COURS DE CHIMIE TERMINALE C & D

TABLE DE MATIERE

Nº:	Chapitres :	Pages
1	LES SOLUTIONS AQUEUSES ET LEUR pH	2 – 7
2	SOLUTIONS ACIDES FORTS - BASES FORTES	8 – 11
3	COUPLES ACIDE-BASE – CONSTANTE Ka	12 – 17
4	DOSAGES ACIDO-BASIQUES	18 – 23
5	LES ALCOOLS	24 – 33
6	ACIDES CARBOXYLIQUES & DÉRIVÉS	34 – 41
7	LES AMINES	42 – 47
8	LES ACIDES α - AMINÉS	48 – 52

Sujetexa.com

Edition de Septembre 2012

Chapitre 1 : | *SOLUTIONS AQUEUSES ET LEUR pH*

Objectifs

- Connaitre le phénomène de dispersion des ions et le phénomène d'ionisation des composés polaires ;
- Savoir écrire l'équation d'électroneutralité EEN ;
- Connaitre le phénomène d'autoprotolyse de l'eau ;
- Connaitre les grandeurs Ke ; pKe ; pH et la nature d'une solution aqueuse.

SOMMAIRE

1. **Solutions aqueuses**
1.1. Solutions des composés ioniques
1.2. Solutions des composés polaires
1.3. Les concentrations
1.4. Conservation de matière
1.5. Equation d'électroneutralité
1.6. Dilution

2. **Autoprotolyse de l'eau pure**
2.1. Ionisation de l'eau pure
2.2. Produit ionique de l'eau

3. **pH des solutions aqueuses**
3.1. Expression du pH
3.2. pH des solutions neutre-acide-basique

1. Solutions aqueuses :

Une **solution aqueuse** est un mélange homogène obtenu en dissolvant un **soluté** dans le **solvant eau**.

1.1. Solutions aqueuses des composés ioniques :

Exemples des composés ioniques : $NaC\ell$; NaOH ; $CuSO_4$; $NH_4C\ell$..

Un composé ionique est constitué d'un empilement régulier d'ions positifs et ions négatifs. Lors de la dissolution dans l'eau d'un composé ionique, le réseau cristallin s'effondre et les ions qui le constituent se dispersent. Les molécules d'eau entourent les ions dispersés : on dit que les ions sont **hydratés** ou **solvatés**.

Equation de la mise en solution :

$$NaC\ell \xrightarrow{H_2O} (Na^+ + C\ell^-) \qquad NaOH \xrightarrow{H_2O} (Na^+ + OH^-)$$

1.2. Solutions aqueuses des composés polaires:

Exemples des composés moléculaires polaires : $HC\ell$; HBr ; NH_3 ...

Les composés moléculaires polaires subissent, au contact de l'eau, le phénomène **d'ionisation**.

Sujetexa.com

Lors du phénomène d'ionisation :

- Certains composés polaires tels que HCℓ cèdent leur proton (H^+) à la molécule d'eau : il se forme alors **l'ion hydronium H_3O^+**.

$$H_2O + H\text{-}C\ell \rightarrow H_3O^+ + C\ell^-$$

- D'autres composés polaires tel que NH_3 captent le proton (H^+) de la molécule d'eau en cassant la liaison H–OH : il se forme **l'ion hydroxyde OH^-** : $NH_3 + H\text{-}OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

1.3. **Les concentrations** :

a. **Concentration initiale** : La concentration molaire (ou molarité) d'une solution est la quantité (en moles) de soluté dissous dans un litre de solution. $\boxed{C = \frac{n}{V_s}}$ avec $n = \frac{m}{M}$ on a : $C = \frac{m}{V_s.M} = \frac{C_m}{M}$

NB : Si le soluté dissous est gazeux, $n = \frac{V_{gaz}}{V_m} \Rightarrow C = \frac{V_{gaz}}{V_s.V_m}$

Remarque : On utilise souvent les adjectifs **molaire** ; **décimolaire** et **centimolaire** pour désigner respectivement des concentrations de **1mol/L ; 10^{-1}mol/L** et **10^{-2}mol/L.**

b. **Concentration d'une espèce en solution** :

La concentration d'une espèce chimique A présente dans une solution se note : $\boxed{[A] = \frac{n_A}{V_s}}$ L'espèce chimique A peut-être un ion ou une molécule non dissociée.

1.4. **Conservation de matière** :

Considérons l'équation de la mise en solution d'un composé polaire de formule moléculaire (HX) : $HX + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-$

La conservation des atomes X de la molécule HX se traduit par :

$$(n_{HX})_{initial} = n(X^-) + (n_{HX})_{restant}$$

En divisant cette égalité par le volume V_S de la solution on a :

$$\frac{(n_{HX})_{initial}}{V_s} = \frac{n_{X^-}}{V_s} + \frac{(n_{HX})_{restant}}{V_s} \quad soit: \quad C = [X^-] + [HX]_r$$

SUPtoXa.com

1.5. **Equation d'électroneutralité (EEN)**:

Toute solution aqueuse est électriquement neutre. Cette propriété est traduite par une équation d'électroneutralité qui indique que la quantité des charges positives apportées par les cations (ions positifs) est égale à la quantité des charges négatives apportées par les anions (ions négatifs).

Exemple : Soit une solution aqueuse contenant les ions suivants : X^{x+} ; Y^{y+} ; M^{m-} ; N^{n-}. L'équation d'électroneutralité de cette solution s'écrit :

$$\mathbf{x.[X^{x+}] + y.[Y^{y+}] = m.[M^{m-}] + n.[N^{n-}]}$$

Exercice d'application :

1. On prépare une solution S_1 en dissolvant le sulfate de sodium (Na_2SO_4) dans l'eau. La solution obtenue a une concentration massique égale à 14,2g/l. Calculer la concentration molaire C_1 de S_1.

On donne : O :16 ; Na : 23 et S : 32g/mol.

2. On mélange un volume v_1 = 200ml de S_1 à un volume v_2 = 300ml d'une solution de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) de concentration décimolaire.

a. Ecrire les équations de mise en solution de deux composés ioniques. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer la concentration molaire de chaque ion.

b. Ecrire l'équation d'électroneutralité du mélange et vérifier que le mélange est électrique neutre.

1.6. **Dilution** :

a. **Définition** : La dilution est une opération qui consiste à diminuer la concentration d'une solution.

b. **Mode opératoire** : On prélève à l'aide d'une **pipette** un volume v_i d'une solution aqueuse de concentration C_i et on l'introduit dans un flacon appelé **fiole jaugée**. On ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'au **trait de jauge** qui délimite le volume final v_f (= au volume de la fiole). On ferme la fiole et on agite pour rendre le mélange homogène.

sujetexa.com

Remarque : - L'ajout d'eau distillée ne modifie pas la quantité de matière du soluté : $\mathbf{n_i = n_f \Leftrightarrow C_i.v_i = C_f.v_f}$.

- Si on dilue **n** fois une solution S_1 de concentration C_1 pour obtenir une solution S_2, alors la concentration de la solution S_2 est :

$$\mathbf{C_2 = \frac{C_1}{n} \Leftrightarrow v_2 = n.v_1}$$

Exercice d'application :

Exercice n°1 *:*

On veut préparer un volume V_2 = 500mL d'une solution S_2 d'ammoniac de concentration C_2= 0,01mol/L. On dispose d'une solution S_1 commerciale de concentration C_1 =0, 1mol/L.

Quel volume V_1 de S_1 faut-il prélever pour réaliser S_2?

Exercice n°2 :

1. On dispose d'un litre d'une solution S_0 de $CaCl_2$ de concentration molaire $C_0 = 10^{-2}$mol/L. Calculer la masse m du chlorure de calcium dissoute pour préparer la solution S_o. (Cl :35,5; Ca :40,1g/mol)

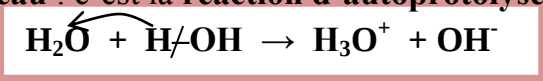
2. On souhaite préparer une solution diluée S_1 de concentration $C_1 = 10^{-3}$mol/L. Quel volume v_o de solution S_0 faut-il prélever pour préparer un volume v_1 = 100ml de la solution diluée S_1?

3. Décrire explicitement le mode de la préparation de S_1. On précisera soigneusement le nom du matériel utilisé pour cette préparation.

2. **Autoprotolyse de l'eau pure** :

2.1. **Ionisation de l'eau pure** :

Au cours des nombreux chocs et à cause de la polarisation des liaisons H–OH, la molécule d'eau s'ionise en libérant le proton H^+. Ce dernier se combine à une autre molécule d'eau pour donner l'ion hydronium H_3O^+ : il y a donc **transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre molécule d'eau** : c'est la **réaction d'autoprotolyse de l'eau**.



2.2. **Produit ionique de l'eau** :

Toute solution aqueuse contient des ions H_3O^+ et OH^- apportés par l'ionisation des composés polaires.

La dissolution d'un soluté a pour effet de modifier les molarités en ions H_3O^+ et OH^- tout en conservant le produit $\mathbf{[H_3O^+].[OH^-]}$ constant.

Ce produit, noté $\boxed{\mathbf{Ke = [H_3O^+].[OH^-]}}$ est appelé **produit ionique de l'eau**.

Remarque : - Le produit ionique Ke est une grandeur sans unité et qui dépend de la température.

– A partir du Ke, on définit une autre grandeur **pKe** positive donnée par la relation : $\boxed{\mathbf{pKe = - \log Ke}}$

Exemple: A 25°C, $Ke = 10^{-14} \Rightarrow pKe = 14$;

A 60°C, $Ke = 9{,}55.10^{-14} \Rightarrow pKe = 13{,}02$.

3. **pH des solutions aqueuses**:

3.1. **Expression du pH**:

Le pH d'une solution aqueuse est , par définition, donné par la relation suivante : $\boxed{\mathbf{[H_3O^+] = 10^{-pH} \iff pH = -\log[H_3O^+]}}$, **r**elation valable dans le domaine: $10^{-14}\text{mol/l} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-1}\text{mol/l} \Leftrightarrow \mathbf{1 \leq pH \leq 14}$

Remarque : - Le pH est une grandeur sans unité, toujours positive;

- De deux solutions aqueuses, la plus concentrée en ions hydronium H_3O^+ a le pH le plus faible.

- Le pH d'une solution aqueuse peut-être déterminé soit en utilisant l'appareil pH-mètre soit en utilisant le papier pH (qui est un indicateur dont la couleur dépend du milieu).

Exercices d'application :

Exercice n°1 *: Dans chacune de solutions, on donne les concentrations molaires en ions hydronium : Dans* S_1 *:* $[H_3O^+] = 2.10^{-3}\text{mol/l}$ *;*

Dans S_2 *:* $[H_3O^+] = 4{,}55.10^{-13}\text{mol/l}$.

Calculer le pH de chacune des solutions.

Exercice n°2 *: On donne les pH des solutions aqueuses prises à 25°C, suivants :* $pH_1 = 3$ *:* $pH_2 = 4{,}5$ *;* $pH_3 = 10{,}35$.

sujetexa.com

Calculer la concentration molaire des ions H_3O^+ dans chacune des solutions. Calculer la concentration molaire des ions hydroxyde dans chacune des solutions. A 25°C, Ke = 10^{-14}.

3.2. **pH des solutions neutre ; acide et basique** :

a. **Solution neutre** :

Une solution neutre contient autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^-. Soit **$[H_3O^+]=[OH^-]$.** On montre que, pour une solution neutre : **pH= ½pKe**.

A 25°C, pKe = 14, pour une solution neutre pH = ½(14) = 7

A 60°C, pKe = 13, pour une solution neutre pH = ½(13) = 6,5.

b. **Solution acide** : Une solution est acide si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^-. Soit : **$[H_3O^+] > [OH^-]$**

On montre que pour une solution acide : pH < ½ pKe.

Exemple : à 25°C, une solution est acide si pH < ½ (14) ⇒ pH < 7.

c. **Solution basique** : Une solution est basique si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+. Soit : **$[H_3O^+] < [OH^-]$**

On montre que pour une solution basique : pH > ½ pKe.

Exemple : à 25°C, une solution est basique si pH > ½(14)⇒ pH>7.

