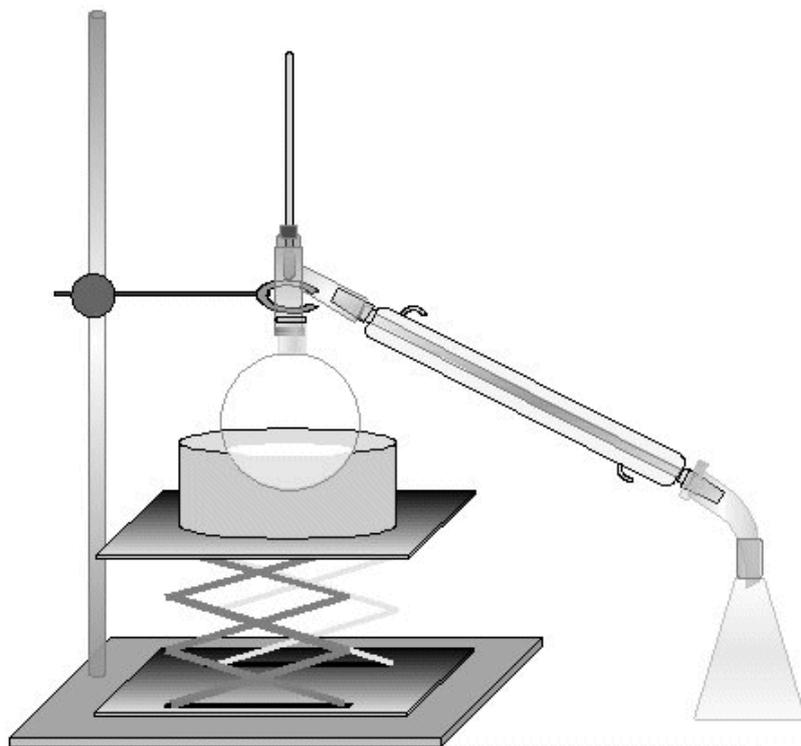


COLLECTION SAWD

# CHIMIE

WAHAB  
DIOP

TERMINALES S2 & S1



Notes de cours | Lycée Seydina Limamou Laye

## Table des matières

<b>Les alcools</b> .....	<b>7</b>
I.  RAPPELS (COURS DE 1ERE S).....	7
1.  Définition : .....	7
2.  Classes d'un alcool : .....	7
3.  Nomenclature des alcools: .....	8
4.  Tests d'identification des aldéhydes et cétones: .....	8
II.  PROPRIETES CHIMIQUES.....	9
1.  Obtention des alcools par hydratation d'un alcène .....	9
2.  Déshydratation d'un alcool .....	10
4.  Oxydation brutale .....	10
5.  Oxydation ménagée .....	11
6.  Esterification directe.....	13
III.  LES POLYALCOOLS .....	13
1.  Cas d'un dialcool: le glycol.....	13
2.  Cas d'un trialcool: le glycérol.....	13
<b>Les amines</b> .....	<b>14</b>
I.  Les amines .....	14
1.  Définition et formule générale .....	14
2.  Les classes d'amines .....	14
3.  Nomenclature .....	14
II.  Propriétés chimiques des amines.....	15
1.  Action sur les indicateurs colorés .....	15
2.  Basicité comparée des amines .....	16
3.  Action sur les ions métalliques .....	16
III.  Caractère nucléophile des amines : alkylation des amines.....	16
1.  Réaction des amines tertiaires avec les dérivés halogénés .....	16
2.  Réaction des amines primaires ou secondaires avec les dérivés halogénés .....	16
<b>Les acides carboxyliques et dérivés</b> .....	<b>18</b>
I.  Généralités .....	18
1.  Définition .....	18
2.  Nomenclature .....	18
3.  Obtention.....	19

II.	Propriétés chimiques.....	19
1.	<i>Propriétés acides</i> .....	19
2.	<i>Décarboxylation</i> .....	19
3.	<i>Obtention des anhydrides d'acide</i> .....	20
4.	<i>Obtention des chlorures d'acyle</i> .....	21
5.	<i>Passage à l'amide</i> .....	22
III.	ESTERIFICATION.....	24
1.	<i>Estérification directe</i> .....	24
2.	<i>Exemple de réaction d'estérification</i> .....	25
3.	<i>Estérification indirecte</i> .....	26
4.	<i>Nomenclature</i> .....	26
5.	<i>Importance des esters</i> .....	27
	<b>Cinétique chimique</b> .....	<b>29</b>
I.	ÉVOLUTION DU SYSTEME CHIMIQUE.....	29
1.	<i>Systèmes stables et systèmes chimiquement inertes</i> .....	29
2.	<i>Classification cinétique des réactions naturelles.</i> .....	29
II.	ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'UNE REACTION .....	30
1.	<i>Réaction des ions iodures I<sup>-</sup> avec l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	30
2.	<i>Dosage par iodométrie</i> .....	30
3.	<i>Détermination de la composition instantanée du mélange réactionnel</i> .....	30
III.	VITESSE DE REACTION .....	31
1.	<i>vitesse de formation du diiode</i> .....	31
2.	<i>vitesse de disparition</i> .....	33
3.	<i>vitesse volumique</i> .....	34
4.	<i>Relation entre les vitesses</i> .....	34
5.	<i>Temps de demi-réaction</i> .....	35
IV.	FACTEURS CINETIQUES .....	36
1.	<i>Agitation thermique</i> .....	36
2.	<i>Chocs efficaces</i> .....	36
3.	<i>Influence de la concentration et de la température.</i> .....	36
4.	<i>Autocatalyse</i> .....	37
	<b>pH d'une solution aqueuse –Autoprotolyse de l'eau – Produit ionique - Indicateurs colorés</b> .....	<b>38</b>
I.	PH D'UNE SOLUTION AQUEUSE.....	38



1.	<i>Définition:</i> .....	38
2.	<i>Propriétés mathématiques de la fonction log</i> .....	38
3.	<i>Mesure de pH</i> .....	38
4.	<i>pH et concentration</i> .....	38
II.	EAU PURE .....	39
1.	<i>pH de l'eau pure</i> .....	39
2.	<i>Autoprotolyse de l'eau</i> .....	39
3.	<i>Produit ionique</i> .....	39
III.	CARACTERE ACIDE, BASIQUE OU NEUTRE D'UNE SOLUTION AQUEUSE .....	39
1.	<i>Solution neutre</i> .....	39
2.	<i>Solution acide</i> .....	40
3.	<i>Solution basique</i> .....	40
4.	<i>Relation entre pH et [OH-]</i> .....	40
5.	<i>Électroneutralité</i> .....	41
IV.	INDICATEURS COLORES .....	41
1.	<i>Définition</i> .....	41
2.	<i>Zone de virage des principaux indicateurs colorés</i> .....	41
	<b>Acide fort – base forte – Réaction acide fort base forte – Dosage</b> .....	<b>42</b>
I.	SOLUTION D'ACIDES FORTS .....	42
1.	<i>Un acide fort: l'acide chlorhydrique</i> .....	42
2.	<i>Généralisation: notion d'acide fort</i> .....	42
3.	<i>pH d'une solution d'acide fort</i> .....	42
4.	<i>Dilution d'un acide fort</i> .....	42
II.	SOLUTION DE BASE FORTE.....	43
1.	<i>Une base forte: l'hydroxyde de sodium</i> .....	43
2.	<i>Généralisation: notion de base forte</i> .....	43
3.	<i>pH de solution basique</i> .....	43
4.	<i>Dilution de bases fortes</i> .....	43
III.	REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE.....	44
1.	<i>Équation de la réaction</i> .....	44
2.	<i>Étude pH métrique d'une réaction acide</i> .....	44
	<b>Acide faible – Base faible - Couples acide/base</b> .....	<b>49</b>
I.	EXEMPLE D'UN ACIDE FAIBLE: L'ACIDE ETHANOÏQUE .....	49

1.	<i>Ionisation de l'acide acétique</i> .....	49
2.	<i>Concentration des espèces</i> .....	50
3.	<i>Généralisation</i> .....	50
II.	EXEMPLE DE BASE FAIBLE: L'AMMONIAC .....	50
1.	<i>Ionisation de l'ammoniac dans l'eau</i> .....	50
2.	<i>Calcul des concentrations</i> .....	51
3.	<i>Généralisation</i> .....	51
III.	COUPLE ACIDE BASE .....	51
1.	<i>Acide base selon Bronsted</i> .....	51
2.	<i>Couple acide base</i> .....	52
3.	<i>Généralisation.</i> .....	52
4.	<i>Couples de l'eau</i> .....	52
5.	<i>Cas des acides forts et bases fortes</i> .....	52
IV.	REACTION ACIDE BASE .....	53
	<b>Constante d'acidité - Classification des couples acide/base</b> .....	<b>54</b>
I.	CONSTANTE DE REACTION .....	54
1.	<i>Réactions limitées</i> .....	54
2.	<i>Cas particuliers des réactions en solution aqueuse</i> .....	54
II.	CONSTANTE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE/BASE .....	54
1.	<i>Équilibre de dissociation d'un acide faible.</i> .....	54
2.	<i>Équilibre de la protonation d'une base faible</i> .....	55
3.	<i>Constante d'acidité</i> .....	55
4.	<i>Les couples <math>H_3O^+/H_2O</math> et <math>H_2O/OH^-</math></i> .....	55
III.	CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE BASE .....	56
1.	<i>Force d'un acide faible</i> .....	56
2.	<i>Force d'une base faible</i> .....	57
3.	<i>Classification (voir fiche annexe)</i> .....	57
4.	<i>Domaine de prédominance</i> .....	57
5.	<i>Diagramme de distribution</i> .....	59
IV.	REACTION ACIDO-BASIQUE .....	60
1.	<i>Définition</i> .....	60
2.	<i>Prévision des réactions acido-basiques</i> .....	60
	<b>Réaction entre acide faible-base forte et vice versa – Effet tampon</b> .....	<b>61</b>



I.	REACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE .....	61
1.	<i>Exemple de l'acide acétique et de la soude</i> .....	61
2.	<i>Étude expérimentale de <math>pH=f(V)</math></i> .....	61
3.	<i>Principales caractéristiques du graphe</i> .....	62
4.	<i>Équivalence acido-basique</i> .....	62
5.	<i>Demi-équivalence acido-basique</i> .....	62
II.	REACTION ENTRE ACIDE FORT ET BASE FAIBLE .....	63
III.	EFFET TAMPON .....	63
1.	<i>Définition de l'effet tampon</i> .....	63
2.	<i>Solutions tampons</i> .....	63
IV.	APPLICATIONS .....	64
1.	<i>Application 1</i> .....	64
2.	<i>Application 2</i> .....	64
	<b>Les acides <math>\alpha</math>-aminés : éléments de stéréochimie .....</b>	<b>65</b>
I.	QUELQUES NOTIONS DE STEREOCHIMIE.....	65
1.	<i>Rappels</i> .....	65
2.	<i>Carbone asymétrique</i> .....	66
3.	<i>Configuration</i> .....	67
4.	<i>Activité optique</i> .....	67
II.	LES ACIDES A-AMINES.....	68
1.	<i>Définition</i> .....	68
2.	<i>Nomenclature</i> .....	68
3.	<i>Structure</i> .....	69
III.	PROPRIETES CHIMIQUES .....	70
1.	<i>Propriétés acido-basiques</i> .....	70
2.	<i>Condensation entre molécules d'acide <math>\alpha</math>-aminés</i> .....	72
3.	<i>Réaction entre deux acides <math>\alpha</math>-aminés</i> .....	73
	<b>Documents annexes .....</b>	<b>76</b>

*Serigne Abdou Wahab Diop*

Email 1: [wahabdiop@yahoo.fr](mailto:wahabdiop@yahoo.fr)

Email 2: [wahabdiop@hotmail.fr](mailto:wahabdiop@hotmail.fr)

**Retrouver ce document sur le net: <http://physiquechimie.sharepoint.com>**

*Professeur de sciences physiques au lycée Seydina Limamou Laye*

*Ce document comporte des notes de mes cours en classe de Terminales  $S_{1,2}$  au lycée à l'attention de mes élèves et collègues.*

---

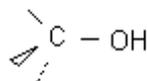


# Les alcools

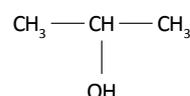
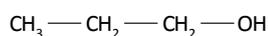
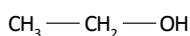
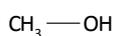
## I. RAPPELS (COURS DE 1ERE S)

### 1. Définition :

La molécule d'un alcool est caractérisée par la présence d'un groupe hydroxyle  $-OH$  lié à un carbone tétragonal.

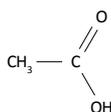


#### Exemples:

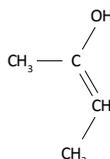


#### Remarque:

Le groupe hydroxyle apparaît dans d'autres types de composés qui ne sont pas des alcools car dans ces cas l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle n'est pas tétragonal. Voici quelques exemples:



Acide carboxylique



énol



phénol

La formule générale d'un alcool saturé est  $C_nH_{2n+2}O$  ou  $C_nH_{2n+1}-OH$  ou  $R-OH$ .

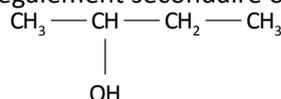
### 2. Classes d'un alcool :

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

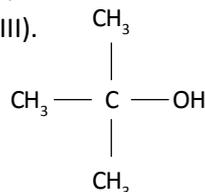
- Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à un seul atome de carbone, il est primaire. L'alcool est également primaire ou de classe (I).



- Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à deux atomes de carbone, il est secondaire. L'alcool est également secondaire ou de classe (II).



Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à trois atomes de carbone, il est tertiaire. L'alcool est également tertiaire ou classe (III).



**Remarque:** dans le cas du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , le carbone fonctionnel n'est relié à aucun atome de carbone néanmoins il constitue une exception classée dans le groupe des alcools primaires.

### 3. Nomenclature des alcools:

Le nom d'un alcool s'obtient à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison "ane" par "ol", précédé, entre tirets, de l'indice de position du groupe hydroxyle. La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe  $-\text{OH}$ . Elle est numérotée de telle sorte que le groupe  $-\text{OH}$  porte l'indice le plus petit possible.

**Exemples :** Nommons et classons les alcools de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

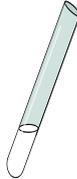
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  est le butan-1-ol (alcool primaire)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_3$  est le butan-2-ol (alcool secondaire)

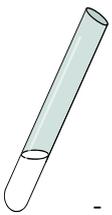
$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CHOH}$  est le 2-méthyl propan-1-ol (alcool primaire)

$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COH} - \text{CH}_3$  est le 2-méthyl propan-2-ol (alcool tertiaire)

### 4. Tests d'identification des aldéhydes et cétones:

Réactifs	Expériences	Résultat du test	
		Cétone	Aldéhyde
DNP	<ul style="list-style-type: none"> <li>Préparer deux tubes à essai contenant respectivement environ 1mL de DNP.</li> <li>Ajouter dans le premier tube quelques gouttes de la solution d'éthanal.</li> <li>Ajouter dans le second tube quelques gouttes de propanone.</li> <li>Observer.</li> </ul>	 Précipité jaune orangé	 Précipité jaune orangé
réactif de Schiff	<ul style="list-style-type: none"> <li>Préparer deux tubes à essai contenant respectivement environ 1mL de réactif de Schiff.</li> <li>Ajouter dans le premier tube quelques gouttes de la solution d'éthanal.</li> <li>Ajouter dans le second tube quelques gouttes de propanone.</li> <li>Observer.</li> </ul>	La solution reste incolore  	La solution devient rose violacée  



liqueur de Fehling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans un tube à essai, verser environ 2mL de liqueur de Fehling. Ajouter environ 1mL de la solution d'éthanal.</li> <li>• Tiédir légèrement à la flamme du bec Bunsen en maintenant le tube avec une pince en bois.</li> <li>• Observer.</li> </ul>		Formation d'un précipité rouge brique
Réactif de Tollens	Ajouter environ 1mL de la solution d'éthanal dans le tube contenant le réactif de Tollens et placer au bain marie une dizaine de minutes.		Dépôt d'argent sur les parois du tube: miroir d'argent

Remarque: la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) ne permet pas d'identifier un aldéhyde d'une cétone mais elle met en évidence la présence du groupe carbonyle.

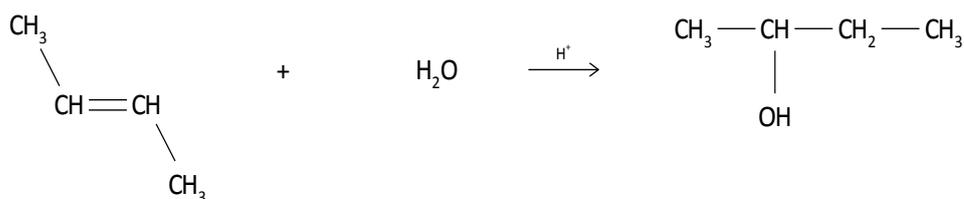
## II. PROPRIETES CHIMIQUES

### 1. Obtention des alcools par hydratation d'un alcène

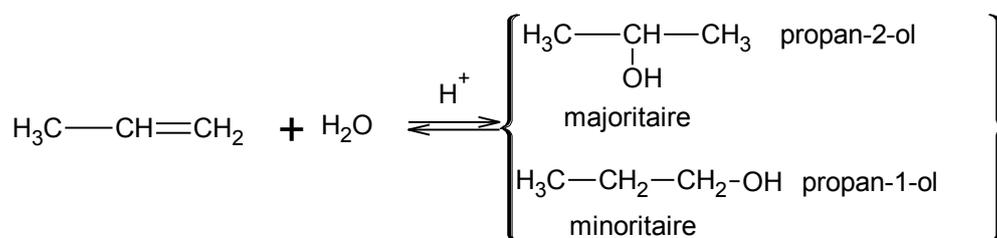
L'addition d'eau sur un alcène conduit à un alcool selon la réaction d'équation bilan:



*L'hydratation d'un alcène symétrique conduit à un produit unique*



*L'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit préférentiellement à l'alcool de la classe la plus élevée.*





### 5. Oxydation ménagée

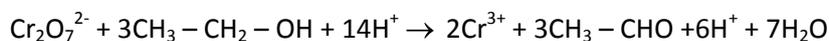
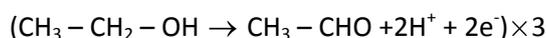
Une oxydation ménagée est une oxydation douce qui s'effectue sans rupture de chaîne carbonée à l'aide d'oxydants tels que l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), l'ion permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ), etc....

#### a) Oxydation ménagée des alcools primaires

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation de l'aldéhyde correspondant. Si l'oxydant est en excès, l'aldéhyde est oxydé à son tour en acide carboxylique.

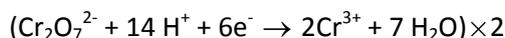
##### - Oxydation par le $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

La réaction entre l'éthanol et les ions dichromate met en jeu les couples redox suivant:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



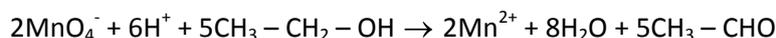
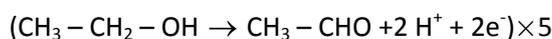
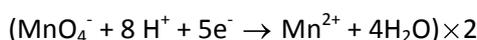
En simplifiant par  $\text{H}^+$ , on a:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CH}_3 - \text{CHO} + 7\text{H}_2\text{O}$

Si l'oxydant est en excès, on obtient de l'acide carboxylique (acide éthanoïque ou acide acétique) suivant l'équation:



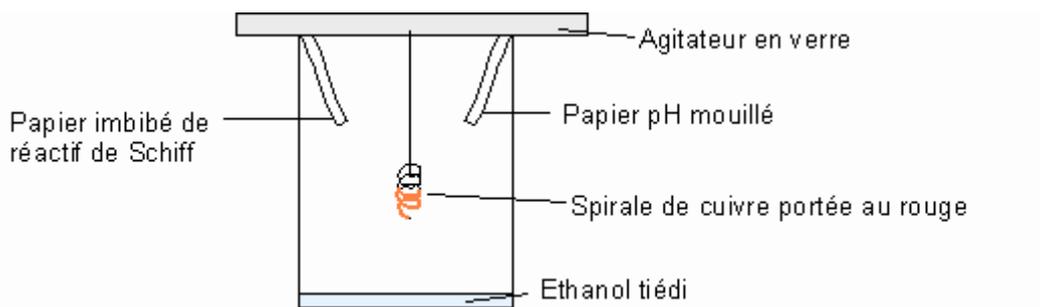
##### - Oxydation par le $\text{MnO}_4^-$

La réaction entre l'éthanol et les ions permanganate met en jeu les couples redox suivants:  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



##### - Oxydation catalytique par le dioxygène de l'air (lampe sans flamme)

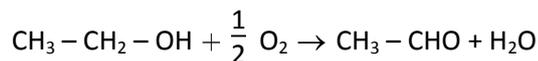
L'oxydation ménagée de l'éthanol est catalysée par le cuivre. Elle produit de l'éthanal et de l'acide acétique.



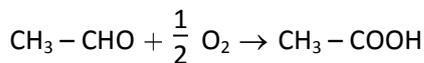
Introduisons alors à l'ouverture du bécher

- Un papier imbibé de réactif de Schiff rosit, ce qui confirme la formation d'éthanal  $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ;
- Un papier pH mouillé rougit, mettant donc en évidence l'apparition d'un acide qui ne peut être que l'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ .

L'oxydation de l'éthanol en éthanal par le  $\text{O}_2$  donne:

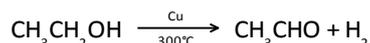


L'oxydation d'une partie de l'éthanal ainsi formée conduit à l'acide carboxylique.



