s'obtenir de différentes manières :



3.1 Ecrire les équations – bilan des réactions (1), (2) et (3).

3.2 Préciser les formules semi développées des composés G, Q et E.

3.3 Quelle différence faites vous entre les réactions (1) et (2) d'une part et (1) et (3) d'autre part ?

Fabrication d'un savon

SITUATION D'APPRENTISSAGE

En visite dans une usine de fabrication de savons, les membres du club de Chimie du Lycée Moderne 1 Bernard Zadi Zaourou dont font partie les élèves de Terminale D observent avec intérêt le procédé d'obtention du savon de lessive. De retour en classe, les élèves de la Tle D décident de définir la saponification, d'écrire l'équation-bilan de la réaction de saponification et de préparer un savon.

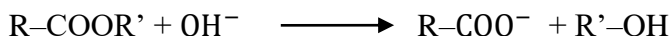
1. SAPONIFICATION D'UN ESTER

1.1 Définition

La saponification d'un ester est la réaction de cet ester avec les ions hydroxydes (OH^-).
On obtient un ion carboxylate et un alcool.

1.2 Caractéristiques

C'est une réaction lente et totale. L'équation-bilan de la réaction est :

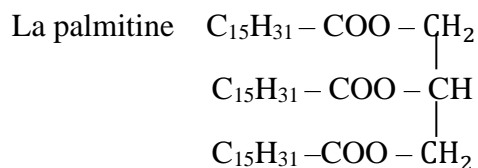
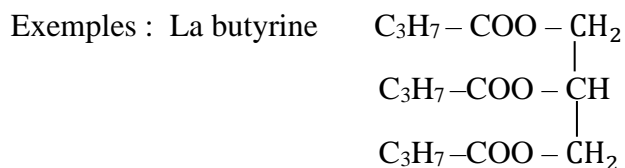
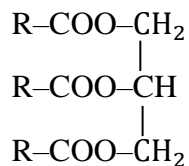


2. PREPARATION D'UN SAVON

2.1 Triesters

Les molécules des triesters ou triglycéride sont les constituants essentiels des corps gras utilisés dans la fabrication des savons.

Leur formule générale est :

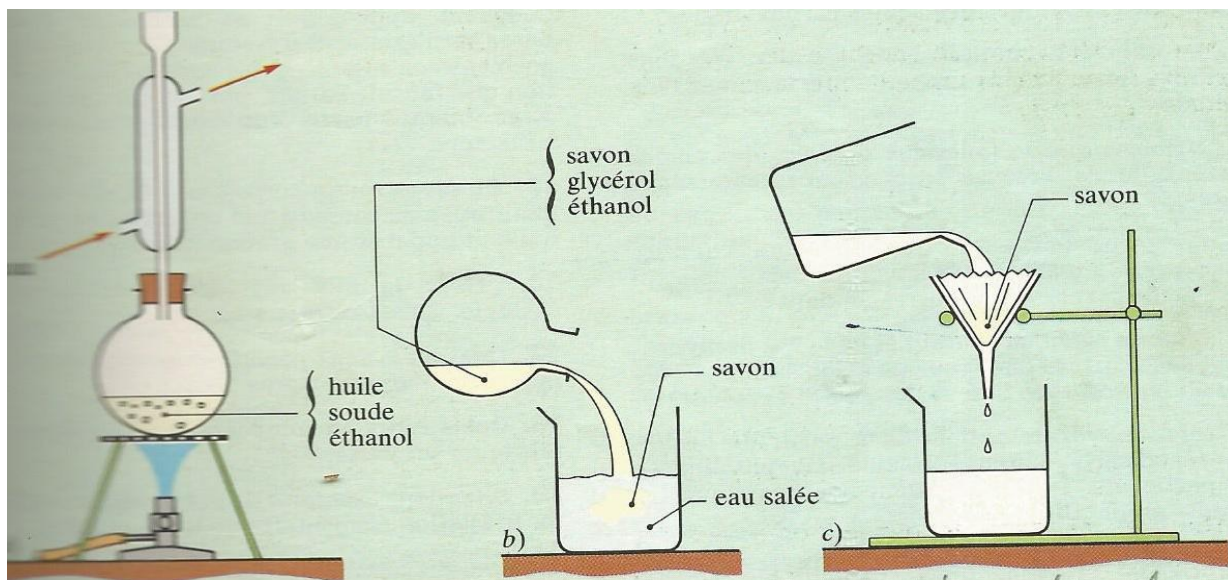


2.2 Saponification des triesters

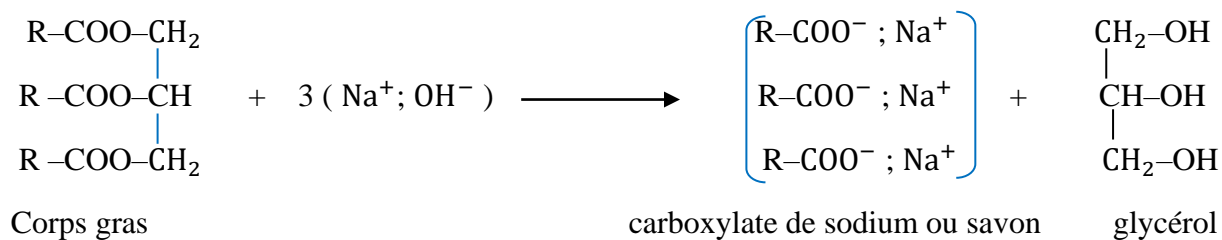
2.2.1 Définition

C'est la réaction entre un triester et l'hydroxyde de sodium (soude) ou l'hydroxyde de potassium (potasse). On obtient les carboxylates de sodium ou de potassium et du glycérol.

2.2.2 Expérience et résultats



2.2.3 Conclusion : équation-bilan



Remarque :

Le savon est dur lorsque le cation de la base utilisée est l'ion sodium Na^+ ; il est mou lorsque le cation est l'ion potassium K^+

2.2.4 Propriétés d'un savon

Le savon a des propriétés détergentes c'est-à-dire qu'il a le pouvoir de détacher les impuretés.

➤ Un milieu acide n'est pas favorable à l'action d'un savon (l'eau de pluie acide)

- Lorsque l'eau est très riche en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (eau dure), le pouvoir moussant du savon (son action nettoyante) diminue.
- Dans une eau pauvre en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (eau douce), le savon mousse beaucoup et il est très difficile à éliminer lors du rinçage.

SITUATION D'ÉVALUATION

Traditionnellement, dans nos campagnes africaines les femmes recyclaient les graisses et les huiles d'origine animale ou végétale pour en faire du savon. Le savon est également fabriqué en usine.

1.3. Les graisses et les huiles sont des corps gras. Les corps gras sont pour la plupart des triglycérides. Rappelle ce qu'est un triglycéride.

1.4. Rappelle la formule semi-développée du propan-1, 2,3-triol ou glycérol.

1.5. L'acide palmitique ou acide hexadécanoïque a pour formule : $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COOH}$

En faisant réagir le glycérol sur l'acide hexadécanoïque on obtient un composé organique nommé palmitine.

1.5.1 Ecris, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction du glycérol sur l'acide hexadécanoïque. Nomme cette réaction et dis si elle est totale ou non

1.5.2 La palmitine est aussi présente dans l'huile de palme. Dans une usine de la place on fabrique du savon à partir de la palmitine provenant d'huile de palme. Pour cela, on y réalise la saponification de la palmitine contenue dans 1500 kg d'huile de palme renfermant, en masse, 47 % de palmitine. La base forte utilisée est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

1.5.2.1 Ecris l'équation-bilan de la réaction de saponification de la palmitine par la solution d'hydroxyde de sodium et entoure la formule du produit qui correspond au savon.

1.5.2.2 Calcule la masse de savon obtenue si le rendement de la réaction est de 80 %.

On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$

LES ACIDES- α AMINES

(3H)

Situation d'apprentissage

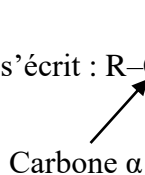
Des élèves d'une classe de terminale D découvrent au cours de leur recherche sur les acides, une autre fonction acide appelée acide α -aminés. Poursuivant leur recherche ; ils apprennent que ces acides α -aminés sont des molécules qui servent à fabriquer les protéines utilisés pour le fonctionnement du corps humain et sa construction. Ravis de leur découverte, ils en parlent à leurs camarades de classe. Ensemble, ils décident de connaître la nomenclature des acides α -aminés, leurs propriétés chimiques, la liaison peptidique et les protéines.

1-LES ACIDES α -AMINES

1.1 Définition

Un acide α -aminé est un composé organique qui possède un groupement carboxyle ($-\text{COOH}$) et un groupement amino ($-\text{NH}_2$), liés au même atome de carbone appelé **carbone α**

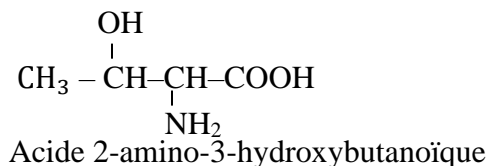
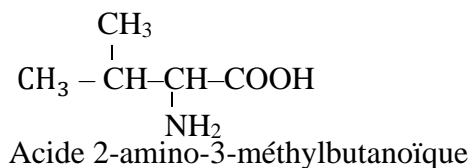
Leur formule générale s'écrit : $\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{Carbone } \alpha}{\text{CH}}}-\text{COOH}$.

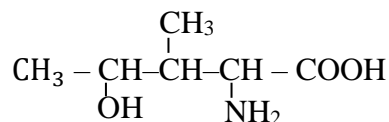


1.2 Nomenclature

Un acide α -aminé est nommé comme un acide carboxylique. On intercale 2-amino après le mot « acide ». Si l'acide α -aminé comporte d'autres groupements fonctionnels, ceux-ci sont d'abord cités avant les groupements alkyles.

