



# CHIMIE

TC

# **CHIMIE**

# **Terminale C**



## Table des matières

CHIMIE ORGANIQUE.....	7
CHAPITRE 1 : LA NOTION DE STEREOCHIMIE .....	7
1- Les isomères .....	7
1.1- Isomérie de constitution .....	7
1.2- Isomérie de chaîne .....	7
1.3- Isomérie de position.....	7
1.4- Isomérie de fonction .....	7
a) Représentation d'une molécule en perspective et représentation de Newman.....	9
b) Représentation de Newman de la molécule de l'éthane.....	9
1.5- Stéréo-isomérie .....	10
1.6- Stéréoisométrie de conformation.....	10
1.7- Stéréoisométrie de configuration.....	10
2- Enantiométrie .....	10
2.1- Carbone asymétrique .....	10
2.2- Chiralité des molécules.....	11
2.3- Enantiométrie.....	11
2.4- ACTIVITE OPTIQUE.....	12
2.5- DIASTEREOISOMERIE.....	12
Chapitre 2 : les alcools-polyalcools-aldéhydes et cétones.....	13
1- Définitions : .....	13
2- FORMULE GENERALE DES ALCOOLS.....	13
3- Exemples de polyalcools simples .....	16
4- Les classes des alcools .....	16
Méthode générale de détermination des isomères des alcools.....	17
5- Quelques propriétés chimiques des alcools.....	18
5.1- Déshydratation de l'éthanol. .....	18
5.2- Combustion des alcools .....	19
5.3- Oxydation ménagée des alcools.....	19
5.3.2- un aldéhyde représente un état intermédiaire entre celui d'un alcool et celui d'un acide carboxylique. ....	20
Préparation des alcools .....	21
6.1- Hydratation d'un alcène.....	21
6.2- Fermentation alcoolique .....	21
7- Aldéhydes et cétones .....	22

7.1- nomenclature .....	22
* Cas des aldéhydes.....	22
7.2- propriétés chimiques .....	23
CHAPITRE 3 : ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES .....	24
1- Définition, structure et le groupe carboxyle. ....	24
2- Nomenclature :.....	25
2.1- le groupe carboxyle n'est pas porté par un cycle. ....	25
3- Les propriétés chimiques. ....	25
3.1- les propriétés acides .....	25
3.2- L'halogenation.....	25
3.3- L'estérification.....	26
3.4- La formation de chlorure d'acyle. ....	26
3.5- La formation des anhydrides d'acide.....	27
3.6- La formation des amides .....	28
• La formation d'amides à partir des acides carboxyliques et de leurs dérivés .....	29
4- Les esters.....	30
4.1- Formule générale et nomenclature .....	30
• Nomenclature des esters .....	30
• Propriétés des esters.....	32
4.2. Réaction de la saponification .....	32
Chapitre 1 : solution aqueuse.....	33
1- Solution- soluté- solvant.....	33
2- LA CONCENTRATION .....	33
2.1- La concentration molaire d'un constituant.....	33
2.2- La concentration massique .....	34
2.3- Relation entre C et $C_m$ .....	34
2.4- Masse volumique et densité .....	34
3.5- Dilution d'une solution de concentration connue. ....	36
4- Produit ionique de l'eau .....	37
4.1- L'autoprotolyse de l'eau.....	37
4.2- Produit ionique de l'eau.....	37
Quelques valeurs de $K_e$ à différentes températures .....	38
4.2- PH des solutions aqueuses acides ou basiques.....	38
4.2.1- Solution neutre.....	38
4.2.2- Solution acide.....	38
4.2.3- Solution Basique.....	39
5- Electro-neutralité des solutions .....	39
6- Conservation de la matière .....	40

7- La mesure des PH .....	40
8- Indicateurs colorés .....	40
CHAPITRE 2 : ACIDE FORT BASE FORTE .....	43
I- ACIDE FORT.....	43
1- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique .....	43
1.1- Schéma de Lewis de la molecule.....	43
1.2- Mise en solution du chlorure d'hydrogène .....	43
1.3- Solution aqueuse d'acide chlorhydrique.....	43
1.4- Etude quantitative .....	43
- Electroneutralité.....	44
1.5- PH des solutions de HCl.....	44
Généralité.....	45
Exemple d'acide forts .....	45
I- LES BASES FORTES .....	47
1- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.....	47
2- Etude quantitative.....	47
3- PH des bases fortes .....	48
4- Généralisation .....	49
a) La relation du pH.....	51
1- Généralisation. ....	52
I- Les bases fortes.....	52
1- Etude qualitative : .....	52
2- Etude quantitative.....	52
3- Relation entre le pH et $C_b$ .....	53
4- Généralisation. ....	53
CHAPITRE 3: ACIDE FAIBLE – BASE FAIBLE. ....	55
II- Notion de couple acide – base. ....	55
2- Acide éthanoïque. ....	55
b) Etude quantitative.....	55
CHAPITRE4 : CONSTANTE D'ACIDITE. CLASSIFICATION DU COUPLE ACIDE/ BASE.....	57
1- Constante d'acidité.....	57
2- Relation entre pH et $p^{KA}$ .....	57
3- Mise en solution d'une base faible.....	57
4- Relation entre $K_e$ , $K_A$ et $K_B$ et ses conséquences.....	58
5- Classification des couples acide/ base. ....	59
5.1. Force d'un acide faible. ....	59
5.2. Classification des couples acide/ base en solution aqueuse.....	60
6- Applications.....	61

6.1. Domaine de prédominance.....	61
CINETIQUE CHIMIQUE.....	64
1- Les types de réactions chimiques.....	64
2.1- Vitesse de formation. ....	64
2.2. Vitesse moyenne de formation.....	65
3- Vitesse de disparition des réactifs.....	66
3.1- Vitesse de disparition.....	66
3.2- Vitesse de disparition.....	66
4- Les facteurs cinématiques.....	67
4.1- Influence des concentrations. ....	67
4.3- Les catalyseurs.....	67
5- Les mécanismes réactionnels.....	68
5.1- Bilan de la réaction.....	68

## CHIMIE ORGANIQUE

### CHAPITRE 1 : LA NOTION DE STEREOCHIMIE

**Définition :** la stéréochimie est une branche de la chimie qui étudie la structure des molécules dans l'espace.

#### 1- Les isomères

Les isomères sont des composés ayant la même formule brute mais de formules développées différentes.

Il existe deux types principaux d'isomérie : isomérie de constitution et la stéréo-isomérie.

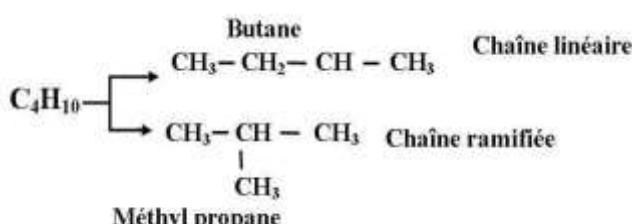
##### 1.1- Isomérie de constitution

Les isoméries de constitution sont ceux qui diffèrent par leurs formules semi-développées planes. On distingue dans cette classe trois types d'isomérie de constitution : l'isomérie de chaîne, l'isomérie de position et l'isomérie de fonction.

##### 1.2- Isomérie de chaîne

Les isoméries de chaîne sont des isomères qui ne diffèrent que par leurs chaînes carbonées.

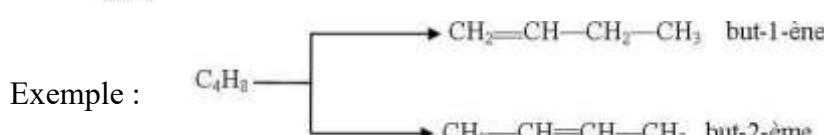
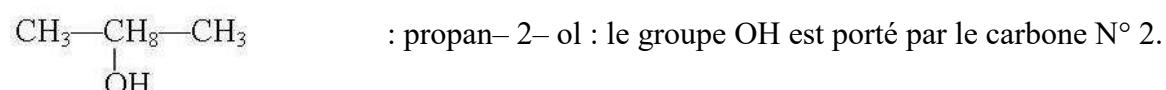
Exemple :



##### 1.3- Isomérie de position

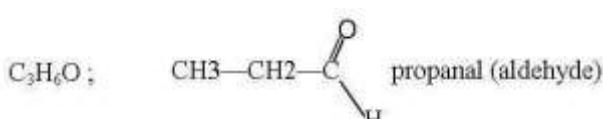
Les isomères de position ont la même chaîne carbonée et ne diffèrent que par la position de la fonction chimique, d'un atome, ou d'un groupe d'atomes sur la chaîne carbonée.

Exemple 1 :  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}$  :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  propan-1-ol : le groupe OH est porté par le carbone N° 1.



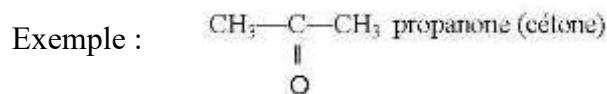
##### 1.4- Isomérie de fonction

Les isoméries de fonction, ont la même chaîne carbonée et ne diffèrent que par la nature de la fonction chimique présente sur cette chaîne carbonée.

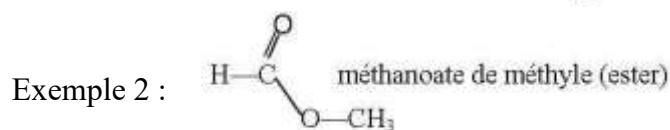
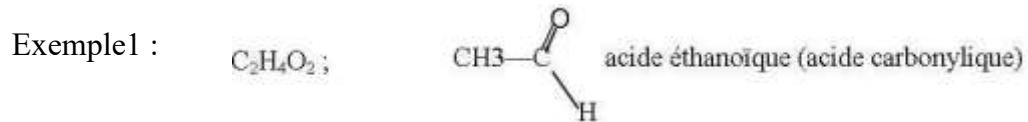


Exemple :

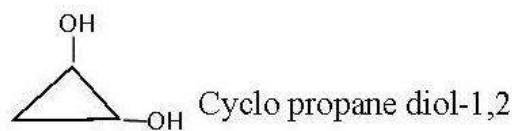
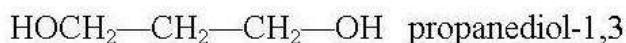
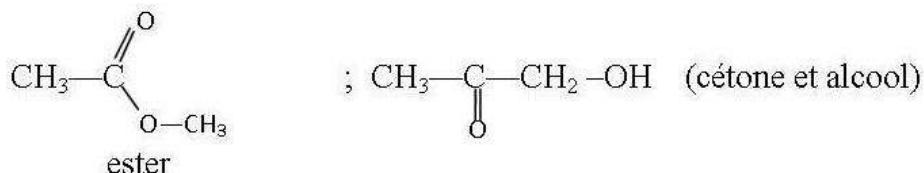
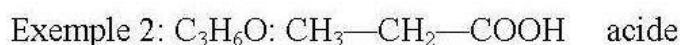
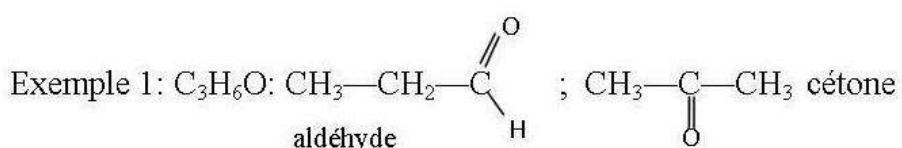
Et



Remarque : A certaines formules brutes correspondant plusieurs d'isoméries.