Exercices d'application :

Exercice n°1 : *Toutes les solutions suivantes sont prises à 25°C. Compléter le tableau suivant :*

	$[H_3O^+]$ (mol/l)	$[OH^-]$ (mol/l)	pH	Nature de la solution
S_1			2,6	
S_2	$6,2.10^{-9}$			
S_3		$1,8.10^{-8}$		
S_4	$8,6.10^{-5}$			
S_5			11,5	
S_6		10^{-7}		

Exercice n°2 :

A 25°C, dans une solution aqueuse S, on a: $[H_3O^+]=25.10^{-8}[OH^-]$.

a. Calculer les concentrations molaires des ions hydronium et hydroxyde. On donne : Ke = 10^{-14}.

b. Que vaut le pH de la solution S ? Quelle est la nature de S ?

suiteXa.com

Chapitre 2 : SOLUTIONS D'ACIDES FORTS SOLUTIONS DE BASES FORTES

Objectifs :

⇨ *Définir selon la théorie de Brönsted un acide et une base*
⇨ *Donner les caractères d'un acide fort et d'une base forte*
⇨ *Appliquer les formules pH = - logC_a (pour un acide fort) ; pH = 14 + logC_b (pour une mono base forte)*
⇨ *Calculer la concentration molaire C de la solution d'acide fort ou de base forte à partir de son pH et inversement*

SOMMAIRE

1. **Solution d'acides forts**
1.1. Définition
1.2. Etude de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène
2. **Solution des bases fortes**
2.1. Définition
2.2. Etude de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

1. Solutions d'acides forts :

1.1 Définition :

Selon la théorie de Brönsted (chimiste allemand) un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons (H^+) au cours d'une réaction.

Un acide fort est une espèce chimique qui engendre des ions H_3O^+ par une **réaction totale** avec l'eau.

Exemples : HCℓ ; HBr ; HNO_3 ; H_2SO_4 …. sont des acides.

1.2 Solution aqueuse d'acide chlorhydrique:

a. Mise en solution :

La solution d'acide chlorhydrique est obtenue par dissolution dans l'eau du gaz HCℓ (chlorure d'hydrogène). La réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau se traduit par l'équation bilan :

$$HC\ell + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C\ell^-$$

La solution d'acide chlorhydrique conduit le courant (car elle contient des ions). Elle renferme :

- les ions chlorures $C\ell^-$ (car, en présence d'une solution de nitrate d'argent, elle donne un précipité blanc de AgCℓ) ;

Sujetexa.com

- les ions hydronium H_3O^+ (car elle fait virer au **jaune** le bleu de bromothymol BBT).

b. **Bilan des espèces en solution** :

Ions: **$C\ell^-$** ; **H_3O^+** et **OH^-**; Molécules : **H_2O** et éventuellement **$HC\ell$**.

c. **Equation d'électroneutralité (EEN)** :

$[H_3O^+] = [C\ell^-] + [OH^-]$; la solution étant acide : $[H_3O^+] >> [OH^-]$

$\Rightarrow [C\ell^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+]$.

d. **Conservation de matière** :

Soit C_a la concentration initiale de la solution. La conservation de l'atome $C\ell$ s'écrit : **$C_a = [C\ell^-] + [HC\ell]$**; or, $HC\ell$ est un acide fort donc sa dissolution est totale $\Rightarrow [HC\ell] = 0$. D'où, **$C_a = [C\ell^-] = [H_3O^+]$**

e. **Relation entre pH et concentration Ca**:

Par définition, $pH = -\log[H_3O^+]$; avec $[H_3O^+] = C_a$, alors :

$pH = -\log C_a \Leftrightarrow C_a = 10^{-pH}$. Cette relation n'est valable que pour le domaine : 10^{-6}mol/l $< C_a < 10^{-1}$mol/l.

f. **Cœfficient d'ionisation** :

Le coefficient d'ionisation, noté α, est *le rapport entre le nombre de mole de l'espèce ionisée par le nombre de mole de l'espèce introduite*. Ce coefficient donne le nombre des molécules ionisées.

$A = \dfrac{n_{Cl^-}}{n_{HCl}} = \dfrac{[Cl^-]}{C_a} = 1$, soit 100% des molécules $HC\ell$ se sont ionisées.

Remarque : – Pour un **monoacide fort** ($HC\ell$, HBr, HNO_3) on a : **pH = - logC**. Pour un **diacide fort** (H_2SO_4) on a la relation : **pH = - log(2C)** ; en effet, $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$.

– Lorsqu'on dilue 10 ; 100 ou 1000 fois une solution d'acide fort, son pH **augmente** d'une ; deux ou trois unités.

Exercice d'application :

La mesure du pH d'une solution S d'acide chlorhydrique de concentration $C = 3{,}16.10^{-2}$mol/l, donne à 25°C, la valeur 1,5.

1. a. Montrer que l'acide chlorhydrique ($HC\ell$) est un acide fort.

Sujetexa.com

b. Ecrire l'équation de la dissolution d'acide dans l'eau et calculer les concentrations des espèces en solution.

2. On dilue 50 fois la solution S. Calculer la concentration molaire et le pH de la solution obtenue.

2. Solutions des bases fortes :

2.1 Définition :

Selon Brönsted, une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons (H^+) au cours d'une réaction.

Une base forte est une espèce chimique qui engendre des ions OH^- par une **réaction totale** avec l'eau.

Exemples : NaOH; KOH; $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$; $Ba(OH)_2$ sont des bases.

2.2. Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium :

a. Mise en solution :

L'hydroxyde de sodium (NaOH) est un composé ionique constitué d'ions Na^+ et d'ions OH^-. Sa dissolution dans l'eau provoque la dispersion des ions qui sont ensuite hydratés.

- L'équation de sa mise en solution est : $\mathbf{NaOH \xrightarrow{eau} Na^+ + OH^-}$.

La solution d'hydroxyde de sodium fait virer au **bleu** le bleu de bromothymol (BBT).

- Les espèces en solution : Ions : $\mathbf{Na^+}$; $\mathbf{OH^-}$; $\mathbf{H_3O^+}$; les molécules: $\mathbf{H_2O}$ et éventuellement **NaOH.**

b. EEN et Conservation de matière :

EEN : $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$; la solution étant basique on a : $[H_3O^+] << [OH^-] \Rightarrow \mathbf{[Na^+] \approx [OH^-]}$

Soit C_b la concentration initiale de la solution.

CM : $C_b = [Na^+] + [NaOH]$; mais la dissolution de NaOH est totale $\Rightarrow [NaOH] = 0$. D'où, $\mathbf{C_b = [Na^+] = [OH^-]}$.

c. Relation entre pH et C_b :

Par définition, $pH = -\log[H_3O^+]$; or, $[H_3O^+] = \dfrac{Ke}{[OH^-]} = \dfrac{Ke}{C_b}$

$\Rightarrow pH = -\log Ke + \log C_b$. A 25°C, $\boxed{\mathbf{pH = 14 + \log C_b} \text{ et } \mathbf{C_b = 10^{-14+pH}}}$

Sujetexa.com

d. **Coefficient de dissolution** :

C'est le rapport $\alpha = \frac{[Na^+]}{C_b} = 1$: la réaction entre l'hydroxyde de sodium et l'eau est une réaction **totale**.

Remarque :

– Pour une **monobase forte** on a : **pH = 14 + logC**.

– Pour une **dibase forte** ($Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$) on a la relation : **pH = 14 + log(2C)** ; en effet, deux moles d'ions OH^- sont engendrées par mole de soluté de $Mg(OH)_2$ selon l'équation :

$$Mg(OH)_2 + H_2O \rightarrow 2OH^- + Mg^{2+}.$$

– Lorsqu'on dilue 10 ; 100 ou 1000 fois une solution de base forte, son pH **diminue** d'une ; deux ou trois unités.

Exercice d'application :

1. On prépare une solution S_1 d'hydroxyde de sodium en dissolvant une masse m de NaOH solide dans 400cm^3 d'eau pure. Le pH de la solution, à 25°C, est égal à 12.

a. Calculer la concentration molaire C_1 de la solution S_1.

b. Calculer les concentrations molaires des espèces en solution.

c. Calculer la masse m de NaOH dissoute. (H :1; O :16 ; Na : 23)

d. On dilue 5 fois la solution S_1. Calculer la concentration et le pH de la solution S_1' ainsi obtenue.

2. On mélange v_1 = 200ml de la solution S_1 avec v_2 = 300ml d'une solution S_2 d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration molaire $C_2 = 5.10^{-2}$mol/l.

Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le mélange. Calculer le pH du mélange.

Sujetexa.com

Chapitre 3 : COUPLES ACIDE – BASE CONSTANTE D'ACIDITÉ

Objectifs

- *Reconnaitre une réaction chimique acide-base (au sens de Brönsted);*
- *Savoir exprimer et calculer Ka et pKa d'un couple acide-base;*
- *Savoir classer les acides ou les bases faibles en solution aqueuse ;*
- *Déterminer les formes prédominantes d'une espèce donnée ;*
- *Expliquer l'équilibre d'un indicateur coloré acido-basique.*

SOMMAIRE

1. **Couples acide-base**
1.1. Définition de Brönsted
1.2. Acide faible – Base faible
1.3. Couple CH_3COOH/CH_3COO^-
1.4. Couples NH_4^+/NH_3 – H_2O/OH^-
1.5. Définition d'une réaction acide-base
2. **Constante d'acidité Ka**
2.1. Expression de Ka et pKa
2.2. Domaines de prédominance des espèces
2.3. Classification des couples A/B
2.4. Indicateur coloré

1. Couples acide-base :

1.1. Définition de Brönsted :

Selon la théorie de Brönsted :

- Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+.
-Une base est une espèce chimique capable de capter un proton H^+.

On peut écrire symboliquement : **Acide (A)** $\underset{\leftarrow 2}{\overset{1\rightarrow}{\longleftrightarrow}}$ H^+ **+ Base (B)**

Dans le sens 1, l'acide A cède le proton ; dans le sens 2, la base B le capte. L'acide A et la base B sont dits **conjugués** l'un de l'autre et forment un couple acide-base noté **A/B**.

1.2. Acide faible – Base faible :

a. **Notion d'acide faible** :

☞ Un acide faible est une espèce chimique qui réagit ***partiellement*** avec l'eau en engendrant des ions H_3O^+ selon l'équation bilan :

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

☞ L'équation bilan de la réaction entre un acide faible et l'eau est ***réversible et limitée***.

☞ Pour montrer qu'un acide est faible, on vérifie que : **pH > - logC**

Suiteexa.com

Exemple : l'acide éthanoïque, de formule CH_3COOH, est un acide faible. L'équation de sa mise en solution s'écrit :

$$\mathbf{CH_3COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+}$$

Autres exemples d'acides faibles : acide méthanoïque (HCOOH), acide propanoique (CH_3-CH_2-COOH), acide benzoïque (C_6H_5-COOH) …..

b. **Notion de base faible** :

☞ Une base faible est une espèce chimique qui réagit ***partiellement*** avec l'eau en engendrant des ions OH^- selon l'équation bilan :

$$\mathbf{B + H_2O \Longleftrightarrow OH^- + BH^+}.$$

☞ L'équation bilan de la réaction entre une base faible et l'eau est ***réversible et limitée***.

☞ Pour montrer qu'une base est faible, on vérifie que : **pH < 14 + logC**

Exemple : l'ammoniac, de formule NH_3, est une base faible. L'équation de sa mise en solution s'écrit : $\mathbf{NH_3+H_2O \Leftrightarrow OH^- + NH_4^+}$

Autres bases faibles: tous les ions carboxylates ($R\text{-}COO^-$) ; toutes les amines telles que : la méthylamine (CH_3NH_2), l'éthylamine (CH_3-CH_2-NH_2), la diméthylamine (CH_3-NH-CH_3) …..

1.3. **Couples CH_3COOH/CH_3COO^- et H_3O^+/H_2O**:

Au cours de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau ($\mathbf{CH_3COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+}$):

- l'acide éthanoïque se transforme en ion éthanoate $\mathbf{CH_3COO^-}$ en cédant un ion H^+, l'acide éthanoïque est un acide au sens de Brönsted et l'ion éthanoate est sa base conjuguée, d'où le couple acide-base : $\mathbf{CH_3COOH / CH_3COO^-}$.
- l'eau (H_2O) se transforme en ion H_3O^+ en captant un ion H^+, donc l'eau est une base au sens de Bronsted et $\mathbf{H_3O^+}$ **est son acide** conjugué : d'où le couple $\mathbf{H_3O^+/H_2O}$.

sujetexa.com

1.4. **Couples NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^-** :

Au cours de la réaction entre NH_3 et l'eau **$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow OH^- + NH_4^+$**: l'ammoniac capte un proton H^+ et se transforme en ion NH_4^+, d'où le couple acide-base : **NH_4^+/NH_3** ; l'eau cède le proton H^+ et se transforme en ion OH^-, d'où le couple acide-base : **H_2O/OH^-**.