Exemples $\text{CH}_3-\overset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$: acide 2-aminopropanoïque

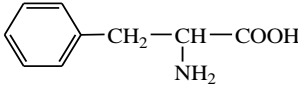
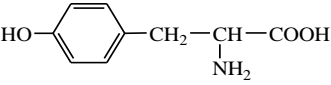
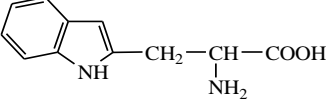
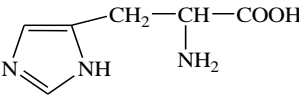
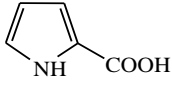




Acide 2 - amino - 4 - hydroxy - 3 - méthylpentanoïque

1.3 Les principaux acides α -aminés

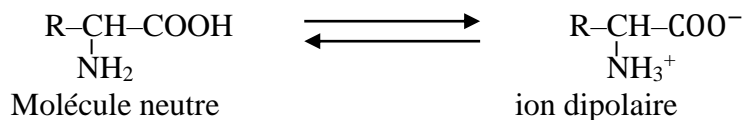
Il existe 20 principaux acides α -aminés. Ils sont tous indispensables à l'homme. Certains d'entre eux doivent être apportés par l'alimentation car ils ne peuvent être synthétisés par l'organisme humain.

| | | | |
|--------------------------|---|-------------------------------|--|
| glycine (Gly) | $\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | alanine (Ala) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| valine (Val) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | leucine (Leu) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| isoleucine (Ileu) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | sérine (Ser) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| thréonine (Thr) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | cystéine (Cys) | $\begin{array}{c} \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| méthionine (Met) | $\text{CH}_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2 | acide aspartique (Asp) | $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2 |
| Asparigine (Asn) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | acide glutamique (Glu) | $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2 |
| Glutamine (Gln) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | lysine (Lys) | $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2 |
| Arginine (Arg) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | phénylalanine (Phe) |  |
| Tyrosine (Tyr) |  | tryptophane (Try) |  |
| Histidine (His) |  | Proline (Pro) |  |

Les acides α -aminés dont les noms sont en gras sont dits essentiels. Ils sont indispensables au maintien du taux d'azote dans corps

1-4 Propriétés chimiques des acide α -aminés

Les acides α -aminés sont très solubles dans l'eau. Il existe un équilibre chimique entre la molécule neutre et un ion dipolaire.

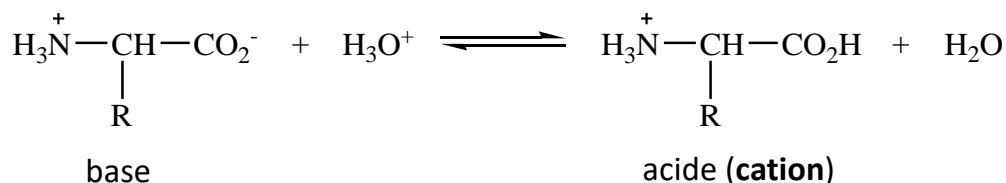


L'ion dipolaire est appelé **amphion** ou **zwitterion**.

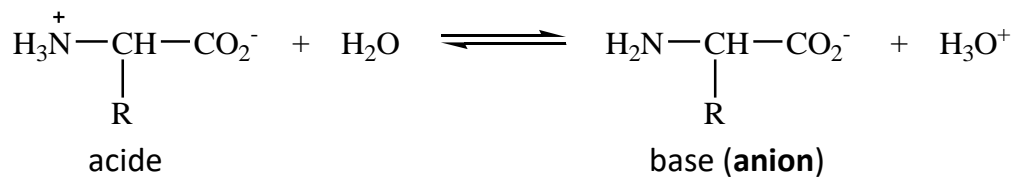
A l'état pur, un acide α -aminé existe généralement sous la forme amphionique.

l'amphion peut être considéré :

- soit comme une base susceptible de capter un proton H^+ :



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

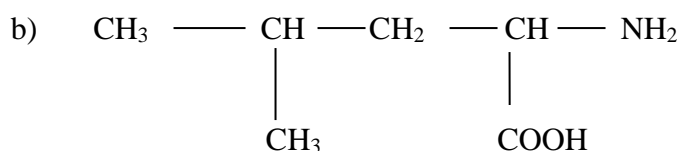
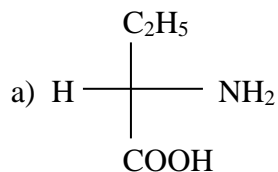


Les acides α -aminés réagissent soit comme des acides soit comme des bases : ce sont des **espèces amphotères ou ampholytes**.

En solution aqueuse, les acides α -aminés existent essentiellement sous trois formes : amphion, cation et anion. La **prédominance** d'une des trois formes est liée au **pH**.

Activité d'application

1. Donne le nom des acide α aminés suivants :



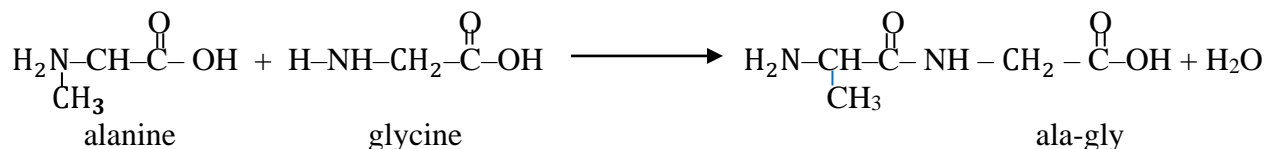
2. Ecris la formule de l'ion mixte dipolaire présent dans une solution aqueuse d'alanine

2-LES PROTEINES

2-1 Liaison peptidique

Une liaison peptidique est le groupe amide (–CO–NH–) qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe (–COOH) d'un acide α -aminé et le groupe (–NH₂) d'un autre acide α -aminé.

Exemple :



Le corps obtenu est un dipeptide. On peut obtenir un tripeptide en utilisant trois (3) acides α -aminés dans la réaction.

2-2 Les peptides et les protéines

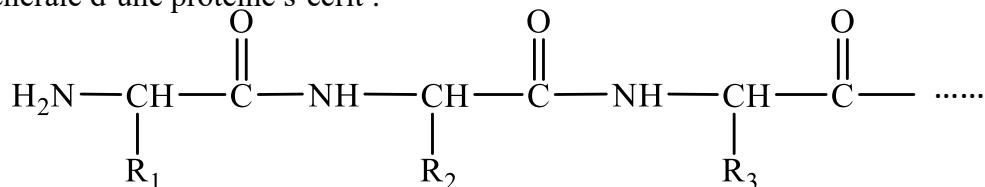
2-2-1 Définition

Les protéines et les peptides (petites protéines) sont des macromolécules naturelles constituées par l'enchaînement (ou la condensation) d'acides α -aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques.

| | Nombre d'acides α -aminés constitutifs | Masse molaire |
|---------------------|---|--------------------------------------|
| Polypeptides | au maximum 50 à 100 molécules | inférieure à 10 kg.mol ⁻¹ |
| Protéines | plus de 50 à 100 molécules | supérieure à 10 kg.mol ⁻¹ |

2.2.2 Formule générale des protéines

La formule générale d'une protéine s'écrit :



Les groupements R₁, R₂, R₃, etc., sont appelés résidus. Leur ordre est rigoureusement défini pour chaque protéine.

La formule générale d'une protéine peut être simplifiée en représentant les α -amino acides par leur abréviation.

Exemple : Le glucagon, hormone hyperglycémiant

Cette hormone est obtenue par la condensation de 29 α -amino acides.

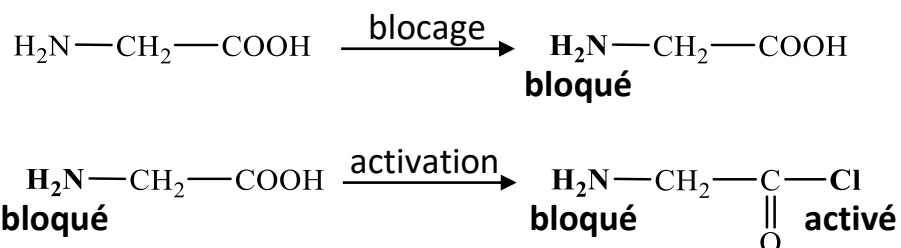
2.3 Synthèse sélective d'un dipeptide

Pour synthétiser un dipeptide entre deux acides α -aminés A et B, on procède comme suit :

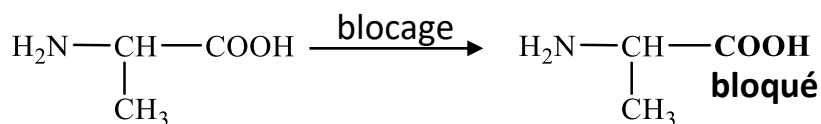
- On bloque la fonction amine de A et la fonction acide de B
- On active la fonction acide de A et la fonction amine de B
- On fait réagir A et B pour former une liaison peptidique
- On débloque la fonction amine de A et la fonction acide de B

Exemple : Synthèse de la glycylalanine à partir de la glycine (A) et de l'alanine (B)

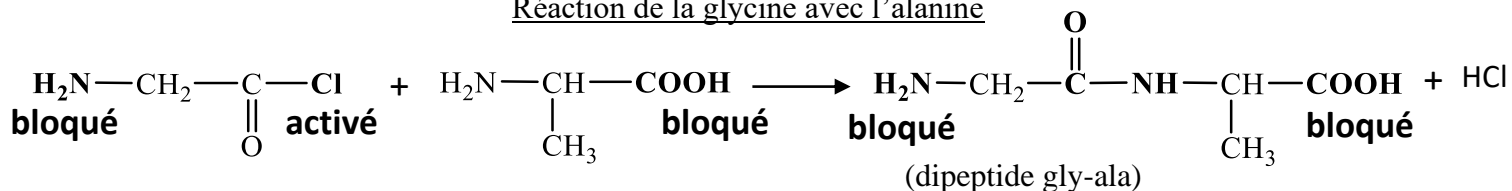
Blocage de la fonction amine et activation de la fonction carboxyle de la glycine.



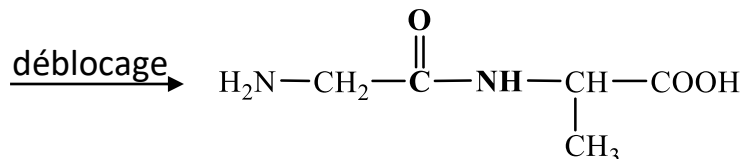
Blocage de la fonction carboxyle de l'alanine



Réaction de la glycine avec l'alanine



Débloquement des fonctions bloquées et obtention du dipeptide



Remarques :

- Seuls les isomères L des acides α -aminés se retrouvent dans les protéines.
- Le rendement de la synthèse d'un polypeptide par **condensation** est très faible ; les protéines sont donc produites naturellement dans les cellules vivantes.

3. Propriétés chimiques des polypeptides

3.1 Propriétés ampholytes des polypeptides

Comme les acides α -aminés dont ils sont constitués, les polypeptides possèdent un groupe carboxyle et groupe amino libres aux extrémités. On les retrouve donc sous les formes ioniques : anion, cation et zwitterion. Le zwitterion obtenu a des propriétés ampholytes.

3.2 Réaction de Biuret

La **réaction de Biuret** est le test caractéristique de la liaison peptidique. Elle n'a lieu qu'avec des polypeptides comportant au moins deux liaisons peptidiques.

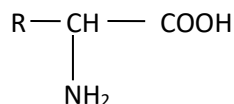
Avec une solution de sulfate de cuivre en milieu basique (soude concentrée), la présence de la liaison peptidique est mise en évidence par l'apparition d'une coloration violette.

3.3 Hydrolyse de la liaison peptidique

En milieu acide, les molécules d'eau coupent toutes les liaisons peptidiques en libérant les divers acides α -aminés constitutifs. Cette réaction est l'inverse de la formation des polypeptides par condensation d'acides α -aminés. L'acide chlorhydrique est utilisé comme catalyseur.