Remarque : à certaine formules brutes correspondant plusieurs d'isoméries.



### a) Représentation d'une molécule en perspective et représentation de Newman.

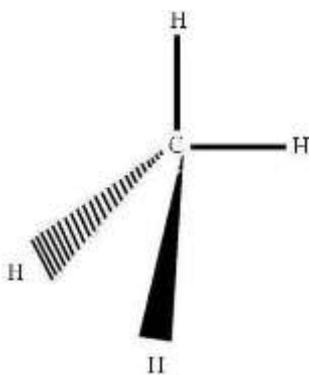
Représenter une molécule en perspective consiste à la représenter dans l'espace. Pour ce faire, l'on tient compte des liaisons dans le plan, en avant du plan et en arrière du plan arbitrairement choisies.

► Liaisons avant du plan.

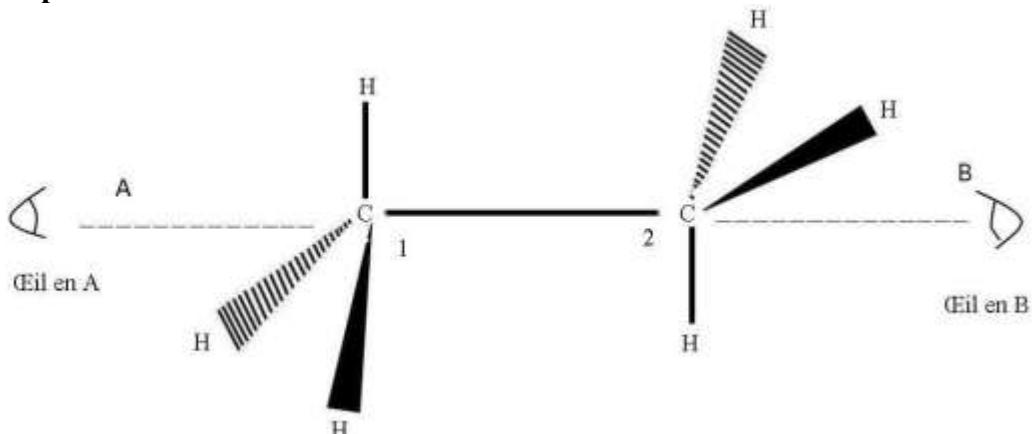
■ Liaisons en arrière du plan.

— Liaisons dans le plan

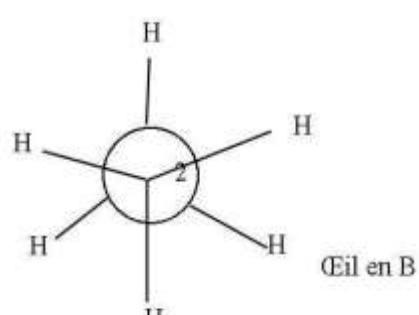
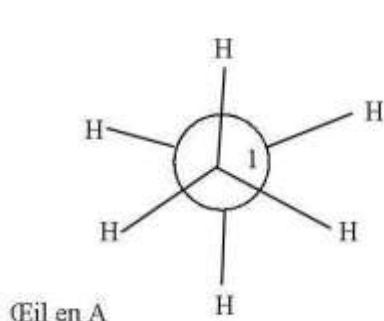
La représentation en perspective de la molécule de méthane est.



### b) Représentation de Newman de la molécule de l'éthane



L'atome de carbone masqué par celui qui est directement vu est représenté par un cercle. Ce qui conduit aux représentations de Newman suivantes.

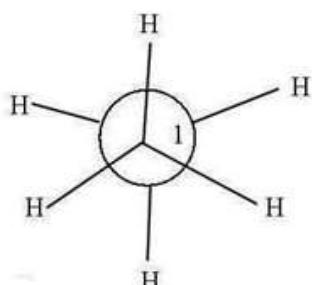


## 1.5- Stéréo-isomérie

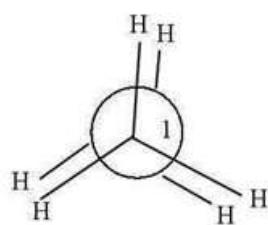
On distingue dans une classe, deux types de stéréoisomérie : la stéréoisomérie de conformation et la stéréoisomérie de configuration.

## 1.6- Stéréoisomérie de conformation.

Les stéréoisomères de conformation sont des stéréoisomères qui diffèrent par la position des atomes dans l'espace suite à la libre rotation autour d'une liaison simple C—C.



Conformation décalée



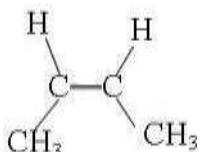
conformation éclipsée

Dans la molécule de l'éthane, la conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée. Dans la molécule de cyclohexane, la conformation chaise est plus stable que la conformation bateau.

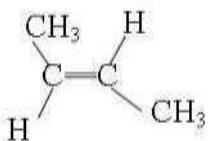
## 1.7- Stéréoisomérie de configuration

L'isomérie Z/E, autrefois appelée cis-trans, est spécifique aux composés présentant de doubles liaisons. Les lettres Z et E proviennent respectivement des noms allemands *Zusammen* (qui signifie ensemble) et *Entgegen* (qui signifie en face).

Le but-2ène présente deux isomères.



(Z) –But-2-ène



(E) – but-2-ène

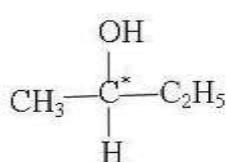
Les isomères Z/E peuvent être séparés car leurs propriétés chimiques et physiques sont différentes.

## 2- Enantiomérie

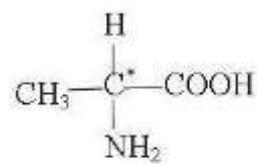
### 2.1- Carbone asymétrique

Un carbone asymétrique est un carbone tétragonal lié à quatre atomes ou quatre groupes d'atomes différents ; il est généralement marqué d'un astérisque ( C\*)

Exemple :



Butan-2-ol

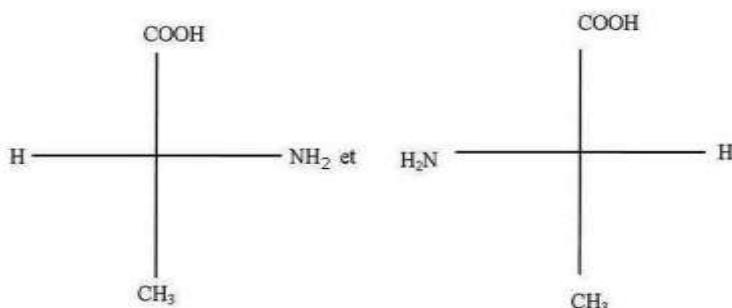


acide-2-aminopropanoïque(ou alamine)

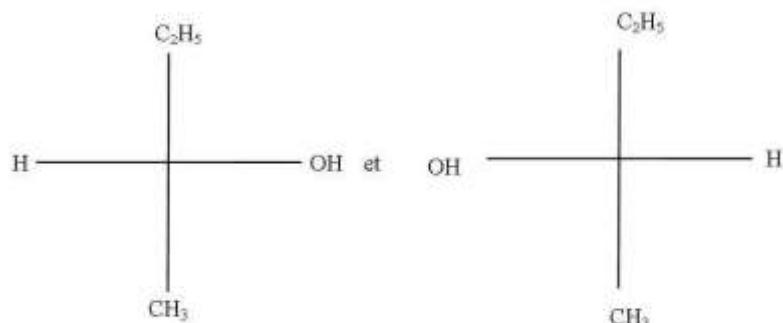
## 2.2- Chiralité des molécules.

On rappelle qu'un objet ou une molécule est chiral lorsqu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Exemple : acide-2 aminopropanoïque.



2) Butan-2-ol



Exemple d'objets chiraux

- 1- Les mains
- 2- Les chaussettes
- 3- Les rétroviseurs d'un véhicule.

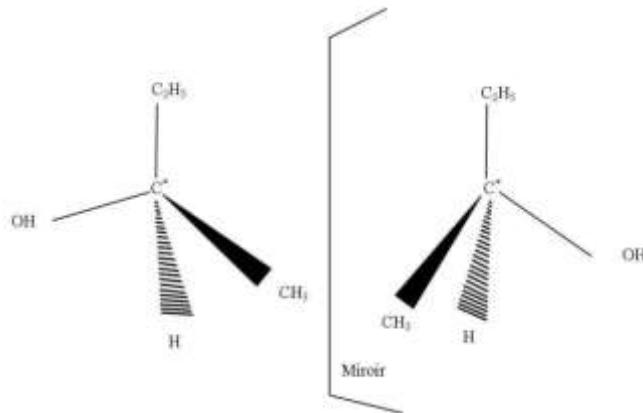
Remarques : une molécule ou un ion comportant un seul atome de carbone asymétrique est toujours chiral.

Par contre, une molécule ou un ion comportant plusieurs atomes de carbone asymétrique peut être achiral.

## 2.3- Enantiométrie

L'énanthiométrie est la stéréoisométrie qui existe entre deux molécules chirales. Les énanthiomères sont donc des stéréoisomères images l'un de l'autre superposables.

## Butan-2-ol



## Plan de symétrie

Deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables sont appelées énantiomères. Ce pendant leurs propriétés chimiques ou optiques les distinguent très nettement. On parle d'isomérie optique ou stéréoisomérie optique.

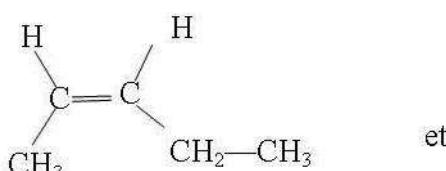
### 2.4- Activité Optique

Une molécule est optiquement active lorsqu'elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée.

- Une molécule chirale est optiquement active, l'un des isomères est dextrogyre (+) et l'autre lévogyre (-).
- Une substance est dite dextrogyre (+) lorsqu'elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée dans le sens des aiguilles d'une montre. Lorsque la substance fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, l'on dit que cette substance est lévogyre.

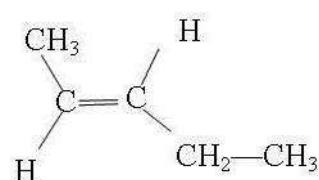
### 2.5- Diastéréoisomérie

La diastéréoisomérie est la stéréoisomérie qui existe entre les stéréoisoméries de configuration qui ne sont pas énantiomères.