Remarque : H_2O appartient à deux couples acide-base en étant acide dans l'un et base dans l'autre : la molécule d'eau est un **ampholyte**.

1.5. **Définition de la réaction acide-base** :

Une réaction acide-base est une réaction qui correspond à un transfert d'ions H^+ (proton) de l'acide vers la base. Elle met en jeu deux couples acide-base : **Acide (1) +Base (2)$\Longleftrightarrow$Acide (2)+Base (1)** A_1/B_1 ; A_2/B_2

2. **Constante d'acidité** :

2.1. **Expression de la constante d'acidité** :

Lors de la dissolution d'un acide faible A dans l'eau, il s'établit un équilibre chimique caractérisé par la coexistence des espèces suivantes : l'ion H_3O^+, l'acide A et sa base conjuguée B.

Les concentrations de ces espèces obéissent, à une température donnée, à la relation suivante :

$$\frac{[H_3O^+][BASE]}{[ACIDE]} = constante$$

Ce rapport est appelé **constante d'acidité du couple acide-base A/B** ; elle est notée **Ka** et pour expression :

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

La constante Ka est ***positive et sans unité*** ; elle est la caractéristique d'un couple acide-base ; elle ne dépend que de la température et est indépendante de l'existence d'autres espèces chimiques en solution.

Remarque :

☞ A partir de la constante Ka, on définit le **pKa** du couple, ***grandeur positive***, donnée par la relation : $\boxed{pKa = -\log Ka \Leftrightarrow Ka = 10^{-pKa}}$

sujet-exa.com

Exemple: $Ka(NH_4^+/NH_3) = 6{,}3.10^{-10} \Rightarrow pKa = -\log Ka = 9{,}2$.
$pKa\ (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8 \Rightarrow Ka = 10^{-4{,}8} = 1{,}58.10^{-5}$.

☞ A partir de la relation pKa = - logKa, on montre que :

$$\boxed{pKa = pH - \log([B]/[A])}$$

2.2. **Domaines de prédominance des espèces** :

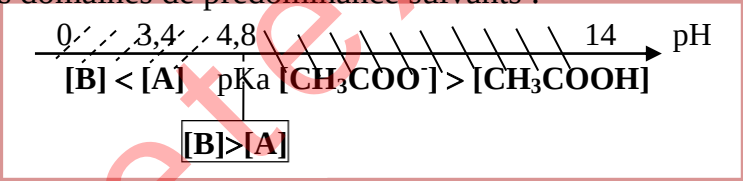
Pour tout couple acide-base en solution aqueuse on a, selon le pH de la solution, la relation : **pKa = pH – log ([B]/[A]).**

On considère une solution aqueuse contenant l'acide et la base conjuguée d'un couple acide-base A/B dont on connait le pKa.

a. Si **pH = pKa** $\Rightarrow$ **[B] = [A]**
b. Si **pH > pKa** $\Rightarrow$ **[B] < [A]** : l'espèce acide **A prédomine ;**
c. Si **pH < pKa** $\Rightarrow$ **[B] > [A]** : l'espèce base **B prédomine.**

Exemple : Soit une solution aqueuse d'acide éthanoïque de pH = 3,4 à 25°C. On donne : $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$.

On a les domaines de prédominance suivants :



2.3. **Classification des couples A/B en solution**:

☞ De deux acides faibles, le + fort est celui dont le pKa du couple est plus ***petit*** (ou dont la constante Ka du couple est plus ***grande***).

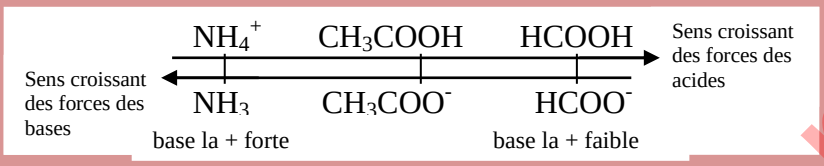
☞ De deux bases faibles, la + forte est celle dont le pKa du couple est plus ***grand*** (ou dont la constante Ka du couple est plus ***petite***).

☞ Plus un acide faible est fort par rapport à un autre acide faible, plus sa base conjuguée est forte.

sujetex.com

Exemple : connaissant les pKa de trois couples : $HCOOH/HCOO^-$: 3,8 ; CH_3COOH/CH_3COO^- : 4,8 et NH_4^+/NH_3 : 9,2 on a la classification suivante : $HCOOH > CH_3COOH > NH_4^+$

Par conséquent, $HCOO^- < CH_3COO^- < NH_3$



Remarque : Cas de nivellement d'acides forts et des bases fortes.

Dans le cas des acides forts et des bases fortes, on ne peut pas définir la constante d'acidité par suite de leur dissociation totale : on dit qu'il y a nivellement de la force des acides forts et des bases fortes dans l'eau.

Les acides forts dissous dans l'eau sont plus forts que l'acide H_3O^+ ; les bases fortes dissoutes dans l'eau sont plus fortes que la base OH^-

Exercice d'application :

Une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration molaire $C = 10^{-2}$mol/l a un pH = 3,4 à 25°C.

1. Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.

2. Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau de l'acide CH_3COOH. Recenser les espèces chimiques présentes en solutions et calculer leurs concentrations molaires.

3. a. Calculer la constante d'acidité Ka du couple acide-base CH_3COOH/CH_3COO^-. En déduire le pKa de ce couple.

b. Comparer la force de cet acide à celle de l'acide méthanoïque HCOOH dont le pKa du couple vaut 3,8.

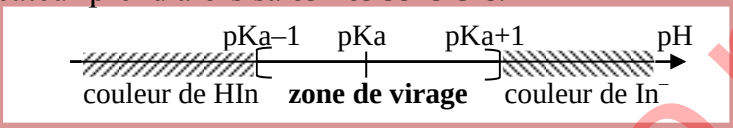
2.4. **Indicateur coloré** :

Un indicateur coloré est formé d'un couple acide-base (HIn/In^-) dont les couleurs acide et basique sont différentes. On peut définir la **zone de virage** connaissant le pKa d'un indicateur coloré.

D'une manière générale :

sujetexa.com

- Si $[In^-] > 10[HIn]$, soit le pH ≥ pKa + 1, l'indicateur prend la couleur de la base In^-;
- Si $[HIn] > 10[In^-]$, soit le pH ≤ pKa – 1, l'indicateur prend la couleur de l'acide HIn ;
- Dans l'intervalle [pKa–1, pKa+1], se trouve la **zone de virage**. L'indicateur prend alors sa **teinte sensible**.



Exemple de quelques indicateurs colorés :

	pH							
Hélianthine	0	rose	3,1	orange	4,4	jaune		14
BBT	0	jaune	6	verte	7,6	bleu		14
phénolphtaléine	0	incolore	8,2	orange	10	rose		14

Exercice d'application :

Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide-base HIn/In^- dont le pKa est 3,5 ; HIn et In^- n'ont pas la même couleur : HIn est rose et In^- est jaune.

Cette solution apparait rose si $[HIn] > 3[In^-]$ et jaune si $[In^-] > 10[HIn]$.

Quelles sont les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur coloré ?

Sujetexa.com

Chapitre 4 : |***REACTIONS ACIDO – BASIQUES***

Objectifs :

- Reconnaître une réaction acide-base
- Reconnaitre le tracé caractéristique des courbes pH = f(V) des dosages au programme ;
- Tracer une courbe pH = f(V) et l'interpréter ;
- Justifier le choix d'un indicateur coloré pour un dosage donne
- Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer le point d'équivalence ; - Déterminer le point de demi-équivalence ;
- Définir une solution tampon par ses effets ; - Citer les méthodes de fabrication d'une solution tampon.

SOMMAIRE

1. **Réaction entre solutions de HCl et NaOH**
1.1. Equation-bilan
1.2. Evolution du pH au cours de la réaction (mode opératoire ; tracer et analyse de la courbe ; équivalence acido-basique)
1.3. Allure de la courbe du dosage d'une base par un acide fort
2. **Réaction entre CH_3COOH et NaOH**
2.1. Equation-bilan
2.2. Tracer de la courbe pH = f(V_b)
3. **Allure de la courbe du dosage de NH_3 par la solution de HCl**
4. **Solution tampon**

1. Réaction entre les solutions de HCl et NaOH :

1.1. Equation – bilan :

La réaction entre les solutions de chlorure d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium est exothermique et **quasi-totale**. Son équation – bilan s'écrit : $(H_3O^+ + C\ell^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + C\ell^-) + 2H_2O$

ou simplement : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

Au cours de la réaction les ions H_3O^+ et OH^- se ***neutralisent*** (les ions Na^+ et $C\ell^-$ sont indifférents ou spectateurs).

Cette réaction est une réaction acide-base car elle met en jeu deux couples acide-base : H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^-.

Remarque :

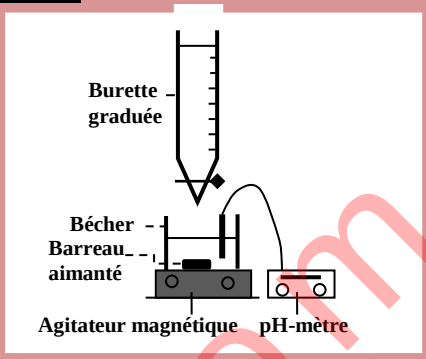
D'une manière générale, la réaction entre un monoacide fort et une monobase forte a pour équation – bilan : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow + 2H_2O$

Sujetexa.com

1.2. **Evolution du pH au cours de la réaction** :

a. **Dispositif – Mode opératoire** :

Dans un bécher contenant un volume V_a d'une solution de HCℓ on ajoute progressivement à l'aide d'une burette une solution de NaOH de concentration molaire C_b. A chaque volume V_b versé on mesure le pH du mélange.



b. **Courbe pH = f(Vb)**:

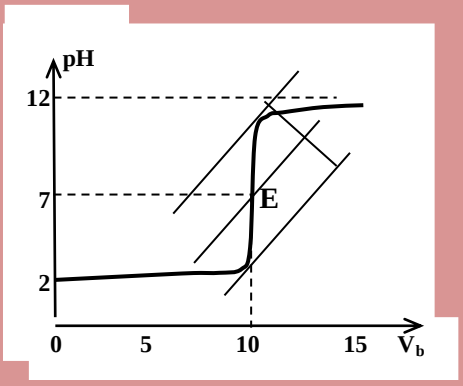
Dans une solution de HCℓ de volume V_a = 10mL, on ajoute progressivement à l'aide de la burette le volume v_b de la solution de NaOH de concentration $C_b = 10^{-2}$mol/L. a chaque volume v_b versé, on mesure le pH du mélange ; ce qui conduit au tableau suivant :

V_b(ml)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**9**
pH	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,75	2,95
V_b(ml)	**9**	**9,9**	**10,1**	**10,5**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
pH	3,3	4,3	9,7	10,4	10,75	11	11,1	11,2	11,3

Analyse de la courbe :

La courbe est croissante et présente trois parties :

- Pour V_b <9ml, la partie est presque rectiligne ; on observe une faible augmentation de pH et une concavité tournée vers le haut.



- Pour les valeurs de V_b comprises entre 9ml et 10,5ml, on observe une brusque augmentation de pH, appelé «**saut de pH**». Cette partie comporte un point d'inflexion.

- Pour V_b> 10,5ml, la variation de pH est presque linéaire et tend vers une asymptote horizontale (= au pH de solution de NaOH).

suiteya.com

c. **Equivalence acido-basique** :

L'équivalence acido-basique est atteinte lorsque le nombre des ions OH^- apportés par la solution basique est égal au nombre des ions H_3O^+ apportés par la solution acide.

A l'équivalence de ce dosage : $\boxed{n_{H_3O^+} = n_{OH^-} \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_{bE}}$

Par conséquent, à l'équivalence, $[H_3O^+]_E = [OH^-]_E \Rightarrow \boxed{pH_E = 7}$: la solution au point d'équivalence est neutre ; c'est la solution de chlorure de sodium.

d. **Repérage du point d'équivalence** :

On peut repérer le point d'équivalence E :

☞ Graphiquement, en utilisant la **méthode des tangentes** (*qui consiste à tracer deux droites parallèles de part et d'autre du saut de pH et un segment de droite perpendiculaire à ces deux droites ; la bissectrice de segment coupe la courbe au point d'équivalence E* (voir courbe)) : $E \begin{vmatrix} V_{bE} = 10ml \\ pH_E = 7 \end{vmatrix}$

☞ En utilisant un indicateur coloré : En ajoutant un indicateur coloré dans la solution à doser, on rend l'**équivalence observable**. Elle se traduit par un changement de teinte de la solution. Pour que le changement de couleur soit marqué, il faut que le pH à l'équivalence soit compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré utilisé.