- Oxydation par déshydrogénation catalytique

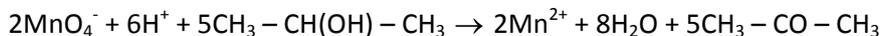
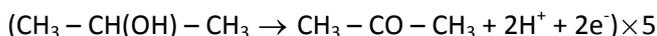
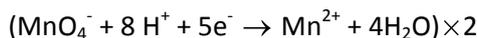
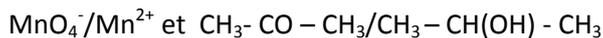
En faisant passer les vapeurs d'éthanol en absence d'air sur le cuivre catalyseur maintenu à une température d'environ  $300^\circ\text{C}$ . On obtient de l'éthanal et d'un dégagement de dihydrogène.



Cette réaction est endothermique, elle cesse si on ne maintient pas le catalyseur à une température suffisante.

### b) Oxydation ménagée des alcools secondaires

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à une cétone. L'oxydation ménagée du propan-2-ol par le permanganate de potassium met en jeu les couples redox suivant:



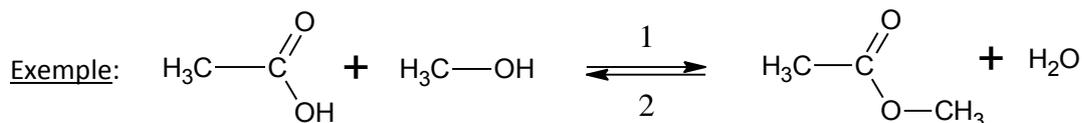
Remarque: les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.



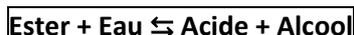
Serigne Abdou Wahab Diop – Lycée Limamou Laye | <http://physiquechimie.sharepoint.com>

### 6. Estérification directe

Les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour donner un ester et de l'eau.



L'estérification directe est une réaction lente, athermique et limitée (réversible) par une réaction inverse appelée hydrolyse:



Lorsque la vitesse de la réaction d'hydrolyse est égale à celle de la réaction d'estérification, il s'établit un équilibre chimique.

#### LOI DE LE CHATELIER OU LOI DE MODERATION

Toute modification d'un facteur d'équilibre (concentration, température, quantité de matière, ...) déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

Exemple: on peut déplacer l'équilibre chimique dans le sens 1 en évaporant l'eau par chauffage.

### III. LES POLYALCOOLS

#### 1. Cas d'un dialcool: le glycol

Le glycol ou éthane-1,2-diol de formule  $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  est le plus simple des dialcools. Il est utilisé comme antigel pour les circuits de refroidissement des moteurs et la fabrication de polyesters.

#### 2. Cas d'un trialcool: le glycérol

Le glycérol (commercialisé sous le nom de glycérine) ou propane-1,2,3-triol de formule  $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{OH}$  se retrouve généralement dans les corps gras (huile, graisse, ...)

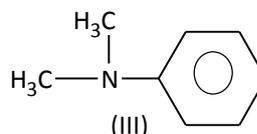
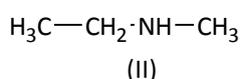
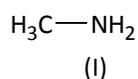
# Les amines

## I. Les amines

### 1. Définition et formule générale

La formule d'une amine aliphatique s'obtient à partir de la formule de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  en remplaçant un, deux ou trois atomes H par des groupements alkyles ou aryles. La formule générale d'une amine est  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ .

Exemples:



### 2. Les classes d'amines

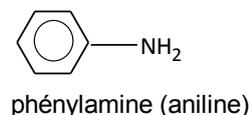
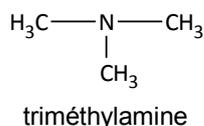
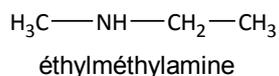
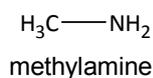
La classe d'une amine dépend du nombre d'atomes d'hydrogène remplacé dans la molécule d'ammoniac. Pour un atome d'hydrogène remplacé l'amine est dite primaire, secondaire si deux atomes de H sont remplacés et tertiaire si les 3 atomes de H sont remplacés. (Exemples: voir ci-dessus)

### 3. Nomenclature

#### - Nomenclature radico-fonctionnelle

Le mot amine est précédé du nom des substituants alkyles (ou aryle) de l'atome d'azote, énumérés dans l'ordre alphabétique.

Exemple:



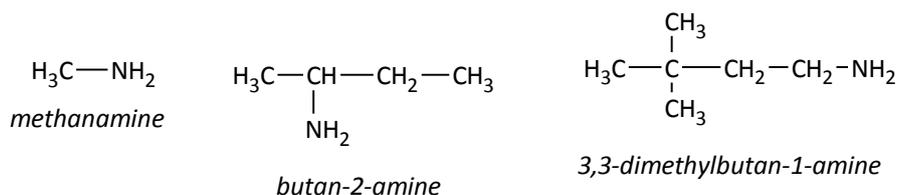
#### - Nomenclature substitutive

##### a) Amines primaires

Pour une amine primaire, on nomme l'alcane correspondant en remplaçant le "e" final par la terminaison "amine" précédé, entre tirets, de l'indice de position du groupe  $-\text{NH}_2$



Exemples:



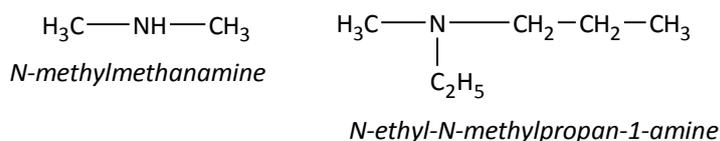
### b) Amines secondaires ou tertiaires

Les formules des amines secondaires et tertiaires sont respectivement représentées ci-dessous:



Pour nommer une amine secondaire ou tertiaire, on cherche celui des groupes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  qui possède la chaîne carbonée la plus longue et l'on forme à partir de cette chaîne le nom de l'amine primaire correspondant. Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant celui de l'amine précédés par la lettre N pour indiquer qu'ils sont directement liés à l'atome d'azote.

Exemples:



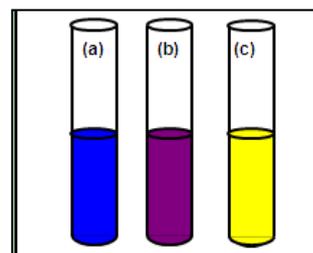
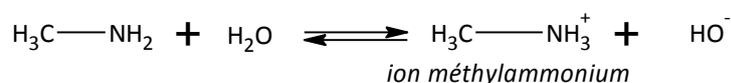
## II. Propriétés chimiques des amines

### 1. Action sur les indicateurs colorés

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

Introduisons quelques gouttes de chaque indicateur dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'amine. On observe le résultat ci-contre.

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

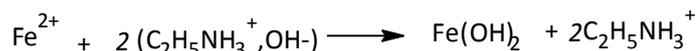


## 2. Basicité comparée des amines

Une solution de  $\text{NH}_3$  a un  $\text{pH}=11,1$  ; une solution d'éthanamine  $\text{pH}=11,8$  et une solution de diéthylamine a un  $\text{pH}=12,2$ . Les solutions ont la même concentration.

L'amine tertiaire est plus basique que l'amine secondaire qui elle est plus basique que l'amine primaire.

## 3. Action sur les ions métalliques



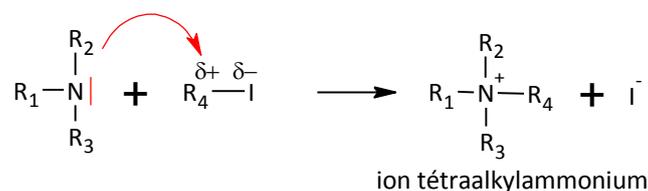
Une solution aqueuse d'amine donne avec les ions métalliques une réaction de précipitation d'hydroxyde métallique.

## III. Caractère nucléophile des amines : alkylation des amines

Le doublet libre de l'atome d'azote des amines intervient dans les réactions acide/base et met en jeu une autre propriété, très importante, des amines : leur caractère nucléophile.

### 1. Réaction des amines tertiaires avec les dérivés halogénés

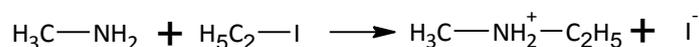
Au cours de la réaction entre une amine tertiaire et un dérivé halogéné, le doublet libre de l'atome d'azote est attiré par l'atome de carbone, chargé positivement, du dérivé halogéné.



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

Prenons l'exemple de la réaction entre une amine primaire, la méthylamine et l'iodoéthane.

- La première étape est identique à celle vue avec les amines tertiaires avec la formation d'un ion éthylméthylammonium :



Cette réaction est lente et la totalité de l'amine ne disparaît pas immédiatement.

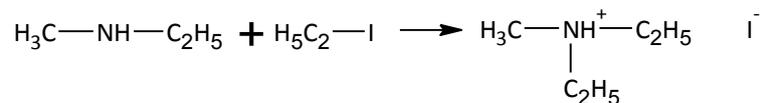
- L'ion ammonium formé est susceptible de libérer un proton. Il réagit avec une molécule d'amine primaire encore présente dans le milieu réactionnel selon la réaction :



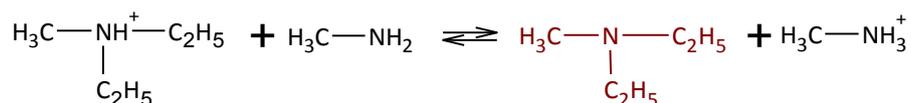
Cette réaction, réversible, conduit à la formation d'une amine secondaire : l'éthylméthylamine.



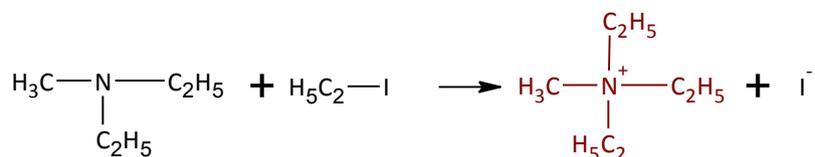
- L'amine secondaire peut à son tour réagir avec une molécule de dérivé halogéné selon un bilan analogue au premier :



- Une des molécules d'amine, encore présente dans le milieu peut réagir avec l'ion ammonium formé dans l'étape précédente. La réaction aboutit à la formation de la diéthylméthylamine, amine tertiaire :



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



Conclusion : la réaction d'une amine primaire sur un dérivé halogéné conduit à un mélange complexe contenant, entre autres, des molécules d'amines secondaire et tertiaire et l'ion quaternaire.

# Les acides carboxyliques et dérivés

## I. Généralités

### 1. Définition

Les acides carboxyliques sont des composés organiques renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique ( $-\text{COOH}$ ) appelé groupe carboxyle.

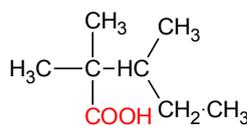
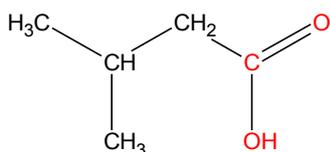
Leur formule générale est  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ou  $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$  où R- est un groupe alkyle ou aryle ou même une

chaîne carbonée insaturée. L'atome de carbone du groupe caractéristique est le carbone fonctionnel.

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

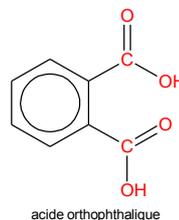
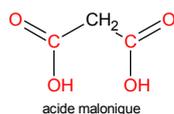
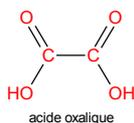
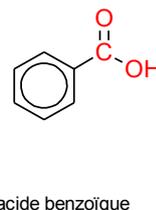
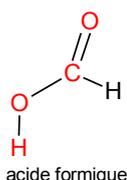
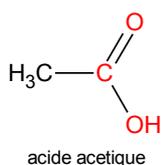
### 2. Nomenclature

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison « oïque » en le faisant précéder du mot *acide*.



Lorsque la chaîne carbonée est ramifiée, la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe carboxyle; elle est numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Remarque: certaines molécules d'acide carboxylique ont des noms usuels.



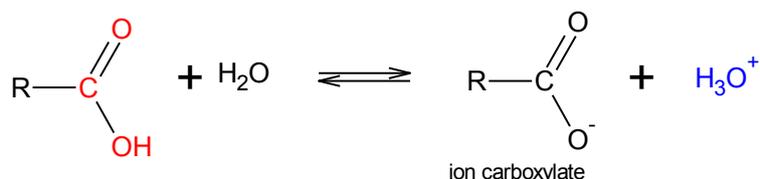
### 3. Obtention

On peut obtenir les acides carboxyliques par une oxydation ménagée des alcools primaires (avec passage à l'aldéhyde).

## II. Propriétés chimiques

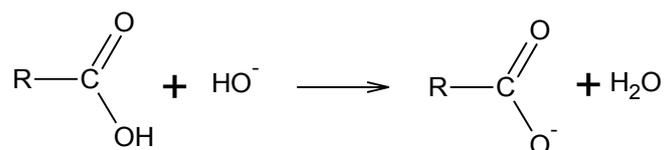
### 1. Propriétés acides

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



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

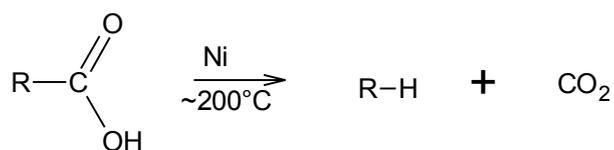
- les solutions aqueuses d'acides carboxyliques peuvent être dosées par des solutions aqueuses basiques telles que NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> selon l'équation:



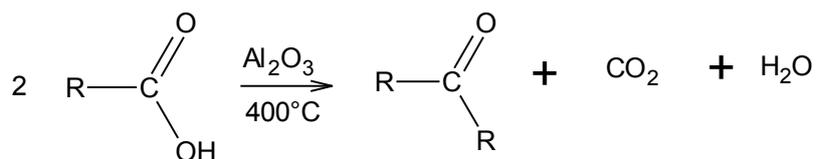
### 2. Décarboxylation

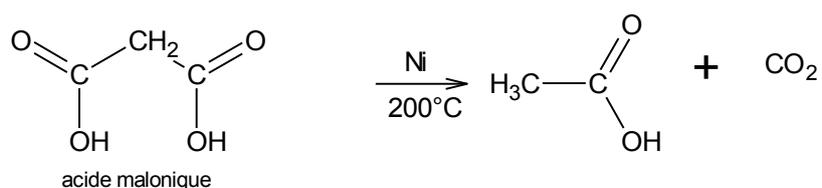
Les acides carboxyliques peuvent par chauffage dans certaines conditions chimiques conduire à une perte d'une molécule de CO<sub>2</sub>.

En présence de nickel vers 200°C, les acides carboxyliques conduisent à la formation d'un alkyle ou aryle.



En présence d'alumine vers les 400°C, on obtient la formation d'une cétone selon l'équation suivante:

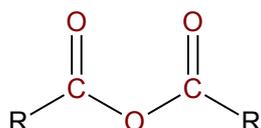


Cas particulier de l'acide malonique

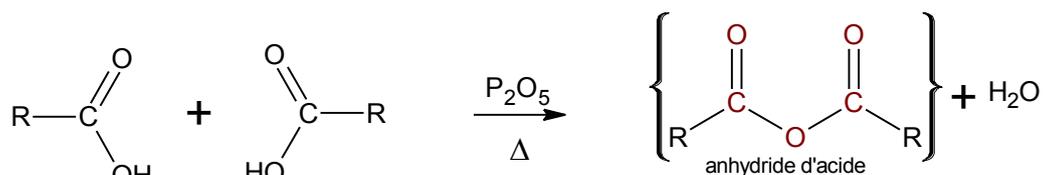
Remarquer que l'acide malonique ne subit qu'une seule décarboxylation.

3. Obtention des anhydrides d'acide

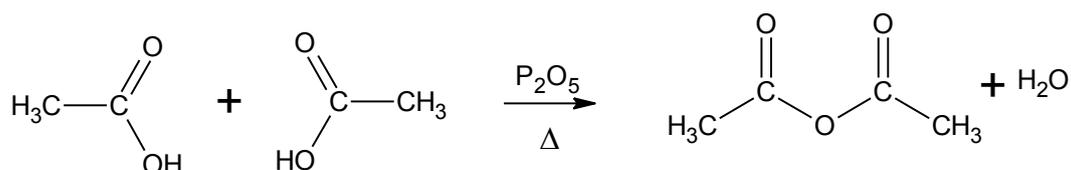
Par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides carboxyliques on obtient formellement une molécule d'anhydride d'acide de formule  $(\text{R-CO})_2\text{O}$ .

a) Déshydratation intermoléculaire

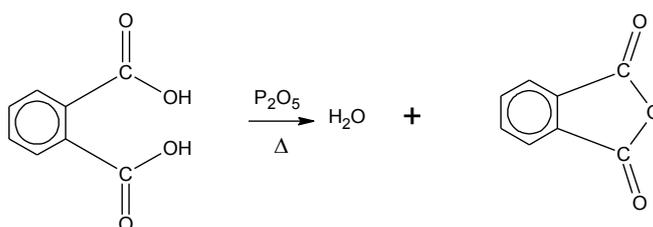
En chauffant une solution d'acide carboxylique en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (pentaoxyde de diphosphore) ou du  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (décaoxyde de tétraphosphore) on obtient un anhydride d'acide et de l'eau selon l'équation:



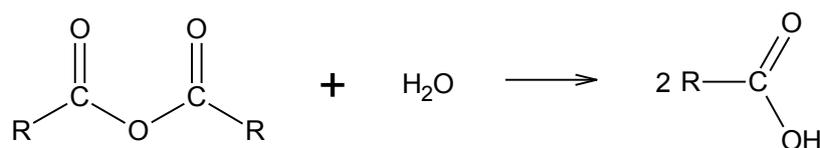
Exemple:

b) Déshydratation intramoléculaire

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

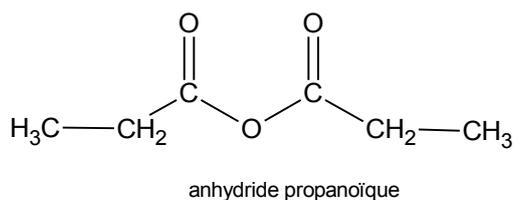


Remarque: l'hydrolyse d'un anhydride d'acide donne deux acides carboxyliques.

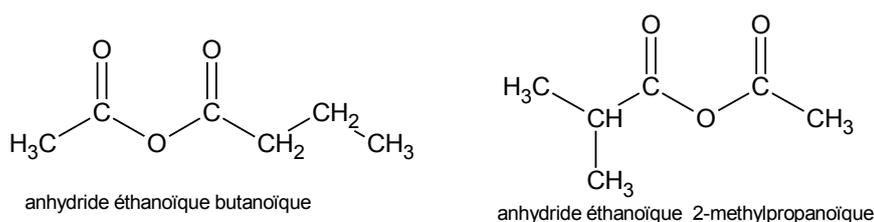


### c) Nomenclature

Le nom d'un anhydride d'acide s'obtient en remplaçant le terme "acide" du nom de l'acide carboxylique correspondant par le terme "anhydride".

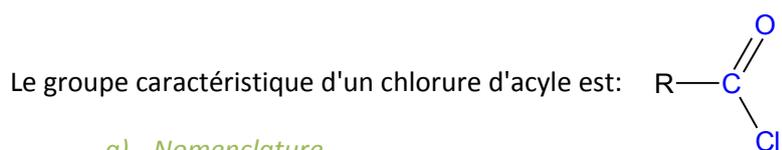


Remarque: il existe des anhydrides d'acide mixtes c'est-à-dire des anhydrides d'acide dont les deux chaînes carbonées sont différentes.



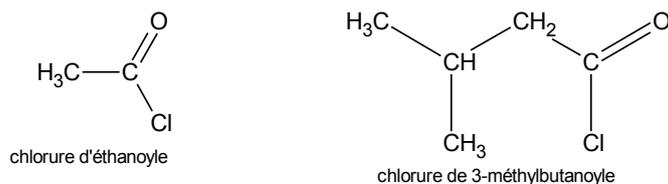
## 4. Obtention des chlorures d'acyle

Formellement on passe d'une molécule d'acide carboxylique à une molécule de chlorure d'acyle en remplaçant le groupe -OH de l'acide carboxylique par un atome de chlore: R—COCl



### a) Nomenclature

Le nom d'un chlorure d'acyle s'obtient par suppression du mot "acide" du nom de l'acide carboxylique correspondant que l'on remplace par le terme "chlorure de"; et remplacement de la terminaison "oïque" par la terminaison "oyle".

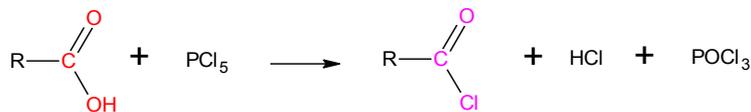


Remarque: la chaîne principale est toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel.

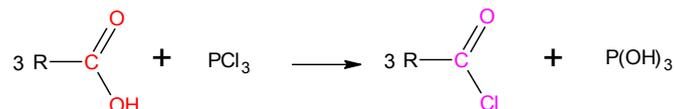
b) Préparation

Le passage de l'acide carboxylique au chlorure d'acyle peut se faire suivant trois méthodes:

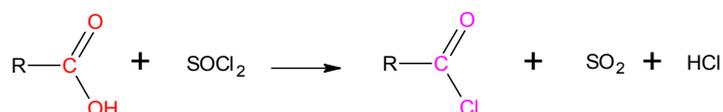
- Par action du  $\text{PCl}_5$  (pentachlorure de phosphore)



- Par action du  $\text{PCl}_3$  (trichlorure de phosphore)

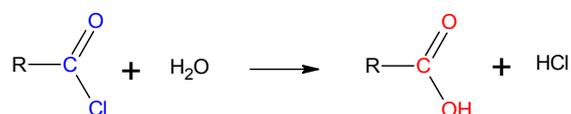


- Par action du  $\text{SOCl}_2$  (chlorure de thionyle)



Cette dernière méthode est préférable puisque les produits secondaires formés sont gazeux et se dégagent au fur et à mesure de leur formation.

Les chlorures d'acyle sont très réactifs d'où leur grande utilisation en synthèse chimique. Ils réagissent rapidement avec l'eau pour donner l'acide carboxylique correspondant.