Application 2

On fait une réaction de condensation entre l'alanine et un autre acide α aminé A de formule



1-Montrer que cette réaction de condensation conduit à deux isomères P_1 et P_2 dont on écrira les formules semi développées.

2-Sachant que la masse molaire du dipeptide obtenu est $188\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que R est un radical ramifié, déterminer la formule semi développée de A. Donner son nom en nomenclature officielle.

On donne les masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$.

solutions aqueuses ioniques

notion de pH

(4H)

SITUATION D'APPRENTISSAGE

Une élève de Terminale D du Lycée Moderne Bernard Zadi Zaourou de Soubré échange avec son frère aîné étudiant en chimie. Elle apprend que l'eau est un solvant dipolaire. Cette propriété particulière lui permet de disloquer, d'ioniser et d'hydrater des composés chimiques.

Le lendemain, elle partage ces informations avec ses camarades de classe. Voulant en savoir davantage, ils décident ensemble, de connaître quelques propriétés de l'eau, de vérifier l'électroneutralité d'une solution aqueuse, de déterminer le pH de solutions aqueuses et de les classer.

1. SOLUTIONS AQUEUSES

1.1 Définition d'une solution aqueuse

L'eau, molécule polaire, est capable de dissoudre un certain nombre de substances (solides, liquides ou gazeuses) : on obtient les solutions aqueuses de ces substances. L'eau qui dissout ces substances est le solvant ; la substance dissoute est le soluté.

1.2. Propriété de l'eau

1.2.1. Dissolution d'un composé ionique

La dissolution d'un composé ionique dans l'eau s'accompagne des étapes :

- La dislocation (dissociation) du solide
- L'hydratation des ions dissociés
- La dispersion des ions hydratés

1.2.2. Dissolution d'un composé moléculaire polaire

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

- L'ionisation du soluté
- L'hydratation des ions
- La dispersion des ions formés

1.2.3. Conclusion

Lors de la dissolution d'un composé ionique ou moléculaire polaire, l'eau a un effet dissociant, ionisant, hydratant et dispersant.

1.3. Concentrations dans une solution aqueuse

1.3.1. Concentration molaire volumique d'une espèce chimique

C'est le quotient de la quantité de matière $n(A)$ de l'espèce chimique A dissoute par le volume V de la solution. Elle s'exprime en mole par litre (mol/L).

Notation : $[A] = C_A = \frac{n(A)}{V(\text{solution})}$

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

1.3.2. Concentration massique volumique d'une espèce chimique

La concentration massique c_A est le rapport de la masse m_A de l'espèce chimique A dissoute par le volume V de la solution. Elle s'exprime en gramme par litre (g/L).

$$c_A = \frac{m_A}{V}$$

Remarque :

Il existe une relation entre C_A et c_A : $c_A = M_A \cdot C_A$ où M est la masse molaire du de l'espèce chimique dissoute.

Activité d'application 1

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

1. $n_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol de CuSO_4 dans $V_1 = 500$ mL d'eau.
2. $m_2 = 4,17$ g de BaCl_2 dans $V_2 = 250$ mL d'eau.
3. $V = 392$ mL de gaz HCl dans $V_3 = 800$ mL d'eau.

On donne le volume molaire : $V_m = 24,5$ L.mol⁻¹ ; $M_{\text{Cl}} = 35,5$ g/mol ; $M_{\text{Ba}} = 137,3$ g/mol.

1.4. Electroneutralité d'une solution aqueuse

Toute solution aqueuse est électriquement neutre. L'égalité qui traduit cela est appelée l'équation d'électroneutralité.

$$\sum(\alpha[X^{\alpha+}]) = \sum(\beta[Y^{\beta-}]).$$

$X^{\alpha+}$: espèces chimiques chargées positivement, $Y^{\beta-}$: espèces chimiques chargées négativement.

Activité d'application 2

On considère les solutions aqueuses ioniques suivantes :

- Solution S_1 de Na_2SO_4
- Solution S_2 de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Solution S_3 (mélange de S_1 et S_2)

1.

1.1. Ecris l'équation de dissolution des composés ioniques.

1.2. Déduis en les ions présents dans le mélange.

2. Ecris l'équation d'électroneutralité du mélange.

1.5. Préparation d'une solution aqueuse de concentration connue

1.5.1. Par dissolution d'un composé solide

On met à ta disposition le matériel suivant :

- sulfate de fer II hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ;
- une balance électronique ;

- une fiole jaugée de 1 L ;
- de l'eau distillée ;
- une spatule ;
- une pissette.

- a. Détermine la masse du soluté à dissoudre pour obtenir une solution aqueuse de concentration molaire volumique $C = 0,1 \text{ mol/L}$.
- b. Décris le mode opératoire.

1.5.2. Par dilution d'un composé liquide

Tu disposes du matériel suivant :

- une fiole jaugée de 1 L ;
- de l'eau distillée ;
- une pipette ;
- une pissette.

Tu désires préparer 1 L de solution de sulfate de fer II de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$ à partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 1 \text{ mol/L}$.

- a. Définis la dilution.
- b. Détermine le volume V_0 de la solution mère à prélever.
- c. Décris le mode opératoire.

2. AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

2.1. Conductibilité de l'eau

L'eau pure conduit faiblement le courant électrique. Elle contient donc des ions : ions hydronium (H_3O^+) et ions hydroxydes (OH^-).

2.2. Réaction d'autoprotolyse de l'eau

2.2.1. Définition

C'est un transfert de proton H^+ d'une molécule d'eau à une autre. Cette réaction est limitée et réversible.

Son équation-bilan est :
$$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

2.2.2. Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est traduite par une constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau et noté K_e .

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

K_e est sans unité et sa valeur augmente avec la température.

A 25°C , le produit ionique de l'eau pure est : $K_e = 10^{-14}$.

A 30°C , $K_e = 1,48 \cdot 10^{-14}$.

Activité d'application 3

Le produit ionique de l'eau pure à 37 °C est $2,4 \cdot 10^{-14}$.

1. Détermine la concentration molaire volumique en ion $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$.
2. En déduis le pH de l'eau pure à cette température.

3. NOTION DE pH

3.1. Définition et expression du pH

Le pH d'une solution aqueuse est un coefficient chimique qui rend compte de la nature (Acide, basique ou neutre) de la solution.

Il est lié à la concentration des ions hydronium (H_3O^+) contenu dans la solution.

Expression : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ soit $pH = -\log [H_3O^+]$.

Le pH est sans unité. En particulier, à 25 °C, pH peut se calculer avec **$pH = 14 + \log[OH^-]$**

Domaine de validité de la relation : $10^{-6} \text{ mol/L} < [H_3O^+] < 10^{-1} \text{ mol/L}$.

3.2. Mesure du pH

3.2.1. Méthode de détermination du pH

Le pH d'une solution aqueuse se mesure à l'aide :

- d'un pH-mètre (mesure précise)
- d'un papier pH (valeur approximative)

3.2.2. Principe de fonctionnement du pH-mètre

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde constituée d'une électrode de verre permettant la mesure. Avant toute utilisation, il faut procéder son étalonnage c'est-à-dire faire son réglage.

Remarque : On peut utiliser les indicateurs colorés pour déterminer pH (valeur approchée).

3.3. Classification des solutions aqueuses en fonction du pH

3.3.1 Solution acide

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

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

3.3.2 Solution neutre

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

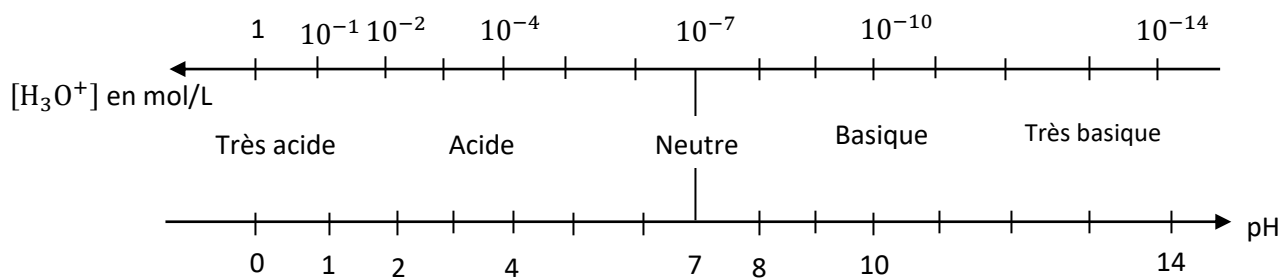
Exemples de solutions neutres : solution de NaCl ; KCl ; AgNO₃ ; CuSO₄ ; Al₂(SO₄)₃ ; CaCl₂...

3.3.3 Solution basique

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

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

Remarque : L'échelle de pH s'étend de 0 à 14.



Activité d'application 4

Complète le tableau suivant :

| Solution | I | II | III | IV |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----|
| Température (C°) | 10 | 30 | 50 | 80 |
| [H ₃ O ⁺] (mol.L ⁻¹) | 7,9.10 ⁻⁸ | | 1,3.10 ⁻⁷ | |
| [OH ⁻] (mol.L ⁻¹) | 3,8.10 ⁻⁸ | 1,5.10 ⁻⁷ | | |
| Ke | | | 5,46.10 ⁻⁷ | |
| pH | | 7,0 | | 6,0 |
| Nature de la solution | | | | |

SITUATION D'ÉVALUATION

Les expériences ont lieu à 25°C.

1. Calcule la masse du chlorure de potassium KCl nécessaire à la préparation d'une solution aqueuse S₀ de volume V₀ = 500 mL et de concentration C₀ = 0,3 mol.L⁻¹.

On donne M (g.mol⁻¹) K : 39 ; Cl : 35,5.

2. A partir de solution précédente, on désire préparer une nouvelle solution S₁ de volume V₁ = 1L et de concentration C₁ = 3.10⁻² mol.L⁻¹.

2.1. Donne le nom de l'opération et indique le mode opératoire.

2.2. Calcule le volume V₀ de la solution S₀ à prélever.

3. On prélève ensuite un volume V₂ = 50 mL de la solution S₁ auquel on ajoute :

- V₃ = 100 mL de chlorure de baryum BaCl₂ de concentration C₃ = 0,1 mol.L⁻¹

- V₄ = 75 mL d'hydroxyde de calcium Ca (OH)₂ de concentration C₄ = 0,01 mol.L⁻¹

- V₅ = 25 mL d'eau distillée.