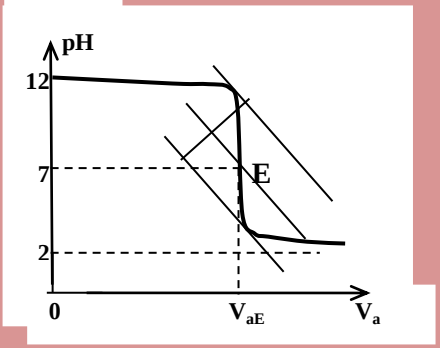
Pour le dosage d'un acide fort par une base forte c'est le BBT qui est l'indicateur coloré le mieux adapté pour repérer le point d'équivalence car sa zone de virage est : 6 – 6,7.

1.3. **Courbe du dosage d'une base forte par un acide fort** :

La courbe du dosage d'une monobase forte par un monoacide fort est décroissante et présente 3 parties dont un point d'inflexion correspondant au point d'équivalence E.

A l'équivalence on a :

$$C_a V_{aE} = C_b V_b \ et \ pH_E = 7$$



Sujetexa.com

Exercice d'application : *On mélange 20cm^3 d'une solution de potasse KOH à 10^{-2}mol/l et 5cm^3 d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration C inconnue ; le pH du mélange est égal à 11.*

1. En déduire les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange. Calculer la concentration C.

2. Quel volume de solution d'acide bromhydrique faut-il ajouter aux 5cm^3 déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?

2. Réaction entre les solutions d'acide éthanoïque et de NaOH :

2.1. Equation-bilan :

$$CH_3COOH + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$$

ou simplement: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

La réaction est quasi-totale ; c'est une réaction acide-base et met en jeu deux couples acide-base : CH_3COOH/CH_3COO^- et H_2O/OH^-.

2.2. Courbe pH = f(Vb) :

Dans un bécher contenant un volume V_a = 20ml d'une solution d'acide éthanoique (CH_3COOH), on verse goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 10^{-2}$mol/l. A chaque volume V_b versé on agite le mélange et on mesure son pH. Ainsi plusieurs mesures permettront de faire un relevé de mesures.

Exemple des relevés des mesures :

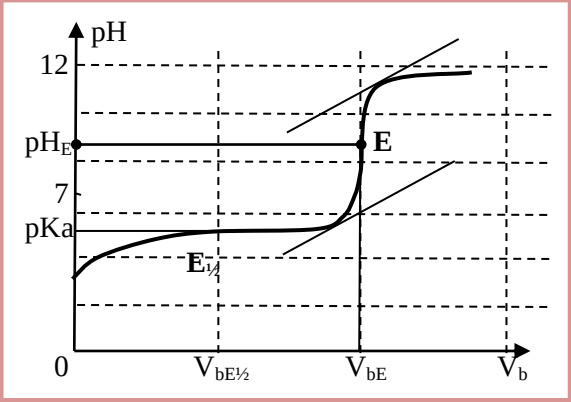
V_b(ml)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
pH	**2,9**	**3,8**	**4,2**	**4,4**	**4,6**	**4,8**	**5**	**5,2**	**5,4**
V_b(ml)	18	19	19,6	19,8	20	20,2	21	22	24
pH	**6,2**	**6,5**	**6,8**	**8,7**	**10,7**	**11,4**	**11,7**	**12**	**12,3**

Tracer la courbe pH = f(V_b). Echelles : 1cm → 2ml et 1cm → unité de pH.

Analyse de la courbe :

La courbe est croissante et comporte 4 parties distinctes. Elle présente deux points d'inflexion :

☞ Le point d'équivalence E, déterminé graphiquement par la méthode des tangentes.



A l'équivalence : → **pH_E = 8,7 > 7** : la solution obtenue est basique ;

$$\rightarrow n_{CH_3COOH} = n_{OH^-} \Leftrightarrow C_aV_a = C_bV_{bE}$$

☞ Le point de la demi-équivalence **$E_{1/2}$** de coordonnées :

$$E_{½} \begin{vmatrix} V_{bE\,½} = \frac{1}{2}V_{bE} \\ pH_{E_{½}} = pKa \end{vmatrix}$$

Par conséquent, au point $E_{1/2}$, pH = pKa (CH_3COOH/CH_3COO^-) soit alors $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$.

Remarque :

On peut repérer le point d'équivalence E de ce dosage en utilisant comme indicateur coloré la **phénolphtaléine** (car sa zone est 8,2 – 10).

3. **Courbe du dosage de NH_3 par la solution de HCℓ** :

La réaction entre une base faible et un acide fort est **quasi-totale.**

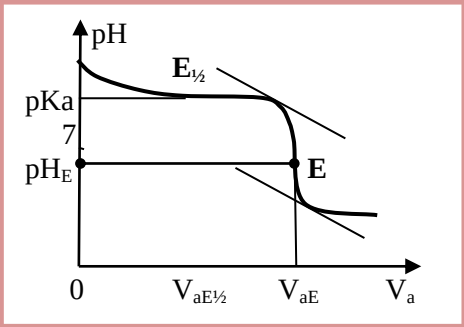
Equation-bilan de la réaction entre NH_3 et HCl s'écrit :

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

Le dosage s'effectue par addition progressive d'une quantité $n_{H_3O^+} = C_aV_a$ d'acide HCl à une quantité $n_{NH_3} = C_bV_b$ de la base NH_3.

L'équivalence est atteinte lorsque : $\boldsymbol{C_bV_b = C_aV_{aE}}$

La courbe de variation du pH d'une solution de NH_3 en fonction du volume d'acide HCℓ versé est décroissante et présente deux points d'inflexion :



- Le point d'équivalence dont le **pH est inférieur à 7 (pH_E < 7)** ;
- Le point de demi-équivalence dont le **$pH_{E½}$ = pKa (NH_4^+/NH_3)**.

Au point d'équivalence : **Va = ½V_{aE} et pH = pKa ⇒ [NH_3] =[NH_4^+].**

L'allure de la courbe de dosage est caractérisée par une très faible variation de pH autour du point de demi-équivalence et une brusque variation du pH autour du point d'équivalence.

sujeteya.com

4. **Solutions tampon** :

a. **Définition** :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu par addition modérée d'une solution d'acide fort ou de base forte ou lors d'une dilution modérée.

b. **Préparation d'une solution tampon** :

1ère méthode :

On fait réagir une solution de base forte avec une solution d'acide faible jusqu'à la demi-équivalence :

$$\boxed{n_{OH^-} = ½(n_{aicde\ faible}) \Rightarrow C_bV_b = ½C_aV_a}$$

2ème méthode :

On fait réagir une solution d'acide fort avec une solution de base faible jusqu'à la demi-équivalence :

$$\boxed{n_{H_3O^+} = ½(n_{base\ faible}) \Rightarrow C_aV_a = ½C_bV_b}$$

3ème méthode :

On mélange une solution d'acide faible avec une solution de sa base conjuguée en quantité équimolaire :

$$\boxed{(n_{acide\ faible}) = (n_{base\ faible}) \Rightarrow C_aV_a = C_bV_b}$$

c. **Intérêt des solutions tampon** :

Les solutions tampon sont utilisées :

- Pour étalonner un pH-mètre ;
- Pour réaliser certaines réactions chimiques nécessitant un pH constant ;
- Pour fabriquer des médicaments afin d'éviter les brusques variations de pH dans l'estomac.

Exemple :

Le sang est un milieu tamponné à pH = 7,4. Il est dangereux voire mortel si le pH du sang descend au dessous de 7.

Sujetsxa.com

Chapitre 5 : |*LES ALCOOLS*

Objectifs :

-Définir et donner la formule générale d'un alcool ; - Nommer un alcool à partir de sa f.s.d ; -Définir les classes des alcools
-Donner la formule et le nom du glycol et du glycérol
-Définir carbone asymétrique ; -Représenter les énantiomères selon Fischer ; -Citer les méthodes de préparation des alcools
-Ecrire et utiliser l'équation de la réaction du sodium sur un alcool
-Citer les réactions de déshydratation des alcools
-Expliquer l'oxydation ménagée d'un alcool et l'influence de la classe de l'alcool ; -Distinguer expérimentalement aldéhydes et cétones ; -Donner les réactions mettant en évidence le caractère réducteur d'un aldéhyde.

SOMMAIRE

1. **Généralités**
1.1. Définition
1.2. Nomenclature
1.3. Les différentes classes des alcools
1.4. Carbone asymétrique
2. **Préparation des alcools**
2.1. Fermentation alcoolique
2.2. Hydratation d'un alcène
3. **Propriétés des alcools**
3.1. Réaction avec le sodium
3.2. Déshydratation des alcools
4. **Aldéhyde** & **Cétone**
4.1. Définition
4. 2. Nomenclature
4.3. Propriétés chimiques
5. **Réactions d'oxydation des alcools**
5.1. Oxydation complète
5.2. Oxydation ménagée
5.2.1. Oxydation ménagée par le dioxyde de l'air
5.2.2. Oxydation en solution aqueuse
6. **Oxydation des aldéhydes**

1. **Généralités** :

1.1. **Définition** :

Un alcool est un composé organique oxygéné de formule $\mathbf{C_xH_yO}$. Un alcool comporte un **groupe hydroxyle –OH** lié à un atome de carbone tétragonal, appelé carbone fonctionnel : $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$.

La formule générale des alcools est **R–OH** où **R** est une chaîne carbonée saturée ou insaturé ou comportant des cycles.

Remarque :

Pour les alcools saturés, la formule brute est $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$ ou $\mathbf{C_nH_{2n+1}–OH}$ et la masse molaire est **M = (14n + 18)** g/mol.

suletexa.com

1.2. **Nomenclature** :

Le nom de l'alcool est formé d'un préfixe dérivant de la chaîne carbonée suivi de l'indice de position du groupe hydroxyle + la terminaison « **ol** ». L'indice de position de carbone fonctionnel dans la chaîne carbonée doit être le plus petit possible.

Exemples : CH_3-OH : méthanol ; CH_3-CH_2-CH_2-OH : propan-1-ol

CH_3-CH_2-OH : éthanol; CH_3-CHOH-CH_3 : propan-2-ol

CH_3-CH(CH_3)-CHOH-CH_3: 3-méthylbutan-2-ol

phenyl méthanol

2-méthylbutan-3-ol

Cas des polyalcools: **HO-CH_2-CH_2-OH** : éthan-1,2-diol (glycol);

HO-CH_2-CHOH-CH_2-OH: propan-1,2,3-triol (glycérol)

1.3. **Les différentes classes des alcools** :

Les alcools sont regroupés en trois catégories, appelées ***classe***, en fonction du nombre d'atomes de carbone lié au carbone fonctionnel.

a. **Alcool primaire** :

Un alcool est dit primaire lorsque le carbone porteur du groupe **OH** n'est lié qu'à un seul atome de carbone. La formule générale des alcools primaires est : **R–CH_2–OH**.

Exemples : CH_3-OH : méthanol CH_3-CH_2-OH : éthanol

CH_3–CH(CH_3)–CH_2–OH : 2-méthylpropan-1-ol

b. **Alcool secondaire** :

Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone porteur du groupe **–OH** est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcools secondaire est : **R_1–CH(R_2)–OH**

Exemples : CH_3-CHOH-CH_3 : propan-2-ol

CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3 : pentan-3-ol

c. **Alcool tertiaire** :

Un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone porteur du groupe hydroxyle **–OH** est lié à trois atomes de carbone.

La formule générale des alcools tertiaire est : **R_2–C(R_1)(R_3)–OH**

Supteya.com

Exemple : $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}–OH$: 2-méthyl propan-2-ol

Exercice d'application:

La densité de vapeur d'un alcool saturé A est de l'ordre de 2,55. Déterminer la masse molaire et la formule brute de A.

Donner les f.s.d, noms et classes des isomères possibles de A.

(Rep. : $M \approx 74g/mol \Rightarrow 14n + 18 = 74 \Rightarrow n = 4 \Rightarrow A : C_4H_{10}O$

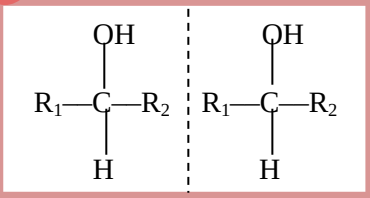
Soit 4 isomères).