(Z) pent-2-ène

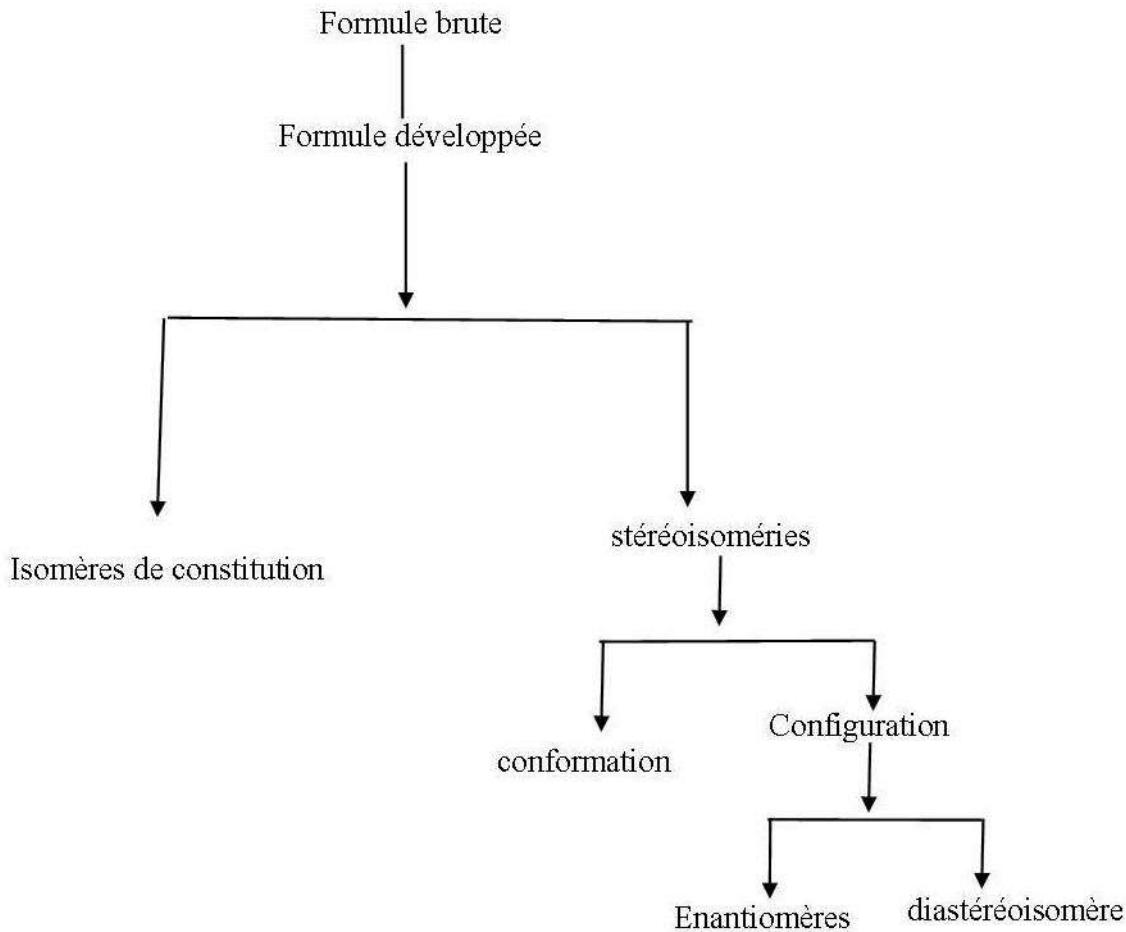
et



(E) pent-2-ène

Les isomères Z/E sont des diastéréoisoméries

Relation d'isomérie organigramme



## CHAPITRE 2 : LES ALCOOLS-POLYALCOOLS-ALDEHYDES ET CETONES

### 1- Définitions :

Un alcool est un composé organique oxygéné possédant un groupe hydroxyde –OH lié à un atome de carbone tétragonal.

Un atome de carbone tétragonal est celui qui échange quatre liaisons covalentes simples.

- Le groupe hydroxyle –OH qui confère des propriétés spécifiques aux alcools est alors appelé groupe fonctionnel (ou groupe caractéristique).
- Le carbone fonctionnel porte le groupe fonctionnel.

### 2- Formule générale des alcools

La formule générale des alcools s'écrit R-OH ou R est un groupe carboné qui n'est pas aromatique et qui varié selon la nature des alcools.

- Pour les alcool à chaîne carbonée ouverte saturée, la formule générale est :

$C_nH_{2n+1}-OH$  ou  $C_nH_{2n+2}O$ .

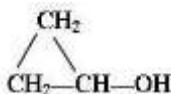
$n \in \mathbb{N}^*$

exemple :  $CH_3-OH$  ;  $C_2H_5-OH$

- Pour les alcools monoinsaturés, la formule générale est  $C_nH_{2n-1}-OH$   $n \geq 3$ .

Cette formule est aussi celle des alcools cycliques saturés.

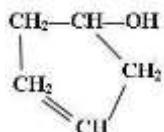
Exemples :  $C_3H_5-OH$  ou



Pour les alcools cycliques monoinsaturés, la formule générale s'écrit

$C_nH_{2n-3}-OH$ ,  $n \geq 3$  et  $n \in \mathbb{N}^*$

Exemple :  $C_5H_7-OH$



Remarques : certaines chaines carbonées R- peuvent porter des groupes aromatiques  $C_6H_5-$  ou



Exemple : -  $CH_2-OH$ ;  $CH_3-CH-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6H_5}{\text{C}}}-OH$

Les alcools et les étheroxydes ont la même formule brute  $C_nH_{2n+2}O$ , mais des fonctions chimiques différentes : ce sont des isomères de fonction.

Exemple :  $C_2H_6O$ .

Alcool :  $CH_3-CH_2-OH$ ;

Étheroxyde:  $CH_3-O-CH_3$

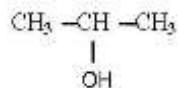
### 3- Nomenclature des alcools

Pour nommer un alcool;

- On identifie la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe hydroxyle dont l'indice de position doit être le plus petit.
- On remplace dans le nom de l'hydrocarbure correspondant le "e" final par "-x-ol", où x est le numéro de l'atome de carbone fonctionnel qui peut être omis s'il n'y a pas d'ambiguïté.
- Exemple d'alcools.

Alcools à chaînes linéaires :  $C_nH_{2n+1}-OH$

- $n=1$  :  $\text{CH}_3 - \text{OH}$  méthanol.
- $n=2$  :  $\text{C}_2\text{H} - \text{OH}$  éthanol.
- $N=3$  : deux cas :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  Propan-1-ol

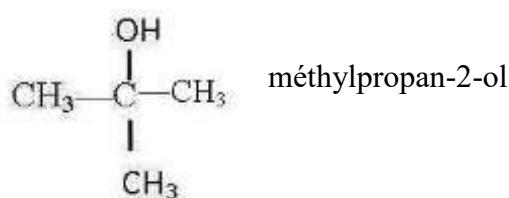
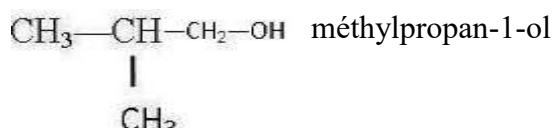
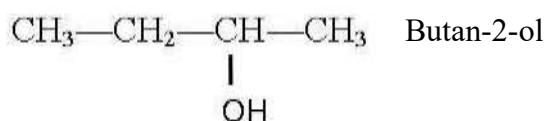


propan-2-ol

Le propan-1-ol et le propan-2-ol sont des isomères de position.

$n=4$  :  $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}$ .

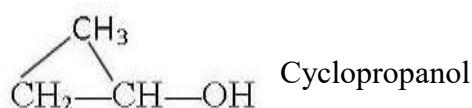
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ : butan-1-ol



- Alcools à chaînes linéaires monoinsaturés et alcools cycliques saturés :  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1} - \text{OH}$   $n \geq 3$  et  $n \in \mathbb{N}^*$ .

$n=3$  :  $\text{C}_3\text{H}_5 - \text{OH}$ .

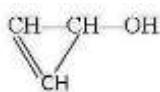
$\text{CH}_3 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  Prop-2-én-1-ol (ou propénol).



- Alcools cycliques monoinsaturés :

$\text{C}_n\text{H}_{2n-3} - \text{OH}$   $n \geq 3$  et  $n \in \mathbb{N}^*$

$n=3$   $\text{C}_3\text{H}_3 - \text{OH}$  :



cycloprop-2-én-1-ol (ou cycloprop-2-énol)

Remarque : le suffixe “ène” devient “èn” lorsqu’il est suivi d’un second suffixe commençant par une autre voyelle autre que “e”.

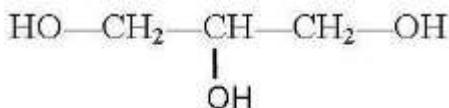
#### 4- Exemples de polyalcools simples

Il existe des composés organiques qui possèdent plusieurs groupes fonctionnelles hydroxyde – OH sur une même chaîne carbonée, mais ces groupes sont portés par des atomes de carbone tétragonaux différents : ce sont des polyalcools ou polyols.

Exemple : éthane-1,2-diol ou glycol.



Propane -1, 2, 3 triol ou glycérol ou encore glycérine.



#### 5- Les classes des alcools

Il existe trois classes d’alcools par rapport à la position du groupe fonctionnel hydroxyle – OH. Les trois classes d’alcools sont : alcools primaires, secondaires et tertiaires.

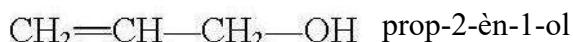
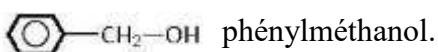
- Un alcool primaire est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié à au moins deux atomes d’hydrogène ou à au plus un groupe carboné.

Le carbone fonctionnel est alors placé en bout de chaîne et la formule générale des alcools primaires s’écrit :

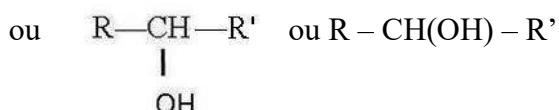


Ou  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ , où R est un groupe alkyle ou un atome d’hydrogène.

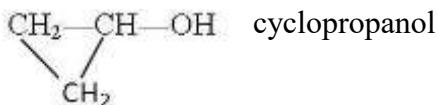
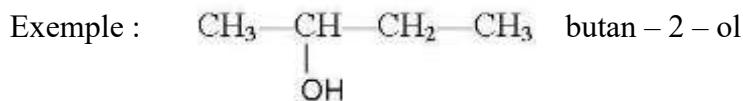
Exemple :  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$  méthanol.



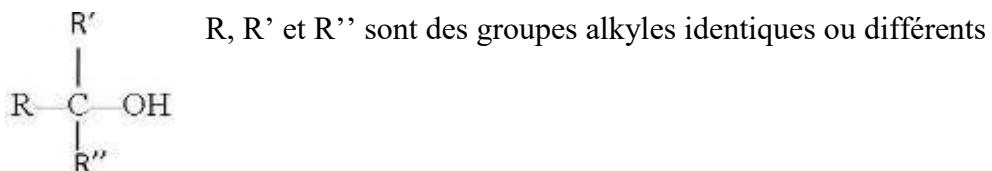
- Un alcool secondaire est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié à un seul atome d’hydrogène (ou à deux groupes carbonés). Le carbone fonctionnel est placé à l’intérieur de la chaîne et la formule générale des alcools secondaires s’écrit :



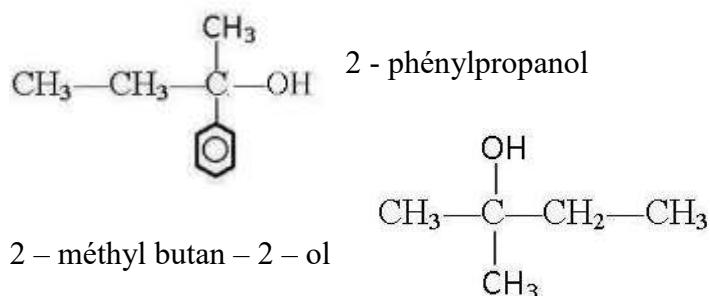
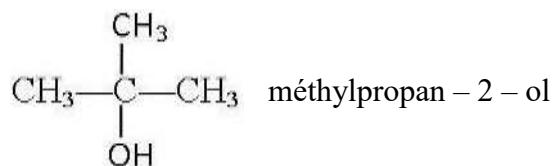
R et R’ sont des groupes carbonés identiques ou différents.