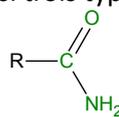


Cette réaction est exothermique.

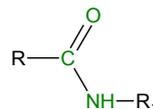
5. Passage à l'amidea) Formules générales

Formellement on obtient une amide en remplaçant le groupe  $-\text{OH}$  de l'acide carboxylique par l'un des groupes suivants:  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{R}-\text{NH}-$ ,  $\text{R}-\text{N}-\text{R}_1$ , on obtient ainsi trois types d'amide.

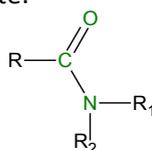
- Les amides non substituées à l'atome d'azote:



- Les amides monosubstituées à l'atome d'azote:

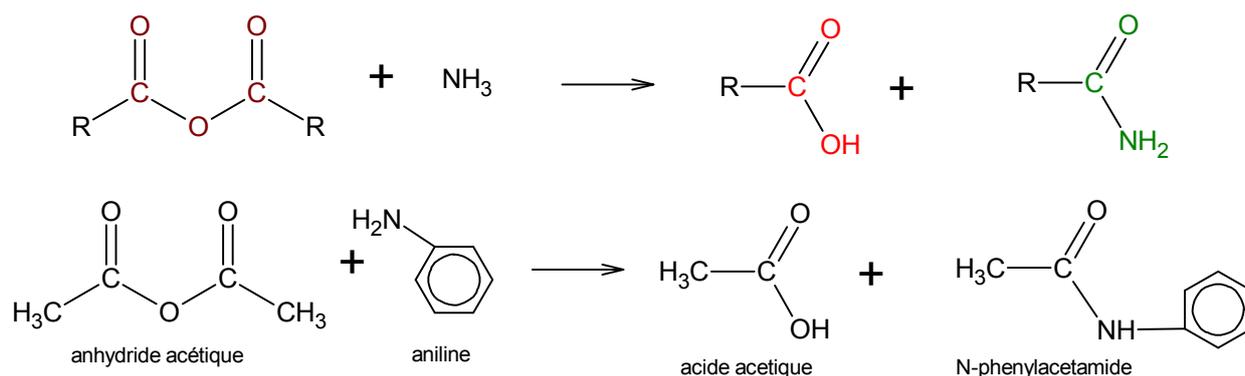


- Les amides disubstituées à l'atome d'azote:





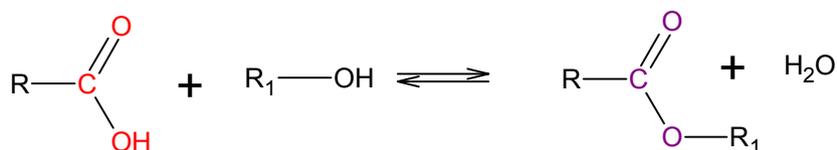
- Action de l'ammoniac sur un anhydride d'acide



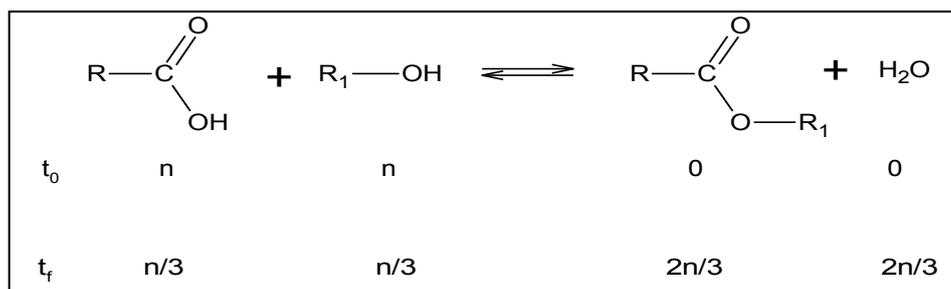
### III. ESTERIFICATION

#### 1. Estérification directe

C'est l'action d'un acide carboxylique sur un alcool, on obtient un ester et de l'eau.



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



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

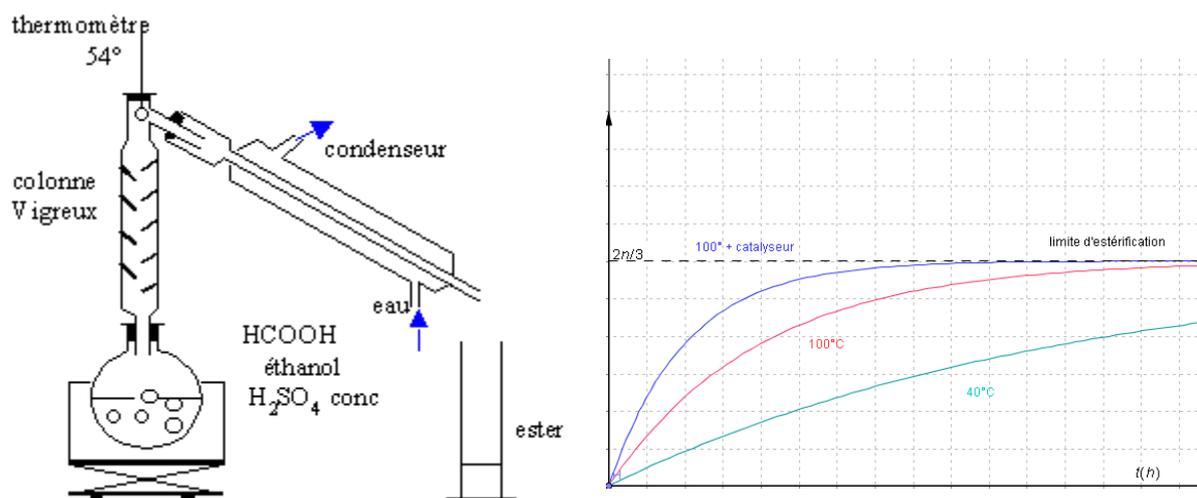
$$K_E = \frac{n_{\text{eau}} \times n_{\text{ester}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}} = \frac{\frac{2n}{3} \times \frac{2n}{3}}{\frac{n}{3} \times \frac{n}{3}} = 4$$

$K_E$  ne dépend que de la température.



## 2. Exemple de réaction d'estérification

Considérons la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. L'étude de l'influence d'un catalyseur et de la température étant effectuée, on obtient la courbe ci-dessous.



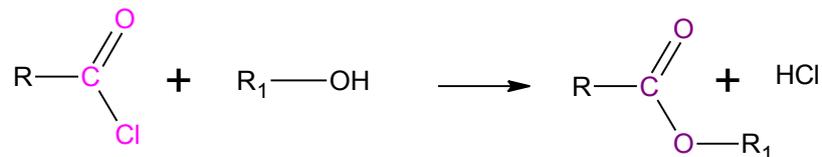
La courbe montre l'évolution du nombre de moles d'ester formé au cours du temps.

- La limite d'estérification est indépendante de la température. L'élévation de la température accroît seulement la vitesse de la réaction.
- La présence d'un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement la limite d'estérification, mais ne la modifie pas.
- Pour améliorer un rendement on peut :
  - Introduire l'un des réactifs en excès.
  - Extraire l'ester ou l'eau au fur et à mesure de leur formation.
  - Influence de la nature des réactifs: Le taux d'avancement (rapport entre le nombre de moles dissociés sur le nombre de moles initial) de l'estérification ne dépend pratiquement pas de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Par contre la classe de l'alcool est déterminante comme le montre les valeurs indicatives concernant un mélange équimolaire d'acide et d'alcool donné dans le tableau ci-dessous:

pour un alcool primaire R'—CH <sub>2</sub> —OH	67%
pour un alcool secondaire R'—CHOH—R''	60%
pour un alcool tertiaire	5%

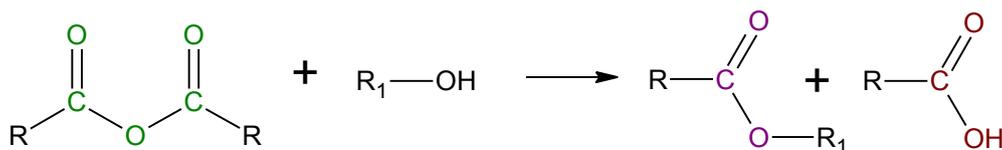
### 3. Estérification indirecte

#### a) À partir d'un chlorure d'acyle



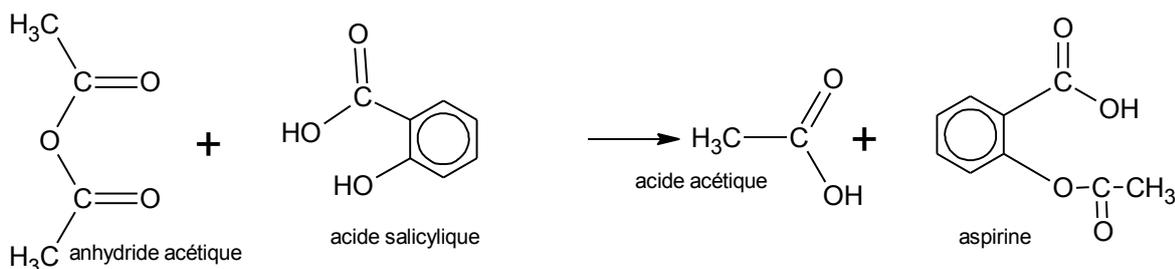
Cette réaction est rapide et totale.

#### b) À partir d'un anhydride d'acide



Cette réaction est lente mais totale.

Exemple: synthèse de l'aspirine (ou acide acétylsalicylique)

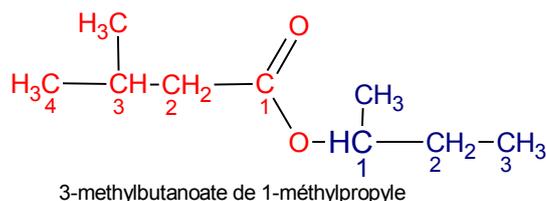


### 4. Nomenclature

Le nom d'un ester comporte deux termes:

- le premier, avec la terminaison « oate », désigne la chaîne principale provenant de l'acide carboxylique R-COOH.
- Le second, avec la terminaison "yle", est le nom du groupe alkyle présent dans l'alcool R<sub>1</sub>-OH

Ces deux chaînes carbonées, chaîne principale et groupe alkyle, sont numérotées à partir du groupe fonctionnel.

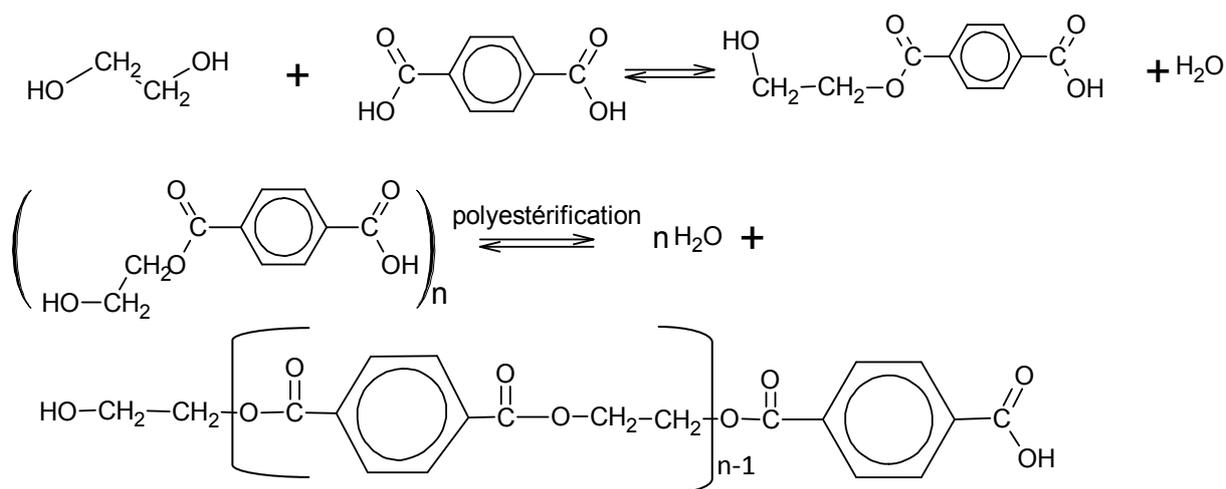


## 5. Importance des esters

### a) Polyesters

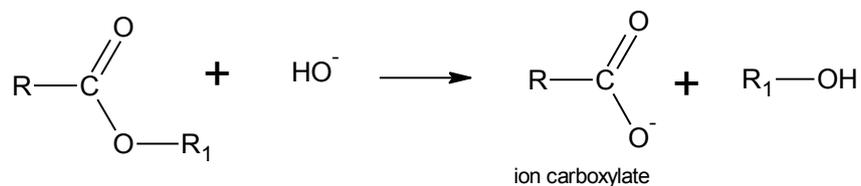
Les industries du textile utilisent de plus en plus les fibres polyesters; ces polyesters sont des polymères qui sont obtenus par poly estérification d'un diacide et d'un alcool.

Exemple: pour obtenir le tergal on part de l'acide téréphtalique et de l'éthan-1,2-diol ou glycol.



### b) Réaction de saponification d'un ester

C'est l'action des ions  $\text{HO}^-$  (ion hydroxyde) sur un ester, elle donne un ion carboxylate et un alcool suivant la réaction:

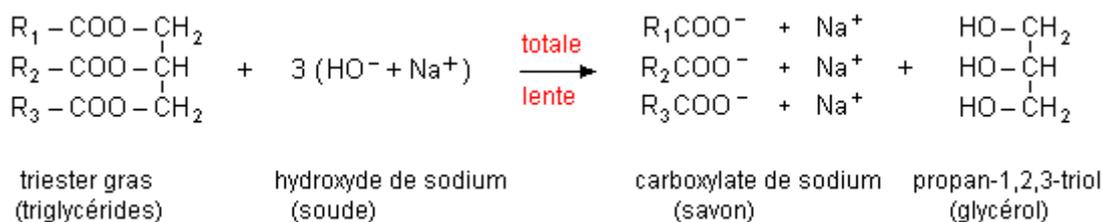


Cette réaction est lente mais elle est totale, c'est la réaction de saponification. Elle est utilisée pour la fabrication des savons à partir des corps gras.

### c) saponification des corps gras (triesters du propan-1,2,3-triol) – savons

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

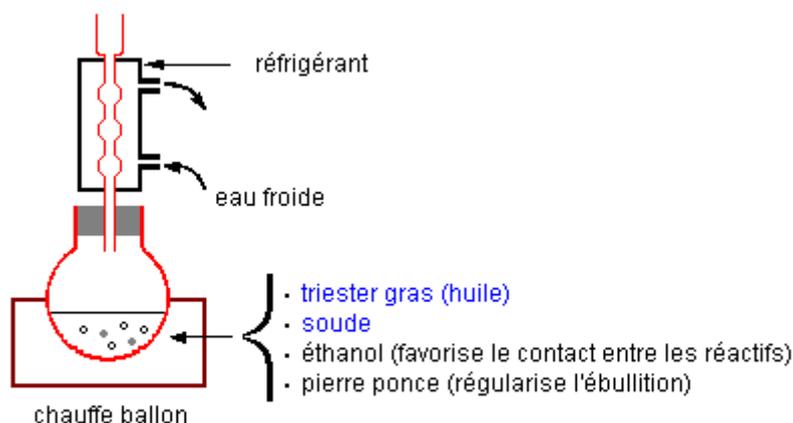
La saponification des triesters gras (triglycérides) conduit au propan-1,2,3-triol (glycérol) et à des carboxylates de sodium ou de potassium qui sont des savons.



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

Préparation d'un savon : un mélange d'huile et de soude est chauffé, à reflux, vers  $120^\circ\text{C}$  pendant une demi-heure (voir le schéma).

### PREPARATION D'UN SAVON



Afin de favoriser le contact entre l'huile et la soude, ces deux réactifs sont mis en solution dans l'éthanol.

Le savon formé est séparé du glycérol et de l'excès de soude par **relargage** dans une solution concentrée de chlorure de sodium. Le savon est en effet très peu soluble dans l'eau salée. Il précipite donc et ne reste qu'à le recueillir par filtration sur un **filtre Büchner**.



# Cinétique chimique

## I. ÉVOLUTION DU SYSTEME CHIMIQUE

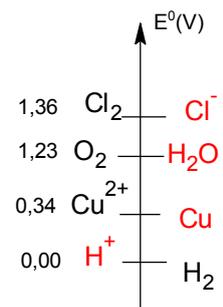
### 1. Systèmes stables et systèmes chimiquement inertes

Lorsqu'on met en contact différents corps purs, il arrive parfois qu'on ne décèle aucune évolution du système pendant la durée des observations. Cette apparente inertie peut correspondre à deux situations différentes:

- ✚ le système n'évolue pas, car aucune réaction naturelle ne peut s'y dérouler: le système est stable.

Exemple: métal cuivre en présence d'acide chlorhydrique

Faisons l'inventaire des espèces chimiques présentes (en rouge) dans la solution, puis appliquons la règle du gamma  $\gamma$ . Aucune réaction naturelle ne peut se dérouler.



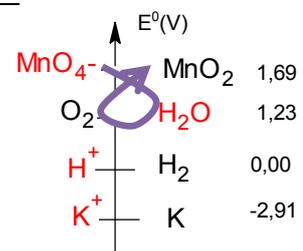
- ✚ le système n'évolue pas, car la réaction naturelle qui peut s'y dérouler est très lente, voire infiniment lente: le système est cinétiquement inerte.

Exemple: considérons une solution aqueuse de permanganate de potassium.

L'équation de la réaction en appliquant la règle du gamma est:



L'apparente stabilité de la réaction provient donc de la grande lenteur de la réaction dans les conditions de l'expérience.



### 2. Classification cinétique des réactions naturelles.

#### a) réaction instantanée

Une réaction est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux la réaction semble achevée à l'instant où les réactifs entre en contact. Exemple: les réactions de précipitation

#### b) réaction lente

Une réaction est dite lente lorsque son déroulement dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes. Exemple: action des ions  $\text{MnO}_4^-$  sur l'acide oxalique  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$

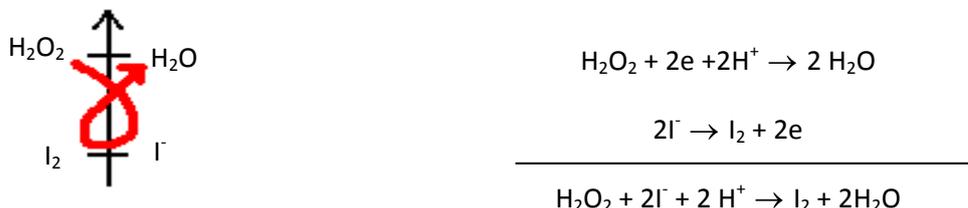
#### c) réaction très lente

Une réaction est dite très lente lorsqu'elle ne s'achève qu'au bout de plusieurs heures voire plusieurs jours. Exemple: les réactions d'estérification directe.

## II. ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'UNE REACTION

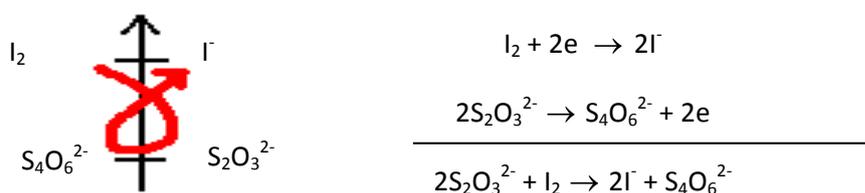
### 1. Réaction des ions iodures $I^-$ avec l'eau oxygénée $H_2O_2$

Pour étudier la cinétique de cette réaction on cherche à déterminer l'évolution du nombre de moles de diiode formé au cours du temps. L'équation de la réaction de la cinétique étudiée est:



### 2. Dosage par iodométrie

On détermine la quantité de  $I_2$  formé en dosant la solution par le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  afin de suivre l'évolution du nombre de mole de  $I_2$  formé en fonction du temps. L'équation de la réaction du dosage est:



A l'équivalence du dosage iodométrique:  $2n_0(I_2) = n_{\text{éq}}(S_2O_3^{2-})$ ; soit  $n_0(I_2) = \frac{1}{2} C_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}}$

### 3. Détermination de la composition instantanée du mélange réactionnel

#### a) détermination de la quantité instantanée de diiode

##### Analyse en parallèle:

Afin d'étudier le déroulement temporel de la réaction des ions iodures  $I^-$  avec  $H_2O_2$  (peroxyde d'hydrogène), mélangeons les réactifs, en quantités connues, à un instant pris comme origine. Après avoir homogénéisé le mélange, fractionnons le en plusieurs échantillons de même volume  $v_0$ . Tous les systèmes obtenus  $S_1, S_2, S_3, \dots$ , sont identique

es : ils ont le même volume, la même composition initiale et évolue donc en parallèle, de façon identique.

##### Trempe:

A l' instant  $t$  où nous souhaitons étudier l'échantillon  $S_i$ , on dilue et refroidie brutalement l'échantillon d'eau et de glace pilée. Le système  $S_i$  voit ainsi son évolution fortement ralentie voire négligeable: il subit une trempe; la trempe fige donc le système dans un état cinétiquement inerte. On dit que la réaction est stoppée.

##### Résultats:

A un instant  $t=0$  (déclencher un chronomètre), mélangeons 50 mL d'eau oxygénée à 0,056 mol/L préalablement acidifié avec 1 mL d'acide sulfurique à 3 mol/L avec 50 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,2 mol/L. Le mélange est réparti entre dix béccher à raison de 10 mL par béccher.