1.4. **Carbone asymétrique – Représentation de Fischer** :

a. **Carbone asymétrique** :

On appelle carbone asymétrique, noté $\mathbf{C^*}$, un atome carbone tétragonal lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents.

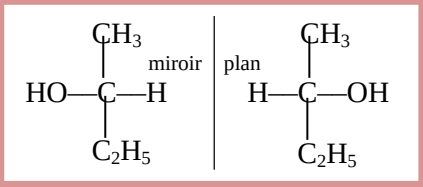
Toute molécule qui comporte un atome de carbone asymétrique est dite ***chirale***, et est non superposable à son image dans un miroir plan.



Ainsi toute molécule chirale admet deux molécules stéréoisomères appelées des ***énantiomères***.

b. **Représentation de Fischer** :

Elle permet de symboliser, avec une formule plane, la structure spatiale des molécules possédant un atome de carbone asymétrique. Pour le composé de f.s.d $CH_3–CHOH–C_2H_5$, la représentation de Fischer donne les énantiomères ci-contre.



Suletxa.com

2. **Préparation des alcools** :

2.1. **Fermentation alcoolique** :

L'éthanol (C_2H_6O), principal constituant des boissons alcoolisés, s'obtient par fermentation des jus sucrés en l'absence de l'oxygène (réaction anaérobie) sous l'action des catalyseurs biochimiques (les enzymes contenues dans le microorganisme). La fermentation terminée, on extrait l'alcool par distillation. L'équation bilan de la fermentation du glucose s'écrit : $\mathbf{C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2}$

2.2. **Hydratation d'un alcène** :

On fait passer un mélange de vapeur d'eau et d'alcène à 300°C en présence d'un catalyseur à base d'acide sulfurique. L'équation bilan de la réaction s'écrit : $C_nH_{2n} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_nH_{2n+2}O$

Exemples : $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow \begin{cases} CH_3 - CH_2 - CH_2OH \\ CH_3 - CHOH - CH_3 \end{cases}$$

Règle de Markovnikov: L'hydratation des alcènes dissymétriques conduit à deux alcools. Pour obtenir l'***alcool majoritaire (correspondant à la classe la plus élevée)*** le groupe –OH se fixe de préférence sur l'atome de carbone doublement lié le moins hydrogéné.

$$CH_3 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}} - CH_3 + H - OH \rightarrow \begin{cases} CH_3 - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{CH}} - CH_3 & \text{(II)} \\ CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{COH}} - CH_3 & \text{(III)} \end{cases}$$

3. **Propriétés chimiques des alcools** :

3.1. **Réaction avec le sodium** :

Les alcools, ***sans distinction de classe***, réagissent avec le sodium. La réaction conduit à un **alcoolate de sodium** ($\mathbf{RO^-,Na^+}$) et la formation de dihydrogène. L'équation de la réaction s'écrit :

$$\mathbf{R\text{-}OH + Na \rightarrow (RO^-,Na^+)} + \tfrac{1}{2}\, H_2 \quad \text{soit} \quad \boxed{\mathbf{n_{(ROH)} = m/M = 2n_{(H2)}}}$$

sujetexa.com

Exercice d'application :

On fait réagir du sodium sur 6g d'un alcool A. Il se forme un volume de 1,12L de dihydrogène, volume mesuré dans les conditions normales. Déterminer la formule brute et les f.s.d possibles de A.

(Rep. : M = 60g/mol ⇒ A : C_3H_8O soit deux isomères)

3.2. **Déshydratation** :

Selon les conditions expérimentales, la déshydratation des alcools se déroule de 2 façons différentes.

a. **Déshydratation intramoléculaire** :

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'alcool sur l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) porté à haute température (300 à 400°C) l'alcool perd une molécule d'eau et on obtient un alcène. $\mathbf{C_nH_{2n+2}O \xrightarrow{Al_2O_3} C_nH_{2n} + H_2O}$

Exemple: CH_3CH_2-OH → CH_2=CH_2 + H_2O

b. **Déshydratation intermoléculaire** :

Si la température est moins élevée (250°C), la déshydratation conduit, en présence de l'alumine, à la formation d'un **éther-oxyde** (**R-O-R'**) par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool selon l'équation : **R-OH + R'-OH → R-O-R' + H_2O**

Exemple : C_2H_5-OH + C_2H_5-OH → C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O

C_2H_5-O-C_2H_5 : **éth**oxy**éthane** (ou oxyde de diéthyle)

CH_3-O-C_2H_5 : **méth**oxy**éthane** (ou oxyde de méthyle et d'éthyle)

4. **Aldéhydes et Cétones** :

4.1. **Définition** :

Les aldéhydes et les cétones sont des composés organiques oxygénés de formule brute $C_nH_{2n}O$, caractérisés par le groupe carbonyle de la forme : –C(=O)–

Pour les aldéhydes, la formule générale est : R–C(=O)–H

Pour les cétones, la formule générale est : R–C(=O)–R'

suiteya.com

4.2. **Nomenclature** :

-Pour nommer un aldéhyde, on fait : nom de la chaîne carbonée plus terminaison « **al** »

Exemples : H-CHO : méthanal CH_3-CH_2-CHO: propanal

-Pour nommer une cétone, on fait : nom de la chaîne carbonée plus terminaison « ***one*** » tout en précisant si nécessaire, la position du carbone fonctionnel.

Exemples : $CH_3–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–CH_3$: propanone $CH_3–\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}–CH–CH_3$ 3méthyl butan-2-one

4.3. **Propriétés chimiques** :

La possession du groupe carbonyle confère aux aldéhydes et aux cétones une propriété commune, qui est celle de réagir sur la **2,4DNPH** (**2,4dinitrophényl hydrazine**) en donnant un **précipité jaune**, solide cristallisé, appelé 2,4dinitrophénylhydrazone.

Le **réactif de Schiff prend une coloration rose en présence des aldéhydes** ; et il est **sans action sur les cétones**.

5. **Réactions d'oxydation** :

5.1. **Oxydation complète : combustion** :

La combustion complète est une réaction qui détruit la chaîne carbonée d'un composé organique.

L'équation bilan de la combustion complète d'un alcool s'écrit:

$$\mathbf{C_xH_yO} + ½(2x - 1 + y/2)\mathbf{O_2} \rightarrow x\mathbf{CO_2} + y/2\mathbf{H_2O}$$

ou $$\mathbf{C_nH_{2n+2}O} + 3n/2\mathbf{O_2} \rightarrow n\mathbf{CO_2} + (n+1)\mathbf{H_2O}$$

Exercice d'application :

Un alcool A, de formule C_xH_yO, contient en masse 26,66% d'oxygène. La combustion complète de m = 6g de A, conduit à la formation de 13,2g de CO_2 et 7,2g d'eau.

Ecrire l'équation de la réaction et établir la formule brute de l'alcool. Donner les f.s.d et noms des isomères de A.

(Rep. : %O $\Rightarrow$ M = 60g/mol ; x = 3 et y = 8 $\Rightarrow$ A : C_3H_8O)

Sujetexa.com

5.2. **Oxydation ménagée** :

Une oxydation ménagée (contrairement à la combustion) conserve la chaîne carbonée d'un composé organique.

5.2.1. **Oxydation ménagée par le dioxygène de l'air** :

En présence du cuivre métal chauffé, l'alcool (I) et l'alcool (II) peuvent être oxydés par le dioxygène de l'air pour donner d'autres composés organiques.

→ a. L'alcool primaire ($R–CH_2$-OH) s'oxyde en aldéhyde (R-CHO) et une partie de l'aldéhyde formé s'oxyde en acide carboxylique (R-COOH) selon les équations bilans suivantes :

$$\mathbf{R–CH_2\text{-}OH + ½O_2 \rightarrow R–CHO + H_2O}$$

$$\mathbf{R–CHO + ½O_2 \rightarrow R\text{-}COOH}$$

→ b. L'alcool secondaire R-CHOH-R' s'oxyde en cétone (R-CO-R') selon l'équation suivante: $\mathbf{R\text{-}CHOH\text{-}R' + ½O_2 \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R' + H_2O}$

→ c. L'alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

Remarque : Quand le cuivre métal est porté vers 300°C, les alcools subissent la déshydrogénation telle que :

- l'alcool primaire conduit uniquement à l'aldéhyde :

$$\mathbf{R–CH_2\text{-}OH \rightarrow R–CHO + H_2}$$

- l'alcool secondaire conduit à la cétone :

$$\mathbf{R\text{-}CHOH\text{-}R' \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R' + H_2}$$

5.2.2. **Oxydation ménagée des alcools en solution aqueuse** :

a. **Les solutions oxydantes** :

- Solution de dichromate de potassium ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) acidifiée:

La présence des ions dichromates $Cr_2O_7^{2-}$ dans une solution lui donne une **coloration orangée**.

Lors de l'oxydation les ions $Cr_2O_7^{2-}$ se réduisent en ions chromes Cr^{3+}, qui donnent une **coloration verte** à la solution. Le couple redox mis en jeu est $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} dont la demi équation électronique est :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

sujetexa.com

- Solution de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-) acidifiée :

En présence des ions MnO_4^-, une solution prend une **coloration violette**. Lors d'une oxydation, les ions MnO_4^- se réduisent en ions manganèse Mn^{2+} et la solution devient **incolore**. Le couple redox mis en jeu est MnO_4^{-+}/Mn^{2+} dont la demi équation électronique est :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

b. **Procédure de l'oxydation ménagée** :

Dans une solution d'alcool A (primaire ou secondaire) , on ajoute quelques gouttes de la solution de dichromate de potassium acidifiée.

Résultats : Si la coloration orangée de la solution disparaît et apparaît une coloration verte : les ions $Cr_2O_7^{2-}$ **sont réduits** en ions Cr^{3+} et simultanément **l'alcool A est oxydé** et donne un autre **composé X**.

Interprétation : Selon la quantité de la solution oxydante utilisée, deux cas se présentent :

1er cas : Si on utilise **une petite quantité** de la solution oxydante :

- l'alcool primaire s'oxyde en aldéhyde
- l'alcool secondaire conduit à la cétone

2e cas : Si on utilise une **quantité importante** de la solution oxydante :

- l'alcool primaire conduit à l'acide carboxylique
- l'alcool secondaire donne la cétone.

Remarque : **l'alcool tertiaire ne s'oxyde pas** quelque soit la quantité de la solution oxydante.

c. **Equations bilans de l'oxydation ménagée des alcools I et II** :

- Passage de l'alcool I à l'aldéhyde :

Couples redox : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et $R\text{-}CHO / RCH_2OH$

$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$RCHO/RCH_2OH$: $3\times (RCH_2OH \rightarrow RCHO + 2H^+ + 2e^-)$

$$= Cr_2O_7^{2-} + 3RCH_2OH + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3RCHO + 7H_2O$$

Sujetexa.com

- Passage de l'alcool II à la cétone :

Couples redox : $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} et R-COR' / RCHOHR'

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

RCOR'/RCHOHR' : $3\times(RCHOHR' \rightarrow RCOR' + 2H^+ + 2e^-)$

$= Cr_2O_7^{2-} + 3RCHOHR' + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3RCOR + 7H_2O$

- Passage de l'alcool I à l'acide carboxylique :

Couples redox : $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} et R-COOH / R-CH_2OH

$Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} : $2\times(Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O)$

RCOOH / RCH_2OH : $3\times(RCH_2OH + H_2O \rightarrow RCOOH + 4H^+ + 4e^-)$

$= 2Cr_2O_7^{2-} + 3RCH_2OH + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3RCOOH + 11H_2O$

6. **<u>Oxydation des aldéhydes</u>** :

Les aldéhydes peuvent subir l'oxydation ménagée : on dit qu'ils ont un ***caractère réducteur***.

a. **<u>Réaction avec le réactif de Tollens</u>** :

Le réactif de Tollens (ou le nitrate d'argent ammoniacal) est une solution limpide, incolore, contenant les ions diamine argent (I) de formule $Ag(NH_3)_2^+$.

$$\left(\begin{matrix}aldéhyde + \\ réactif\ de\ Tollens\end{matrix}\right) \xrightarrow[après]{\begin{matrix}chauffage \\ agitation\end{matrix}} \left|\begin{matrix}on\ observe\ un\ dépôt \\ brillant\ d'argent\end{matrix}\right.$$

<u>Equation-bilan de la réaction</u>:

$(Ag(NH_3)_2)^+ + e^- \rightleftarrows Ag + 2NH_3$ $(\times 2)$

$R\text{-}CHO + 3\ OH^- \rightleftarrows RCOO^- + 2\ H_2O + 2e^-$

$2\ (Ag(NH_3)_2)^+ + RCHO + 3\ OH^- \rightarrow RCOO^- + 2H_2O + 2Ag + 4NH_3$

b. **<u>Réaction avec la liqueur de Fehling</u>** :

La liqueur de Fehling, de couleur bleu foncé, contient en solution des ions cuivre II (Cu^{2+}). Quand on chauffe un mélange d'aldéhyde et de liqueur de Fehling, on observe, après agitation, la formation d'un **précipité rouge brique d'oxyde de cuivre II** (Cu_2O).