Un alcool tertiaire est un alcool dont le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène (mais trois groupes carbonés). Le carbone fonctionnel est placé à l'intérieur de la chaîne et la formule générale des alcools tertiaires s'écrit :



Exemple :



### Méthode générale de détermination des isomères des alcools.

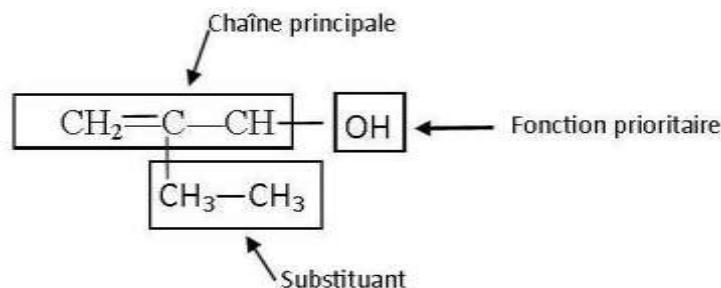
Pour écrire toutes les formules semi-développées des isomères alcools connaissant leur formule générale, l'on adopte la démarche suivante.

- Ecrire les formules semi-développées des isomères des hydrocarbures obtenus en remplaçant dans la formule générale des alcools le groupe hydroxyle
- OH par l'atome d'hydrogène H.
- Remplacer un atome d'hydrogène dans les formules semi - développée par le groupe hydroxyle et s'assurer que l'obtient des isomères alcools tous différents.

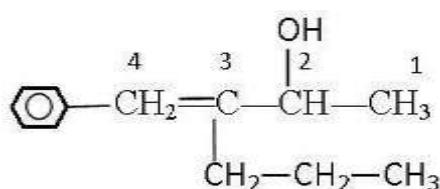
Remarque : la chaîne carbonée principale est déterminée en fonction des critères suivants classés par ordre de priorité. Elle doit :

- Porter le groupe fonctionnel prioritaire ;

- Contenir le maximum d'instauration ;
- Etre l'enchaînement d'atome de carbone et de longueur maximale ;
- Porter un nombre maximum de substitutions.



2 – éthylprop – 2 – èn – 1 – ol.



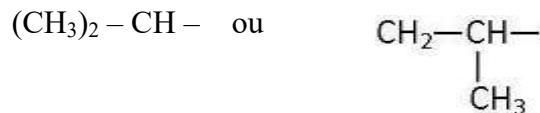
4 – Phényl – 3 – propylbut – 3 – èn – 2 – ol.



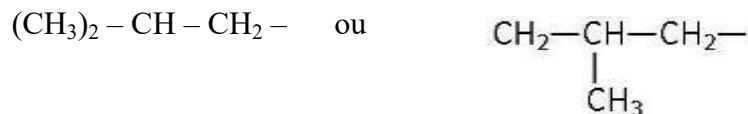
Prop – 2 – yn – 1 – ol ou (prop – 2 – ynol).

Quelques noms usuels des groupes alkyles n'obéissant pas à la nomenclature systématique sont vivement recommandés, notamment.

- Le groupe isopropyle (ou méthyléthyle).



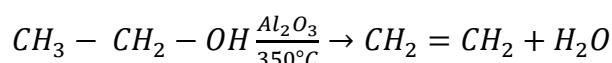
- Le groupe isobutyle (ou 2 – méthylpropyle)



## 5- Quelques propriétés chimiques des alcools

### 5.1- Déshydratation de l'éthanol

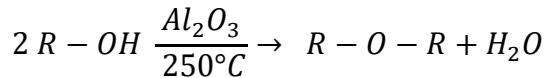
En présence d'un catalyseur (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'éthanol peut se déshydrater. Cette réaction conduit à formation de l'éthylène selon le bilan :



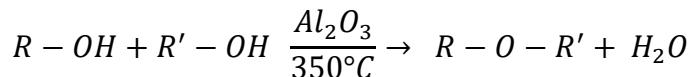
Il s'agit d'une déshydratation intramoléculaire.

Remarque :

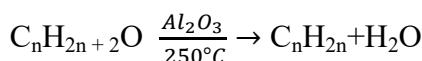
- La déshydratation intermoléculaire d'un alcool conduit à un éther oxyde suivant l'équation – bilan.



R – O – R est un étheroxyde dissymétrique obtenu à partir d'un mélange d'alcools.

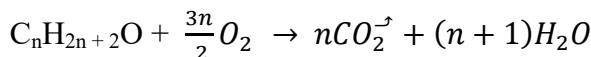


- La déshydratation intermoléculaire d'un alcool conduit à un alcène. Dans le cas d'un alcool saturé, l'équation – bilan s'écrit :



## 5.2- Combustion des alcools

D'une manière générale, la combustion complète des alcools conduit au dioxyde de carbone, à de l'eau et à un dégagement de chaleur. L'équation – bilan de la combustion complète des alcools saturés s'écrit :

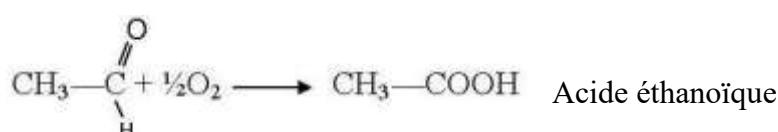
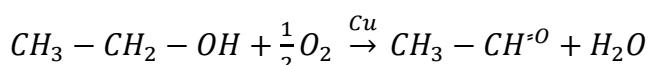


## 5.3- Oxydation ménagée des alcools

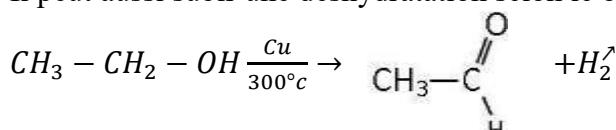
Une oxydation ménagée est une oxydation, au cours de laquelle la chaîne carbonée de la molécule est conservée et son groupe fonctionnel est transformé.

### 5.3.1- oxydation catalytique par le dioxygène de l'air.

L'éthanol est oxydé par le dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur comme le cuivre métal. Il est oxydé en éthanal et une partie en acide éthanoïque selon les bilans :



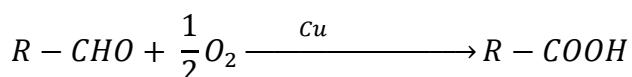
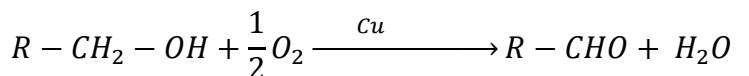
Il peut aussi subir une déshydratation selon le bilan.



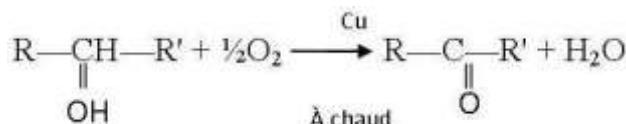
### 5.3.2- un aldéhyde représente un état intermédiaire entre celui d'un alcool et celui d'un acide carboxylique

- l'oxydation ménagée des alcools conduit successivement aux aldéhydes ( $R - CHO$ ) et aux acides carboxyliques ( $R - COOH$ ).

Les équations bilan s'écrivent.

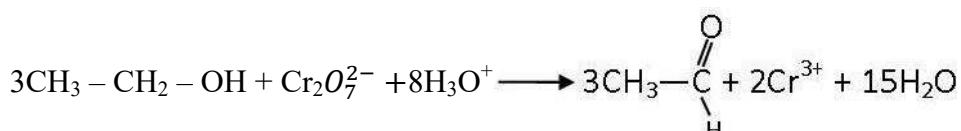
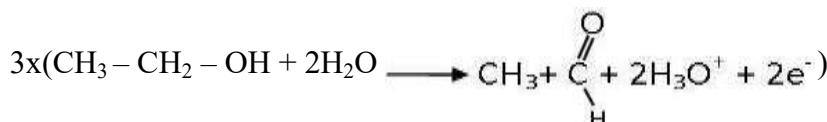


- L'oxydation ménagée des alcools secondaires conduit aux cétones  $R - CO - R'$  selon le bilan :

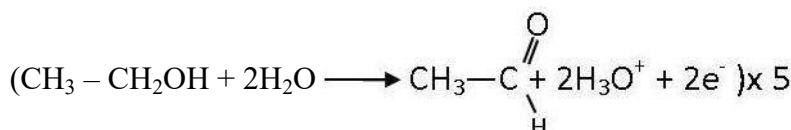
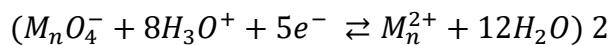
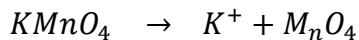


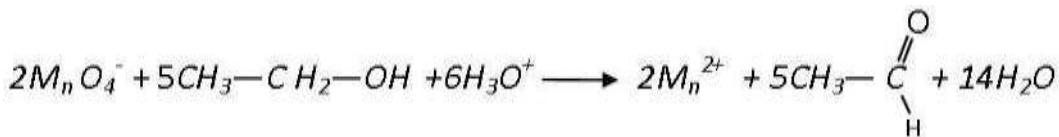
Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

L'oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide. En milieu acide, l'éthanol est oxydé en éthanol puis en acide éthanoïque. Les équations bilans de ces oxydations successives s'écrit.



Si ce le permanganate de potassium, on aura.





Conclusion : si l'oxydant est introduit en défaut dans l'éthanol, on obtient un mélange d'éthanol et d'acide éthanoïque.

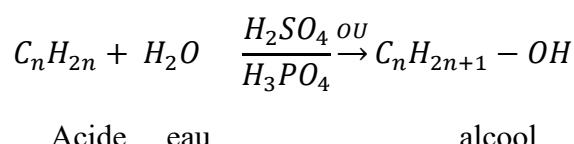
- Si l'oxydant est introduit en excès, l'éthanol est complètement oxydé en acide éthanoïque.

Les alcools secondaires sont oxydés en cétones donnant un test positif avec la DNPH et mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling ou le réactif de Schiff.

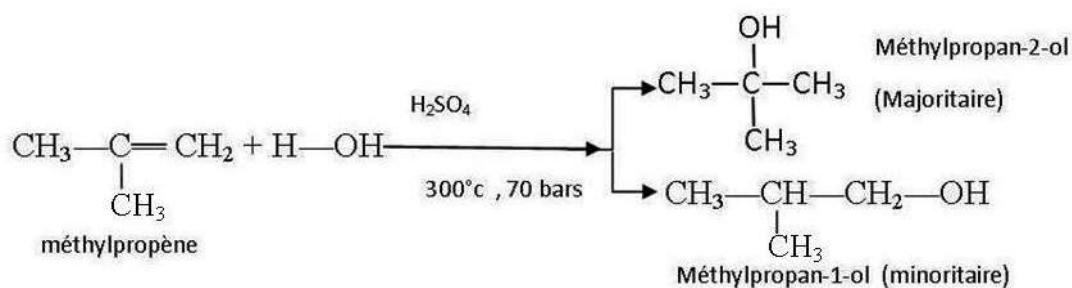
## Préparation des alcools

## 6.1- Hydratation d'un alcène

On prépare un alcool en faisant passer à 300°C sous la pression de 70 bars, un mélange de vapeur d'eau et d'un alcène sur un catalyseur à base d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) ou d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Cette hydratation est traduite par l'équation – bilan

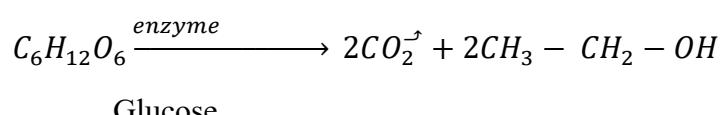


L'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit à l'alcool de la classe la plus élevée. Lors de l'hydratation, d'un alcène dissymétrique, l'atome de l'hydrogène de la molécule d'eau se fixe préférentiellement sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison  $C = C$  de l'alcène conformément à la règle de Markovnikov. Des deux alcools éventuellement obtenus, c'est celui de la classe de la plus élevée qui est majoritaire.