3.1. Ecris les équations de dissolution de KCl, BaCl₂, Ca (OH)₂.

3.2. Calcule la concentration molaire de toutes les espèces chimiques dans le mélange.

3.3. Vérifie l'électroneutralité de la solution.

3.4. Calcule le pH du mélange.

ACIDES FORTS - BASES FORTES

(4H)

SITUATION D'APPRENTISSAGE

Un élève de Terminale C du Lycée Moderne Bernard Zadi Zaourou de Soubré se rend dans un supermarché pour des achats. Il lit sur les étiquettes des bouteilles ci-contre, les informations suivantes : « ACIDE CHLORHYDRIQUE-DETARTRANT-DECAPANT » et « LESSIVE DE SOUDE – DECAPANT ». Il ne comprend pas les inscriptions portées sur les étiquettes de ces produits. Le lendemain, il partage ces informations avec ses camarades de classe. Ensemble, ils décident de s'informer sur les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium, d'écrire les équation-bilans de leurs réactions chimiques avec l'eau et de déterminer les pH de ces solutions aqueuses et de leur mélange.



1. ACIDE FORT

1.1. SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE D'HYDROGRNE

1.1.1. Préparation

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

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

La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle est ionique et contient :

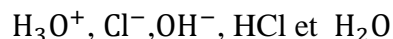
- des molécules d'eau ;
- des ions hydronium H_3O^+ en grande quantité ;
- des ions chlorure Cl^- (même quantité que les ions hydronium H_3O^+) ;
- des ions hydroxydes OH^- en faible quantité (issue de l'ionisation de l'eau).

1.1.2. Etude quantitative d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène

On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en dissolvant du HCl dans l'eau.

La solution ainsi obtenue a une concentration molaire volumique $C_a = 10^{-2}$ mol/L et un $\text{pH} = 2$ à 25°C .

- **Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution :**



- **Calcul des concentrations des espèces en solution :**

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

On constate que $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$. On dit que les ions OH^- sont ultraminoritaires par rapport aux ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou que les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont ultramajoritaires par rapport aux ions OH^- .

Equation d'électroneutralité :

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

$$[\text{Cl}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ car } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Conservation de la matière :

$$[\text{HCl}]_i = [\text{HCl}]_{\text{réagit}} + [\text{HCl}]_{\text{restant}} \Rightarrow [\text{HCl}]_{\text{restant}} = [\text{HCl}]_i - [\text{HCl}]_{\text{réagit}} \text{ Or } [\text{HCl}]_i = C_a$$

et $[\text{HCl}]_{\text{réagit}} = [\text{Cl}^-]$ d'où $[\text{HCl}]_{\text{restant}} = C_a - [\text{Cl}^-] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0$

• Conclusion

On constate qu'il n'y a plus de molécules de HCl dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La réaction d'ionisation du chlorure d'hydrogène est donc **totale**.

Remarque :

- Si $[\text{A}] / [\text{B}] \geq 100$: l'espèce chimique A est majoritaire devant B (B est minoritaire devant A).
- Si $[\text{A}] / [\text{B}] \geq 10000$: l'espèce chimique A est ultramajoritaire devant B (B est ultraminoritaire).

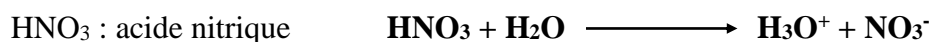
Les concentrations des espèces minoritaires et ultraminoritaires sont négligées dans les équations d'électroneutralité des solutions.

1.2. Définition d'un acide fort

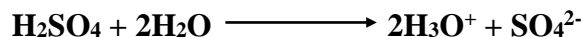
Un acide fort est une espèce chimique qui **réagit totalement** avec l'eau en produisant des ions hydronium H_3O^+ .

Exemples :

- Monoacides :



- Diacide : H_2SO_4 : acide sulfurique



1.3 pH d'une solution d'acide fort

Le pH d'une solution aqueuse de mono acide fort de concentration molaire C_a est donné par la relation : $\text{pH} = -\log C_a$. Car $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$.

Pour un diacide fort, on a : $\text{pH} = -\log 2C_a$. Car $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_a$.

(Ces relations sont valables que pour : $10^{-6} \text{ mol/L} \leq C_a < 10^{-1} \text{ mol/L}$)

Remarque :

✓ pH et dilution

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

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

✓ Utilité des acides forts

Les acides forts sont principalement utilisés pour les dosages acido-basiques et les hydrolyses.

ACTIVITE D'APPLICATION 1

À un volume $V = 25 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, on ajoute un volume de 15 cm^3 d'une solution d'acide iodhydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C .

1. Détermine la concentration des ions H_3O^+ dans le mélange.
2. Déduis le pH du mélange.

2. BASE FORTE

2.1 Solution aqueuse hydroxyde de sodium

2.1.1 Préparation

On obtient une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en faisant dissoudre dans l'eau, de l'hydroxyde de sodium solide ou soude (NaOH).

La réaction de dissolution est rapide et exothermique.

La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle est ionique et contient :

- des molécules d'eau ;

- des ions hydroxydes OH^- en grande quantité;
- des ions sodium Na^+ (même quantité que les ions hydroxyde OH^-) ;
- des ions hydroniums H_3O^+ en faible quantité (issue de l'ionisation de l'eau).

2.1.2. Etude quantitative d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

On prépare une solution aqueuse de soude en dissolvant de NaOH dans l'eau. La solution ainsi obtenue a une concentration molaire volumique $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$ et un $\text{pH} = 12$ à 25°C .

- **Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution :**

Na^+ , H_3O^+ , OH^- , NaOH et H_2O

- **Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution :**

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Equation de l'électroneutralité de la solution :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ Or } [\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ donc } [\text{Na}^+] \approx [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Conservation de la matière

$$C_b = [\text{NaOH}]_{\text{réa}} + [\text{NaOH}]_{\text{rest}} \Rightarrow [\text{NaOH}]_{\text{rest}} = C_b - [\text{NaOH}]_{\text{réa}} \text{ Or } [\text{NaOH}]_{\text{réa}} = [\text{Na}^+] \text{ d'où } [\text{NaOH}]_{\text{rest}} = C_b - [\text{Na}^+] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0$$

- **Conclusion**

On constate qu'il n'y a plus de molécules de NaOH dans la solution aqueuse de soude. La réaction de dissociation de l'hydroxyde de sodium est **totale**.

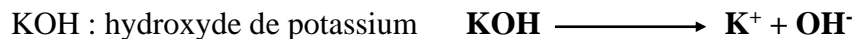
2.2. Définition d'une base forte

Une base forte est une espèce chimique qui **réagit totalement** avec l'eau en produisant des ions hydroxyde OH^- .

Exemples :

- **Monobases :**





- **Dibase**



2.3 pH d'une solution de base forte

Le pH d'une solution aqueuse de mono base forte de concentration molaire C_b est donné par la relation : $\text{pH} = 14 + \log C_b$.

Pour une dibase forte, on a : $\text{pH} = 14 + \log 2C_b$

Ces relations sont valables que pour : $10^{-6} \text{ mol/L} \leq C_b < 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Remarque :

✓ **pH et dilution**

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

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

✓ **Utilité des bases fortes**

La soude caustique est utilisée pour déboucher les canalisations.

La soude et l'hydroxyde de potassium sont utilisées dans la fabrication des savons.

ACTIVITE D'APPLICATION 2

On dispose d'une solution 1 d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$ et d'une solution 2 d'hydroxyde de potassium de concentration $C_2 = 10^{-3} \text{ mol/L}$. On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution 1 avec un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ de la solution 2.

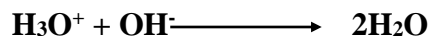
1. Détermine le pH de chacune de ces solutions.
2. Calcule les concentrations de toutes les espèces chimiques dans le mélange.
3. Déduis le pH du mélange.

3. REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

3.1 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base forte est une réaction rapide, exothermique et totale entre les ions hydronium (H_3O^+) apportés par l'acide et les ions hydroxyde (OH^-) apporté par la base.

L'équation-bilan de la réaction est :



Remarque :

Les ions autres que H_3O^+ et OH^- présents dans la solution ne participent pas à la réaction : ce sont des ions indifférents ou spectateurs.

3.2. Nature du mélange

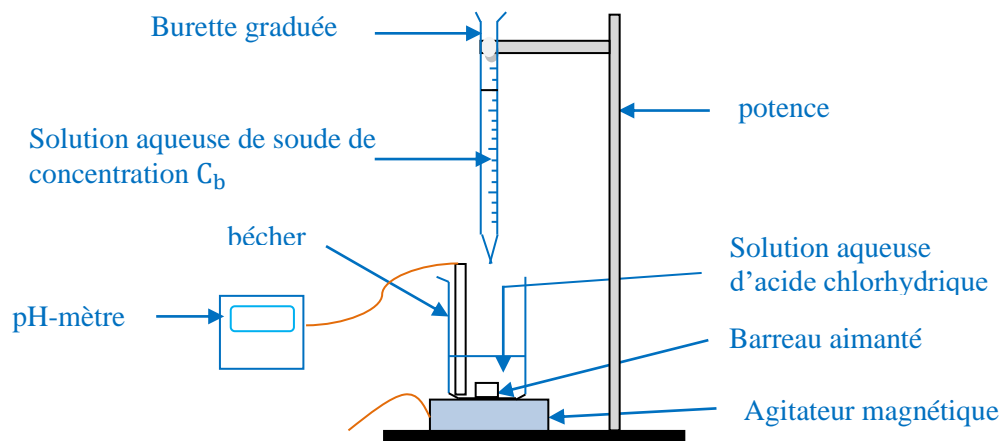
Le mélange entre une solution d'acide fort et une solution de base forte est :

- Acide, si le nombre de mole de H_3O^+ apporté par l'acide est supérieur au nombre de mole OH^- apporté par la base et $\text{pH} < 7$ à 25 °C.
- Basique, si le nombre de mole de OH^- apporté par la base est supérieur au nombre de mole de H_3O^+ apporté par l'acide et $\text{pH} > 7$ à 25 °C.
- Neutre, si le nombre de mole de H_3O^+ apporté par l'acide est égal au nombre de mole OH^- apporté par la base et $\text{pH} = 7$ à 25 °C.

3.3. Variation du pH au cours de la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium

3.3.1. Expérience et résultat

Dans un bécher contenant un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique (acide fort), ajoutons progressivement goutte par goutte) au moyen d'une burette une solution de NaOH (base forte) de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Après chaque addition de la soude, homogénéisons puis mesurons le pH du mélange.