Sujetexa.com

Equation-bilan de la réaction :

$$Cu^{2+} + 2OH^- + 2\,e^- \rightleftarrows Cu_2O + H_2O$$
$$R\text{-}CHO + 3\,OH^- \rightleftarrows RCOO^- + 2\,H_2O + 2e^-$$
$$= 2\,Cu^{2+} + RCHO + 5\,OH^- \rightarrow RCOO^- + 3H_2O + Cu_2O$$

Résumé des tests d'identification des produits obtenus par oxydation :

Réactifs	**Aldéhyde**	**Cétone**
2,4DNPH	Précipité jaune	Précipité jaune
Réactif de Schiff	Coloration rose	/
Réactif de Tollens	Dépôt d'argent	/
Liqueur de Fehling	Précipité rouge brique	/

Exercice d'application :

Au cours d'une séance de travaux pratiques on veut identifier trois alcools notés A, B et C. On donne trois formules moléculaires brutes C_2H_6O ; C_3H_8O et $C_4H_{10}O$. Chacune de ces formules peut être celle de l'alcool A, de l'alcool B ou de l'alcool C. Pour identifier ces alcools on a réalisé les tests suivants :

1er test : On fait l'oxydation ménagée des alcools à l'aide du dichromate de potassium en milieu acide et on constate que :

- A ne donne pas de réaction.

- B et C réagissent pour donner respectivement les produits B' et C'.

2e test : Les produits B' et C' donnent avec la D.N.P.H un précipite jaune ; mais seul B' rosit le réactif de Schiff.

1. Donner les fonctions chimiques de B' et C' et les classes des alcools A, B et C. Identifier les alcools en donnant leurs f.s.d et leurs noms.

2. Ecrire les demi-équations électroniques des couples B'/B et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ puis l'équation-bilan de la réaction de B avec l'ion dichromate.

Sujetexa.com

Chapitre 6 : ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVÉS

Objectifs :

- Nommer un acide carboxylique à partir de sa f.s.d ;
- Connaitre quelques propriétés des acides carboxyliques ;
- Nommer les dérivés des acides carboxyliques : chlorure d'acyle ; anhydride d'acide ; ester ; - Connaitre les réactions de préparation de chlorure d'acyle et d'anhydride d'acide ;
- Connaitre les caractéristiques de la réaction d'estérification ; - Reconnaitre l'influence de la température et du catalyseur sur la vitesse de la réaction ;
- Donner un exemple de la réaction de saponification.

SOMMAIRE

1. **Acides carboxyliques**
1.1. Définition - Nomenclature
1.2. Propriétés chimiques
2. **Fonctions dérivées des acides carboxyliques**
2.1. Présentation
2. 1. Chlorure d'acyle
2.2. Anhydride d'acide
2.3. Ester
2.4. Amides

1. Acides carboxyliques :

1.1. Définition – Nomenclature :

Un acide carboxylique est un composé organique oxygéné caractérisé par le **groupe carboxyle : (-COOH)** Leur formule générale est **R-COOH** où le radical **R** peut être alkyle ou aryle.

Pour les acides carboxyliques **saturés,** la formule brute est :

$$\mathbf{C_nH_{2n}O_2} \Rightarrow \mathbf{M = 14n + 32}\text{g/mol.}$$

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant la terminaison ***e*** de l'alcane qui possède le même nombre d'atomes de carbone et en la remplaçant par ***oïque***.

Exemple : HCOOH: acide méthanoïque; CH_3–COOH: acide éthanoïque

CH_3–CH_2–COOH : acide propanoïque CH_3

CH_3–CH_2–CH_2–COOH : acide butanoïque; CH_3–CH–CH_2–COOH : acide 3-méthyl butanoïque.

–COOH : acide benzoïque (ou acide benzène carboxylique)

suiteexa.com

1.2. **Propriétés chimiques** :

a. **Propriétés acides** :

Les acides carboxyliques sont des acides au sens de Brönsted. Ce sont des acides faibles : ils réagissent partiellement avec l'eau pour donner des ions carboxylate (**$RCOO^-$**) et des ions H_3O^+ selon l'équation :

$$\mathbf{RCOOH + H_2O \leftrightarrow RCOO^- + H_3O^+}.$$

La réaction conduit à un état équilibre caractérisé par la constante d'acidité $\mathbf{K_a}$ du couple acide-base :

$$Ka = \frac{[H_3O^+].[RCOO^-]}{[RCOOH]} \quad \text{et} \quad pKa = -\log Ka$$

A une température donnée, l'acide carboxylique le faible est celui le pKa du couple est plus petit.

Exemple :

Acide	HCOOH	C_6H_5-COOH	CH_3COOH	C_2H_5COOH	C_3H_7COOH
pK_a	3,75	4,2	4,75	4,88	4,82

Les solutions d'acides carboxyliques peuvent être dosées par les solutions des bases fortes, selon une réaction quasi-totale :

$$\mathbf{RCOOH + OH^- \rightarrow RCOO^- + H_2O}.$$

A l'équivalence, $C_aV_a = C_bV_{bE} \Leftrightarrow \frac{m}{M_{RCOOH}} = C_bV_{bE}$.

b. **L'halogénation** :

Le dichlore et le dibrome réagissent sur les acides carboxyliques par substitution sur le groupe alkyle R.

- Seuls les atomes d'hydrogène portés par le carbone situé à côté du carbone fonctionnel, appelé **carbone α**, sont substituables. Les produits obtenus sont dits **α-chlorés** ou **α-bromés**.

- L'halogénation augmente la force de l'acide carboxylique.

Exemple :

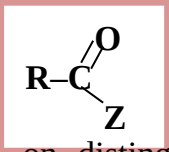
Acide	CH_3COOH : acide éthanoïque	$CH_2C\ell COOH$: acide 2chloro éthanoïque	$CH\ C\ell_2COOH$: acide 2,2dichloro éthanoïque
pK_a	4,75	2,87	1,20

sujetexa.com

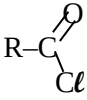
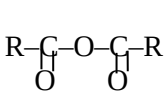
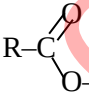
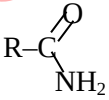
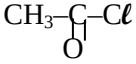
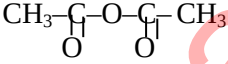
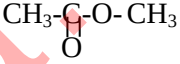
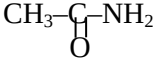
2. **Fonctions dérivés des acides carboxyliques** :

2.1. **Présentation** :

Les dérivés des acides carboxyliques s'obtiennent en remplaçant le groupe –OH par un groupe d'atome **Z**.

La formule générale du dérivé est : 

Selon la nature du groupe d'atome **Z** on distingue **les chlorures d'acyle ; les anhydrides d'acide ; les amides** et **les esters**.

Dérivés	**Chlorure d'acyle** $C_nH_{2n-1}OC\ell$	**Anhydride d'aide** $C_nH_{2n-2}O_3$	**Ester** $C_nH_{2n}O_2$	**Amide** $C_nH_{2n+1}ON$
Formule générale				
Exemples F.s.d et nom	 **Chlorure d'**éthan**oyle**	 **Anhydride** éthanoique	 Ethan**oate** de **méthyle**	 éthan**amide**

2.2. **Chlorure d'acyle** :

a. **Nomenclature** :

Un chlorure d'acyle se nomme : **chlorure de** + **nom de l'hydrocarbure** plus la terminaison **« oyle »**

b. Préparation : On peut obtenir du chlorure d'acyle par action du **pentachlorure de phosphore PCl_5** ou du **chlorure de thionyle $SOC\ell_2$** sur un acide carboxylique selon les équations :

$$\mathbf{RCOOH + PC\ell_5 \rightarrow RCOC\ell + POC\ell_3 + HC\ell}$$

$$\mathbf{RCOOH + SOC\ell_2 \rightarrow RCOC\ell + SO_2 + HC\ell}$$

Remarque :

Les chlorures d'acyle s'hydrolysent en contact de l'eau et donnent l'acide carboxylique. $\mathbf{R\text{-}COCl + H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + HC\ell}$

Sujetexacon

Exercice d'application :

On hydrolyse 21,3g de chlorure d'acyle A, les produits de la réaction obtenue sont intégralement récupérés dans 400ml d'eau, on obtient ainsi une solution S.

On dose 10ml de cette solution S, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_b = 2mol/l. Il faut verser v_b = 5ml de solution d'hydroxyde de sodium pour que le mélange obtenu devienne franchement basique.

1. Calculer la quantité de matière de chlorure d'acyle A hydrolysé.

2. Déterminer la formule brute de chlorure d'acyle A sachant qu'il dérive d'un acide carboxylique saturé. Ecrire les f.s.d et noms possibles de ce chlorure d'acyle A.

(Rep. : $2n_{RCOCl}=40C_bV_b \Rightarrow M = 106,5g/mol \Rightarrow A : C_3H_5OCl$)

2.3. **Anhydride d'acide** : $C_nH_{2n-2}O_3$

a. **Nomenclature** :

Le nom de l'anhydride d'acide s'obtient en remplaçant le mot « acide » par le mot « anhydride » dans le nom de l'acide carboxylique.

Exemple : Les f.s.d et noms des anhydrides d'acide ayant la formule brute $C_4H_6O_3$ sont :

CH_3-CO-O-CO-CH_3 : anhydride éthanoïque ;

H-CO-O-CO-CH_3: anhydride méthanoïque propanoïque.

b. **Préparation** :

Un anhydride d'acide peut être obtenu par déshydratation entre deux molécules d'acide carboxylique. La réaction nécessite une température élevée et un déshydratant énergétique tel que **P_4O_{10}** (**decaoxyde de tétra phosphore**).

$$\textbf{R-COOH + R'-COOH} \xrightarrow{P_4O_{10}} \textbf{R-CO-O-CO-R' + } \mathbf{H_2O}$$

Remarque : Les anhydrides d'acide réagissent avec l'eau en s'hydrolysant selon une réaction rapide et totale :

$$\textbf{R-CO-O-CO-R + } \mathbf{H_2O} \rightarrow \textbf{2 R-COOH}$$

Sujetexa.com

Exercice d'application :

L'hydrolyse d'une masse $m_A = 2,96g$ d'un anhydride d'aide A conduit à la formation d'une masse $m_B = 3,68g$ d'un acide carboxylique B.

Déterminer la masse molaire de A et établir sa formule brute.

Ecrire la f.s.d et nom de A. En déduire la f.s.d et nom de l'acide B.

(Rep. : $M_A = 74g/mol = 14n + 46 \Rightarrow n = 2 \Rightarrow A : C_2H_2O_3$)

2.4. **Les esters** : $C_nH_{2n}O_2$

a. **Nomenclature** :

Un ester est nommé à partir du nom où il dérive en remplaçant le suffixe « **oïque** » par « **oate** » ; on ajoute « **de** » que l'on fait suivre de nom du groupe alkyle de l'alcool.

Exemple : CH_3-COOCH_3 : éthan**oate de** méthyle.

Exercice d'application :

Donner les f.s.d et noms des esters de formule brute $C_4H_8O_2$

b. **Préparation** :

1ère méthode : Action d'un chlorure d'acyle sur un alcool.

R-COCℓ + R'-OH → R-CO-O-R' + HCℓ

Exemple : H-COCℓ + CH_3-OH →H-CO-O-CH_3 + HCℓ

Remarque : la réaction est **rapide ; totale** et exothermique.

2ème méthode : Action d'un anhydride d'acide sur un alcool.

R-CO-O-CO-R + R'-OH→ R-CO-O-R' + R-COOH

Exemple : H-CO-O-CO-H + CH_3-OH→H-CO-O-CH_3 +HCOOH

Remarque : la réaction est **rapide** et **totale**.