## 6.2- Fermentation alcoolique

L'équation bilan de la fermentation alcoolique est :



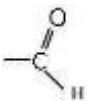
L'éthanol produit par la fermentation ou bioéthanol est extrait par distillation. En revanche, lorsque la distillation est mal conduite ou faite de manière artisanale, on obtient un mélange d'éthanol et d'autres produits toxiques tels que le méthanol, les acides carboxyliques.

Lorsqu'il s'agit d'une boisson, elle est très dangereuse à la consommation. C'est la raison pour laquelle il est déconseillé de consommer certaines boissons locales telles que le « bili-bili », le « argué ».

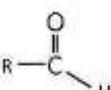
## 7- Aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et les cétones sont des composés oxygénés comportant le même groupe caractéristique , appelé groupe carboxyle, d'où le nom de composé carboxyle.

Le carbone fonctionnel est trigonal.

Si le carbone fonctionnel est également lié à un atome de carbone et un aldéhyde : 

Si au contraire l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone, le composé  carbonylé est une  cétonne

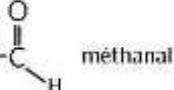
On en déduit les formules simplifiées :  ou  $(H_nH_{2n}O)$

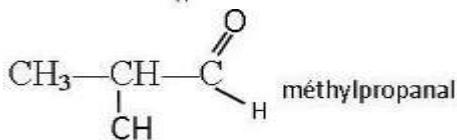
### 7.1- nomenclature

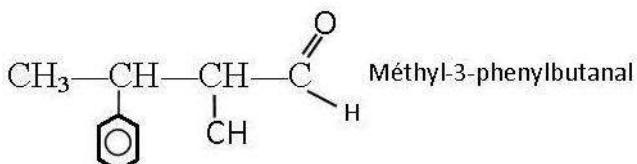
#### • Cas des aldéhydes

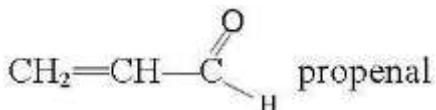
Pour nommer un aldéhyde :

- Identifier la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carbonyle dont l'indice de position doit être le numéro 1.
- Remplacer dans le nom de l'hydrocarbure correspondant le "e" final par "al".

Exemple :  méthanal

 méthylpropanal

 Méthyl-3-phenylbutanal

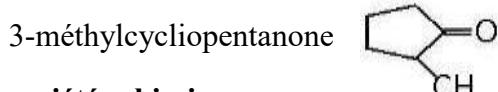
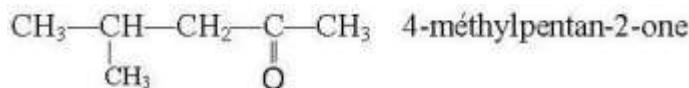
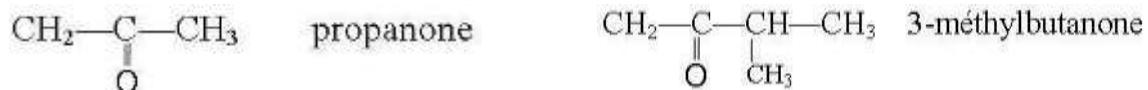
 propenal

#### • Cas des Cétones

Pour nommer une cétonne :

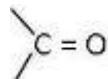
- Identifier la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carbonyle dont l'indice doit être le bas.

- Remplacer dans le nom de l'hydrocarbure correspondant le "e" final par "-x-one" où x est le numéro de l'atome de carbone fonctionnel et peut être omis lorsque la position du carbone fonctionnel ne présente aucune ambiguïté.



## 7.2- propriétés chimiques

Les composés carbonyles (aldéhydes et cétones) donnent un précipité orangé avec la DNPH (la 2,4-dinitrophénylhydrozine). Ce test met en évidence la présence du groupe



Carbonyle dans les aldéhydes et les cétones.

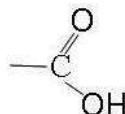
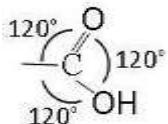
Les aldéhydes donnent un test positif avec le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) et avec la liqueur de fehling. Les cétones donnent un test négatif avec ces deux réactifs. Le tableau ci-dessous récapitule les tests d'identification et de différenciation des aldéhydes des cétones.

Réactif fonction	Test commun aux aldéhydes et cétones	Test au réactif de Schiff à froid.	Tests spécifiques aux aldéhydes	
	2,4-DNPH	Réactif de Schiff à froid	Réactif de Tollens	Liqueur de fehling
Aldéhydes 	Précipité jaune-orange	Coloration rose	Dépôt d'argent	Dépôt de Cu2O rouge brique
Cétones 	Précipité jaune orange	Rien	Rien	Rien

## CHAPITRE 3 : ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES

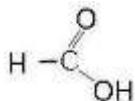
### 1- Définition, structure et le groupe carboxyle.

Définition : on appelle acide carboxylique un composé organique qui possède le groupe appelé groupe carboxyle est plan et possède la structure suivante.

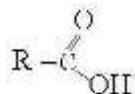


L'atome de carbone du groupe carbonyle, appelé carbone fonctionnel, est trigonal. Il peut être lié à :

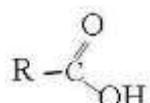
- Un atome d'hydrogène



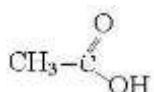
- Un radical alkyle



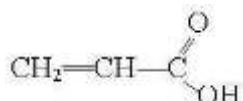
La formule générale d'un acide carboxylique est :



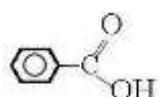
Exemple : acide éthanoïque



- Un acide acrylique :



- Acide benzoïque



Il existe des composés possédant plusieurs groupes carbonyle. Ce sont des polyacides.

Exemple : l'acide oxalique qui se trouve dans l'oseille  $HOOC - COOH$ . (acide éthanedioïque).

## 2- Nomenclature :

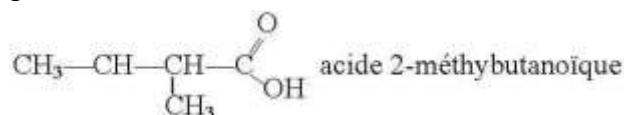
### 2.1- le groupe carboxyle n'est pas porté par un cycle.

Le groupe carboxyle est lié à une chaîne carbonée droite ou ramifiée saturée ou non.

Pour nommer l'acide carboxylique :

- On détermine la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carboxyle qui est toujours au bout de la chaîne.
- On numérote les atomes de carbone de cette chaîne en commençant par le carbone fonctionnel qui porte nécessairement le numéro 1 ;
- On détermine le nom de l'hydrocarbure correspondant ;
- On écrit en fin le nom de l'acide ; acide avec nom de l'hydrocarbure avec suppression du "e" final + oïque.

Exemple :

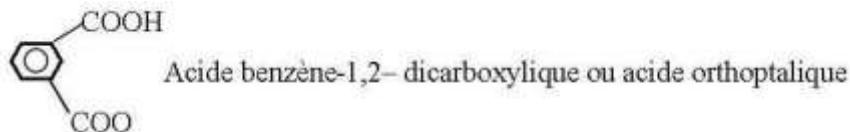


3      2      1

$CH_2 = CH - COOH$  acide prop - 2 - énoïque

-COOH a cide benzoïque ou acide benzenecarboxylique

$HOOC - COOH$  Acide éthanedioïque.



## 3- Les propriétés chimiques.

### 3.1- les propriétés acides

Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques ont un pH inférieur à 7 à 25°C. elles constituent des solutions acides.

Les acides carboxyliques sont des acides faibles. L'action de l'eau sur un mono acide carboxylique saturé s'écrit :  $RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$ .

### 3.2- L'halogenation.

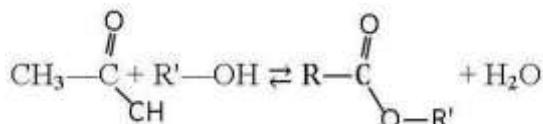
En présence d'un catalyseur (soufre, d'iode), le dichlore et le dibrome réagissent sur les acides carboxyliques par substitution sur le groupe alkyle.

- Avec l'acide chloroéthanoïque :  $CH_2Cl - COOH$
- L'acide dichloroéthanoïque :  $CHCl_2 - COOH$
- L'acide trichloroéthanoïque :  $CCl_3 - COOH$

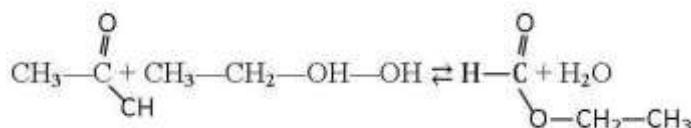
L'halogenation augmente la force de l'acide.

### 3.3- L'estérfication

- a) La réaction d'estérfication est une réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle est réversible, lente et limitée. Elle se traduit par l'équation-bilan :

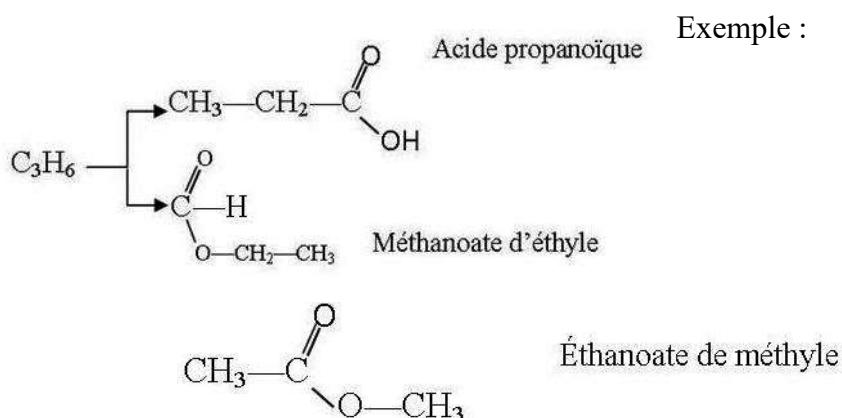


Exemple :



Acide méthanoïque      éthanol      méthanoate d'éthyle

Remarque : la formule générale d'un acide carboxylique saturé  $R - COOH$ . Soit, si  $n$  est le nombre d'atomes de carbone,  $C_nH_{2n}O_2$ . Celle d'un ester est  $R - COOH - R'$ , soit  $C_nH_{2n}O_2$ . Les esters sont les isomères des acides carboxyliques.