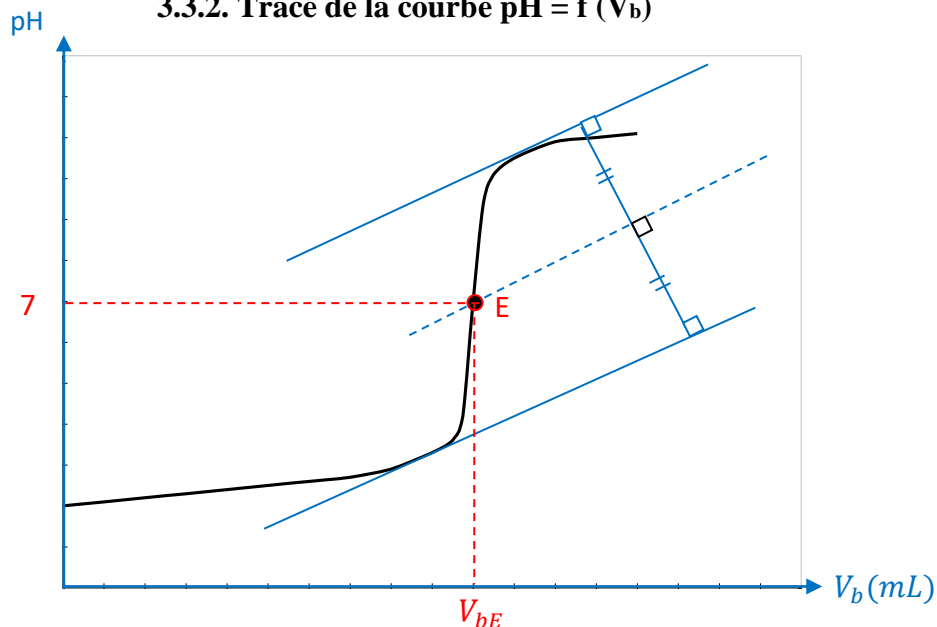


Les différentes valeurs obtenues lors du dosage sont consignées dans le tableau ci-dessous.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| $V_b(\text{mL})$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 19 | 19,5 | 20,5 | 21 | 22 | 26 | 28 |
| pH | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,9 | 3,3 | 3,6 | 4,2 | 9,4 | 10,1 | 10,9 | 11,1 | 11,1 |

Trace la courbe du pH en fonction de V_b à l'échelle : 1cm \longrightarrow 2mL et 1cm \longrightarrow 2 unité de pH.

3.3.2. Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$



La courbe obtenue est croissante et présente trois parties distinctes :

- De A à B : le pH croît légèrement et la courbe est quasi-rectiligne. Les ions OH^- de la base neutralisent certains ions H_3O^+ .
- De B à C : le pH augmente très rapidement (saut important de pH). Ce domaine contient le point d'équivalence (l'équivalence acido-basique). Tous les ions H_3O^+ ont été neutralisés par les ions OH^- .
- De C à D : le pH croît légèrement (varie peu). Les ions OH^- s'accumulent dans le mélange. Le pH du mélange tend vers celui de la base (soude).

3.3.3. Equivalence acido-basique

3.3.3.1 Définition

Il y a équivalence acido-basique pour un mélange d'acide fort et de base forte si la quantité de matière des ions H_3O^+ apportés par l'acide est égale à celle des ions OH^- apportés par la base.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} = n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutés}}$$

Or $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_a V_a$ et $n(\text{OH}^-) = C_b V_{bE}$ avec V_{bE} : volume de base versée jusqu'à l'équivalence (E) ; d'où la relation :

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

Remarque :

- Le mélange entre un acide fort et une base forte à l'équivalence acido-basique est neutre et $\text{pH} = 7$ à 25°C .
- Dans le cas de notre étude, on obtient à l'équivalence du chlorure de sodium (NaCl).

3.3.3.2 Détermination du point d'équivalence

On détermine le point d'équivalence acido-basique :

- Graphiquement par la méthode des tangentes parallèles. E ($V_{bE} = 20\text{mL}$; $\text{pH}_E = 7$)
- Expérimentalement en utilisant un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH du mélange à l'équivalence ($\text{pH}_E = 7$ à 25°C).

Remarque :

- **Un indicateur coloré** est une substance qui change de **couleur** selon le pH. Tout comme le papier pH, les indicateurs colorés permettent de déterminer la nature d'une solution aqueuse.

| Indicateur coloré | Milieu acide | Zone de virage | Milieu basique |
|---------------------|--------------|----------------|----------------|
| Bleu de bromothymol | Jaune | [6,0 – 7,6] | Bleu |
| Phénolphtaléine | Incolore | [8,2 – 10] | Rose |
| Héliantine | Rouge | [3,1 – 4,4] | Jaune |

- L'indicateur coloré approprié pour le dosage entre un acide fort et une base forte est le bleu de bromothymol (BBT) dont la zone de virage est [6,0 – 7,6].
- Lorsque les concentrations des solutions utilisées diminuent, la courbe garde la même allure, le pH à l'équivalence reste inchangé et le saut de pH diminue (autour du point d'équivalence).

SITUATION D'EVALUATION

Dans un bêcher contenant $V_b = 20\text{mL}$ d'une solution d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de concentration molaire C_b inconnue, on verse à l'aide d'une burette une solution aqueuse d'un monoacide fort AH de concentration $C_a = 0,01 \text{ mol/L}$. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est une dibase forte. On mesure le pH du mélange en fonction du volume V_a d'acide versé. On obtient le tableau suivant.

| | | | | | | | | | |
|---------|------|-------|------|------|------|------|-----|-------|-------|
| Va (mL) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| pH | 11,7 | 11,55 | 11,5 | 11,4 | 11,3 | 11,2 | 11 | 10,85 | 10,55 |
| Va (mL) | 9,5 | 9,9 | 10 | 10,1 | 10,5 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| pH | 10,2 | 9,5 | 7 | 4,5 | 3,8 | 3,5 | 3,2 | 3 | 2,9 |

1-1-Ecris l'équation bilan de la réaction de dissociation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

1-2-Ecris l'équation bilan de la réaction d'ionisation de AH.

1-3-Ecris l'équation bilan de la réaction de dosage.

2-Calcule la concentration C_b à partir de la valeur du pH de la solution initiale.

3-Trace la courbe $\text{pH} = f(V_a)$ avec 1 cm pour 1 mL et 1 cm pour 1 unité de pH.

4-Détermine graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E. Déduis en la concentration C_b et compare-la à la valeur trouvée en 2.

5-On déshydrate le mélange obtenu à l'équivalence. Le composé obtenu a une masse $m = 7,4 \text{ mg}$.

5-1-Détermine la masse molaire de l'acide utilisé.

5-2-Donne le nom de cet acide à partir du tableau ci-dessous.

| | | | |
|-----------------------|------|-------------------------|----------------|
| Acides | HCl | H_2SO_4 | HNO_3 |
| Masse molaire (g/mol) | 36,5 | 98 | 63 |

6-Le dosage précédent peut être suivi à l'aide d'un indicateur coloré. Identifie l'indicateur parmi approprié pour ce dosage dans la liste suivante. Justifie ta réponse.

| | | | |
|----------------|-------------|-----------|-----------------|
| Indicateurs | Hélianthine | BBT | phénolphtaléine |
| Zone de virage | [3 – 4,4] | [6 – 7,6] | [8 – 10] |

On donne en g/mol : $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$; $Mg = 24$ et $N = 14$

SITUATION D'EVALUATION

Une solution commerciale S_0 de concentration C_0 est constituée d'une base forte B. On veut déterminer sa concentration molaire, pour cela on réalise les expériences suivantes :

1- Préparation de la solution S à partir de 1 mL de la solution S_0 .

Bohoussou Koffi Jean-Paul Professeur de lycée Physique-Chimie e-mail : bohoussoukoffi2013@yahoo.fr

On prépare une solution diluée S de concentration C telle que

1-1- Déterminer et calculer le volume d'eau distillée nécessaire pour préparer la solution S

1-2- Donner un mode opératoire expérimental pour cette préparation.

2- **Addition de l'acide chlorhydrique.**

On additionne progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sur un volume $V_B = 30 \text{ mL}$ de la solution tout en mesurant le pH du mélange.

2-1- Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

2-2- Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-3- A partir de cette équation justifier le pH à l'équivalence à 25°C .

3- L'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume $V_A = 13,2 \text{ mL}$ d'acide versé.

3-1- Déterminer la concentration molaire C de la solution S

3-2- En déduire la concentration molaire de la solution S_0 .

4- Présenter l'allure du graphe $\text{pH} = f(V_A)$ en indiquant le point de départ et le point d'équivalence ?

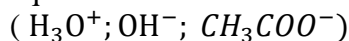
ACIDES FAIBLES - BASES FAIBLES

(3,5H)

1- UN ACIDE FAIBLE : L'ACIDE ETHANOÏQUE

1.1 Etude qualitative

L'acide éthanoïque ou acide acétique est un liquide à l'état pur de formule CH_3COOH . C'est un composé moléculaire, il ne conduit pas donc le courant électrique. Par contre en solution aqueuse, il conduit faiblement le courant, ce qui traduit l'existence d'ions dans la solution aqueuse



1.2 Etude quantitative

Soit une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 10^{-2}$ mol/L ; de pH = 3,4 à 25°C

1. Calculer la concentration molaire volumique des espèces chimiques présentes dans cette solution.
2. En déduire le coefficient d'ionisation α .
3. Conclure.

Résolution

1. Calcul de concentrations :

Espèces chimiques présentes dans la solution : H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^- ; CH_3COOH et H_2O

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{3,9810^{-4}} = 2,5110^{-11} \text{ mol/L}$$

Electroneutralité de la solution : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,9810^{-4}$ mol/L

Conservation de la matière :

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

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-2} - 3,98 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2. Déduisons le coefficient d'ionisation α

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \quad \alpha = \frac{3,9810^{-4}}{10^{-2}} = 3,9810^{-2} \quad \text{soit } \alpha = 3,98\%$$

3. Conclusion

Seulement 3,98% de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ s'est ionisé. L'ionisation de l'acide acétique dans l'eau n'est donc pas totale mais partielle : on dit que l'acide éthanoïque est un acide faible.

L'équation bilan de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

1.3 Définition d'un acide faible

Un acide faible est un acide qui réagit partiellement avec l'eau. Son pH $\neq -\log C_a$

1.4 Exemples d'acides faibles

Acides faibles moléculaires AH:

CH_3COOH acide éthanoïque

HCOOH acide méthanoïque
 ClCH₂COOH acide monochloroéthanoïque
 C₆H₅COOH acide benzoïque

Acides faibles ioniques BH⁺:

NH₄⁺ ion ammonium
 CH₃NH₃⁺ ion méthylammonium
 C₂H₅NH₃⁺ ion éthylammonium
 CH₃ – NH₂⁺ – CH₃ ion diméthylammonium

2- UNE BASE FAIBLE : L'ION ETHANOATE

2-1 Etude qualitative

L'ion éthanoate (CH₃COO⁻) provient de la dissolution dans l'eau de l'éthanoate de sodium (CH₃COONa), qui est un composé ionique. Cette dissolution est totale selon l'équation :



La solution obtenue a un pH > 7, elle est donc basique.

2.2 Etude quantitative

Soit une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration C_b = 10⁻² mol/L, de pH = 8 à 25°C.

1. Calculer la concentration molaire volumique de chaque espèce chimiques présentes dans la solution.
2. Calculer le taux d'ionisation α. Conclure.