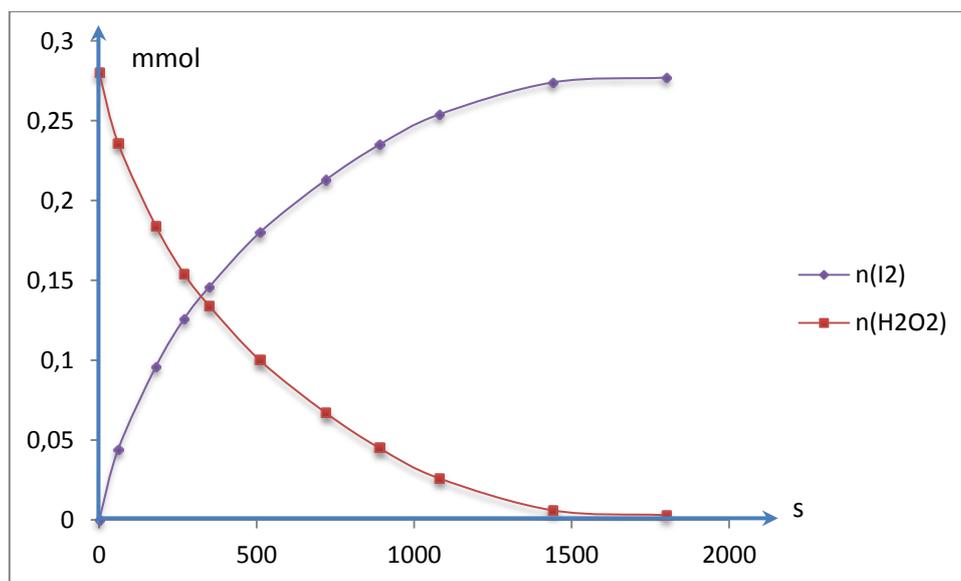


A un instant  $t$  quelconque, dosons un échantillon par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_{\text{red}} = 0,04 \text{ mol/L}$ , en présence d'un peu d'empois d'amidon. En dressant le tableau des volumes équivalents et en calculant pour chaque échantillon la quantité de  $\text{I}_2$  ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on obtient le tableau de résultats suivant:

$t(\text{s})$	$n(\text{I}_2)(t) \text{ mmol}$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)(t) \text{ mmol}$
0	0	0,28
60	0,044	0,236
180	0,096	0,184
270	0,126	0,154
350	0,146	0,134
510	0,180	0,100
720	0,213	0,067
890	0,235	0,045
1080	0,254	0,026
1440	0,274	0,006
1800	0,277	0,003

### b) courbes d'évolution du système étudié

La représentation de la courbe d'évolution donne la figure ci-dessous.



## III. VITESSE DE REACTION

### 1. vitesse de formation du diiode

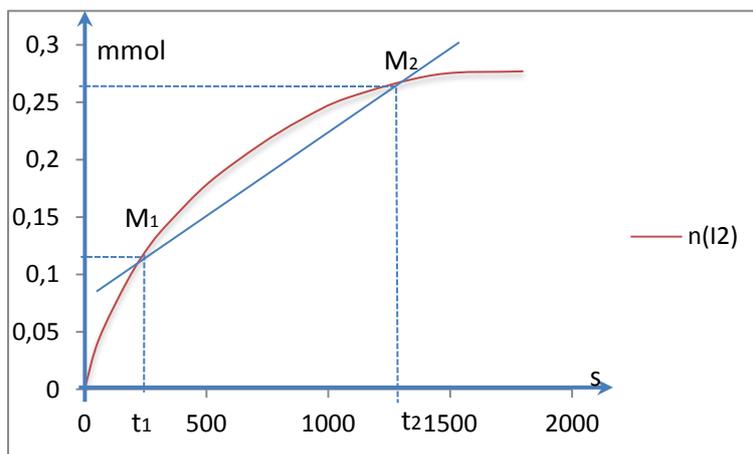
#### a) vitesse moyenne de formation

La vitesse moyenne de formation d'un produit pendant la durée  $t_2 - t_1$  est donnée par la relation:

$$\bar{v} = \frac{n(t_2) - n(t_1)}{t_2 - t_1}$$

La vitesse s'exprime en mol/s

La vitesse de formation d'un produit entre  $t_1$  et  $t_2$  est égale au coefficient directeur de la sécante  $[M_1M_2]$  passant par les points de  $\mathcal{C}$  d'abscisses  $t_1$  et  $t_2$ .



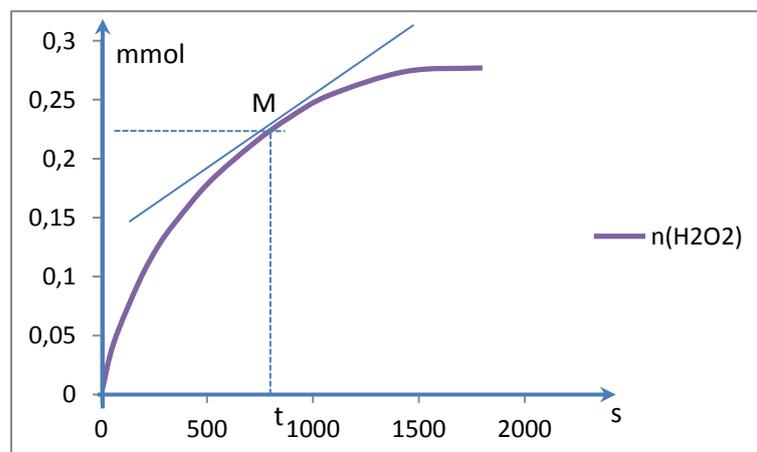
Application: Déterminer la vitesse de formation moyenne de  $I_2$  entre les dates  $t_1=440$  s et  $t_2=800$ s

$$v = \frac{0,2291 - 0,1691}{800 - 440} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/s}$$

### b) vitesse instantanée de formation

La vitesse instantanée de formation d'un produit à l'instant  $t_1$  est égale au coefficient directeur (pente) de la tangente à la courbe  $\mathcal{C}$  au point M d'abscisse  $t_1$ .

$$v = \left( \frac{dn}{dt} \right)_{t = t_1}$$



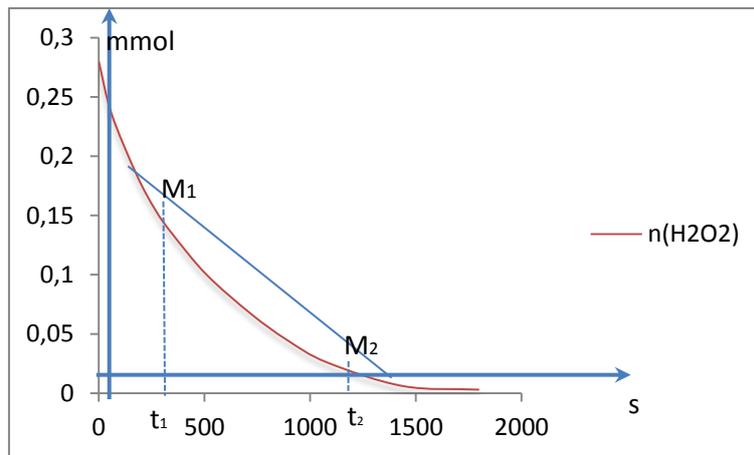
Application: déterminer la vitesse instantanée de formation du diiode à la date  $t=1400$  s.

## 2. vitesse de disparition

### a) vitesse moyenne de disparition d'un réactif

La vitesse moyenne de disparition d'un réactif pendant la durée  $\Delta t = t_2 - t_1$  est donnée par la relation:

$$\bar{v} = - \frac{n(t_2) - n(t_1)}{t_2 - t_1}$$

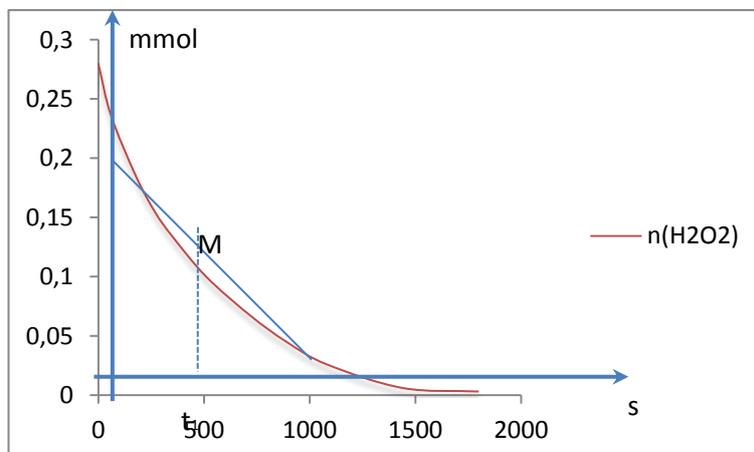


Application: calculer la vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre les dates  $t_1=440$ s et  $t_2=800$ s:

### b) vitesse instantanée de disparition

La vitesse instantanée de disparition d'un réactif, à l'instant de date  $t_1$  est égale à l'opposé de la valeur, à la date  $t_1$ , de la fonction dérivée de  $n$ .

$$v = - \left( \frac{dn}{dt} \right)_{t = t_1}$$



Application: calculer  $v_d(H_2O_2)$  à la date  $t=0$ . ( $v_{dt=0} = 5.10^{-3}$  mmol/s)

### 3. vitesse volumique

- ✚ pour une réaction se déroulant dans un volume  $v$  : on définit la vitesse volumique de formation d'un produit D (ou de disparition d'un réactif A) comme le quotient de la vitesse de formation D (ou de disparition A) par le volume.

$$v_f^D = \frac{1}{v} \frac{dn_D}{dt} \quad \text{et} \quad v_d^A = - \frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt}$$

Cette vitesse s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  ou plus fréquemment  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- ✚ Si le volume  $v$  est constant la vitesse de formation de D et de disparition de A peuvent se mettre sous la forme:

$$v_d^A = - \frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{d\left(\frac{n_A}{v}\right)}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

d'où: 
$$v_d^A = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{et} \quad v_f^D = \frac{d[D]}{dt}$$

### 4. Relation entre les vitesses

Soit la réaction d'équation bilan:  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ . Les variations de quantité de matière entre les dates  $t$  et  $t + \Delta t$  satisfont aux relations:

$$- \frac{\Delta n(A)}{\alpha} = - \frac{\Delta n(B)}{\beta} = \frac{\Delta n(C)}{\gamma} = \frac{\Delta n(D)}{\delta}$$

En divisant tous les termes par  $\Delta t$ , nous obtenons des relations semblables entre les vitesses moyennes.

$$- \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = - \frac{1}{\beta} \frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta n(D)}{\Delta t}$$

En faisant tendre  $\Delta t$  vers 0, nous établissons enfin les relations concernant les vitesses instantanées:

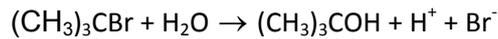
$$- \frac{1}{\alpha} \frac{dn(A)}{dt} = - \frac{1}{\beta} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn(D)}{dt}$$

$$\frac{v_{d(A)}}{\alpha} = \frac{v_{d(B)}}{\beta} = \frac{v_{f(C)}}{\gamma} = \frac{v_{d(D)}}{\delta}$$

Application:

En solution dans un mélange d'acétone et d'eau, le 2-bromo-2-méthylpropane (noté RBr, par la suite) réagit avec une molécule d'eau selon une réaction de substitution pour donner le 2-méthylpropan-2-ol selon l'équation-bilan:





t(h)	0	3,15	4,10	6,20	8,20	10,0	13,5	18,3	26,0	30,8	37,3
[RBr](mmol/L)	104	90	86	77	70	64	53	39	27	21	14

- Tracer la courbe donnant la concentration en RBr en fonction du temps. Quels sont les facteurs cinétiques qu'elle met en évidence? Déterminer la vitesse volumique de disparition de RBr à l'instant initial, puis lorsque sa concentration prend les valeurs 104, 75, 50 et 25 mmol.L<sup>-1</sup>
- On reprend la même expérience avec la même concentration en bromoalcane RBr, mais la proportion d'eau du mélange initial est doublée. La vitesse volumique initiale de disparition de RBr est 5,2 mmol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Que peut-on en conclure?

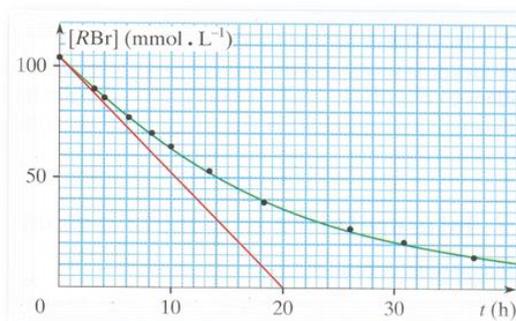
Résolution :

- L'aspect de la courbe montre que la vitesse volumique de disparition du bromoalcane  $V_{d\text{RBr}}$  décroît au fur et à mesure de la consommation des réactifs.

La vitesse volumique de disparition de RBr est l'opposée de la pente de la tangente à la courbe pour les valeurs indiquées:

[RBr] (mmol.L <sup>-1</sup> )	104	75	50	25
$V_{d\text{RBr}}$ (mmol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	5,2	3,7	2,6	1,5

- Dans ces deux expériences, seule la concentration initiale en eau diffère. Or  $V_{d\text{RBr}}$  à  $t=0$ , est la même:  $V_{d\text{RBr}}$  est donc indépendant de  $[\text{H}_2\text{O}]$ .



La concentration en eau n'est pas un facteur cinétique de cette réaction.

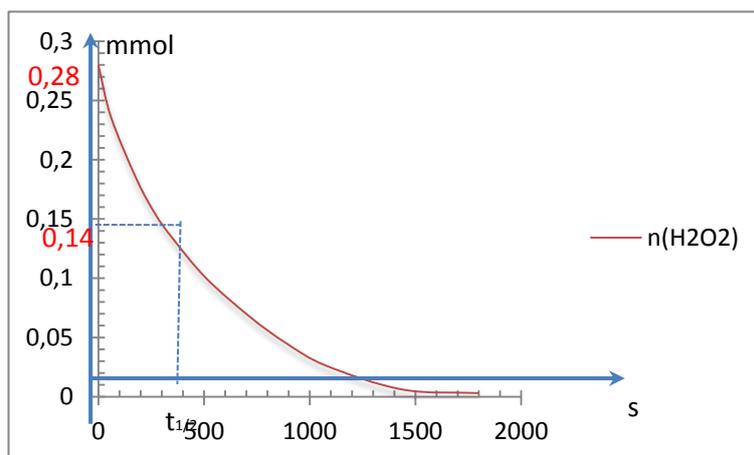
### 5. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  ou  $\tau$  la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. (Cas des réactions quantitatives)

C'est aussi le temps noté  $t_{1/2}$  qu'il faut à l'avancement pour atteindre la moitié de sa valeur finale. Ce temps permet d'évaluer la rapidité d'une réaction chimique par une seule valeur numérique.

Attention : L'avancement final  $x_f$  peut-être inférieur ou égal à l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .

<http://physiquechimie.sharepoint.com> / Serigne Abdou Wahab Diop – Lycée Limamou Laye



On a:  $\tau = 328\text{s}$

#### IV. FACTEURS CINÉTIQUES

Les facteurs cinétiques sont des paramètres sur lesquels on peut agir pour faire varier la vitesse d'apparition ou de disparition d'un corps. Les principaux facteurs cinétiques sont: la température, la concentration des réactifs et l'utilisation d'un catalyseur. L'expérience montre que la vitesse d'évolution d'un système chimique augmente avec ses facteurs cinétiques. Faisons une interprétation microscopique de l'influence de ses facteurs cinétiques sur la vitesse.

##### 1. *Agitation thermique*

Les entités chimiques (atomes, ions ou molécules) présentes dans un fluide sont en mouvements rapides incessants et totalement désordonnés. Plus la température est élevée, plus l'agitation est forte.

##### 2. *Chocs efficaces*

Dans un milieu réactionnel l'agitation entraîne des chocs entre les réactifs et toutes les autres espèces chimiques présentes, y compris les molécules d'eau.

Ce sont les chocs entre réactifs qui permettent à la réaction chimique de se faire car ils permettent le contact entre les réactifs et ils peuvent provoquer la rupture des liaisons s'ils sont suffisamment violents.

Ces chocs sont efficaces s'ils permettent la transformation des réactifs en de nouvelles espèces chimiques qui sont les produits de la réaction.

Mais beaucoup de chocs au sein du mélange réactionnel sont inefficaces : les chocs entre réactifs et solvant, entre réactifs et produits de réaction, entre réactifs et d'autres espèces chimiques présentes dans l'eau, les chocs entre réactifs avec une mauvaise orientation, ou les chocs trop faibles qui ne provoquent pas de rupture de liaison. (Certains chocs entre produits de réaction peuvent même provoquer la réaction inverse à celle recherchée, dans ce cas la réaction ne peut pas être totale.)

##### 3. *Influence de la concentration et de la température.*

Les chocs sont aléatoires et leur efficacité aussi, mais leur nombre augmentent avec la concentration et la température. De plus la violence des chocs devient plus grande avec l'accroissement de la température.

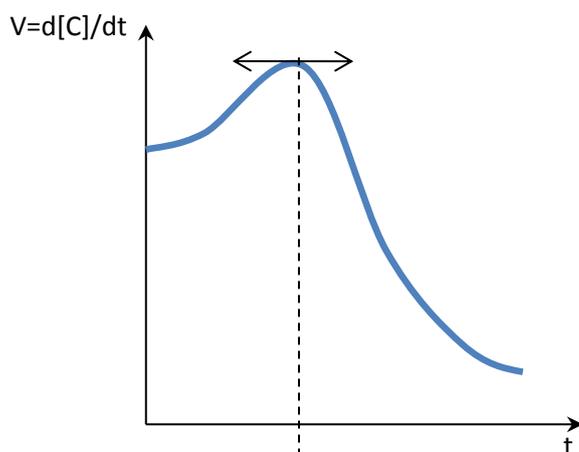


La fréquence des chocs efficaces augmente donc avec la température et la concentration, ce qui explique l'augmentation de vitesse de réaction.

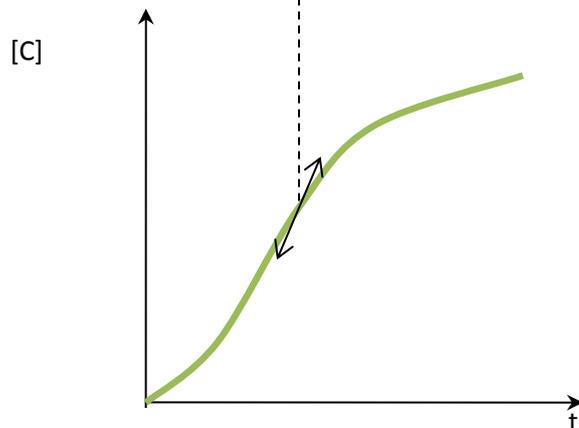
On peut aussi en déduire que les réactions sont plus rapides entre deux réactifs en phase liquide qu'entre un réactif en phase liquide et un solide car la fréquence des chocs est alors réduite à la surface de contact entre le solide et le liquide. Par contre augmenter la surface de contact avec le solide en le broyant permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

#### 4. Autocatalyse

Une réaction chimique catalysée par l'un de ses produits est dite autocatalytique. Ce type de réaction est appelée autocatalyse.

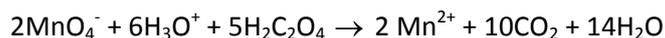


Au cours d'une réaction autocatalytique, la vitesse de formation d'un produit C passe par un maximum.



A cet instant, la courbe  $\mathcal{C}$  représentant la concentration de C en fonction du temps admet un point d'inflexion.

La réaction entre les ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est catalysée par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  dont l'équation bilan est la suivante:



# pH d'une solution aqueuse – Autoprotolyse de l'eau – Produit ionique - Indicateurs colorés

## I. PH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

### 1. Définition:

Le pH (potentiel d'hydrogène) d'une solution aqueuse est l'opposé du logarithme décimal de sa concentration en ion hydronium  $H_3O^+$  exprimée en mol.L<sup>-1</sup>.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Cette relation est équivalente à  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  et est valable pour:  $10^{-6}$  mol/L  $\leq$   $[H_3O^+] \leq$   $10^{-1}$  mol/L

### 2. Propriétés mathématiques de la fonction log

$$\log(a^n) = n \cdot \log(a) ; \log(a \times b) = \log(a) + \log(b) ; \log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b)$$

### 3. Mesure de pH

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

Remarque: la valeur du pH doit être exprimée en 1/100 près.

### 4. pH et concentration

Soient deux solutions aqueuses notées  $S_1$  et  $S_2$  tel que  $[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2 \Rightarrow \log[H_3O^+]_1 > \log[H_3O^+]_2$  car la fonction log est croissante.

$$-\log[H_3O^+]_1 < -\log[H_3O^+]_2 \Rightarrow pH(S_1) < pH(S_2)$$

***Le pH d'une solution est d'autant plus faible que sa concentration en ion  $H_3O^+$  est élevée.***

Application:

- 1) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C=4,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L
- 2) L'étiquette d'une eau minérale gazeuse indique  $pH=6,5$ . En déduire la concentration des ions  $H_3O^+$  de cette eau.

*Résolution:* 1)  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 4,6 \cdot 10^{-3} = 2,35$ ; 2)  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6,5} \approx 3,2 \cdot 10^{-7}$  mol/L.



## II. EAU PURE

### 1. pH de l'eau pure

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

### 2. Autoprotolyse de l'eau

La présence dans l'eau des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  résulte de l'ionisation partielle de l'eau selon l'équation:



Cette réaction est limitée et connue sous le nom d'**autoprotolyse** de l'eau. Dans l'eau pure à 25°C:  $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$  mol/L.

### 3. Produit ionique

- toute solution aqueuse contient, entre autres, des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$
- A une température donnée, le produit des concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions  $\text{OH}^-$  est constant. Ce produit, appelé **produit ionique** est noté  $K_e$  et ne dépend que de la température. Il est indépendant de la présence et de la nature des substances dissoutes.