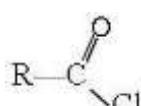


### b) Les polyesters

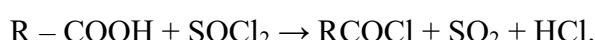
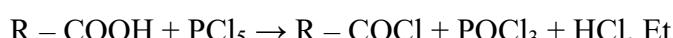
Par action d'un polyacide sur un polyalcool, on obtient un polyester. C'est une réaction de polycondensation avec l'élimination d'eau.

### 3.4- La formation de chlorure d'acyle.

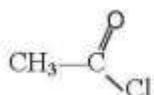
Par action du pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  ou du chlorure de thionyle  $SOCl_2$  sur un acide carboxylique, on obtient un chlorure d'acyle de formule générale :



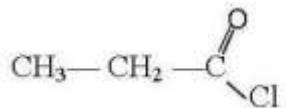
Suivant les équations – bilan :



Le nom d'un chlorure d'acyle dérive de celui de l'acide correspondant en remplaçant le suffixe "oïque" par le suffixe "oyle" et le mot "acide" par "chlorure de".



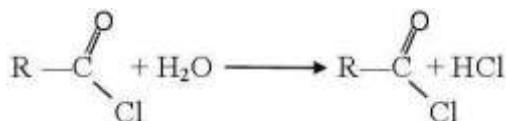
Chlorure d'éthanoyle



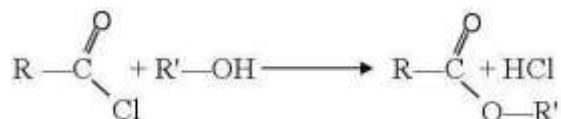
Chlorure de propanoyle

Les chlorures d'acyle sont très réactifs.

- Ils s'hydrolysent au contact de l'eau en donnant l'acide :



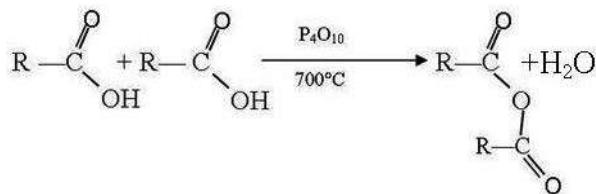
- Ils réagissent sur les alcools en donnant des esters :



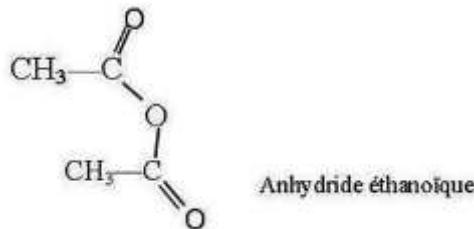
Contrairement à la réaction du chlorure d'acyle sur un alcool, cette réaction est rapide et totale. Elle est utilisée pour la préparation des esters.

### 3.5- La formation des anhydrides d'acide.

L'anhydride d'acide s'obtient par enlèvement d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique. Cette déshydratation nécessite une température élevée et l'emploi d'un déshydratant, tel que l'oxyde de phosphore  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . L'équation – bilan de la réaction s'écrit :

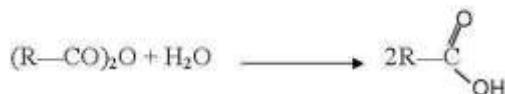


Le nom de l'anhydride d'acide s'obtient en remplaçant le mot "acide" par le mot "anhydride" dans le nom de l'acide carboxylique utilisé.



Les anhydrides d'acides sont très réactifs.

- Ils s'hydrolysent au contact de l'eau en redonnant l'acide.



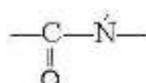
Ils réagissent sur les alcools en donnant des esters et des acides carboxyliques :



La réaction est rapide et totale. Elle est utilisée dans la préparation des esters.

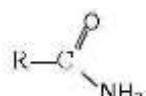
### 3.6- La formation des amides

Définition : un amide est un composé azoté contenant le groupe, appelé groupe amide.

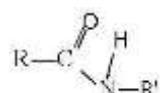


On distingue :

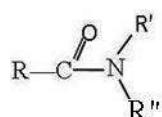
- Les amides non substitués, de formule générale.



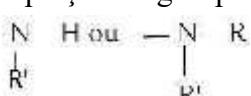
- Les amides N – substitués, de formules.



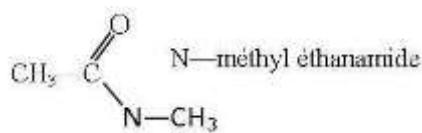
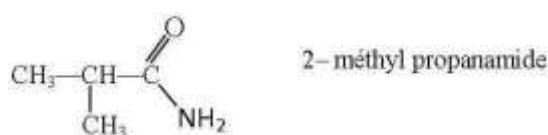
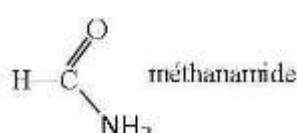
- Les amides N, N – substitués, de formule

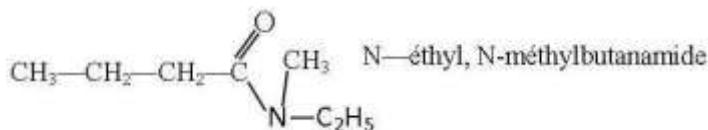
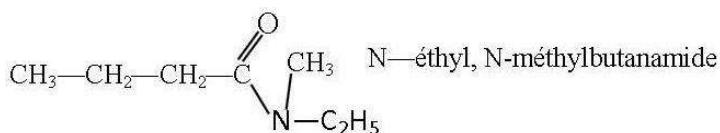


On constate que la formule d'un amide s'obtient en remplaçant le groupe – OH d'un acide carboxylique par les groupes – NH<sub>2</sub>, – N – H ou



On nomme les amides en remplaçant, dans le nom de l'adjectif, le suffixe "oïque" par le suffixe "amide".

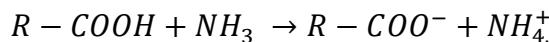




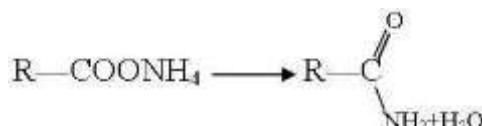
- **La formation d'amides à partir des acides carboxyliques et de leurs dérivés**

Les amides peuvent être obtenus par action des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle ou des anhydrides acides sur l'ammoniac  $\text{NH}_3$  pour les amides non substitués.

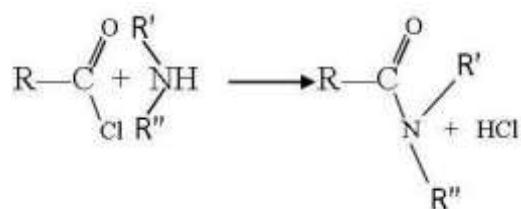
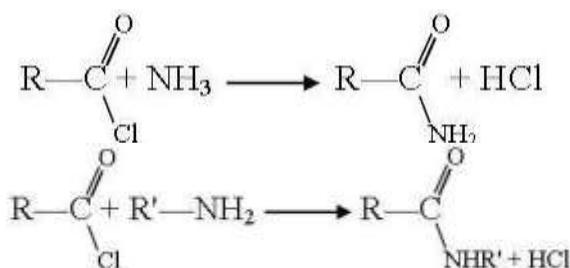
Ainsi l'action d'un acide carboxylique sur l'ammoniac conduit, dans un premier temps, à la formation de carboxylate d'ammonium :



Par élimination d'eau, le chauffage, le solide se décompose en donnant un amide non substitué.



Les amides N – substitués sont obtenus, à partir des amides primaires. Les amides N,N disubstitués sont obtenus à partir des amines secondaires. Les réactions précédentes sont lentes. Elles sont rapides et totales si on remplace l'acide carboxylique par un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide. Les équations bilan sont :



## 4- Les esters

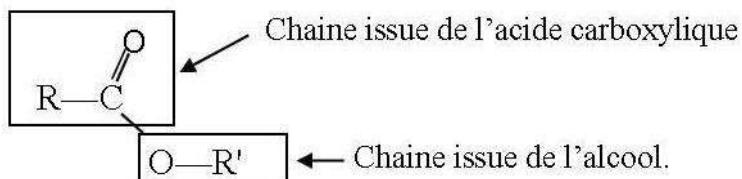
### 4.1- Formule générale et nomenclature

La formule générale des esters  $R - COOR'$  où R est un groupe carboné ou un atome d'hydrogène et R' un groupe carboné. La formule générale en fonction de n est  $C_nH_{2n}O_2$ .

#### • Nomenclature des esters

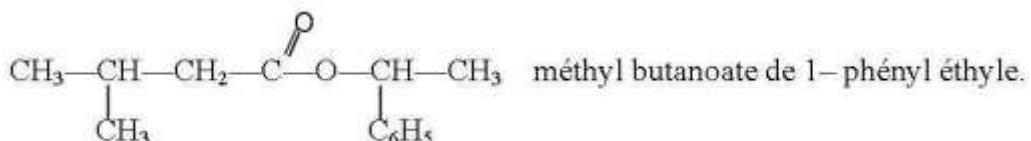
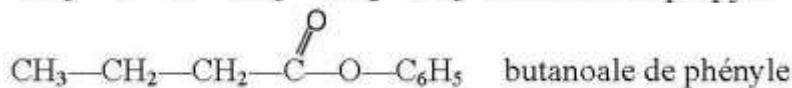
Un ester peut être considéré de manière formelle comme issu d'un acide carboxylique dans lequel l'atome d'hydrogène aurait été remplacé par un groupe carboné.

Un ester présente deux chaînes carbonées : une chaîne issue de l'acide et l'autre issue de l'alcool.



Pour nommer un ester, l'on remplace la terminaison "oïque" du nom de l'acide carboxylique par la terminaison "oate", suivi par "dé" ou "d", puis du nom du groupe carboné. La chaîne carbonée issue de l'acide est la chaîne principale de l'ester. Sa numérotation se fait à partir du carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne issue de l'alcool qui donne le nom du groupe carboné se fait à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.

Exemple :

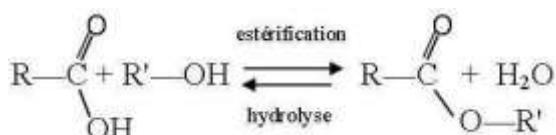


Remarque : l'atome d'oxygène de la molécule d'eau formée provient de :

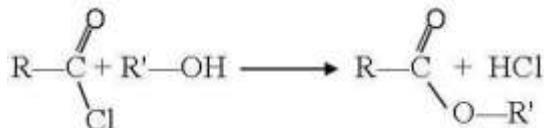
- L'acide carboxylique pour les alcools primaires et secondaires.
- L'alcool dans le cas des alcools tertiaires.

L'action d'un acide carboxylique sur un alcool appelée estérification est, une réaction lente, athermique et limitée.