3ème méthode : Action d'un acide carboxylique sur un alcool.

Cette réaction porte le nom de **réaction d'estérification**.

R-COOH + R'-OH ↔ R-CO-O-R' + H_2O

Exemple : H-COOH + CH_3-OH →H-CO-O-CH_3 + H_2O

Remarque : la réaction d'estérification est **lente ; athermique ; réversible** et **limitée**.

sujetexa.com

c. **Hydrolyse de l'ester** :

C'est la réaction inverse de la réaction d'estérification ; elles ont les mêmes caractéristiques : **R-CO-O-R'+H_2O ↔ R-COOH + R'-OH**

d. **Pourcentage d'estérification**:

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont des réactions inverses se produisant dans les mêmes conditions expérimentales. Elles se limitent mutuellement et conduisent à un état final, dans lequel les proportions des différents composés n'évoluent plus au cours du temps. On est en présence d'un état d'équilibre.

	R-COOH + R'-OH	↔	**R-CO-O-R' + H_2O**	
A t = 0	$\mathbf{n_a}$		**0**	**0**
	$\mathbf{n_a - x}$		**x**	**x** à l'instant t

Le pourcentage d'estérification est donné par le rapport :

$$p = \frac{\text{nombre d'ester formé}}{\text{nombre d'acide introduit}} = \frac{x}{n_a}$$

Remarque:

Pour un mélange équimolaire, le pourcentage d'estérification est de :

- ✓ 66% si l'alcool est primaire ;
- ✓ 60% si l'alcool est secondaire ;
- ✓ 5~10% si l'alcool est tertiaire.

e. **Déplacement de l'équilibre** :

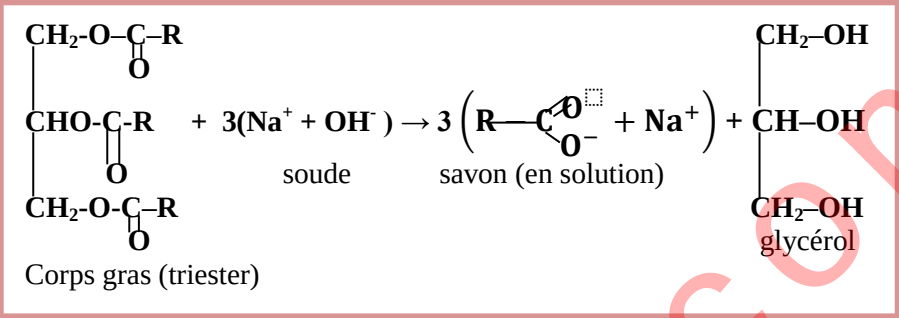
Pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre d'une réaction d'estérification, on peut :

- ✍ Soit augmenter la température du milieu réactionnel ;
- ✍ Soit utiliser quelques gouttes de la solution d'acide sulfurique comme catalyseur ;
- ✍ Soit augmenter la quantité d'un des réactifs ;
- ✍ Soit éliminer au fur et à mesure un des produits formés.

Sujetexa.com

f. **Saponification** :

C'est la réaction entre un ester avec une solution de base forte. C'est une réaction **totale** mais **lente** ; elle conduit à la formation d'un ion carboxylate et de l'alcool : **R-COOR' + OH^- → $RCOO^-$ + R'-OH**



Cette réaction est utilisée pour fabriquer du savon à partir des corps gras (huiles, graisses) qui sont des triesters du glycérol (ou propane-1,2,3-triol).

Exercice d'application :

1. On mélange dans plusieurs ampoules 3,7g d'aide propanoïque et 1,6g de méthanol. On les scelle et on les place dans une étuve à 50°C. Au bout de 24heures, on constate que la masse d'acide propanoïque reste constante et égale à 1,23g par ampoule.

a. De quelle réaction chimique s'agit-il? Ecrire l'équation-bilan de la réaction en précisant les noms des produits obtenus. Indiquer ses caractéristiques. Calculer la limite d'estérification.

b. Dire Comment peut-on obtenir le même résultat expérimental en moins de temps.

2. Par déshydratation intermoléculaire de l'acide propanoïque, on obtient un produit que l'on fait agir sur le méthanol.

Ecrire l'équation-bilan des deux réactions. Comparer la 2e réaction à celle de la question a.

sujetexa.com

2.5. **Les amides** : $C_nH_{2n+1}ON$

a. **Nomenclature** :

✍ **Les amides non substitués** : **R–CO–NH$_2$**

Pour les nommer on place le mot **amide** à la fin du nom de l'alcane ayant la même chaîne carbonée.

Exemple : H-CO-NH$_2$: méthan**amide** ; $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CONH_2$: 2méthyl propana**mide**

✍ **Les amides monosubstitués** : **R–CO–NH–R'**

Pour les nommer, on fait suivre la lettre N par le nom du groupe alkyle R'. *Exemple* : $CH_3–CO–NH–CH_3$: N-méthyl éthanamide.

✍ **Les amides disubstitués** : $\mathbf{R–CO–\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{N}}–R''}$

Pour les nommer, on fait suivre les lettres N,N par les groupes alkyle R' et R'' par ordre alphabétique.

Exemple: $H–CO–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}–CH_2\text{-}CH_3$: N-éthyl N-méthyl méthanamide

Exercice d'application :

Ecrire les f.s.d et noms des amides ayant la formule brute C_3H_7ON.

(Rep. 4 isomères possibles)

b. **Préparation des amides non susbstitués** :

→A partir d'un acide carboxylique et NH$_3$: c'est une réaction et se fait n deux étapes.

$$\mathbf{RCOOH + NH_3 \leftrightarrow (RCOO^- + NH_4^+) \xrightarrow{\text{chauffage élevé}} R\text{-}CONH_2 + H_2O}$$

→A partir d'un chlorure d'acyle et NH$_3$ en excès : la réaction est rapide et totale. $\mathbf{RCOC\ell + 2NH_3 \rightarrow RCONH_2 + (NH_4^+ + C\ell^-)}$

suietexa.com

Chapitre 7 : |*LES AMINES*

Objectifs

- Définir une amine et donner sa formule générale
- Reconnaitre la classe d'une amine ; - Nommer les amines
- Expliquer les caractères basique et nucléophile des amines et donner un exemple de réaction exprimant ces caractères.

SOMMAIRE

1. **Présentation des amines**
1.1. Rappel sur la molécule de NH_3
1.2. Définition et classes des amines
2. **Nomenclature**
2.1. Cas des amines primaires
2.2. Cas des amines secondaires et tertiaires
3. **Propriétés des amines**
3.1. Caractère basique
3.2. Caractère nucléophile

1. Présentation des amines :

1.1. Rappel sur la molécule d'ammoniac (NH_3) :

L'atome d'azote (N : Z = 7, K^2L^5 et $\bullet\overline{\underset{\bullet}{N}}\bullet$) est **trivalent** : il peut partager trois liaisons avec ses voisins et présentent un doublet non liant. La molécule d'ammoniac (NH_3) a pour représentation de Lewis :

$$H - \overline{N} - H$$
$$\quad\quad H$$

La présence du doublet non liant permet à la molécule de capter un proton (H^+) : c'est donc une base d'après Brönsted.

1.2. Définition et classes des amines :

Les amines sont des composés organiques azotés (C_xH_yN). Leurs formules s'obtiennent en remplaçant, dans la formule d'ammoniac NH_3, un ou plusieurs atomes d'hydrogènes par des groupes carbonés (alkyle ou aryle).

NB : Lorsque l'atome d'azote n'est lié à aucun groupe aryle, l'amine est dite **aliphatique**. La formule brute d'une amine aliphatique saturée non cyclique est : $\mathbf{C_nH_{2n+3}N} \Rightarrow \mathbf{M = 14n + 17 g/mol}$.

suiteexo.com

Selon les groupes carbonés liés à l'atome d'azote, les amines sont reparties en **trois classes** :

- **Amines primaires : R–NH_2** *Exemple* : CH_3–NH_2
- **Amines secondaires : R–NH–R'** *Exemple :* CH_3–NH–CH_2-CH_3
- **Amines tertiaires : R–N(R'')–R'** *Exemple :* CH_3–N(CH_3)–CH_2-CH_3

2. **Nomenclature** :

2.1. **Cas des amines primaires** :

a. **Nomenclature substitutive** :

La terminaison « e » du nom de l'alcane correspondant à la chaîne la plus longue portant le groupe –NH_2, est remplacée par la terminaison « amine ». On précisera la position du groupe –NH_2 dans la chaîne carbonée.

Exemples : **CH_3–NH_2 :** méthan***amine***

CH_3–CH_2–CH_2–NH_2 : propan-***1-amine*** **–NH_2** : benzén***amine***

CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–NH_2 : 3-méthyl butan-***1- amine***

b. **Nomenclature radico-fonctionnelle** :

On ajoute la terminaison « amine » au groupe carboné lié à l'atome d'azote. L'atome de carbone lié à l'azote porte le numéro 1.

Exemples : **CH_3–NH_2 :** méthyl***amine***

CH_3–CH_2–CH_2–NH_2 : propyl***amine*** **–NH_2** : phényl**amine**

CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–NH_2 : 3-méthyl butyl***amine***

Exercice d'application :

1. Nommer les amines primaires suivantes : a) ***CH_3–CH(NH_2)–CH_3***

b) ***CH_3–CH(CH_2–CH_3)–CH_2–NH_2*** *c)* ***CH_3–CH_2–CH(NH_2)–CH_3***

2. Ecrire les f.s.d des amines dont les noms suivent :

a) butan-2-amine ;b) 2-methylpropylamine c) isopropylamine.

suiteexa.com

2.2. **Cas des amines secondaires et tertiaires** :

a. **Amines symétriques** :

Une amine est symétrique si les groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont identiques.

On les nomme en ajoutant le suffixe « amine » au nom du groupe carboné précédé du préfixe **di** ou **tri**.

Exemples : **$CH_3–NH–CH_3$** : **di**méthyl**amine** **$(CH_3)_2NH$**

$CH_3–N(–CH_3)–CH_3$: **tri**méthyl**amine** **ou $(CH_3)_3N$**

b. **Amines non symétriques** :

On les nomme comme étant des dérivés d'une amine primaire dont l'atome d'azote est lié à la chaîne carbonée la + longue. Les substituants sont précédés de la lettre N ou des lettres N,N, énumérés dans l'ordre alphabétique.

Exemples : **$CH_3–NH–CH_2–CH_3$** : N méthyl éthylamine

$CH_3–N(C_2H_5)–CH_2–CH_2–CH_3$: N éthyl,N méthylpropylamine

(ou N éthyl, N méthylpropan-1-amine)

Exercice d'application :

Ecrire les f.s.d des amines suivantes : a) N,N,diméthyléthylamine ; b) diéthylamine ; c) N éthyl,N méthylbutan-2-amine.

Exercices d'application :

1. Une amine A aliphatique saturée non cyclique, contient en masse 19,17% d'azote. Déterminer la formule brute de l'amine A.

2. Ecrire et nommer les f.s.d possibles de l'amine A. Préciser dans chaque cas la classe de l'amine. On donne : H :1 ; N :14 ; O : 16.

suletexa.com

3. **Propriétés des amines**:

3.1. **Caractère basique** :

La présence du doublet non liant sur l'atome d'azote permet à une molécule d'amine de capter un proton H^+ : les **amines sont donc des bases** au sens de Brönsted.

NB : Le caractère des amines apparait lors des réactions des amines avec l'eau ou avec une solution d'acide fort (cas du dosage).

Au cours de ces réactions, il se forme des ions **alkylammonium**, acides conjugués des amines.

Exemple : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + H_2O \Leftrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_3^+ + OH^-$

éthylamine — ion éthylammonium

$(CH_3)_3N + H_2O \Leftrightarrow OH^- + (CH_3)_3NH^+$

Triméthylamine — ion triméthylammonium

$CH_3\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}NH_2^+\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$

N-métyl ethylamine — ion N-méthyl éthylammonium

Remarque:

Les amines sont des bases faibles mais plus forte que l'ammoniac NH_3. De plus, on a l'ordre de basicité suivant : amines secondaires sont plus fortes que les amines primaires ; elles aussi plus fortes que les amines tertiaires.

Exemple :

Composé	NH_3	$(CH_3)_3N$	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH_2$
pKa	9,2	9,8	10,6	10,7

3.2. **Propriété nucléophile**:

a. **Définition** :

Un composé présente un caractère nucléophile s'il possède une zone riche en électrons pouvant attirer des charges positives.