Résolution

1. Calcul des concentrations :

Inventaire des espèces chimiques : Na⁺, H₃O⁺, OH⁻, CH₃COO⁻ ; CH₃COOH et H₂O

$$[\text{Na}^+] = C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}. \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol/L}. \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} + 10^{-8} - 10^{-6} = 9,9910^{-3} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Conservation de la matière : $C_b = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-2} - 9,9910^{-3} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

2. Calcul du taux d'ionisation α :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C_b} \quad \alpha = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} = 10^{-3} \quad \text{soit } \alpha = 0,1\%$$

3. Conclusion

La réaction de l'ion éthanoate avec l'eau est très partielle. l'ion éthanoate est donc une base faible.

L'équation bilan de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

2-3 Définition d'une base faible

Une base faible est une base qui réagit partiellement avec l'eau. Son pH ≠ 14 + log C_b

2.4 Exemples de bases faibles

Bases faibles moléculaires B:

NH_3 ammoniaque

CH_3NH_2 méthylamine ou méthanamine

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ éthylamine ou éthanamine

$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ diméthylamine

Acides faibles ioniques A⁻:

CH_3COO^- ion éthanoate

HCOO^- ion méthanoate

$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ion monochloroéthanoate

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ion benzoate

Exercice d'application

On dissout une masse m de chlorure d'ammonium solide dans 500mL d'eau pure. La solution obtenue a une concentration $C_a = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer la masse m .
2. On mesure le pH et on trouve la valeur de 5,3 à 25°C
 - 2.1 Montrer que la solution contient un acide faible que l'on précisera.
 - 2.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction entre cet acide et l'eau.
 - 2.3 Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution.
 - 2.4 Préciser celles qui sont majoritaires, minoritaires ou ultra minoritaires.

On donne $K_e = 10^{-14}$ et $H:1$; $Cl: 35,5$; $N:14$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Notion de couple acide/base

Classification

(6,5H)

1. DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON BRONSTED

1.1 Définition d'un acide

Un acide est une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs protons H^+

1.2 Définition d'une base

Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+

2. NOTION DE COUPLE ACIDE/BASE

2.1 Cas du couple acide éthanoïque/ion éthanoate

Considérons l'équation : $CH_3COOH + H_2O \xrightleftharpoons{1} CH_3COO^- + H_3O^+$

– Le sens 1 correspond à la libération du proton H^+ (H_3O^+ dans l'eau) par l'acide éthanoïque CH_3COOH .

– Le sens 2 correspond à la capture du proton H^+ par la base CH_3COO^- .

CH_3COOH et CH_3COO^- sont dits acide et base conjugués l'un de l'autre. Il forme un couple acide/base conjugué noté : CH_3COOH/CH_3COO^-

2.2 Généralisation : couple acide/base

De façon générale, l'action d'un acide faible ou d'une base faible sur l'eau conduit à un équilibre chimique selon l'équation : $acide + H_2O \rightleftharpoons base + H_3O^+$ ou $base + H_2O \rightleftharpoons acide + OH^-$

Acide et base constituent un couple acide/base

2.3 Autres exemples de couples acide/base

2.3.1 Le couple NH_4^+/NH_3

L'ion ammonium NH_4^+ (acide faible) et l'ammoniac NH_3 (base faible) sont liés par l'équilibre protonique $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ ou $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$. On obtient le couple NH_4^+/NH_3

2.3.2 Le couple de l'eau

$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$ On obtient le couple H_3O^+/H_2O
 acide base

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ On obtient le couple H_2O/OH^-
 acide base

La molécule d'eau se comporte tantôt comme un acide, tantôt comme une base : on dit que l'eau est amphotère ou un ampholyte

Application 1

On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous. Les solutions sont de même concentration molaire.

| | | | | | |
|------------------|----------------|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Numéro du bécher | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Nom du composé | Acide nitrique | Chlorure de méthylammonium | Ethanoate de sodium | Hydroxyde de sodium | Acide éthanoïque |

1. Ecrire les équations-bilans des réactions de chacun de ces composés avec l'eau.
2. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques selon Bronsted
3. Donner pour chaque composé le couple acide/base correspondant.

3. CONSTANTE D'ACIDITE K_a ET pK_a D'UN COUPLE ACIDE-BASE DANS L'EAU

3.1 Constante d'acidité

La constante d'acidité noté K_a d'un couple acide/base est :

$$K_a = \frac{[base] \times [H_3O^+]}{[acide]} \quad \text{elle est sans unité et sa valeur ne dépend que de la température.}$$

Exemple : couple CH_3COOH/CH_3COO^- ; $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

3.2 Notion de pK_a

Par définition, le pK_a d'un couple acide/base est : $pK_a = -\log K_a \leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

On montre aussi que $pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]} \Rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[base]}{[acide]}$

3.3 Détermination expérimentale du pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

On prépare différentes solutions en mélangeant à chaque opération une solution aqueuse d'acide éthanoïque de volume V_a et une solution aqueuse d'éthanoate de sodium (base conjuguée) de volume

V_b de même concentration ($C_a = C_b = 10^{-2}$ mol/L). A chaque mélange, on mesure le pH de la solution obtenue (voir tableau ci-dessous)

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_a(\text{cm}^3)$ | 40 | 30 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $V_b(\text{cm}^3)$ | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| pH | 4,2 | 4,3 | 4,5 | 4,8 | 5,1 | 5,3 | 5,4 |

1. Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans le mélange pour $pH = 4,2$
2. Montrer que $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_b}{V_a}$ pour $pH = 4,2$
3. En généralisant cette expression à tous les mélange, tracer la courbe $pH = f(\log(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}))$ à l'échelle : 1cm pour 1 unité de pH et 2cm pour 0,1 unité de $\log(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]})$
4. Montrer que l'équation de la droite obtenue est de la forme $pH = A + B \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$, A et B étant des constantes que l'on déterminera.
5. Que représente la constante A.

Résolution

1. Calcul des concentrations des espèces chimiques

Inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange : H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COO^- , CH_3COOH et H_2O .

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}, \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}, \quad [Na^+] = \frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b}$$

$$[H_3O^+] = 6,310^{-5} \text{ mol/L} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,310^{-5}} = 1,5910^{-10} \text{ mol/L} \quad [Na^+] = \frac{10^{-2} \times 10}{50} = 2.10^{-3} \text{ mol/L}$$

Equation de l'électroneutralité de la solution : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$ or $[Na^+] \gg [H_3O^+] \gg [OH^-]$ donc $[CH_3COO^-] \approx [Na^+] = 2.10^{-3} \text{ mol/L}$

Conservation de la matière: $\frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b} + \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

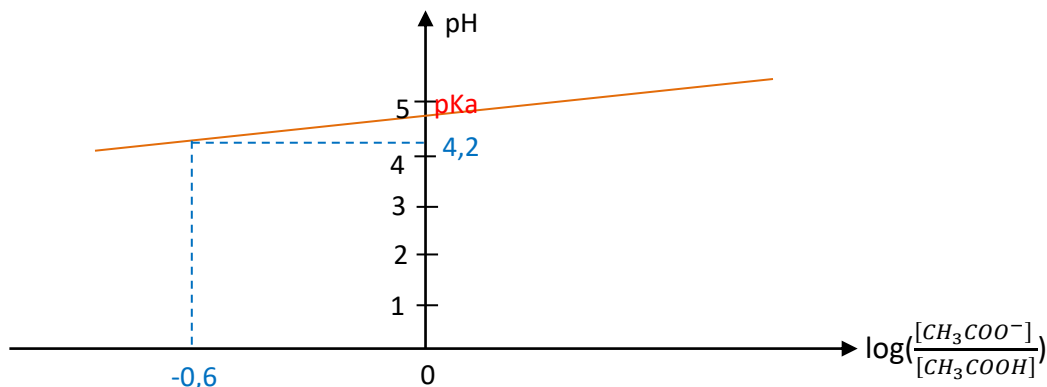
$$\Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b} + \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b} - \frac{C_b \times V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b} \quad [CH_3COOH] = \frac{10^{-2} \times 40}{50} = 8.10^{-3} \text{ mol/L}$$

2. Montrons que $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_b}{V_a}$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{2.10^{-2}}{8.10^{-3}} = 0,25 \\ \frac{V_b}{V_a} = \frac{10}{40} = 0,25 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_b}{V_a}$$

3. Tracé de la courbe $pH = \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-----|------|------|------|
| pH | 4,2 | 4,3 | 4,5 | 4,8 | 5,1 | 5,3 | 5,4 |
| $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_b}{V_a}$ | 0,25 | 0,33 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $\log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$ | -0,60 | -0,48 | -0,30 | 0 | 0,30 | 0,48 | 0,60 |



COURBE DE $pH = \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$

4. La courbe obtenue est une droite qui ne passe pas par l'origine du repère. Son équation est donc de la forme : $pH = A + B \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$ avec B : le coefficient directeur de la droite et A : ordonnée à l'origine

Déterminons A et B

$$B = \frac{\Delta pH}{\Delta \log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} \quad B = \frac{4,8 - 4,2}{0 - (-0,6)} = 1. \quad A = 4,8 \text{ (voir courbe)}$$

L'équation de la droite devient : $pH = 4,8 + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$

5. La constante A Pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- ,
 $pH = pKa + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$ et $pH = A + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

D'où $A = pKa$

A représente donc le pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

On a donc $pKa = 4,8$ et le Ka du couple est : $Ka = 10^{-pKa} = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

4. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE/BASE DANS L'EAU

4.1 Force d'un acide faible

Un acide faible est d'autant plus fort que son pKa est plus faible et que sa constante d'acidité Ka est plus grande.

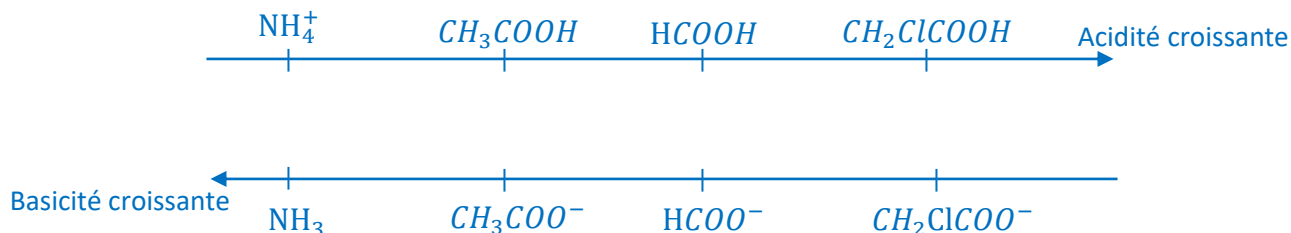
4.2 Force d'une base faible

Un base faible est d'autant plus forte que son pKa est plus grand et que sa constante d'acidité Ka est plus petite.