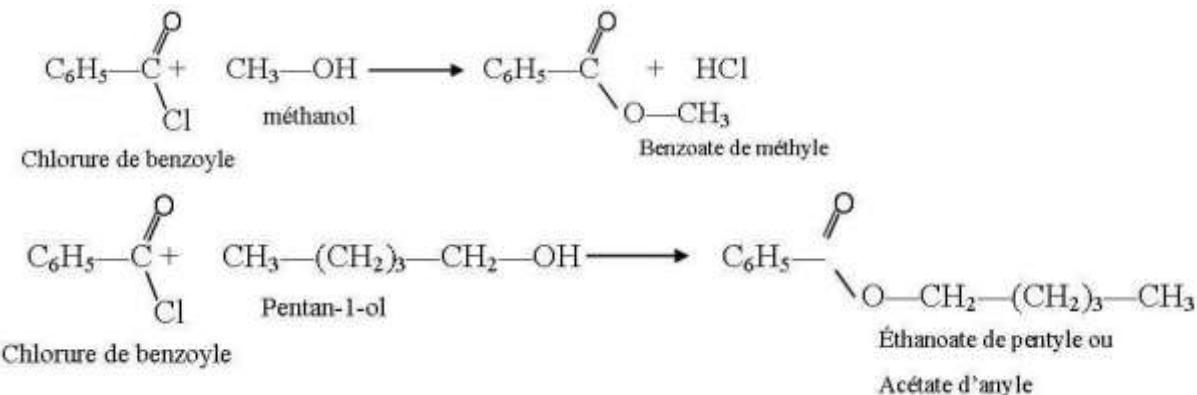
L'inverse de l'estérification est appelée hydrolyse. Elle présente les mêmes caractéristiques que la réaction d'estérification.



Pour améliorer le rendement de la formation des esters, l'on préfère l'estérification indirecte qui consiste à faire réagir les alcools plutôt avec les dérivés des acides carboxyliques qui sont les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide. La réaction est alors totale, rapide et exothermique.

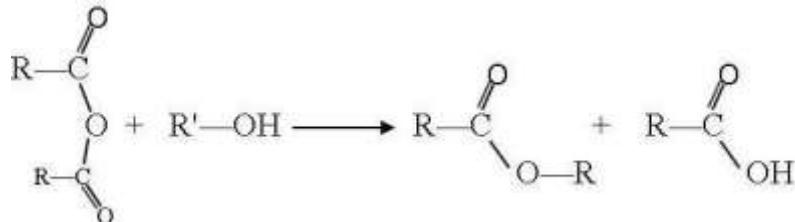


Exemple :

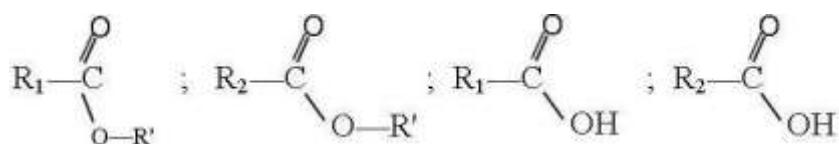


l'action d'un chlorure d'acyle sur un alcool conduit à un ester et au chlorure d'hydrogène. Cette réaction est rapide totale et exothermique.

- Avec les anhydrides d'acide, l'équation- bilan s'écrit :

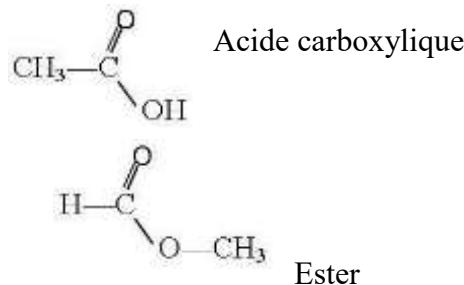


Si l'anhydride utilisé est mixte  $\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2$  il se forme un mélange d'esters et d'acide.



- Les esters et les acides carboxyliques saturés sont en général des isomères de fonction de formule brute  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Exemple : A la formule brûle  $C_2H_4O_2$  correspondent les semi-développées :



### • Propriétés des esters

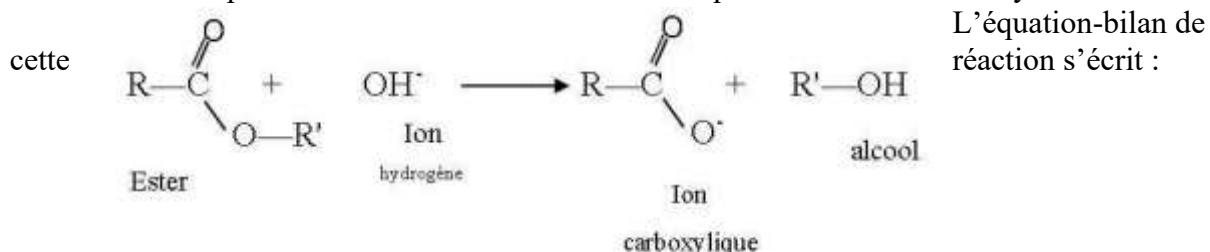
Les esters sont utilisés comme solvants, en parfumerie, en industrie alimentaire, dans la fonction des vernis, etc...

Exemple :

- Le butanoate d'éthyle à une odeur d'ananas.
- Ethanoate de pentyle à une odeur de banane.
- L'éthanoate d'éthyle à une odeur de dissolvant pour vernis à ongles.

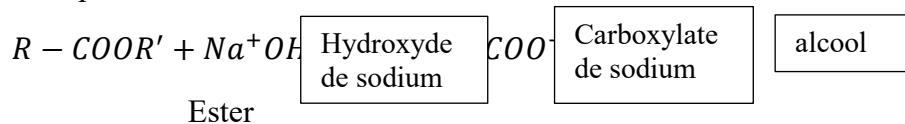
## 4.2. Réaction de la saponification

La réaction de saponification d'un ester en milieu basique conduit à un carboxylate et alcool.



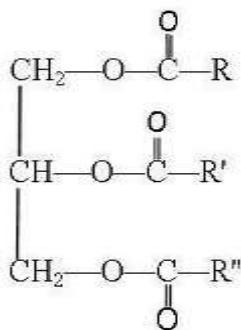
Cette réaction est lente et totale. Elle est aussi appelée hydrolyse en milieu basique.

Exemples :



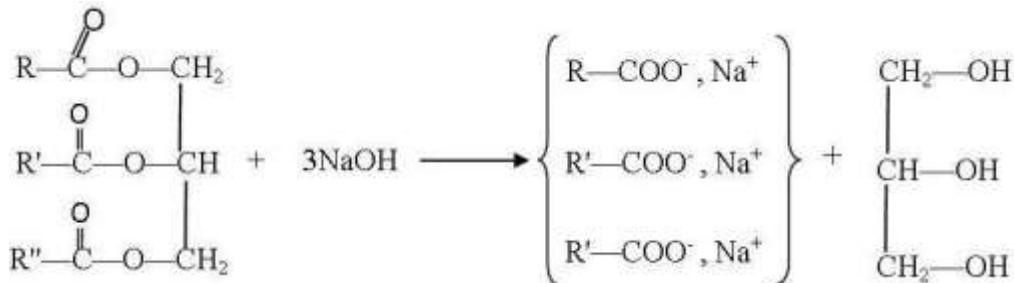
Le mot saponification vient du Latin *sapon*, savon mélangé de cendres (suif). Il traduit la principale utilisation de cette réaction, dans la fabrication des savons à partir des corps gras qui sont des esters naturels.

Les corps gras sont constitués à 95% à partir des triesters du propanetriol-1-2-3 ou encore glycérol et d'acide gras, leur formule générale est donc :



Où R, R' et R'' sont des chaînes carbonées non ramifiées précédant de 4 à 22 atomes de carbones.

La préparation du savon correspondant à la réaction d'équation-bilan est :



## CHAPITRE 4 : SOLUTION AQUEUSE

### 1- Solution- soluté- solvant

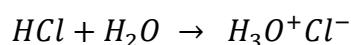
**Solution aqueuse** : on appelle solution un mélange homogène liquide. Autrement dit, une solution s'obtient en dissolvant un ou plusieurs solutés dans l'eau.

**Soluté** : un soluté est un corps qui se dissout dans un autre. C'est le composé le moins abondant d'une solution.

**Solvant** : un solvant est un composé qui fait dissoudre un autre. C'est le composé le plus abondant d'une solution. L'eau est un composé chimique essentiel sur la terre. Elle permet, par dissociation, les transferts de la matière. C'est un solvant de la vie.

Remarque : en solution aqueuse, les ions sont hydratés et l'eau est un solvant polaire. La dissolution d'un soluté peut être endothermique ( $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$ ), exothermique ( $\text{CuSO}_4, \text{NaOH}$ ) ou athermique ( $\text{NaCl}, \text{NCl}$ ).

La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction chimique d'équation-bilan :



### 2- La Concentration

#### 2.1- La concentration molaire d'un constituant

La concentration molaire, souvent appelée concentration d'un constituant, A dissous dans un volume V de solution est notée  $[A]$  ou  $C_A$ . Elle est égale au quotient de la quantité de matière  $n_A$  par le volume de la solution. Elle s'exprime généralement en mol/L.

$$C_A = \frac{n_A}{V} \text{ avec } n_A = \frac{m_A}{M}$$

D'une manière générale, la concentration de chaque espèce chimique en solution se note en écrivant entre crochets la formule de l'espèce concernée

## 2.2- La concentration massique

La concentration massique d'un composé A dissout dans un volume V de solution est égale au quotient de la masse  $m_A$  du composé par le volume V. Elle est notée  $C_m = \frac{m_A}{V}$ . Elle s'exprime en g/L

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

## 2.3- Relation entre C et $C_m$ .

Cette relation s'écrit :

$$C_m = \frac{m_A}{V} \text{ or } n_A = \frac{m_A}{M} \Rightarrow m_A = n_A M.$$

$$C_m = \frac{n_A}{V} \text{ et } \frac{n_A}{V} = C$$

$$C_m = C \times M$$

g/L mol/L

## 2.4- Masse volumique et densité

La masse volumique à d'un composé est égale au quotient de la masse m de ce corps par son volume V.

$$\alpha = \frac{m \text{ (kg)}}{V \text{ (m}^3\text{)}}$$

La densité d d'un compose par rapport à un corps de référence (eau, air) est égale au quotient de la masse m de volume V de ce corps par la masse  $m_0$  d'un même volume V du corps de référence, pris dans les mêmes conditions normales de température et de pression.

$$d = \frac{m}{m_0}$$

Elle est aussi égale au rapport de la masse volumique a du corps à celle  $a_0$  du corps de référence.

$$d = \frac{a}{a_0}$$

**Exemple 1 :** un volume V= 250 mL de solution de sulfate d'aluminium a été obtenu par dissolution d'une masse  $m_0 = 17,1\text{g}$  de sulfate d'aluminium de formule  $Al_2(SO_4)_3$

- 1) Quelle est la concentration C de cette solution en sulfate d'aluminium ?
- 2) En déduire la concentration de cette solution en ions  $Al^{3+}$  et  $SO_4^{2-}$

Données :  $Al_2(SO_4)_3 = 342,3\text{g}$

### solution

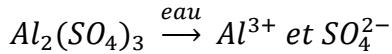
- 1) La concentration molaire de la solution est :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

$$AN: C = \frac{17,1}{0,25 \times 342,3 \text{ g}} = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$C = 0,2 \text{ mol/L}$$

## 2) La concentration en ions $Al^{3+}$ et $SO_4^{2-}$



$$\frac{n_{Al^{3+}}}{2} = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{3} = \frac{n(Al_2(SO_4)_3)}{1}$$

$$[Al^{3+}] = \frac{n_{Al^{3+}}}{V} = \frac{2n_0 Al_2(SO_4)_3}{V} = 3C$$

$$[Al^{3+}] = 2C = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{V} = \frac{3n_0 Al_2(SO_4)_3}{V} = 3C$$

$$[SO_4^{2-}] = 3C = 0,6 \text{ mol/L}$$

Exemple : calculons la concentration massique de chacune des solutions contenant :

- a) 12g de sulfate de sodium dans 50 mL de solution.
- b) 10g de glucose dans 100 ml de solution ;
- c) 0,3 mol de  $ZnCl_2$  dans 0,50 dm de solution.