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

- On définit aussi le  $\text{p}K_e = -\log K_e$  ou  $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

t(°C)	$K_e$	$\text{p}K_e$
25°C	$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$	14
40°C	$2,95 \cdot 10^{-14}$	13,53
100°	$55 \cdot 10^{-14}$	12.26

*Rmq:  $k_e$  augmente avec la température*

## III. CARACTERE ACIDE, BASIQUE OU NEUTRE D'UNE SOLUTION AQUEUSE

### 1. Solution neutre

Une solution aqueuse est neutre si elle contient autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ion  $\text{OH}^-$ .

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

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -\log K_e \Rightarrow 2\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e \Rightarrow 2\text{pH} = \text{p}K_e \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C } \text{pH}_{\text{neutre}} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = \frac{1}{2} \times 14 = 7$$

A 100°C (pKe=12,26)  $pH_{neutre} = \frac{1}{2} pKe = \frac{1}{2} \times 12,26 = 6,13$

### 2. Solution acide

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

$$[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] > \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 > Ke \Rightarrow -\log[H_3O^+]^2 < -\log Ke \Rightarrow 2pH < pKe$$

$$pH < \frac{1}{2} pKe$$

A 100°C une solution acide à un  $pH < 6,13$

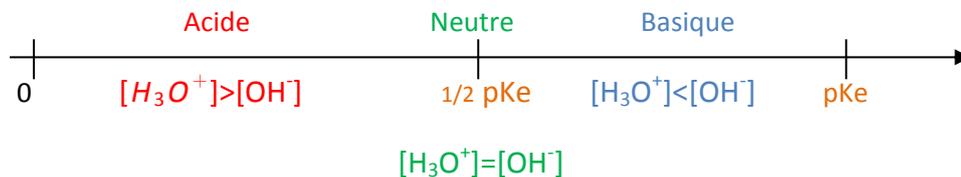
### 3. Solution basique

Une solution est basique si elle contient plus d'ions  $OH^-$  que d'ions  $H_3O^+$

$$[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] < \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 < Ke \Rightarrow -\log[H_3O^+]^2 > -\log Ke \Rightarrow 2pH > pKe$$

$$pH > \frac{1}{2} pKe$$

A 60°C (pKe=13,02): une solution basique a un  $pH > 6,51$



### 4. Relation entre pH et $[OH^-]$

- du pH à la  $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pKe}}{10^{-pH}} = 10^{-pKe+pH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pKe+pH}$$

- de la  $[OH^-]$  au pH

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log\left(\frac{Ke}{[OH^-]}\right) \Rightarrow pH = \log Ke + \log[OH^-] = pKe + \log[OH^-]$$

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

Application: Compléter le tableau suivant à 25°C (il s'agit de trouver les valeurs en rouge)



$[H_3O^+]$	$[HO^-]$	pH
$4 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	9,4
$2,2 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	12,65
$6,2 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	8,21

### 5. Électroneutralité

Une solution étant électriquement neutre, le nombre de charge positive doit être égal au nombre de charge négative. En d'autre terme, on a:

$$\sum q\{-\}[cation]_i = \sum q\{+\}[anion]_j$$

**Exemple:** soit une solution aqueuse de  $Na_2SO_4$ . Les espèces chimiques présentes sont :  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HO^-$ . L'équation d'électroneutralité s'écrit sous la forme:  $[Na^+] + [H_3O^+] = 2[SO_4^{2-}] + [HO^-]$

## IV. INDICATEURS COLORES

### 1. Définition

Un indicateur coloré est une substance qui en solution aqueuse change de couleur pour un intervalle de pH appelé *zone de virage*.

### 2. Zone de virage des principaux indicateurs colorés

Principaux indicateurs colorés	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Vert de malachite (1 <sup>e</sup> vir.)	Jaune	0,1 – 2,0	Vert
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	Rose
Vert de malachite (2 <sup>e</sup> vir.)	Vert	11,5 – 13,2	incolore
Carmin d'indigo (2 <sup>e</sup> vir.)	bleu	11,6 – 14,0	Jaune

# Acide fort – base forte – Réaction acide fort base forte – Dosage

---

## I. SOLUTION D'ACIDES FORTS

### 1. Un acide fort: l'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse de HCl qui colore en jaune le bleu de bromothymol : il est acide.

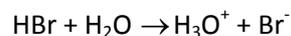
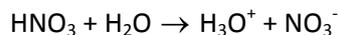
La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction totale: HCl s'ionise totalement dans l'eau en donnant, entre autres, des ions  $H_3O^+$ ; on dit pour cela que l'acide chlorhydrique est un acide fort.



### 2. Généralisation: notion d'acide fort

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

Exemples:



### 3. pH d'une solution d'acide fort

Soit une solution d'acide fort AH de concentration C:  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

$pH = -\log[H_3O^+]$  or d'après l'équation d'ionisation  $[H_3O^+] = C$  d'où  $pH = -\log C$

Cette relation est valable dans le domaine de concentrations suivant:  $1.10^{-6} \leq C \leq 5.10^{-2}$  mol/L

**REMARQUE:** pour un diacide tel que  $H_2SO_4$  de concentration C, on a:  $[H_3O^+] = 2C$  d'après l'équation d'ionisation:  $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$

Ainsi pour un diacide:  $pH = -\log 2C$

### 4. Dilution d'un acide fort

Soit une solution  $S_1$  d'acide fort de volume  $v_1$  et de  $pH = pH_1$ . Diluons  $n$  fois la solution: on obtient une solution fille  $S_2$  de volume  $v_2 = n \times v_1$ ,  $n$  est le facteur de dilution.

Au cours d'une dilution le nombre de moles se conserve :  $C_1v_1 = C_2v_2$

---



$$\Rightarrow C_2 = \frac{v_1}{v_2} C_1 = \frac{v_1}{n v_1} C_1 = \frac{C_1}{n} \text{ d'où } \boxed{C_2 = \frac{C_1}{n}}$$

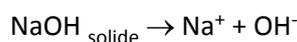
$$\Rightarrow pH_2 = -\log C_2 = -\log\left(\frac{C_1}{n}\right) = -\log C_1 + \log n = pH_1 + \log n \Rightarrow \boxed{pH_2 = pH_1 + \log n}$$

Conclusion: lorsqu'on dilue  $n$  fois une solution d'acide fort AH de concentration  $C$  (telle que  $\frac{C}{n} \geq 10^{-6} M$ ), la concentration des ions  $H_3O^+$  et  $A^-$  est divisée par  $n$  et le pH augmente de  $\log n$ .

## II. SOLUTION DE BASE FORTE

### 1. Une base forte: l'hydroxyde de sodium

La dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau est une réaction totale. L'équation bilan s'écrit:

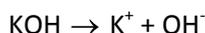


La solution obtenue, appelée soude fait virer au bleu le BBT: elle est basique. La dissociation est totale, on dit que l'hydroxyde de sodium est une base forte.

### 2. Généralisation: notion de base forte

Une base forte est une espèce chimique qui se dissocie totalement dans l'eau pour donner, entre autres des ions hydroxydes  $HO^-$ .

Exemples:



### 3. pH de solution basique

Soit une solution de base forte B de concentration  $C$ :  $B + H_2O \rightarrow BH + OH^-$

D'après l'équation  $[B] = [OH^-] = C$  d'où  $pH = pK_e + \log C$  avec  $1 \cdot 10^{-6} M \leq C \leq 5 \cdot 10^{-2} M$

$$\boxed{pH = pK_e + \log C}$$

Remarque: pour une dibase telle que l'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  de concentration  $C$ .

$$\boxed{pH = pK_e + \log 2C}$$

### 4. Dilution de bases fortes

Soit une solution  $S_1$  de base forte, de volume  $v_1$ , de concentration  $C_1$  et de  $pH = pH_1$ . Diluons  $n$  fois cette solution. Soit  $S_2$  la solution fille obtenu de volume  $v_2 = n \times v_1$ .

$$n_1 = n_2 \Rightarrow C_1 v_1 = C_2 v_2 \Rightarrow C_2 = \frac{v_1}{v_2} C_1 = \frac{v_1}{n v_1} C_1 = \frac{C_1}{n} \Rightarrow \boxed{C_2 = \frac{C_1}{n}}$$

$$pH_2 = pK_e + \log C_2 = pK_e + \log \frac{C_1}{n} = pK_e + \log C_1 - \log n = pH_1 - \log n$$

$$pH_2 = pH_1 - \log n$$

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

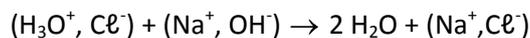
### III. REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

#### 1. Équation de la réaction

Un acide fort et une base forte réagissent par une réaction chimique rapide et exothermique.

L'équation bilan de la réaction qui se produit est :  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

Exemple: réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium

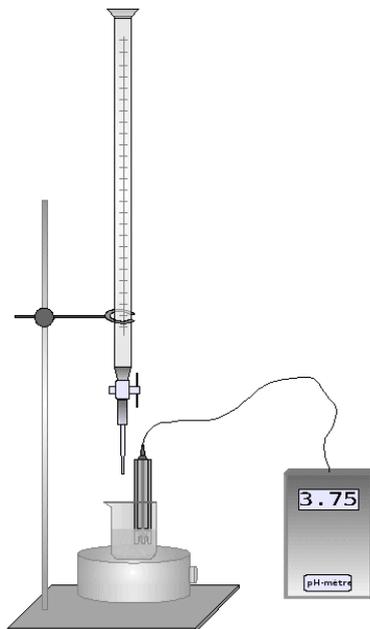


En simplifiant les ions spectateurs  $Na^+$  et  $Cl^-$ : on obtient:  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ . Cette réaction est un transfert de protons des ions  $H_3O^+$  vers les ions  $OH^-$ .

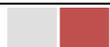
#### 2. Étude pH métrique d'une réaction acide

##### a) Dispositif expérimental

Le montage pour effectuer le dosage est schématisé ci-dessous.



On ajoute  $V_b$  (mL) d'une solution de soude de concentration  $C_b = 2.10^{-2}$  mol/L à 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue  $C_a$ . En relevant le pH après chaque ajout, on obtient les résultats suivants:

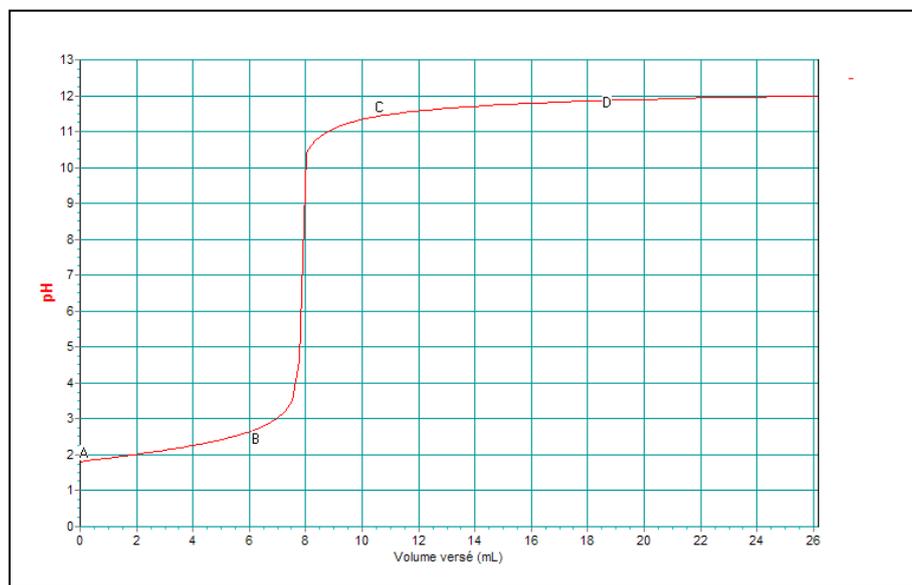


$v_B$	0	1	2	3	4	5	6	6.5
pH	1.80	1.90	2.05	2.15	2.30	2.5	2.70	2.90

$v_B$	7	7.5	8	8.5	9	10	11	12
pH	3.25	6.95	10.75	11.05	11.2	11.4	11.5	11.60

b) Graphe  $pH=f(v_B)$

Le tracé de la courbe correspondant au tableau ci-dessus donne la représentation suivante.



c) Principales caractéristiques du graphe  $pH=f(v_B)$

La courbe est croissante ; elle présente 3 parties distinctes :

- Partie AB: la courbe est presque rectiligne et le pH varie peu lors de l'addition de base
- Partie BC : nous observons un *saut de pH* et la courbe change de concavité (présence d'un point d'inflexion)
- Partie CD: le pH varie ensuite faiblement, la courbe tend vers une asymptote horizontale

d) Point d'équivalence

 Définition

Il y a équivalence lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction du dosage.

$$\text{A l'équivalence } n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutés à l'équivalence}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initialement présents}}$$

$$\Rightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$V_{BE}$  est le volume de base versé à l'équivalence

#### pH à l'équivalence

$$\text{A l'équivalence: } n(H_3O^+)_{initial} = n(OH^-)_{aj}$$

$$\text{La réaction s'effectue mole à mole: } n(H_3O^+)_{réagit} = n(OH^-)_{réagit}$$

$$n(H_3O^+)_{initial} - n(H_3O^+)_{réagit} = n(OH^-)_{réagit}$$

$$n(H_3O^+)_{restant} = n(OH^-)_{restant}$$

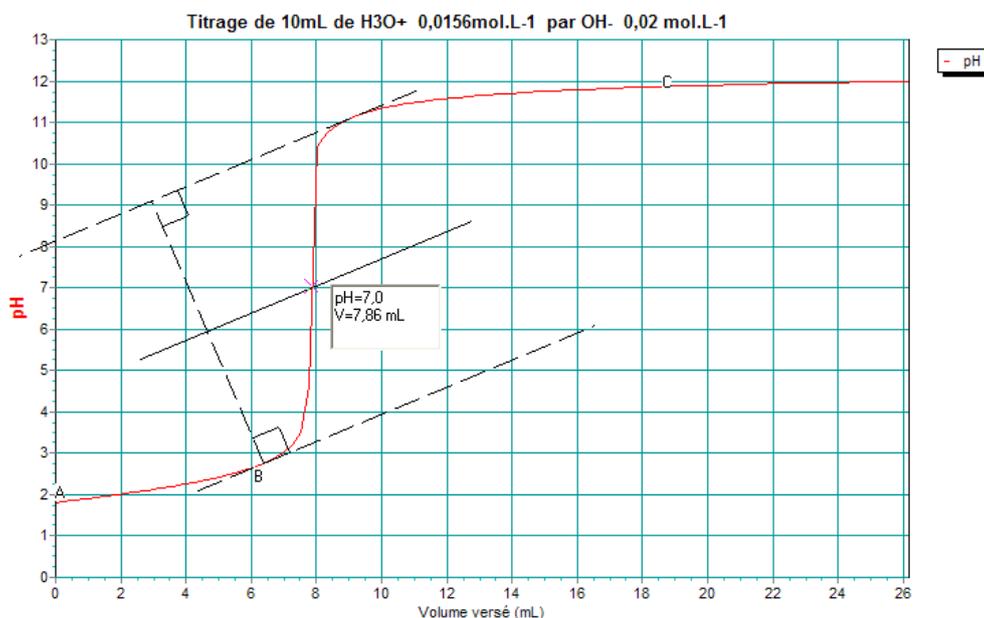
Par suite  $[H_3O^+]_E = [OH^-]_E$ . La solution est donc neutre son pH vaut 7 à 25°C.

#### Détermination du point équivalent

Le point équivalent E est le point de la courbe  $pH = f(V_B)$  tel que  $V_B = V_{BE}$ . Le point d'inflexion correspondant au point d'équivalent. On le détermine par la méthode des tangentes.

- On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autres du point équivalent.
- On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son point d'intersection avec la courbe détermine le point équivalent E.

On trouve sur la courbe:  $pH_E = 7$  et  $V_{BE} = 7,86$  mL



On peut ainsi calculer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique dosée:

$$C_A = C_B \frac{V_{BE}}{V_A} = \frac{0,02 \times 7,86}{10} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}^{-1}$$

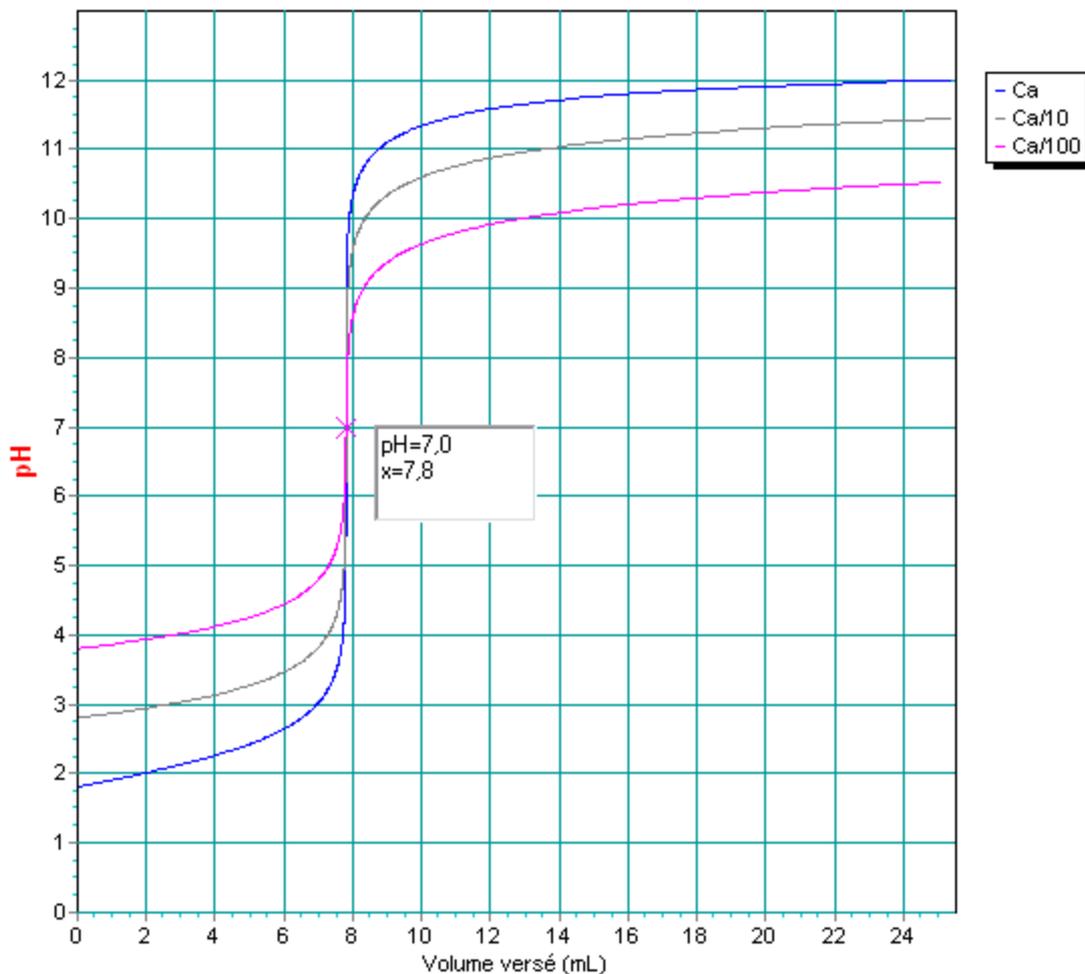
#### Influence de la concentration

Recommençons l'expérience en faisant modifier à chaque fois la concentration de l'acide

chlorhydrique ( $C_A$ ,  $\frac{C_A}{10}$  et  $\frac{C_A}{100}$ ).

Afin de comparer les différents résultats obtenus, traçons, sur un même graphe, les trois courbes

$pH = f(V_B)$



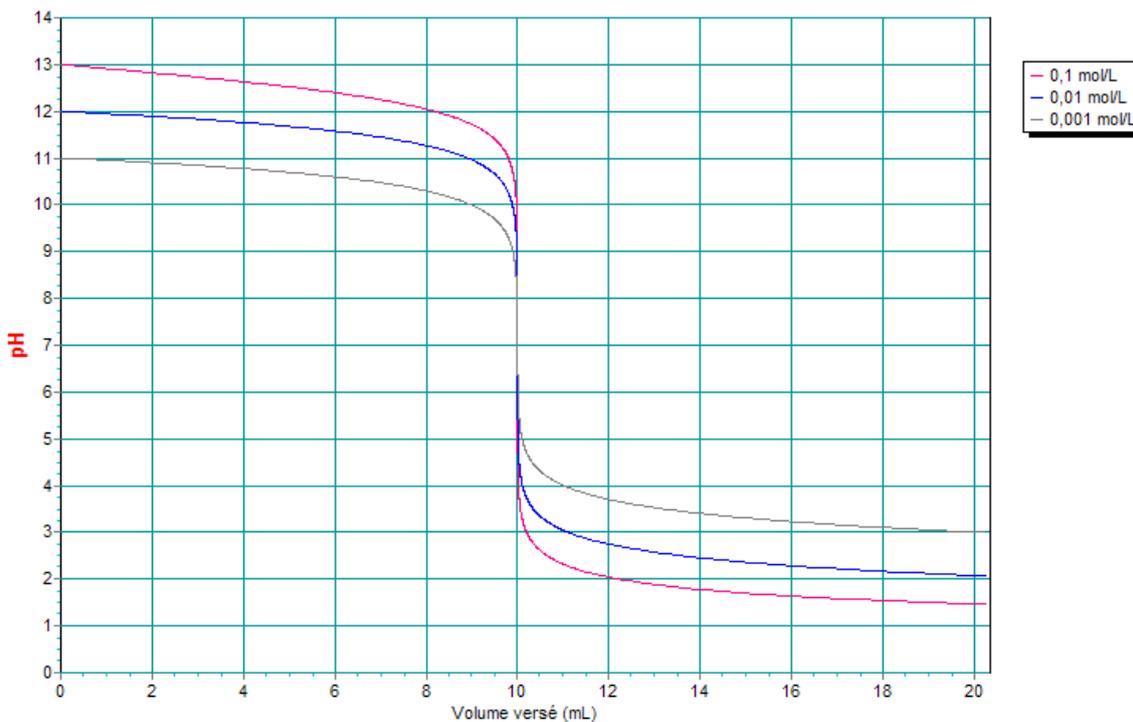
L'observation des courbes ci-dessus montre que:

- à l'équivalence, le pH est toujours égal à 7,0;
- le saut de pH et la pente de la courbe  $pH = f(V_B)$  diminue autour du point équivalent E lorsque les concentrations des solutions utilisées diminuent.