Application 2

Classer en utilisant une échelle de classification les acides faibles suivants par acidité croissante de même que leurs bases conjuguées par basicité croissante

| Couple acide/base | pKa | Ka |
|--------------------------|------|----------------------|
| CH_3COOH/CH_3COO^- | 4,75 | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| $CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$ | 2,9 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| NH_4^+/NH_3 | 9,3 | $5,0 \cdot 10^{-10}$ |
| $HCOOH/HCOO^-$ | 3,75 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ |

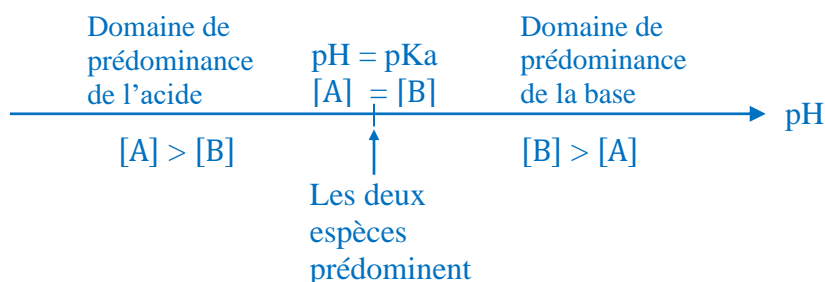


5. DOMAINE DE PREDOMINANCE D'UN ACIDE ET DE SA BASE CONJUGUEE

5.1 Domaine de prédominance

La relation $pH = pKa + \log\frac{[B]}{[A]}$ permet de définir trois domaines :

- $pH = pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [A] = [B]$: l'acide A et la base B prédominent.
- $pH < pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Rightarrow [B] < [A]$: l'acide A est l'espèce dominante.
- $pH > pKa \Rightarrow \log\frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow [B] > [A]$: la base B est l'espèce dominante.



Application 3

I/ Une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+ ; Cl^-) de concentration $C = 6.10^{-2}\text{mol/L}$ a un $\text{pH} = 5,2$.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.
2. Recenser puis calculer les concentrations molaires volumiques de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution.
3. Quelle est la base conjuguée de l'ion ammonium ?
4. Donner l'expression puis calculer la constante d'acidité K_a associée.
5. Donner l'expression du $\text{p}K_a$ du couple et calculer sa valeur.
6. Laquelle des deux espèces du couple est prédominante dans la solution ?

II/ On mélange un volume $V_1=24\text{mL}$ d'acide méthanoïque de concentration $C_1=0,1\text{mol/L}$ avec un volume $V_2=6\text{mL}$ d'une solution de concentration $C_2=0,2\text{mol/L}$ obtenue en dissolvant du méthanoate de sodium (HCOONa) dans l'eau pure. la mesure au pH -mètre indique 3,5. Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans le mélange.

5.2 Indicateur coloré

5.2.1 Définition

Un indicateur coloré est une substance chimique qui en solution aqueuse change de couleur pour un intervalle donné de pH . Cet intervalle constitue la zone de virage.

5.2.2 Quelques exemples d'indicateurs colorés

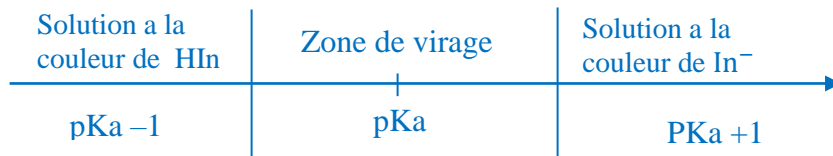
| Indicateurs colorés | Couleur en milieu basique | Couleur en milieu acide | pH de la zone de virage |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Héliantine | Rouge | Jaune | 3,1 – 4,4 |
| Bleu de bromothymol ou BBT | Jaune | Bleu | 6 – 7,6 |
| Phénolphtaléine ou $\varphi\varphi$ | incolore | Rose ou rouge violacé | 8,2 – 10,0 |

5.2.3 Zone de virage d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acide/base faible InH/In^- . L'équation de sa réaction avec l'eau est : $\text{InH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Pour un indicateur coloré : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$:

- pour $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$: la forme acide InH impose sa couleur à la solution.
- pour $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$: la forme basique In^- impose sa couleur à la solution.
- pour $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$: les deux couleurs se superposent : c'est la zone de virage.



Application 4

L'hélianthine, indicateur coloré, est un acide faible dont on notera InH .

1. Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.
2. La forme d'acide du couple acide/base correspondant à l'hélianthine donne à la solution une couleur rouge si sa concentration molaire est au moins dix fois supérieure à la concentration de la forme basique. De même que la forme basique de ce couple donne une solution de couleur jaune si sa concentration molaire est au moins dix fois supérieure à la concentration de la forme acide.

En faisant varier le pH de la solution où se trouve l'hélianthine, on peut faire varier la concentration de deux formes acide et basique en présence.

Déterminer pour quelles valeurs de pH l'hélianthine a :

- 2.1 Une couleur rouge nette.
- 2.2 Une couleur jaune nette.

On rappelle que le pK_a du couple acide/base correspondant à l'hélianthine vaut 3,5.

3. Application : en ajoutant quelques gouttes de l'hélianthine :
 - 3.1 à une solution de $\text{pH} = 2$
 - 3.2 à une solution de $\text{pH} = 5$
 - 3.3 à une solution de $\text{pH} = 3$

Le pH de ces solutions n'étant pas modifier par cet apport, indiquer la couleur observée dans chaque cas.

Application 5

On se propose d'étudier deux solutions S_1 et S_2 .

1. La solution S_1 est obtenue en faisant dissoudre dans 1L d'eau pure une masse m d'acide éthanoïque.
 - 1.1 Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
 - 1.2 Le pH de cette solution à 25°C est 3,4 et le pK_a du couple acide base correspondant est 4,78.
 - 1.2.1 Montrer que pour cette solution on a $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,17 \cdot 10^{-2}$.
 - 1.2.2 Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans S_1 .
 - 1.2.3 En déduire la concentration C_1 de S_1 .
 - 1.2.4 Déterminer la masse m introduite.
2. La solution S_2 est une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol/L et de $\text{pH} = 8,4$ à 25°C .
 - 2.1 Recenser les espèces chimiques présentes dans S_2 et calculer leurs concentrations.
 - 2.2 Calculer la valeur du pK_a du couple acide base et la comparer à celle donnée en 1.2

Réactions acido - basiques

Solutions tampons

(5,5H)

1. ETUDE DE LA REACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

1.1 Etude de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium

1.1.1 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre l'acide éthanoïque (acide faible) et l'hydroxyde de sodium (base forte) est totale et exothermique.

L'équation bilan de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

1.1.2 Généralisation

De façon générale, la réaction entre un acide faible et une base forte est totale et exothermique selon l'équation-bilan : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{BH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O}$

1.2 Evolution du pH au cours de la réaction

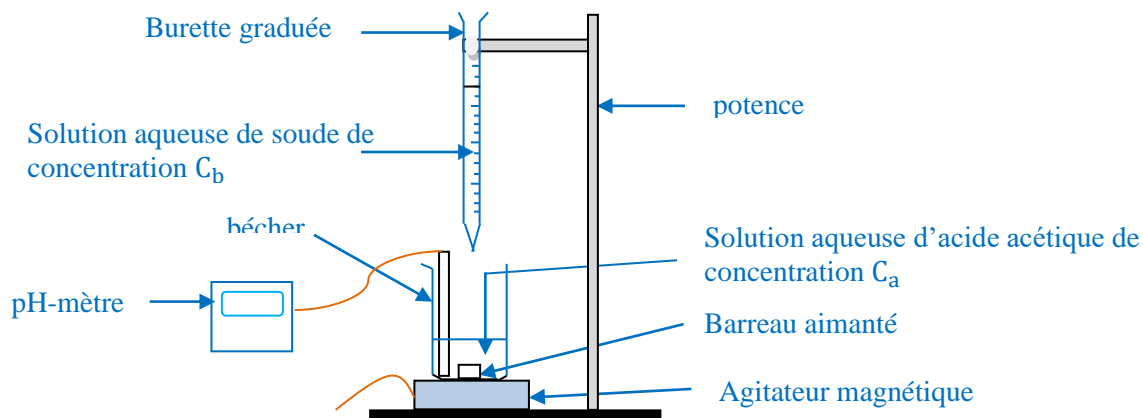
Dans un bécher contenant un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide acétique de concentration molaire C_a , on verse à la burette une solution de soude de concentration molaire $C_b = 10^{-1} \text{ mol/L}$. On suit les variations de pH du mélange dont les mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

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

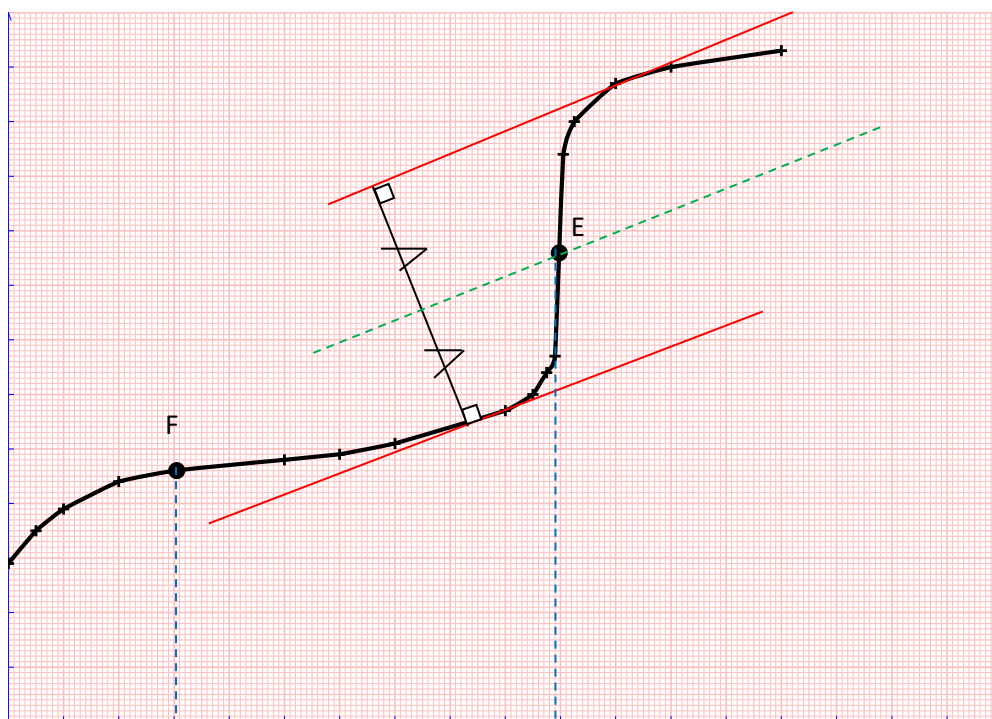
1. Faire le schéma du dispositif expérimental
2. Ecrire l'équation – bilan de la réaction acido-basique
3. Tracer la courbe de la variation du pH en fonction de V_b $\text{pH} = f(V_b)$
Echelle : 1cm pour 1 unité de pH et 1cm pour 2mL.
4. Interpréter la courbe obtenue.
5. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence et du point de la demi-équivalence.
6. Quelle est la nature de la solution à l'équivalence acido-basique ?