Pour les amines, le caractère nucléophile est dû à la présence du doublet non liant de l'atome d'azote.

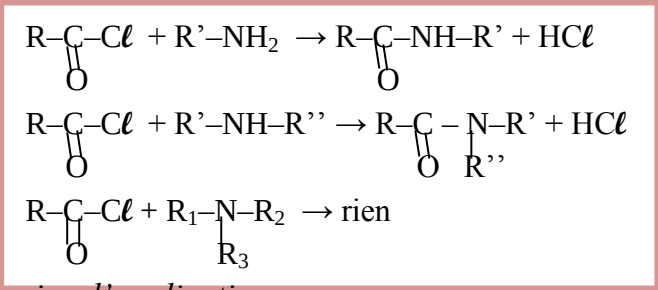
NB : le caractère nucléophile des amines apparait lors des réactions d'**alkylation** et d'**acylation**.

sujetexa.com

b. **Réaction d'acylation** :

C'est l'action des chlorures d'acyle sur les amines. La réaction consiste à remplacer un atome d'hydrogène de l'amine primaire ou secondaire par le groupe acyle.

Equation-bilan des réactions d'acylation :



Exercice d'application :

a. Ecrire la f.s.d de la N-méthyléthanamide.

b. Quel composé organique faut-il faire réagir avec le chlorure d'éthanoyle pour préparer la N-méthyléthanamide? Ecrire l'équation de la réaction.

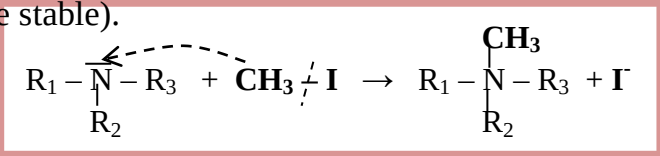
c. Quelle propriété des amines intervient dans la réaction précédente ?

c. **Réaction d'alkylation** :

C'est l'action des amines sur les dérivés halogénés. Au cours de la réaction d'un dérivé halogéné (R–X) sur une amine, l'atome d'azote est attiré par le groupe alkyl R- ; le doublet non liant établit une nouvelle liaison entre l'atome d'azote et le groupe alkyl (**N–R**).

Cas des amines tertiaires :

La réaction conduit à un ion alkylammonium (dit ion ammonium quaternaire stable).



sujetexa.com

Cas des amines secondaires :

L'action d'une amine secondaire sur un dérivé halogéné (R–X) conduit successivement à une amine tertiaire, puis à un ion ammonium quaternaire stable.

$$CH_3 - NH - CH_3 + \mathbf{C_2H_5{-}I} \rightarrow I^- + CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle +}{N}}H - \mathbf{C_2H_5}$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle +}{N}}H{-}\mathbf{C_2H_5} + CH_3{-}NH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{N}{-}\mathbf{C_2H_5} + CH_3{-}\overset{+}{N}H{-}CH_3$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{N}{-}\mathbf{C_2H_5} + \mathbf{C_2H_5{-}I} \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \mathbf{C_2H_5}}{\overset{+}{N}}} - \mathbf{C_2H_5} + I^-.$$

Ion diethyl diméthylammonium

Cas des amines primaires :

L'action d'une amine primaire sur un dérivé halogéné (R – X) conduit aux formations successivement des amines secondaires et tertiaires et finalement à celle d'un ion ammonium quaternaire stable.

Ces réactions, qui permettent à passer d'une amine à une amine de classe supérieure par action d'un dérivé halogéné, portent le nom des **réactions d'Hofmann**.

Sujeteka.com

Chapitre 8 : LES ACIDES α – AMINÉS

Objectifs :

- *Définir et donner la formule générale d'un acide α-aminé ;*
- *Faire la représentation de Ficher (Chimiste allemand) ;*
- *Donner les couples acide-base ;*
- *Expliquer la liaison peptidique ;*
- *Donner un exemple de réaction d'activation de la fonction acide ; - Donner un exemple de réaction de blocage de la fonction amine.*

SOMMAIRE

1. **Définition**
2. **Nomenclature**
3. **Structures d'un acide α-aminé**
3.1. Les énantiomères
3.2. Présentation de Fischer
4. **Propriétés acido-basiques**
5. **Liaison peptidique**
5.1. Définition
5.2. Procédure de synthèse d'un dipeptide
5.3. Nomenclature d'un dipeptide

1. Définitions :

Un acide α-aminé est un composé organique dont la molécule comporte deux groupes fonctionnels : le groupe carboxyle **–COOH** et le groupe amino **–NH_2** portés par le même atome de carbone.

La formule générale des acides α-aminés est : $\mathcal{R}$–CH(–NH_2)–COOH

2. Nomenclature :

Les acides α-aminés sont nommés comme des dérivés substitués des acides carboxyliques, l'atome de carbone du groupe –COOH porte le n°1. Le groupe amino –NH_2 est lié à l'atome de carbone portant le n°2.

NB : En général, on désigne un acide α-aminé par son nom d'usage employé en biochimie.

Exemples: $H–CH(NH_2)–COOH$ — acide 2-amino éthanoïque — **Glycine (Gly)**

$CH_3–CH(NH_2)–COOH$ — acide 2-amino propanoïque — **Alanine (Ala)**

$CH_3–CH(CH_3)–CH(NH_2)–COOH$ ..... **Valine (Val)**

Suitexa.com

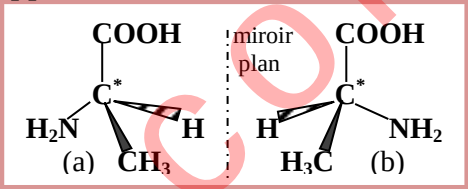
3. **Structure des acides α-aminés** :

3.1. **Les énantiomères** :

Toutes les molécules des acides α-aminés, à ***l'exception de la glycine***, comportent au moins un atome de carbone asymétrique (C^*) (atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents) : ces molécules sont dites **chirales**.

Une molécule chirale est non **superposable** à son image dans un miroir plan : elle admet deux stéréoisomères appelés **énantiomères**.

Exemple : Les molécules (a) et (b) ci-contre sont les **énantiomères** de alanine.

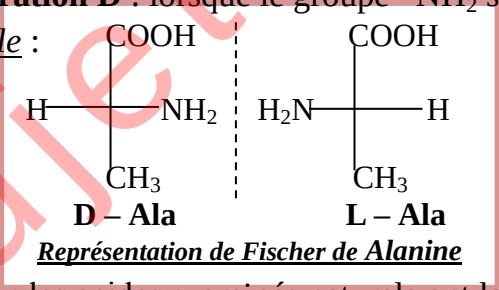


3.2. **Représentation de Fischer** :

C'est une représentation qui consiste à disposer la molécule d'un acide α-aminé, dans un plan, de façon que la chaîne carbonée principale soit verticale avec le groupe –COOH en **haut** et le radical R en **bas** ; les groupes $–NH_2$ et l'atome d'hydrogène liés au carbone asymétrique sont disposés horizontalement. Cette représentation définit deux configurations :

- **configuration L** : lorsque le groupe $–NH_2$ se projette à gauche;
- **configuration D** : lorsque le groupe $–NH_2$ se projette à droite.

Exemple :



Représentation de Fischer de Alanine

Remarque : les acides α-aminés naturels ont la **configuration L.**

Exercice : Donner la représentation de Fischer de valine de f.s.d :

$$CH_3–\underset{CH_3}{CH}—\underset{NH_2}{CH}–COOH$$

sujetexa.com

4. **Propriétés acido-basiques** :

Les acides α-aminés possèdent à la fois la fonction acide carboxylique et la fonction amine (fonction basique). Entre ces deux fonctions s'effectue un transfert de proton (H^+) au sein de la molécule ; ce qui conduit à la formation d'un **ion dipolaire** appelé **zwitterion** ou **amphion** : $R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-\mathbf{COO^-}$

-Le zwitterion peut capter un proton (H^+) : c'est donc une base ; il conduit à **un cation** son acide conjugué.

$$R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COO^- \quad \textbf{zwitterion} \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad \textbf{cation}$$

Soit le couple acide-base: cation / zwitterion

- Le zwitterion peut céder un proton (H^+) : c'est donc un acide ; il conduit à **un anion** sa base conjuguée.

$$R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COO^- \quad \textbf{zwitterion} \quad \rightarrow \quad H^+ \quad + \quad R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^- \quad \textbf{anion}$$

Soit le couple acide-base : zwitterion/ anion

Le zwitterion présente à la fois un caractère acide et un caractère basique : c'est donc **un ampholyte.**

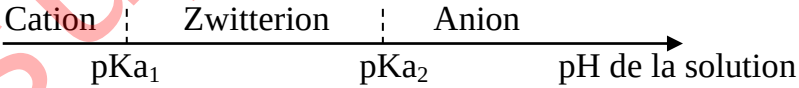
Remarque :

- Si le radical R est un groupe alkyle, on a :

pKa_1 = pKa (cation / zwitterion) est de l'ordre de 2 à 3

pKa_2 = pKa (zwitterion / anion) est de l'ordre de 9 à 10.

- Domaines de prédominance des espèces : zwitterion ; cation et anion, en solution aqueuse :



Exercice d'application : *Ecrire la formule de l'espèce chimique majoritaire de la glycine de formule H_2N-CH_2-COOH en solution aqueuse, dans les trois cas suivants : pH = 1,8 ; pH = 8 ; pH = 11. On donne :*

*- Pour le couple **acide conjugué du zwitterion/zwitterion** : $pKa_1 = 2,3$;*

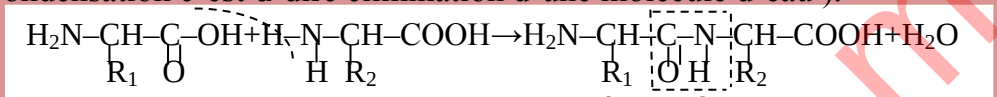
*- Pour le couple **zwitterion/base conjuguée du zwitterion** : $pKa_2 = 9,7$.*

Sujeteya.com

5. **Liaison peptidique** :

5.1. **Définition** :

La liaison peptidique est une liaison qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe –COOH d'un acide α-aminé et le groupe $-NH_2$ d'un autre acide α-aminé (au cours d'une réaction de condensation c'est-à-dire élimination d'une molécule d'eau).



NB : La liaison peptidique **–C(=O)–N(H)–** possède la **fonction amide**

Le composé obtenu par liaison peptidique entre deux molécules des acides α-aminés est **un dipeptide**.

5.2. **Procédure de synthèse d'un dipeptide** :

Pour obtenir un dipeptide à partir des acides α-aminés A_1 et A_2, on procède de la façon suivante :

- On bloque la fonction amine de l'acide α-aminé A_1 et la fonction acide carboxylique de l'acide α-aminé A_2 ;
- On active la fonction acide carboxylique de l'acide α-aminé A_1 ;
-Quand la liaison peptidique a été réalisée, on régénère les fonctions bloquées.

NB : -Pour bloquer la fonction amine ($-NH_2$), on la transforme en amide par action d'un chlorure d'acyle.

-Pour bloquer la fonction acide (-COOH), on la transforme en ester par action d'un alcool.

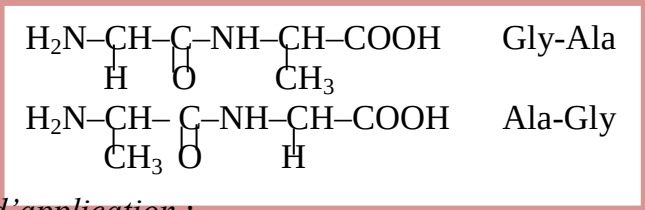
-Pour activer la fonction acide carboxylique, on la transforme en chlorure d'acyle.

Suiteexa.com

5.3. **Nomenclature des dipeptides** :

Pour nommer un dipeptide, on nomme les acides α-aminés par leur abréviation, en commençant par l'extrémité de la chaîne qui porte le groupe $-NH_2$ et en terminant par celle qui porte le groupe –COOH libre.

Exemples:



Exercice d'application :

Soient les deux acides α-aminés suivants :

$H_2N–CH_2–COOH$ Glycine *$H_2N–CH(CH_3)–COOH$ Alanine*

1. Donner les noms de ces deux acides α–aminés selon la nomenclature officielle.

2. On veut faire la synthèse du dipeptide noté Ala-Gly.

a. Ecrire l'équation-bilan correspondante.

b. Expliciter le principe de la synthèse de ce dipeptide

Sujetexa.com