- L'ajout d'eau distillée à la solution à doser ne modifie ni le volume équivalent  $V_E$ , ni le pH à l'équivalence:  $pH_E = 7$ . Il a simplement pour but de faciliter l'agitation du mélange et de favoriser l'immersion des électrodes du pH-mètre.

 Ajout d'une solution d'acide fort à une solution de base forte

Étudiions de même l'évolution du pH d'une solution de base forte à laquelle on ajoute une solution d'acide fort. ( $C_A=C_B=0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ ;  $V_B=10 \text{ mL}$ )



L'équivalence, encore obtenue pour  $pH = 7$ , est telle que:  $n(OH^-)_{int} = n(H_3O^+)_{aj} \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A$

Les conséquences de la dilution sont les mêmes que celles observées ci-dessus.



# Acide faible – Base faible - Couples acide/base

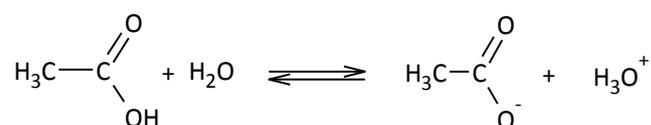
## I. EXEMPLE D'UN ACIDE FAIBLE: L'ACIDE ETHANOÏQUE

### 1. Ionisation de l'acide acétique

#### a) Conductibilité

L'acide éthanoïque pur  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ne conduit pas le courant électrique: il n'est pas alors ionisé.

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



#### b) Ionisation partielle de l'acide acétique.

Considérons une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C=10^{-2}$  mol/L à  $25^\circ\text{C}$ , son pH mesuré donne 3,4. Exploitions ces valeurs.

- $\text{pH} < 7$ : la solution est acide.
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$  mol/L  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < C \Rightarrow$  ionisation partielle: l'acide acétique est un acide faible.
- Si la réaction était totale, nous aurions  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$  et  $\text{pH} = 2$ .

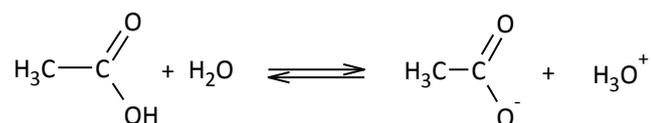
#### c) Conclusion

Dans une solution d'acide éthanoïque de concentration C:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$  ce qui équivaut à  $\boxed{\text{pH} > -\log C}$
- L'acide acétique se dissocie partiellement: c'est un acide faible.

#### d) Degré d'ionisation ou taux d'avancement final:

Considérons l'ionisation de  $n_0$  mol d'acide acétique et dressons le tableau d'avancement de la réaction.



A la date $t=0$	$n_0$	0	0
A la date $t$	$n_0 - x$	$x$	$x$

Le coefficient d'ionisation  $\alpha$  est défini par la relation  $\alpha = \frac{x}{n_0}$  avec  $x$  (nombre de mol dissocié ou avancement) et  $n_0$  le nombre de mole initial. Cette relation est équivalente d'après l'équation à :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{[CH_3COO^-]}{C}$$

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

## 2. Concentration des espèces

A 25°C une solution d'acide acétique de  $C=10^{-2}$  mol/L a un  $pH=3,4$ . Calculons la concentration de l'ensemble des espèces chimiques présentes dans la solution.

Espèces chimiques présentes:  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_3O^+$  et  $HO^-$

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$  mol/L
- $[HO^-] = 10^{(pH-pKe)} = 10^{(3,4-14)} = 2,5 \cdot 10^{-11}$  mol/L
- L'électroneutralité:  $[CH_3COO^-] + [HO^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [HO^-]$   
 $\Rightarrow [CH_3COO^-] = 4 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-11} = 4 \cdot 10^{-4}$  mol/L
- Conservation de la matière:  $C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$   
 $\Rightarrow [CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-] = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4}$  mol/L =  $9,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L
- On peut remarquer le taux d'ionisation est  $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,04 \approx 4\%$  (ionisation partielle)

## 3. Généralisation

Un acide est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est limitée ; ce qui est équivalent à  $[H_3O^+] < C$  ou  $pH > -\log C$ .

Exemple: les acides carboxyliques sont des acides faibles.

## II. EXEMPLE DE BASE FAIBLE: L'AMMONIAC

### 1. Ionisation de l'ammoniac dans l'eau

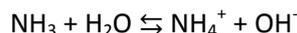
Soit une solution aqueuse de  $NH_3$  de concentration  $C=10^{-1}$  mol/L, à 25°C. La mesure du pH donne 11,1 au lieu de 13 (valeur du pH si l'ammoniac s'était totalement dissocié).

- $pH > 7 \Rightarrow$  la solution d'ammoniac est basique
- $[HO^-] = 10^{11,1-14} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} < 10^{-1} \Rightarrow [HO^-] < C$ : la dissociation est partielle:  $c$  est une base faible.
- $[HO^-] < C \Rightarrow \log[HO^-] < \log C \Rightarrow pKe + \log[HO^-] < pKe + \log C$   
 $\Rightarrow \boxed{pH < pKe + \log C}$

Pour une base faible:  $[HO^-] < C$  ce qui est équivalent à  $pH < pKe + \log C$



L'ionisation de l'ammoniac dans l'eau est partielle: c'est un équilibre chimique suivant l'équation:



## 2. Calcul des concentrations

Considérons une solution d'ammoniac de concentration  $C=0,1$  mol/L et de  $\text{pH}=11,1$  à  $25^\circ\text{C}$ . Calculons la concentration de l'ensemble des espèces présentes dans la solution.

Espèces chimiques présentes:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$

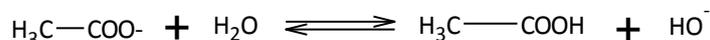
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,1} = 7,9 \cdot 10^{-12}$  mol/L
- $[\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH}-\text{pK}_e)} = 10^{(11,1-14)} = 1,26 \cdot 10^{-3}$  mol/L
- L'électroneutralité:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 1,26 \cdot 10^{-3} - 7,9 \cdot 10^{-12} = 1,26 \cdot 10^{-3}$  mol/L
- Conservation de la matière:  $C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$   
 $\Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{restante}} = C - [\text{NH}_4^+] = 10^{-1} - 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 9,87 \cdot 10^{-2}$  mol/L

On peut remarquer le taux d'ionisation est  $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} \approx 1,26 \%$  (ionisation partielle)

## 3. Généralisation

Une base est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau est limitée ; ce qui équivaut à  $[\text{OH}^-] < C$  ou  $\text{pH} < \text{pK}_e + \log C$

Exemples : les carboxylates et les amines sont des bases faibles.



## III. COUPLE ACIDE BASE

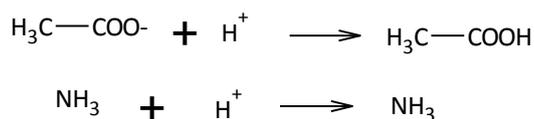
### 1. Acide base selon Bronsted

Un acide est une substance chimique (molécule ou ion) capable de libérer un ou plusieurs protons.

Exemples :

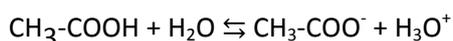


Une base est une substance chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs protons.



## 2. Couple acide base

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



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

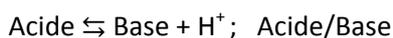
L'acide éthanóique et l'ion éthanoate constituent un couple acide/base :  $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-COO}^-$

$\text{CH}_3\text{-COOH}$  est l'acide conjugué de la base  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$

$\text{CH}_3\text{-COO}^-$  est la base conjuguée de l'acide  $\text{CH}_3\text{-COOH}$

## 3. Généralisation.

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



## 4. Couples de l'eau

L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est un acide car il peut libérer un proton selon l'équation :  $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  où l'on associe le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce couple l'eau se comporte comme une base.

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

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

## 5. Cas des acides forts et bases fortes

✚ HCl se dissocie totalement dans l'eau : c'est un acide fort.  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  (couple  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$ ).

L'ion  $\text{Cl}^-$  est la base conjuguée de HCl, il ne réagit pas avec l'eau : on dit que c'est une base indifférente à l'eau.

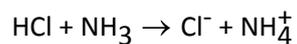
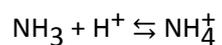
✚ La soude est une base qui se dissocie totalement dans l'eau : c'est une base forte.

$\text{NaOH} \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  (couple  $\text{Na}^+/\text{NaOH}$ ). L'ion  $\text{Na}^+$  est l'acide conjugué de NaOH. Il ne réagit pas avec l'eau : c'est un acide indifférent à l'eau.

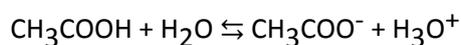
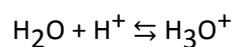
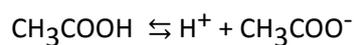


#### IV. REACTION ACIDE BASE

Exemple 1 : réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniac.



Exemple 2 : dissociation de l'acide éthanóïque



Conclusion : une réaction acide base est un transfert de proton de l'acide vers la base

# Constante d'acidité - Classification des couples acide/base

## I. CONSTANTE DE REACTION

### 1. Réactions limitées

Soit la réaction suivante:  $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P_1 + P_2$ . Les concentrations des quatre corps en équilibre sont liées par une constante appelée constante de réaction, quotient de réaction ou constante d'équilibre notée Q ou K.

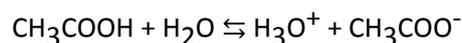
$$Q = K = \frac{[P_1][P_2]}{[R_1][R_2]}$$

Remarque : cette constante ne dépend que de la température

### 2. Cas particuliers des réactions en solution aqueuse

Lorsque l'un des réactifs ou des produits est en très grand excès par rapport aux autres (cas de l'eau dans les solutions diluées), on définit une constante de réaction  $K_r$ , dite constante réduite, pour laquelle ce constituant en excès ne figure pas.

Exemple : dissociation de l'acide acétique dans l'eau.



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{sans unité})$$

## II. CONSTANTE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE/BASE

### 1. Équilibre de dissociation d'un acide faible.

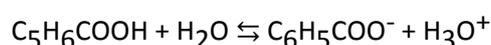
Soit AH un acide faible du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

La constante de réaction, notée ici  $K_a$  est appelée constante d'acidité du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ . Par

définition :  $K_r = K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

On définit aussi le  $pK_a$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  selon la relation :  $pK_a = -\log K_a$  ou  $K_a = 10^{-pK_a}$

Exemple : mise en solution de l'acide benzoïque

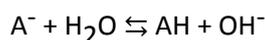


$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

A 25°C,  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$  soit  $pK_a = 4,20$

## 2. Équilibre de la protonation d'une base faible

Soit  $A^-$  une base faible du couple  $AH/A^-$ .  $A^-$  se protonise partiellement dans l'eau selon l'équation :



$$K_r = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]}$$

Multiplions l'expression par  $\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$ , on obtient :

$$K_r = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[AH]}{[A^-][H_3O^+]} \times [OH^-][H_3O^+] \Rightarrow \boxed{K_r = \frac{K_e}{K_a}}$$

La constante de protonation  $K_r$  est appelée constante de basicité notée  $K_B$ .

Exemple :  $HN_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$\text{Pour le couple } NH_4^+/NH_3; K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ à } 25^\circ\text{C} \Rightarrow K_r = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

## 3. Constante d'acidité

Un couple acide faible/ base faible noté  $AH/A^-$  est caractérisé par une seule constante, notée  $K_a$  appelée constante d'acidité et définit par :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (\text{valeurs des } K_a \text{ et } pK_a \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ voir fiche documents annexes})$$

## 4. Relation entre pH et le pK<sub>A</sub>

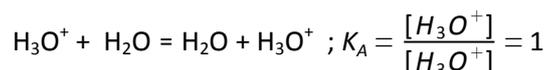
$$-\log K_a = -\log \left( \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right) = -(\log([A^-][H_3O^+]) - \log[AH])$$

$$\Rightarrow pK_a = -\log[A^-] - \log[H_3O^+] + \log[AH] \Rightarrow pK_a = pH - \log[A^-] + \log[AH]$$

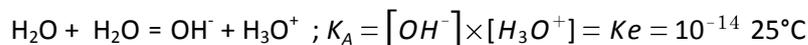
$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[AH]} \right)}$$

## 5. Les couples $H_3O^+/H_2O$ et $H_2O/OH^-$

Les couples acide/base auxquels participe l'eau, peuvent également être caractérisés par une constante  $K_a$ , déduite des résultats suivants.



Pour le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  :  $K_A = 1$  et  $\text{p}K_A = 0$

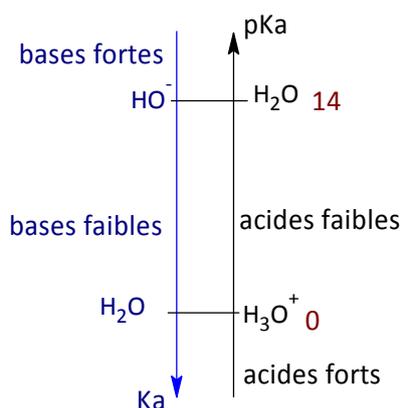


Pour le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  :  $K_A = 10^{-14}$  et  $\text{p}K_A = 14$  à  $25^\circ\text{C}$ .

✚ Pour tout couple acide faible/base faible :  $0 \leq \text{p}K_A \leq 14$

L'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort existant dans l'eau. En solution aqueuse, tous les acides forts sont plus forts que l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

L'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  est la base la plus forte existant dans l'eau. En solution aqueuse, toutes les bases fortes sont plus fortes que la base  $\text{OH}^-$ .



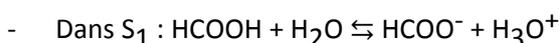
### III. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE BASE

#### 1. Force d'un acide faible

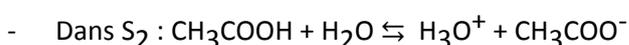
Un acide faible est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton  $\text{H}^+$ . On peut utiliser deux méthodes pour comparer la force de deux acides faibles.

##### a) Comparaison des pH

Considérons à  $25^\circ\text{C}$  deux solutions  $S_1$  d'acide formique, l'autre  $S_2$  d'acide acétique, toutes deux de concentration  $C=10^{-2}$  mol/L. Nous mesurons pour  $S_1$ ,  $\text{pH}_1 = 2,9$  et pour  $S_2$ ,  $\text{pH}_2 = 3,4$



$$[\text{HCOO}^-]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



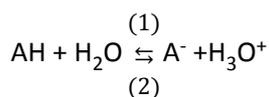
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Nous constatons que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 > [\text{H}_3\text{O}^+]_2$  donc l'acide méthanoïque est le plus dissocié donc le plus fort.

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

---

**b) Comparaison des constantes d'acidité**



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens (2), plus les concentrations  $[\text{A}^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sont élevées et plus celle de  $[\text{AH}]$  est faible.

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

---

**Exemple :** acide méthanoïque ( $K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ , soit  $\text{p}K_{a1} = 3,8$ ) est plus fort que l'acide éthanoïque ( $K_{a2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , soit  $\text{p}K_{a2} = 4,8$ )

2. **Force d'une base faible**

**a) Comparaison des pH**

**Pour deux bases faibles de même concentration, la plus forte est celle qui a la valeur de pH la plus élevée.**

---

**b) Comparaison des  $K_a$**

**Pour deux bases faibles, la plus forte est celle qui a le  $K_a$  le plus faible, soit le  $\text{p}K_a$  le plus élevé.**

---

3. **Classification (voir fiche annexe)**

4. **Domaine de prédominance**

**a) Cas général : diagramme de prédominance**

Lorsque des espèces acido-basiques conjuguées coexistent en solution, l'expression du pH s'écrit sous la forme :  $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ . Une espèce chimique A est dite prédominante devant une espèce B dès que  $[A] > [B]$ .

$$\text{- Si } pH < pKa \Rightarrow \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \Rightarrow [A^-] < [AH]$$

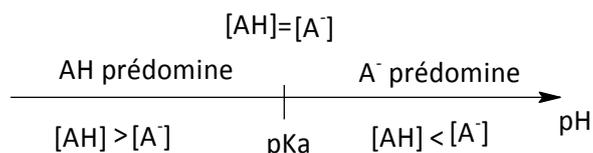
Pour  $pH < pKa$ , l'espèce acide prédomine dans la solution. L'intervalle de  $pH < pKa$  est le domaine de prédominance de l'espèce acide.

$$\text{- Si } pH > pKa \Rightarrow \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > 1 \Rightarrow [A^-] > [AH]$$

Pour  $pH > pKa$ , la base  $A^-$  est l'espèce prédominante. L'intervalle de  $pH > pKa$  est de domaine de prédominance de l'espèce  $A^-$ .

$$\text{- Si } pH = pKa \Rightarrow \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \Rightarrow [A^-] = [AH]$$

Pour  $pH = pKa$ , les deux espèces ont la même concentration molaire.



### b) Application aux indicateurs colorés

#### Définition

Les indicateurs colorés sont constitués par des couples acides faibles/bases faibles dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

#### Zone de virage et teinte sensible

Soient  $HInd$  et  $Ind^-$  les espèces acide et basique d'un indicateur coloré :  $HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$ , associée au  $pKa_i(HInd/Ind^-)$ .

La teinte d'un indicateur coloré en solution aqueuse dépend de l'espèce qui prédomine donc du pH de la solution.

$$pH = pKa_i + \log\left(\frac{[Ind^-]}{[HInd]}\right)$$



Nous admettrons que l'indicateur prend sa teinte acide, c'est-à-dire celle de HInd si  $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 10$

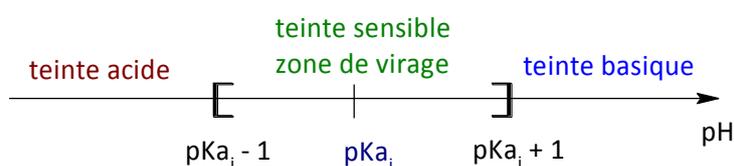
$$\Rightarrow \left( \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right) < \frac{1}{10} \Rightarrow \log\left( \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right) < -1 \Rightarrow \boxed{pH < pK_{a_i} - 1}$$

Pour  $pH < pK_{a_i} - 1$ , l'indicateur prend sa teinte acide.

L'indicateur prend sa teinte basique, c'est-à-dire celle de Ind<sup>-</sup> si  $\left( \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right) > 10$

$$\Rightarrow \log\left( \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right) > 1 \Rightarrow \boxed{pH > pK_{a_i} + 1}$$

Pour  $pH > pK_{a_i} + 1$ , l'indicateur prend sa teinte basique.



Les conventions précédentes conduisent à définir un domaine de pH tel que :

$$\boxed{pK_{a_i} - 1 < pH < pK_{a_i} + 1}$$

Ce domaine de pH dans lequel l'indicateur coloré possède alors une teinte plus ou moins variable est appelé zone de virage. Cette teinte, dite sensible, est la superposition de teinte basique et de la teinte acide.

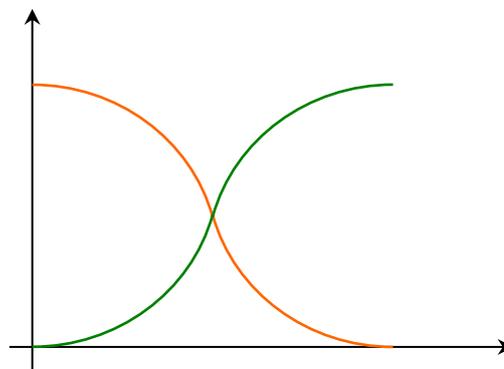
### 5. Diagramme de distribution

Soit une solution contenant l'acide du couple AH et sa base conjuguée A<sup>-</sup>. On définit les pourcentages de forme acide et de forme basique par %[AH] et %[A<sup>-</sup>] tels que :

$$\%[AH] = \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]} \times 100 \quad \text{et} \quad \%[A^-] = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]} \times 100$$

Le  $pK_A$  du couple AH/A<sup>-</sup> correspondant au pH lorsque les deux espèces ont mêmes concentrations, il est donc déterminé par le point d'intersection des courbes %[AH] et %[A<sup>-</sup>] en fonction du pH.

Ce diagramme permet de choisir correctement un indicateur coloré en fonction de la zone de pH dans laquelle on veut travailler.



#### IV. REACTION ACIDO-BASIQUE

##### 1. Définition

Soient les couples  $A_1/B_1$  et  $A_2/B_2$ . Mélangeons  $A_1$  et  $B_2$ , il y a transfert de  $H^+$  de  $A_1$  vers  $B_2$  selon l'équation :  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$

$$K_r = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} \text{ constante de la réaction.}$$

$$K_r = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]} \Rightarrow K_r = K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}$$

$$K_r = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$K_{a1}$  (Constante d'acidité du couple jouant le rôle d'acide) et  $K_{a2}$  (Constante d'acidité du couple jouant le rôle de base).

Si  $K_r > 10^4$  la réaction est totale ou est dite quantitative

##### 2. Prévision des réactions acido-basiques

Selon les valeurs des constantes d'acidité  $K_{A_1}$  et  $K_{A_2}$  des deux couples  $A_1/B_1$  et  $A_2/B_2$ , trois possibilités peuvent être envisagées.

- $K_{A_1} < K_{A_2}$  ou  $pK_{A_1} > pK_{A_2}$  : la constante d'équilibre de la réaction  $K$  est plus petite que 1. L'acide et la base ont des domaines de prédominance communs.  
La réaction est bloquée si  $pK_{A_1} \gg pK_{A_2}$
- $K_{A_1} = K_{A_2}$  ou  $pK_{A_1} = pK_{A_2}$  : la constante de réaction est égale à 1. Les deux formes acides et les deux formes basiques ont des domaines de prédominance égaux.  
La réaction acido-basique n'évolue pas.
- $K_{A_1} > K_{A_2}$  ou  $pK_{A_1} < pK_{A_2}$  : la constante d'équilibre  $K$  est supérieure à 1. L'acide et la base ont des domaines de prédominance complètement disjoints. Ils réagissent donc ensemble et la réaction est considérée comme totale si  $K > 10^4$ .