Résolution

1. Schéma du dispositif expérimental



2. L'équation de la réaction acido-basique : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
3. Tracer de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$



4. Interprétation

La courbe présente 4 parties, 3 concavités et 2 points d'inflexions :

- 1ère partie : $0 \leq V_b \leq 4\text{mL}$: le pH croît plus rapidement
- 2è partie : $4\text{mL} \leq V_b \leq 14\text{mL}$: le pH augmente lentement et la courbe présente un point d'inflexion F : c'est le point de la demi-équivalence. Cette faible variation de pH correspond à « l'effet tampon »
- 3è partie : $14\text{mL} \leq V_b \leq 22\text{mL}$: brusque augmentation du pH (saut du pH). La courbe présente le 2è point d'inflexion : c'est le point d'équivalence E.

– 4^e partie : $22\text{mL} \leq V_b \leq 28\text{mL}$: le pH varie lentement et tend vers celui de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

5. Etude de l'équivalence et de la demi-équivalence

◇ Equivalence acido-basique :

A l'équivalence acido-basique, on a : $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \Rightarrow C_b V_{bE} = C_a V_a$

On détermine graphiquement le point d'équivalence E par le méthode des tangentes parallèles :

E ($V_{bE}=20\text{mL}$, $\text{pH}_E=8,6$)

◇ Demi-équivalence acido-basique :

On appelle point de demi-équivalence un point particulier pour lequel $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$.

En ce point $\text{pH} = \text{pKa}$

Graphiquement les coordonnées du point de la demi-équivalence F sont :

F ($V_{bF}=10\text{mL}$, $\text{pH}_F=4,8$) : le pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est 4,8

6. La solution obtenue à l'équivalence est une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- ; \text{Na}^+$) qui est une solution basique car les ions CH_3COO^- sont basiques et $\text{pH}_E > 7$ à 25°C

2. ETUDE DE LA REACTION ENTRE UNE BASE FAIBLE ET UN ACIDE FORT

2.1 Caractéristiques et équation-bilan de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base faible est totale et exothermique selon l'équation bilan $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$

2.2 Cas de la réaction entre une solution d'ammoniac et une solution d'acide chlorhydrique

Toutes les solutions sont prises à 25°C

Dans un bécher, on introduit $V_b = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ammoniac qu'on dose par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1\text{mol/L}$. On obtient le tableau de mesure suivante.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_a(\text{mL})$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7,5 | 8 | 8,5 | 9,5 | 10 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| pH | 11,0 | 10,0 | 9,7 | 9,4 | 9,2 | 9,0 | 8,7 | 8,4 | 8,0 | 5,3 | 2,5 | 2,1 | 2,0 | 1,7 | 1,5 | 1,4 | 1,2 |

1. Ecrire l'équation – bilan de la réaction acido-basique

2. Tracer la courbe de la variation du pH en fonction de V_a $\text{pH} = f(V_a)$ à l'échelle : 1cm pour 1 unité

de pH et 1cm pour 1mL.

3. Déduire de la courbe :

3.1 les coordonnées du point d'équivalence.

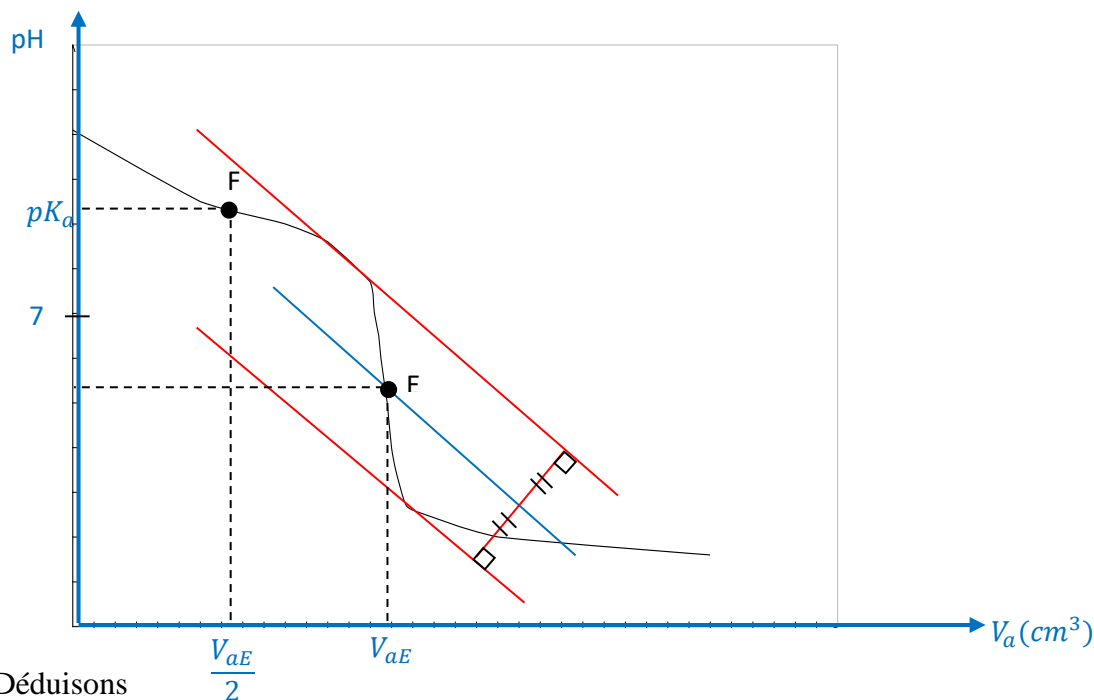
3.2 la concentration C_b de la solution d'ammoniac.

3.3 la valeur du pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Résolution

1. L'équation de la réaction acido-basique : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

2. Tracer de la courbe $\text{pH} = f(V_a)$



3. Déduisons

3.1 Les coordonnées du point d'équivalence E $E \left(\begin{matrix} V_{aE} = 8 \text{ mL} \\ pH_E = 5,3 \end{matrix} \right)$

3.2 la concentration C_b de la solution d'ammoniac

A l'équivalence acido-basique, on a : $n_a = n_b \Rightarrow C_a V_{aE} = C_b V_b \Rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$

$$C_b = \frac{0,1 \times 8}{10} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3.3 Le pK_a du couple NH_4^+/NH_3

A la demi-équivalence F, $V_{aF} = \frac{V_{aE}}{2} = \frac{8}{2} = 4 \text{ mL}$ et $pH_F = 9,2$ donc $pK_a = 9,2$

3. DOSAGE

3.1 Définition

Doser une espèce chimique présente dans une solution consiste à déterminer la concentration molaire volumique de cette espèce dans la solution.

3.2 Principe du dosage

La réaction de dosage doit être rapide et la plus totale possible. **Elle doit permettre de déterminer de façon précise la fin de la réaction (l'équivalence). Ainsi :**

– pour doser une base forte, on utilise un acide fort et vice-versa : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

– pour doser un acide faible, on utilise une base forte :



– pour doser une base faible, on utilise un acide fort :



3.3 Les deux méthodes de dosage

3.3.1 Le dosage colorimétrique

– Principe

Il s'agit de déterminer le point d'équivalence acido-basique par le changement de couleur de la solution dosée contenant quelques gouttes d'un indicateur coloré.

- Choix de l'indicateur coloré

On doit choisir l'indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH du point d'équivalence.

3.3.2 Le dosage pH-métrique

Il s'agit de déterminer le point d'équivalence E par la méthode des tangentes parallèles

4. SOLUTION TAMPON

4.1 Définition

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

Pour cette solution $\text{pH} = \text{pKa}$ et $[\text{A}] = [\text{B}]$

4.2 Propriétés

Le pH d'une solution tampon varie peu :

- lors d'une dilution
- lors d'un ajout modéré d'acide ou de base

4.3 Préparation

Pour préparer une solution tampon, on dispose de trois méthodes :

- **1^{ère} méthode : réaction d'un acide faible avec une base forte jusqu'à la demi-équivalence :**

$$\text{dans ces condition } \text{pH} = \text{pKa} \text{ et } n_{\text{OH}^-} = \frac{n_a}{2} \Rightarrow C_b V_b = \frac{C_a V_a}{2}$$

- **2^e méthode : réaction d'un acide fort avec une base faible jusqu'à la demi-équivalence :**

$$\text{dans ces condition } \text{pH} = \text{pKa} \text{ et } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n_b}{2} \Rightarrow C_a V_a = \frac{C_b V_b}{2}$$

- **3^e méthode : mélange équimolaire d'une solution d'acide faible avec une solution de sa base conjuguée : dans ces condition $\text{pH} = \text{pKa}$ et $n_a = n_b \Rightarrow C_a V_a = C_b V_b$**

4.4 Intérêts

Les solutions tampons permettent :

- d'étalonner les pH-mètre
- de tamponner des médicaments pour permettre des réactions enzymatiques dans le sang.

Exercice d'application 1

Dans cet exercice, les solutions sont prises à 25°C et le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

1. La solution d'acide bromhydrique (HBr)

Une solution A d'acide bromhydrique centimolaire (10^{-2} mol/L) a un $\text{pH} = 2$

- 1.1 Montrer que l'acide bromhydrique est un acide fort.
- 1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction avec l'eau.
- 1.3 citer un autre exemple d'acide fort.

2. la solution de méthylamine (CH_3NH_2)

On dispose de 5 mL d'une solution B de méthylamine de concentration molaire volumique $C_B = 8,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L de $\text{pH} = 11,8$.

- 2.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de la méthylamine avec l'eau.
 - 2.2 Faire l'inventaire des espèces chimiques et calculer leur concentration.
 - 2.3 Calculer le pKa du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$
3. Mélange de solution

On mélange les deux solutions précédentes.

- 3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide bromhydrique et la méthylamine.
- 3.2 Quel volume V_{AE} de solution A d'acide bromhydrique faut-il verser dans 5 mL de la solution B de méthylamine pour atteindre l'équivalence acido-basique ?
- 3.3 Quelle est la nature du mélange à l'équivalence ? Justifier.
- 3.4 On mélange un volume $V_A=20,5$ mL de solution A à un volume $V_B = 5$ mL de la solution B. Donner le pH, le nom et les propriétés de ce mélange.
- 3.5 Donner l'allure de la courbe de dosage B par A (préciser les points caractéristiques).

Exercice d'application 2

Pour préparer un volume $v = 150$ mL d'une solution tampon T de $\text{pH} = 9,2$, on dispose de 1 L de chacune des solutions suivantes :

- Acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 0,1$ mol/L ;
- Hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 0,05$ mol/L ;
- Ammoniac de concentration $C_3 = 0,05$ mol/L ;
- Chlorure d'ammonium de concentration $C_4 = 0,1$ mol/L ;
- Acide éthanoïque de concentration $C_5 = 0,1$ mol/L ;
- Ethanoate de sodium de concentration $C_6 = 0,05$ mol/L.

Indiquer trois manières précises de fabriquer la solution T.