# Réaction entre acide faible-base forte et vice versa – Effet tampon

## I. REACTION ENTRE UN ACIDE FAIBLE ET UNE BASE FORTE

### 1. Exemple de l'acide acétique et de la soude

On a :  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$

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

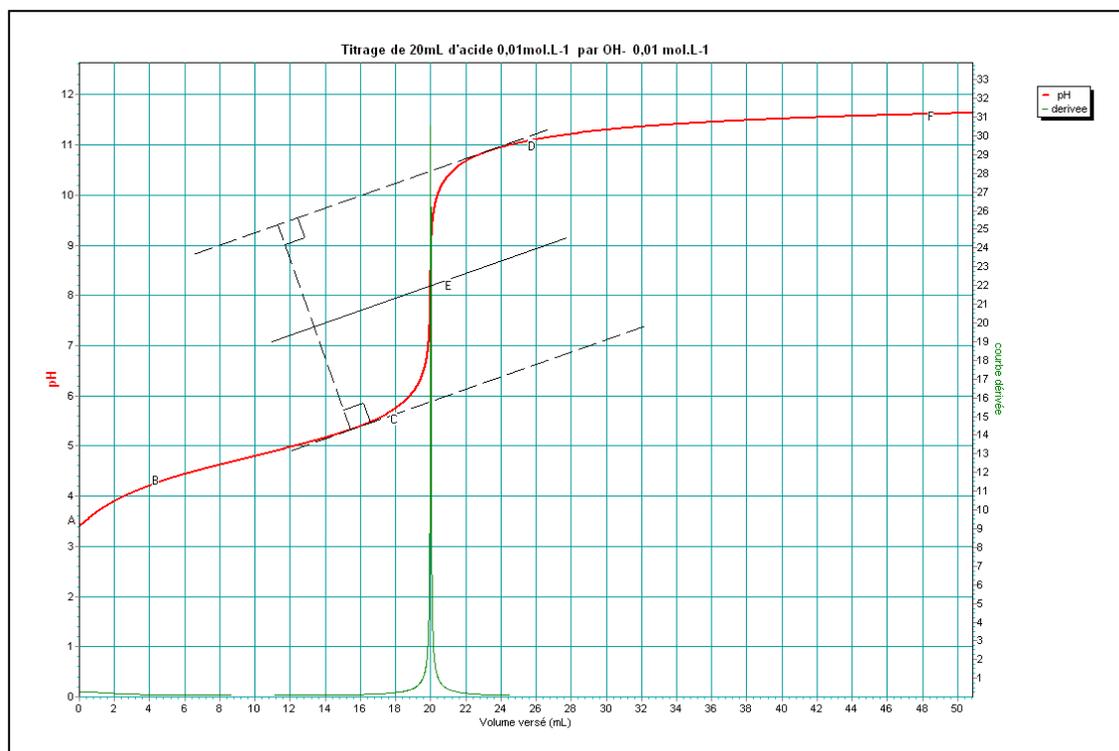
$$\text{réaction : } K_r = \frac{K_a(\text{acide})}{K_a(\text{base})} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 1,6 \cdot 10^9$$

$K_r > 10^4$  la réaction entre l'acide acétique et la soude est quantitative et l'équation de la réaction peut s'écrire sous la forme :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Remarque : la réaction entre un acide faible et une base forte est toujours totale.

### 2. Étude expérimentale de $\text{pH} = f(V)$

Le dosage de  $V_A = 20$  mL d'une solution d'acide acétique de concentration  $C_A$  inconnue par une solution de soude à  $C_B = 10^{-2}$  mol/L permet de tracer le graphe  $\text{pH} = f(V_B)$  ci-dessous.



### 3. Principales caractéristiques du graphe

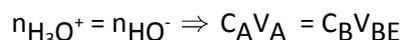
La courbe  $pH=f(V_B)$  est croissante et peut être décomposée en quatre parties :

- Une partie AB où le pH croît assez nettement.
- Une partie BC où le pH varie peu, la courbe étant quasi rectiligne.
- Une partie CD où l'on observe une variation brusque du pH moins importante que dans le cas d'un acide fort.
- Une partie DF où le pH varie faiblement et tend vers une asymptote horizontale.

Par ailleurs la courbe change deux fois de concavité : elle présente donc deux points d'inflexions. Étudions les propriétés de ces deux points d'inflexion.

### 4. Équivalence acido-basique

A l'équivalence la quantité de base versée est égale à celle de l'acide initialement présent.



$$\text{Dans l'exemple du cours : } C_A = C_B \frac{V_{BE}}{V_A} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

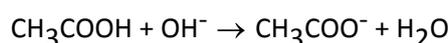
Remarque: On détermine les coordonnées du point équivalent par la méthode des tangentes.

$pH_E = 8,2$ , à l'équivalence la solution est basique car on a une solution aqueuse d'acétate de sodium.

### 5. Demi-équivalence acido-basique

A la demi-équivalence correspond à  $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$ .

Soit  $n_0$  le nombre de mole de  $CH_3COOH$  initial et  $n_i(OH^-)$  le nombre de mole de  $OH^-$  introduit à la demi-équivalence.



A la demi-équivalence :  $n_{CH_3COO^-} = n_{CH_3COOH} - n_i(OH^-) = n_0 - \frac{n_0}{2} \Rightarrow n_{CH_3COO^-} = \frac{n_0}{2}$ .

Nous avons aussi à la 1/2 équivalence :

$$n_{CH_3COOH, \text{ restant}} = n_{CH_3COOH, \text{ initial}} - n_{CH_3COO^-} = n_0 - \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{2}$$

Donc à la demi-équivalence :  $n_{CH_3COO^-} = n_{CH_3COOH}$  soit  $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$

$$\text{D'où } pH = pKa + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) = pKa$$



A la demi-équivalence  $\boxed{\text{pH}=\text{pKa}}$

Dans le cas de l'exemple du cours : le  $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

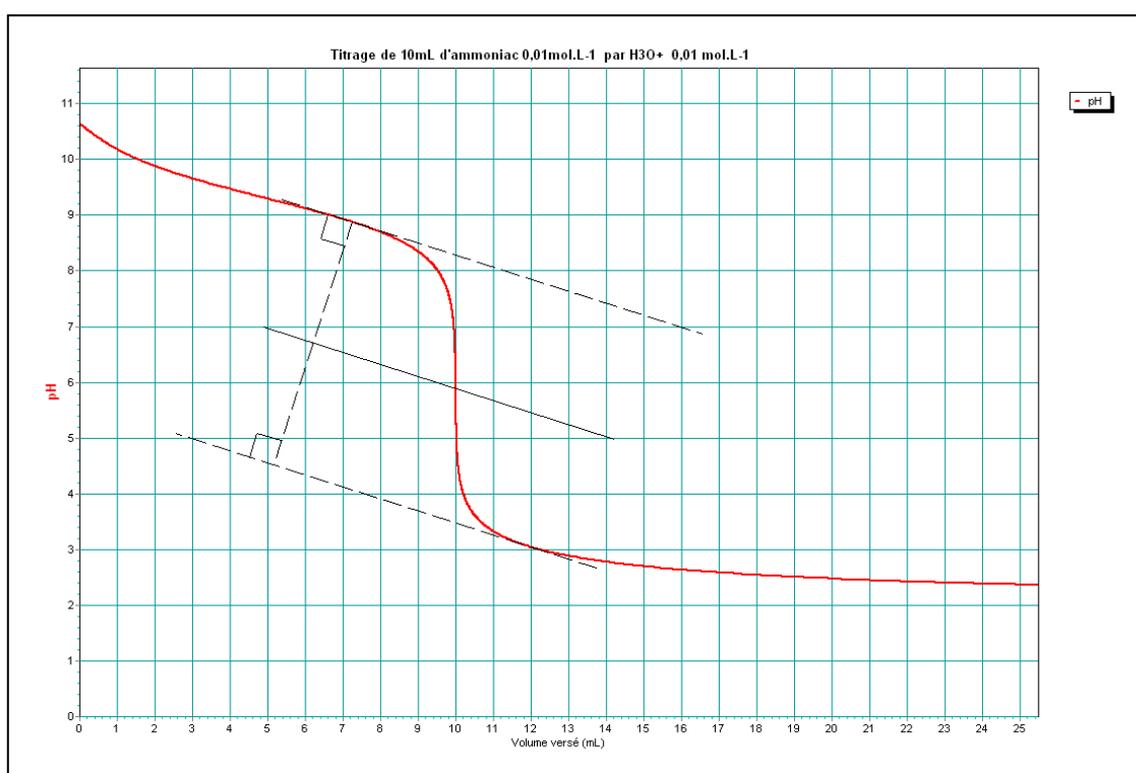
## II. REACTION ENTRE ACIDE FORT ET BASE FAIBLE

On fera le résumé de cette partie de par ses ressemblances avec les réactions acide faible- base forte

Soit la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniac :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$K_r = \frac{K_a(\text{acide})}{K_a(\text{base})} = \frac{10^0}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^9$$

La réaction entre un acide fort et une base faible est toujours totale (quantitative).



A l'équivalence le pH est acide car on a une solution aqueuse de chlorure d'ammonium qui est acide.

## III. EFFET TAMPON

### 1. Définition de l'effet tampon

Un système en solution a un effet tampon lorsqu'une addition modérée d'acide, de base ou une dilution modérée, n'entraîne pratiquement pas une variation de pH de cette solution.

### 2. Solutions tampons

Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en concentration voisine : le pH d'une telle solution est voisin du pKa de ce couple.

Les mélanges obtenus vers la demi-équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte ou du dosage d'une base faible par un acide fort sont des solutions tamponnées.

#### IV. APPLICATIONS

##### 1. Application 1

On dispose d'un volume  $V=20$  mL d'une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium, chacun à la concentration  $C=10^{-2}$  mol/L.

On ajoute alors un volume  $V_B=1$  mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $C_B = 10^{-2}$  mol/L.

1. Sachant que  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$  ; déterminer le pH de la solution initiale.
2. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante. Que peut-on en déduire ?
3. Le pH de la solution vaut 4,9. Vérifier le. Conclure.

Solution : 1)  $pH=pK_a=4,8$  ; 2)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  ;  $K_r=1,6 \cdot 10^9$  réaction totale 3)  $pH=4,9$  (faire le tableau d'avancement)

##### 2. Application 2

Soit une solution d'acide éthanoïque

1. Établir la relation qui lie  $\alpha$ , C et  $K_a$  où  $\alpha$  représente le coefficient d'ionisation,  $K_a$  la constante d'acidité et C la concentration molaire volumique.
2. Montrer que pour un acide faible,  $\alpha$  étant négligeable devant 1, le pH de la solution peut s'écrire :  $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$ . Calculer pH pour  $K_a=2 \cdot 10^{-5}$  et  $C=2 \cdot 10^{-1}$  mol/L.
3. On mélange un volume  $V_1=3$ L de la solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration  $C_1=2 \cdot 10^{-1}$  mol/L avec  $V_2 = 2$ L de soude à  $C_2 = 2 \cdot 10^{-1}$  mol/L. Calculer le pH de la solution obtenue.

Solution : 1)  $K_a=C\alpha^2/(1-\alpha)$  2)  $\alpha \ll 1 \Rightarrow K_a=C\alpha^2 \Rightarrow pH=1/2(pK_a - \log C)= 2,69$  3)  $pH=5$



# Les acides $\alpha$ -aminés : éléments de stéréochimie

## I. QUELQUES NOTIONS DE STEREOCHIMIE

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

### 1. Rappels

#### a) Géométrie de quelques molécules

#### Molécule de méthane : $\text{CH}_4$

$$\widehat{\text{HCH}} = 109^\circ 28' ; d_{\text{C-H}} = 109 \text{ pm} (1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m})$$

Un carbone qui échange quatre liaisons covalentes simples est un carbone tétraédrique. La molécule de méthane est un tétraèdre.

<u>CONVENTION POUR LA REPRESENTATION EN PERSPECTIVE</u>		
	liaison dans le plan	
	liaison en avant du plan	
	liaison en arrière du plan	

#### Molécule d'éthylène : $\text{C}_2\text{H}_4$

$\widehat{\text{HCH}} = \widehat{\text{HCC}} = 120^\circ$	La molécule est plane 
$d_{\text{C-H}} = 109 \text{ pm}$	
$d_{\text{C=C}} = 134 \text{ pm}$	

#### Molécule d'acétylène : $\text{C}_2\text{H}_2$

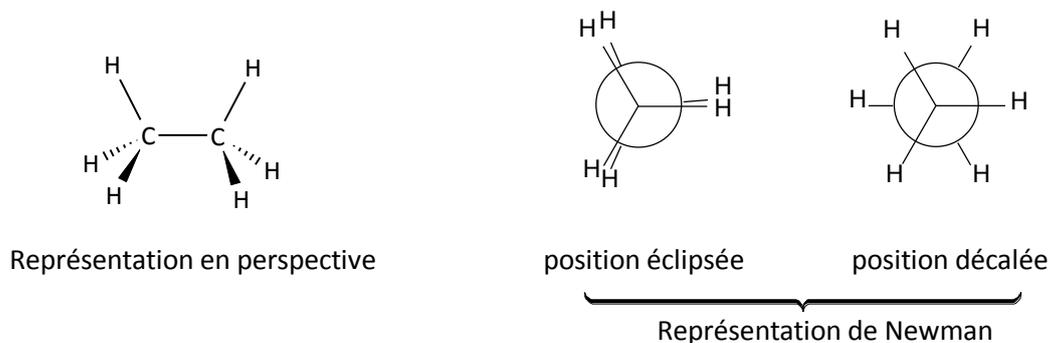
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	la molécule est linéaire : $d_{\text{C-H}} = 109 \text{ pm}$ ; $d_{\text{C=C}} = 121 \text{ pm}$
--	--

<http://physiquechimie.sharepoint.com> / Serigne Abdou Wahab Diop – Lycée Limamou Laye

### b) Conformation

La conformation est l'ensemble des positions relatives des atomes dans l'espace du fait de la rotation autour des axes de liaisons covalentes. On passe d'une conformation à une autre par une simple rotation autour des liaisons de covalence.

Exemple : représentation de Newman de la molécule d'éthane

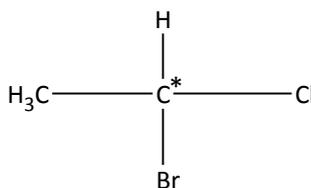


## 2. Carbone asymétrique

### a) Définition

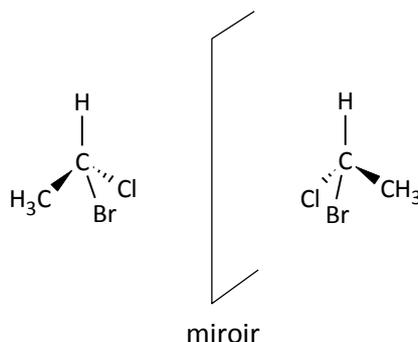
Un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents est un carbone asymétrique. On le note  $C^*$ .

Exemple : le 1-bromo-1-chloroéthane.



### b) Énantiomères :

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



### c) Chiralité

Un objet non superposable à son image dans un miroir est dit chiral. Lorsque deux molécules sont des énantiomères chacune d'elles est chirale.

#### 3. Configuration

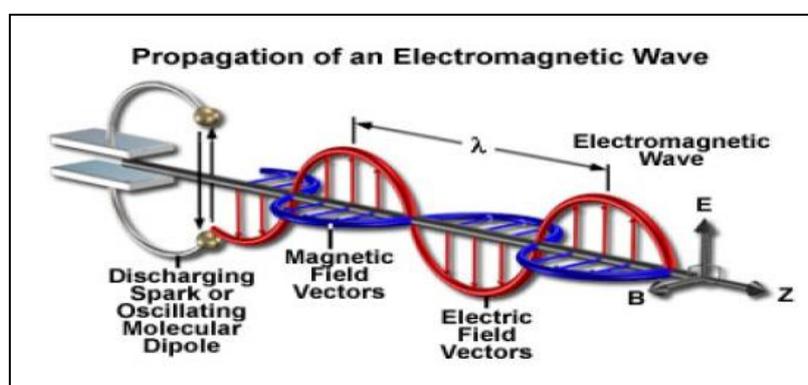
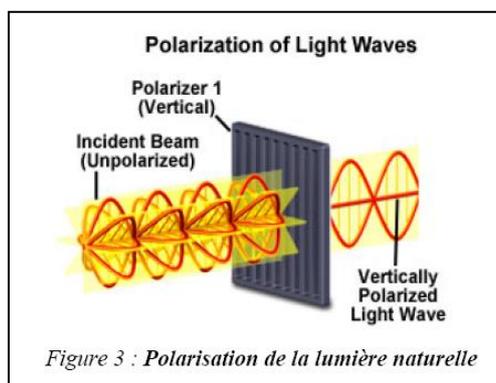
La configuration d'une molécule possédant un carbone asymétrique ( $C^*$ ) est déterminée par la façon dont sont disposés les 4 atomes ou groupes d'atomes liés au  $C^*$ .

La configuration est différente de la conformation ; en effet pour passer d'une configuration à une autre des rotations autour des liaisons covalentes ne suffisent pas. Il faut rompre des liaisons et échanger les dispositions des différents atomes liés au  $C^*$ .

#### 4. Activité optique

##### a) Lumière polarisée

La lumière polarisée est obtenue en faisant passer de la lumière naturelle à travers un polarisateur (miroir). Un rayon de lumière polarisée est une onde électromagnétique qui se propage le long d'un rayon. En chaque point du rayon lumineux vibrent en phase un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$  (tels que  $\vec{E} \perp \vec{B}$ ). Le plan formé par  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  est perpendiculaire à la direction de propagation. Le plan formé par  $\vec{E}$  et la direction de propagation du rayon lumineux est le plan de vibration.



### b) pouvoir rotatoire

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

Pour un observateur qui reçoit la lumière :

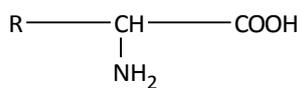
- s'il voit la rotation se faire vers la droite (sens des aiguilles d'une montre), la substance est dite *dextrogyre (+)*.
- S'il voit la rotation se faire vers la gauche (sens trigonométrique) la substance est dite *lévogyre (-)*.
- Les énantiomères ont des activités optiques : l'un est (+) l'autre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

Remarque : un mélange équimolaire (50%) de chacun est optiquement inactif : c'est un mélange *racémique*.

## II. LES ACIDES $\alpha$ -AMINÉS

### 1. Définition

Un acide  $\alpha$ -aminé est un composé organique qui possède un groupe carboxylique  $-\text{COOH}$  et un groupe amino  $-\text{NH}_2$  liés au même atome de carbone (position 2 ou  $\alpha$ ). Leur formule générale est :

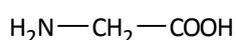


Remarque : il existe des acides  $\beta$ -aminés, le groupe amino  $-\text{NH}_2$  se trouve en position 3 ou  $\beta$ .

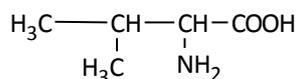
### 2. Nomenclature

Les acides  $\alpha$ -aminés dérivent des acides carboxyliques par remplacement d'un atome d'hydrogène de la chaîne carbonée par un groupe  $-\text{NH}_2$ , ainsi le groupe carboxylique est désigné par la terminaison « oïque » et le groupe  $-\text{NH}_2$  par le préfixe « amino ».

Exemples :

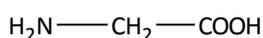


acide 2-aminoéthanoïque

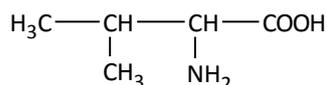


acide 2-amino-3-méthylbutanoïque

Remarque : la plus part des acides  $\alpha$ -aminés portent des noms usuels

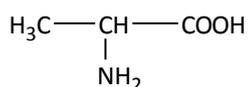
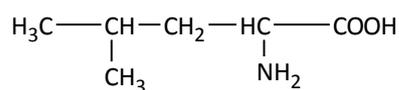


acide 2-aminoéthanoïque  
ou la glycine (Gly)



acide 2-amino-3-méthylbutanoïque  
ou la valine (Val)

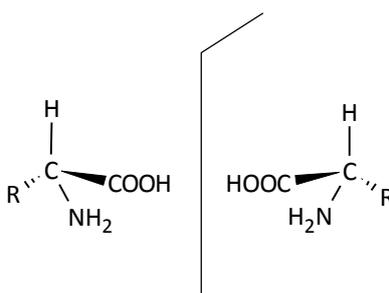


acide 2-aminopropanoïque  
ou alanine (Ala)acide 2-amino-4-méthylpentanoïque  
ou La leucine (Leu)

### 3. Structure

#### a) Carbone asymétrique

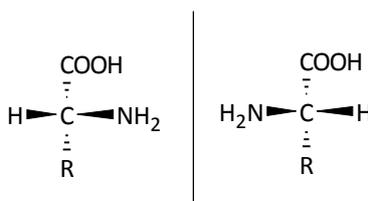
A l'exception de la glycine toutes les molécules d'acides  $\alpha$ -aminés possèdent un  $\text{C}^*$  donc pour toutes molécule d'acides  $\alpha$ -aminés exceptée la glycine il y a deux énantiomères.



#### b) Représentation spatiale

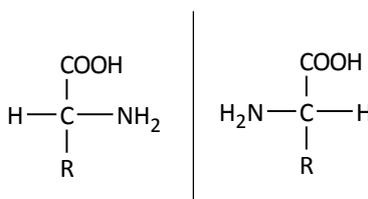
Par convention on dispose la molécule d'acide  $\alpha$ -aminé de la façon suivante :

- Le groupe carboxyle  $-\text{COOH}$  est placé en haut et le groupe alkyle  $-\text{R}$  est placé en bas.
- Ces deux groupes ( $-\text{COOH}$  et  $-\text{R}$ ) sont situés en arrière par rapport au plan contenant le carbone asymétrique.
- Le groupe amino  $-\text{NH}_2$  et l'atome d'hydrogène  $\text{H}$  sont situés en avant du carbone asymétrique.



#### c) Représentation de Fischer

Pour obtenir la représentation de Fischer on projette orthogonalement sur le plan de la molécule d'acide  $\alpha$ -aminé ainsi disposée dans l'espace.



Remarque : deux énantiomères ont des représentations de Fischer différentes.

<http://physiquechimie.sharepoint.com> / Serigne Abdou Wahab Diop – Lycée Limamou Laye

### d) Nomenclature L et D

Par définition l'énantiomère dont le groupe amino  $-\text{NH}_2$  se projette à droite dans la représentation de Fischer est nommée D : on dit qu'il a la configuration D.

L'énantiomère dont le groupe amino  $-\text{NH}_2$  se projette à gauche dans la représentation de Fischer est nommée L : on dit qu'il a la configuration L.

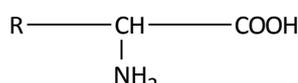
Remarque : il n'existe pas de relation entre la configuration L ou D d'un acide  $\alpha$ -aminé et son caractère dextrogyre ou lévogyre. Exemple : la L-alanine est dextrogyre (+)

A l'exception de la glycine toutes les molécules d'acides  $\alpha$ -aminés sont chirales (car ils possèdent un  $\text{C}^*$ ) et donc une activité optique.

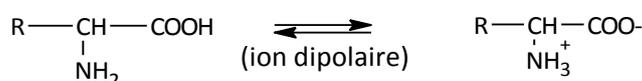
## III. PROPRIETES CHIMIQUES

### 1. Propriétés acido-basiques

#### a) Caractère ampholyte des acides $\alpha$ -aminés

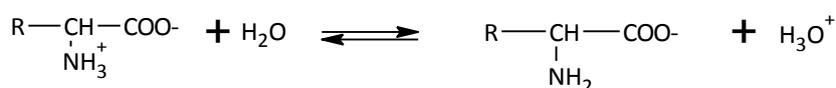


Considérons les molécules d'acide  $\alpha$ -aminés, le groupe  $-\text{COOH}$  est donneur de proton  $\text{H}^+$  tandis que  $-\text{NH}_2$  est capteur de proton. La proximité de ces groupes facilite le transfert intramoléculaire du proton  $\text{H}^+$  du groupe  $-\text{COOH}$  vers le groupe  $-\text{NH}_2$ . On a ainsi un équilibre chimique suivant l'équation :



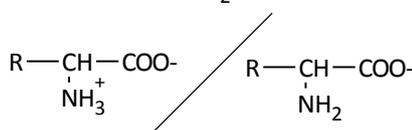
L'ion dipolaire est appelé Amphion ou Zwitterion. C'est la forme majoritaire sous laquelle l'acide  $\alpha$ -aminé se présente en solution. L'Amphion est un ampholyte car il peut capter un proton  $\text{H}^+$  par le groupe  $-\text{COO}^-$  ou libérer un proton par le groupe  $-\text{NH}_3^+$ .

#### b) Caractère acide

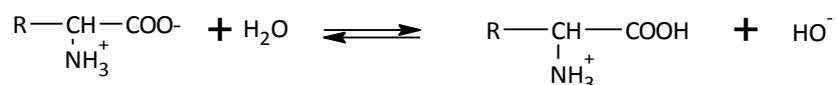


Couple Amphion/anion :

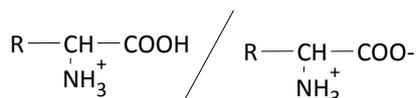
Si  $\text{R}=\text{H} \Rightarrow \text{pKa}=9,8$



#### c) Caractère basique



Couple cation/Amphion :

Si R=H  $\Rightarrow$   $\text{pK}_a=2,3$ **d) Domaine de prédominance**En solution l'acide  $\alpha$ -aminé se présente sous 4 formes :
 $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ , cette espèce est minoritaire quelque soit le pH de la solution

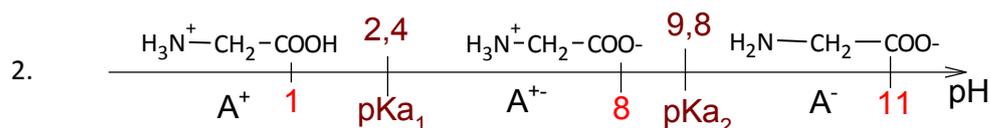
 $\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ , cette espèce est majoritaire si le pH de la solution est tel que  $\text{pK}_a_1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_a_2$ 
 $\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COOH}$ , cette espèce est majoritaire si  $\text{pH} < \text{pK}_a_1$ 
 $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ , cette espèce est majoritaire si  $\text{pH} > \text{pK}_a_2$ 
**Exercice d'application :**

Dans un litre d'eau on dissout 1,5g de glycine. Par dissolution de gaz chlorhydrique ou de d'hydroxyde de sodium on peut faire varier le pH de la solution sans modifier son volume. La glycine a pour  $\text{pK}_a_1=2,4$  et pour  $\text{pK}_a_2=9,8$ .

- Calculer la concentration de la solution.
- Sur un axe gradué en pH situer les domaines de prédominance des diverses espèces.
- On fixe successivement le pH de la solution à 1 ; 8 et 11. Placer ces valeurs sur l'axe gradué de la question 2) et déterminer pour chaque cas la concentration de l'espèce prédominante.
- On se place à  $\text{pH}=6,1$  ; montrer que le cation et l'anion ont la même concentration.

**Resolution:**
 $A \equiv \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  ;  $M=75$  g/mol.

$$1. \quad C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{1,5}{75 \times 1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$



3. Calcul des concentrations

- Si  $\text{pH}=1$   $A^+$  prédomine

$$C = [A] + [A^+] + [A^{\ddagger}] + [A^-] \approx [A^+] + [A^{\ddagger}] + [A^-], [A] \text{ est toujours négligeable quelque soit le pH.}$$

$$C \approx [A^+] + [A^\ddagger] = \text{car } A^- \text{ est ultra minoritaire : } C = [A^+] \left( 1 + \frac{[A^\ddagger]}{[A^+]} \right) \quad (1)$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][A^\ddagger]}{[A^+]} \Rightarrow \frac{[A^\ddagger]}{[A^+]} = \frac{Ka_1}{[H^+]} \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow C = [A^+] \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} \right) \Rightarrow [A^+] = \frac{C}{1 + \frac{Ka_1}{[H^+]}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M, noter } [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

- si pH=8, l'Amphion est majoritaire

$$C = [A^+] + [A^\ddagger] + [A^-] \approx [A^\ddagger] + [A^-] \approx [A^\ddagger] \left( 1 + \frac{[A^-]}{[A^\ddagger]} \right) \quad (3)$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[A^\ddagger]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[A^\ddagger]} = \frac{Ka_2}{[H^+]} \quad (4)$$

$$(3) \text{ et } (4) \Rightarrow [A^\ddagger] = \frac{C}{1 + \frac{Ka_2}{[H^+]}} = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

- si pH=11, l'anion est majoritaire

$$C \approx [A^-] + [A^\ddagger] = [A^-] \left( 1 + \frac{[A^\ddagger]}{[A^-]} \right) = [A^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} \right) \Rightarrow [A^-] = \frac{C}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_2}} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

4. si pH=6,1  $[A^+] = [A^-]$ , on a alors  $C = [A^+] + [A^\ddagger] + [A^-]$

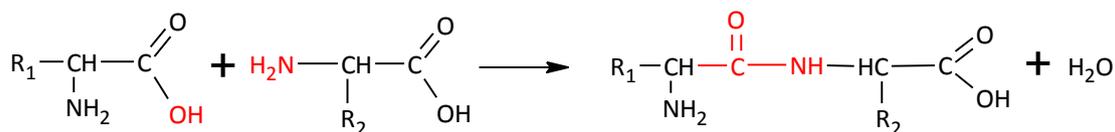
En tirant les expressions de  $[A^\ddagger]$  dans les équations (2) et (4) et en faisant l'égalité, on obtient la

$$\text{relation suivante : } [A^+] / [A^-] = \frac{[H^+]^2}{Ka_1 Ka_2} = 1 \Rightarrow [A^+] = [A^-]$$

## 2. Condensation entre molécules d'acide $\alpha$ -aminés

### a) liaison peptidique

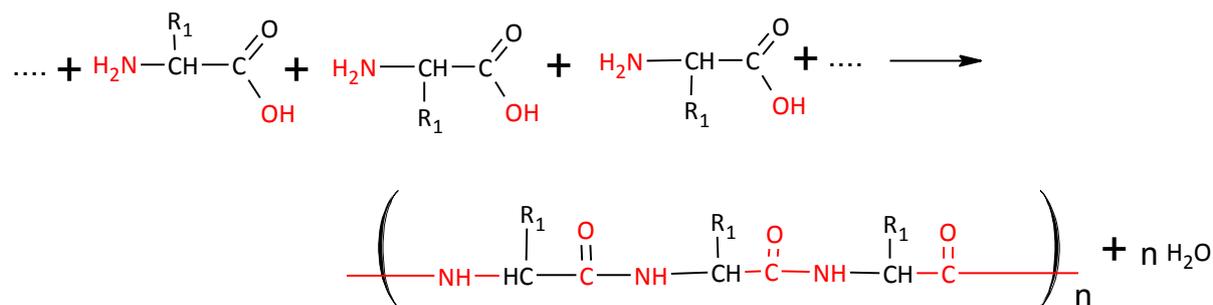
La condensation entre deux molécules d'acide  $\alpha$ -aminés s'obtient en éliminant une molécule d'eau selon l'équation :



La molécule obtenue est un **dipeptide**. Le groupe acides  $\alpha$ -aminés est appelés **liaison peptidique**.



### b) Polycondensation : les polypeptides

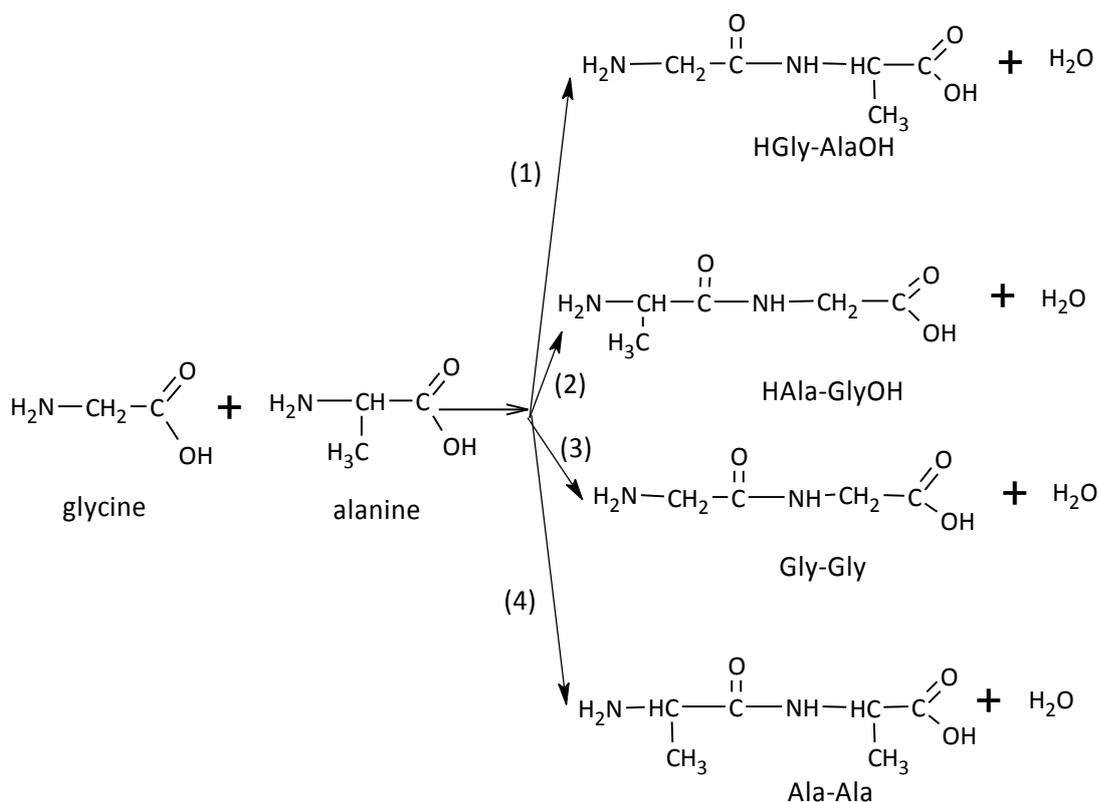


On obtient un polypeptide qui est caractérisé par la présence de plusieurs liaisons peptidiques. Comme les polypeptides, les protéines sont des polyamides. Seulement les protéines ont des chaînes beaucoup plus longues, se sont des macromolécules. Leur masse moléculaire est supérieure à 10000 g/mol.

Exemples : l'hémoglobine (66000 g/mol) ; kératine (cheveux) ; insuline (pancréas).

### 3. Réaction entre deux acides α-aminés

Considérons un mélange équimolaire de deux acides α-aminés, la condensation entre ces deux peut se faire de différentes manières et on obtient en milieu quatre dipeptides différents.



#### a) Synthèse sélective d'un dipeptide

Si on veut obtenir d'un seul dipeptide (par exemple le dipeptide HGly-AlaOH ou la glycine est terminal N) à partir d'un mélange équimolaire de glycine et d'alanine, on doit empêcher les autres réactions (2,3 et 4) qui sont des réactions parasites pour cette synthèse. Pour cela il faut :

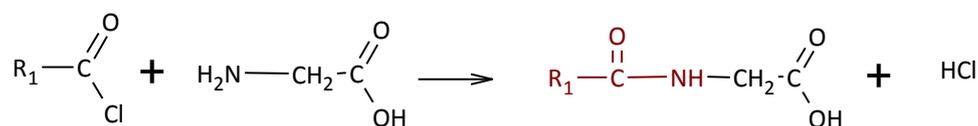
- Bloquer ou désactiver les groupes qui ne participent pas à la réaction
- Activer l'un des groupes qui participe à la réaction.

**b) Exemple d'une synthèse sélective du dipeptide HGly-AlaOH**

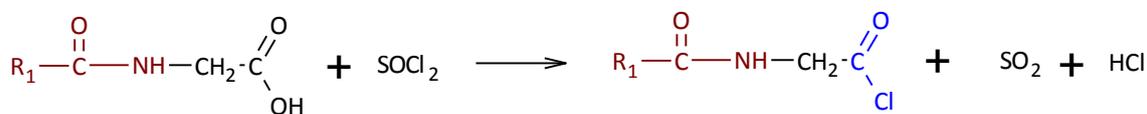
**1<sup>ère</sup> étape : blocage du groupe  $-\text{COOH}$  de l'alanine en le transformant en ester**



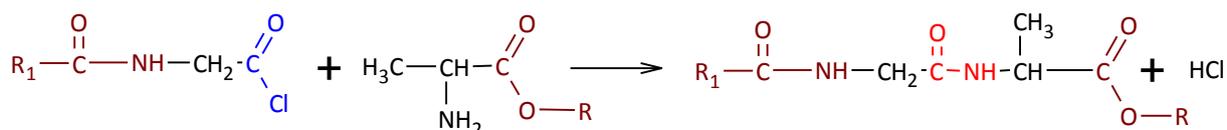
**2<sup>ème</sup> étape : blocage du groupe  $-\text{NH}_2$  de la glycine en le transformant en amide**



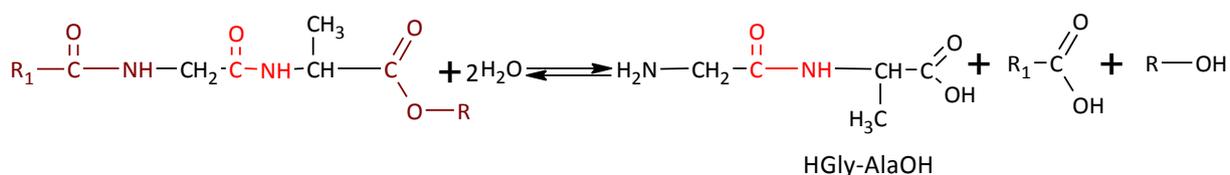
**3<sup>ème</sup> étape : activation du groupe  $-\text{COOH}$  de la glycine en le transformant en chlorure d'acyle**



**4<sup>ème</sup> étape : formation de la liaison peptidique**



**5<sup>ème</sup> étape : régénération des groupes bloqués**



Remarque : lors de la régénération du groupe  $-\text{NH}_2$  il ne faut pas rompre la liaison peptidique pour cela on utilise des esters particuliers tels que :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOCl}$  ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCl}$  qui donnent des amides faciles à détruire.

**c) Aspect stéréochimie de la synthèse peptidique**

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

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

Exemple : considérons un mélange racémique d'alanine et de valine. Si nous synthétisons le dipeptide Ala-Val.

Ala(L)-Val(D)	Ala(L)-Val(L)
Ala(D)-Val(L)	Ala(D)-Val(D)

# Documents annexes

## CONSTANTES D'ACIDITÉ DE COUPLES ACIDE-BASE

COUPLE	ACIDE	BASE	pKa	remarque
HBr / Br <sup>-</sup>	acide bromhydrique	ion bromure	FORT	
HCl / Cl <sup>-</sup>	acide chlorhydrique	ion chlorure	FORT	
HI / I <sup>-</sup>	acide iodhydrique	ion iodure	FORT	
HNO <sub>3</sub> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acide nitrique	ion nitrate	FORT	
HClO <sub>4</sub> / ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	acide perchlorique	ion perchlorate	FORT	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	acide sulfurique	ion hydrogénéosulfate	FORT	
HBrO <sub>3</sub> / BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acide bromique	ion bromate	0.7	
CCl <sub>3</sub> -COOH / CCl <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	acide trichloroéthanoïque	ion trichloroéthanoate	0.7	
HOOC-COOH / HOOC-COO <sup>-</sup>	éthane dioïque (oxalique)	ion hydrogéné oxalate	1.2	(1)
CHCl <sub>2</sub> -COOH / CHCl <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup>	acide dichloroéthanoïque	ion dichloroéthanoate	1.3	
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acide sulfureux	ion hydrogénéosulfite	1.8	(1)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	acide ortho phosphorique	ion dihydrogénophosphate	1.9	(2)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ion hydrogénéosulfate	ion sulfate	2.1	(1)
CH <sub>2</sub> Cl-COOH / CH <sub>2</sub> Cl-COO <sup>-</sup>	acide monochloroéthanoïque	ion chloroéthanoate	2.9	
HF / F <sup>-</sup>	acide fluorhydrique	ion fluorure	3.1	
HNO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	acide nitreux	ion nitrite	3.3	
R-COOH / R-COO <sup>-</sup>	acide acétylsalicylique	ion acétyl salicylate	3.7	aspirine
HCOOH / HCOO <sup>-</sup>	acide méthanoïque (formique)	ion méthanoate	3.7	
RH <sub>2</sub> / RH <sup>-</sup>	acide ascorbique	ion ascorbate	4.1	(1)
HOOC-COO <sup>-</sup> / OOC-COO <sup>2-</sup>	ion hydrogéné-oxalate	ion oxalate	4.2	(2)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	ion anilinium	aniline	4.6	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COO <sup>-</sup>	acide benzoïque	ion benzoate	4.7	
CH <sub>3</sub> -COOH / CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	acide éthanoïque (acétique)	ion éthanoate	4.8	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acide carbonique	ion hydrogénéocarbonate	6.4	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> S / HS <sup>-</sup>	acide sulfhydrique	ion hydrogénéosulfure	7.0	(1)
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ion hydrogénéosulfite	ion sulfite	7.2	(2)
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ion hydrogénéophosphate	ion hydrogénéophosphate	7.2	(2)
HClO / ClO <sup>-</sup>	acide hypochloreux	ion hypochlorite	7.5	
HBO <sub>2</sub> / BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	acide borique	ion borate	9.2	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NH <sub>3</sub>	ion ammonium	ammoniac	9.3	
HCN / CN <sup>-</sup>	acide cyanhydrique	ion cyanure	9.3	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	ion triméthyl ammonium	triméthyl amine	9.8	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O <sup>-</sup>	hydroxy benzène (phénol)	ion phénolate	9.9	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ion hydrogénéocarbonate	ion carbonate	10.3	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -NH	ion diéthyl ammonium	diéthyl amine	10.5	
CH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	ion méthyl ammonium	méthyl amine	10.6	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH	ion diméthyl ammonium	diméthyl amine	10.7	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	ion éthyl ammonium	éthyl amine	10.8	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sup>+</sup> / (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -NH	ion triéthyl ammonium	triéthyl amine	11.0	
R-H <sup>-</sup> / R <sup>-</sup>	ion hydrogéné ascorbate	ion ascorbate	11.8	(2)
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ion hydrogéné phosphate	ion phosphate	12.3	
HS <sup>-</sup> / S <sup>2-</sup>	ion hydrogénéosulfure	ion sulfure	13.0	

nb. les chiffres en remarque désignent les acidités successives des polyacides.



**Ceci est une note (trace écrite) de cours et ne peut en aucun cas se substituer au cours magistral du professeur. Vous pouvez utiliser ce document en tant que complément d'information pour votre propre formation.**

SERIGNE ABDOU WAHAB DIOP  
Professeur au lycée de Bambey

*Ce document comporte des notes de mes cours en classe de Terminales S<sub>1</sub> & S<sub>2</sub> au lycée Limamou Laye à l'attention de mes élèves et collègues.*

## Notes de COURS CHIMIE TERMINALES S



*Vous pouvez utiliser librement ce document mais en aucun cas vous ne devez enlever les références de son propriétaire. Ayez un profond respect à la propriété intellectuelle.*