### Solution

Exemple 3 : on donne d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique dont l'étiquette indique la densité par rapport à l'eau  $d = 1,18$  ; pourcentage massique d'acide chlorhydrique  $HCl = 35,0\%$ .

Déterminons sa concentration massique  $C_m$  et sa concentration molaire  $C$ .

- Concentration massique

$$V = 1 \text{ L} \quad m = d \times a \times V$$

$$\%HCl = \frac{mHCl \text{ dissous} \times 100}{m}$$

$$mHCl \text{ dissous} = \frac{m \times \%HCl}{100}$$

$$mHCl \text{ dissous} = \frac{1,18 \times 10^3 \times 35}{100} = 413 \text{ g}$$

$$C_m = \frac{m}{V}$$

$$AN: C_m = \frac{413 \text{ g}}{1 \text{ L}} = 413 \text{ g/L}$$

$$C = 413 \text{ g/L}$$

- Concentration m molaire

$$C_m = C \times M \Rightarrow C = \frac{C_m}{M}$$

$$C = \frac{413}{36,5} = 11,3 \text{ mol/L}$$

### 3.5- Dilution d'une solution de concentration connue.

Lors de l'addition de l'eau, on ne modifie pas cette quantité. On peut écrire :

$$n_i = n_f.$$

$n_f$  est la quantité de matière de soluté dans la solution diluée. Comme

$$n_f = C_f V_f, \text{ il vient } C_i V_i = C_f V_f$$

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \frac{C_i V_i}{V_i + V_{eau}}$$

Exemple : soit la préparation de  $V = 50 \text{ mL}$  d'une solution de permanganate de potassium  $KM_nO_4$  de concentration  $C = 0,02 \text{ mol/L}$  à partir d'une solution de permanganate de concentration  $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ .

Il faut déterminer le volume initiale, appelée solution-mère, à diluer pour obtenir la solution demandée, appelée solution-fille.

$$n_0 = n_f$$

$$CV = C_0 C_0 \Rightarrow V_0 = \frac{CV}{C_0}$$

$$V_0 = \frac{0,02 \times 0,05}{0,1} = 10^{-2} L = 10 \text{ mL}$$

Il suffit de diluer 10,0mL de solution-mère mesurée avec une pipette jaugée dans l'eau, distillée pour obtenir 50 mL de la solution désirée.

#### 1- Définition du $P^H$

Le PH d'une solution aqueuse est par définition opposé du logarithme décimal de la concentration des ions hydronium (ou oxonium)  $H_3O^+$  exprimée en mol/L.

$$P^H = -\log[H_3O^+]$$

On peut déduire de cette définition la concentration en ions  $H_3O^+$  d'une solution aqueuse connaissant son PH par la relation.

$$[H_3O^+] = 10^{P^H}$$

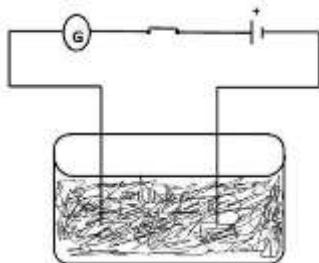
$PH$  petit  $\leftrightarrow$   $[H_3O^+]$  grand

$$PH \text{ grand} \leftrightarrow [H_3O^+] \text{ petit}$$

Le PH d'une solution est d'autant plus faible que sa concentration en ions oxonium  $[H_3O^+]$  est élevée. Le PH et la  $[H_3O^+]$  correspondante varient en sens inverse.

$[H_3O^+]$ mol/L	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-10}$	$10^{-14}$
PH	1	2	3	4	10	14

#### 4- Produit ionique de l'eau

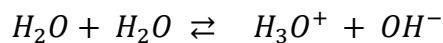


Réalisons le montage ci-dessous

- Avec un ampèremètre placé dans le circuit, le passage du courant n'est pas décelé.
- Avec un galvanomètre G placé dans le circuit, on constate le passage d'un courant de faible intensité.

La faible conductibilité de l'eau s'explique par l'existence des ions de faible concentration. D'où viennent ces ions ?

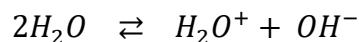
Ces ions proviennent d'une dissociation partielle des molécules d'eau selon l'équation-bilan.



La dissociation de l'eau est une réaction réversible qui peut conduire à un équilibre chimique. Cette équation est appelée autoprotolyse de l'eau.

#### 4.1- L'autoprotolyse de l'eau.

La présence des ions  $H_3O^+$  dans l'eau résulte de l'ionisation partielle de l'eau. Réaction conduite à l'équilibre chimique, des ions oxoniums  $H_3O^+$  et des ions hydroxyde  $OH^-$  et de l'eau.



Une molécule d'eau perd un proton  $H^+$  pour donner  $H^-$ , une autre molécule capte  $H^+$  pour donner un ion hydronium  $H_3O^+$ . Cet échange de proton entre deux molécules d'eau est appelé autoprotolyse de l'eau. L'autoprotolyse de l'eau est très limitée.

#### 4.2- Produit ionique de l'eau

La réaction autoprotolyse de l'eau a fourni autant d'ion  $OH^-$  que d'ions  $OH^+$ .

$$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Le produit des concentrations en  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  est appelé produit ionique de l'eau et on le note  $Ke$ .

$$Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$Ke = 10^{-14}. Ke \text{ n'a pas d'unité.}$$

On définit aussi la notation  $P^{Ke} = -\log Ke$ .

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } P^{Ke} = 14.$$

La constante  $Ke$  qui dépend de la température de la solution est appelée constante autoprotolyse de l'eau.

Le produit ionique de l'eau croît avec la température.

### Quelques valeurs de $Ke$ à différentes températures

Température (°C)	0	10	20	25	30	40	50	60
Ke	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,3 \cdot 10^{-14}$	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$5,510^{-14}$	$9,55 \cdot 10^{-14}$

70	80	90	100
$15,510^{-14}$	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$38,50 \cdot 10^{-14}$	$55 \cdot 10^{-14}$

## 4.2- PH des solutions aqueuses acides ou basiques

### 4.2.1- Solution neutre

Une solution neutre contient autant d'ions hydroxyde  $OH^-$  que d'ions hydronium  $H_3O^+$

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

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = Ke$$

Pour une solution neutre

$$[H_3O^+] \cdot [H_3O^+] = Ke \quad [H_3O^+]^2 = Ke \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ke} = Ke^{1/2}$$

Soit

$$PH = \frac{1}{2} P^{Ke}$$

A  $25^\circ\text{C}$ , le PH d'une solution neutre est  $PH = \frac{1}{2} 14 = 7$

$$PH = 7$$

### 4.2.2- Solution acide

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

$$[H_3O^+] > [OH^-] \text{ or } [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] > \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 > Ke$$

$$2 \log[H_3O^+] > \log Ke$$

$$- \log[H_3O^+] < -\frac{1}{2} \log Ke$$

$$PH < \frac{1}{2} PKe$$

A 25°C, le PH d'une solution acide est inférieur à 7.

#### 4.2.3- Solution Basique

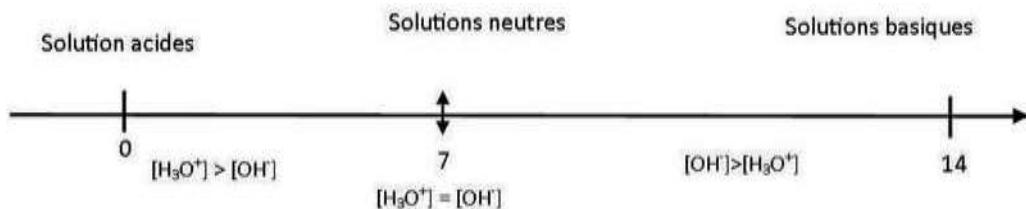
Une solution est basique si elle contient plus d'ions OH<sup>-</sup> que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. [OH<sup>-</sup>] > [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} > [H_3O^+] \Rightarrow Ke > [H_3O^+]^2$$

$$PH > \frac{1}{2} PKe$$

A 25°C, le PH d'une solution basique est supérieure à 7.

Ceci est résumé sur le schéma suivant.



#### 5- Electro-neutralité des solutions

Toute solution aqueuse contenant des ions est électriquement neutre : la somme des charges des ions négatifs compense la somme des charges des ions positifs.

Exemple : une solution de chlorure de calcium à une concentration CaCl<sub>2</sub> = 1,8 mol/L.

Calculons la concentration des ions calcium et chlorure dans la solution.



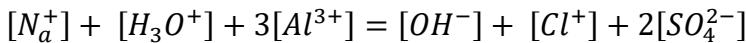
L'introduction d'une mole du solide ionique CaCl<sub>2</sub> dans l'eau conduit à l'apparition d'une mole d'ion Ca<sup>2+</sup> et deux moles d'ions Cl<sup>-</sup>.

$$[Ca^{2+}] = 1,8 \text{ mol/L} = C$$

$$[Cl^-] = 2C = 3,6 \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$$

Exemples : écrivons l'équation d'électro neutralité pour une solution aqueuse obtenue en dissolvant du chlorure de sodium NaCl et du Sulfate d'aluminium.



## 6- Conservation de la matière

Soit une solution S d'acide sulfurique de concentration C. il est reparti sous la forme d'ions  $SO_4^{2-}$  et éventuellement des molécules non dissociées

$$[SO_4^{2-}] + [H_2SO_4] = C$$

## 7- La mesure des PH

Il existe méthodes pour connaître le PH d'une solution aqueuse :

- La première, qui utilise le papier PH, est rapide mais peu précise.
- La seconde nécessite l'emploi d'un appareil élaboré : Le PH mètre.
- Le papier PH

La couleur prise par le papier PH permet de déterminer l'ordre de grandeur du PH d'une solution par comparaison avec une gamme de couleurs.

- Le PH mètre

D'une solution s'effectue en y plongeant une électrode de verre et une électrode de référence reliée à un PH mètre. Le PH est obtenu par la lecture directe sur le cadran de l'appareil.

## 8- Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés permettent aussi de déterminer approximativement le PH d'une solution aqueuse.

Indicateur coloré	Teinte en milieu acide	Zone de virage	Teinte en milieu basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4 (jaune)	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6 (vert)	Bleu
phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0 (rose)	Rouge violacé
Rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2 (jaune)	Jaune
Bleu de Bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4 (vert)	bleu

### Exercice N° 1

- Quel volume de gaz ammoniac faut-il dissoudre dans 300 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration  $C = 10^{-1}$  mol/l ?
  - Volume molaire dans les conditions de la dissolution se produit sans variation de volume de la solution.
- La solution obtenue à un PH égal à 11,1.

Calculer la concentration des  $H_3O^+$  et  $OH^-$  qu'elle  $NH_3$  contient.

Est-ce une solution acide, basique ou neutre ?

### solution

a) Le volume du gaz ammoniac  $\text{NH}_3$ .

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = CV$$

$$n = 10^{-3} \times 0,3 = 0,03 \text{ mol} = 3.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = V_m$$

$$V = 3.10^{-2} \text{ mol} \times \frac{241}{\text{mol}} = 0,72 \text{ l}$$

$$V = 0,72 \text{ l}$$

b) Calculons les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{\text{PH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,1} = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-12}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

### La solution est basique.

Exercice N° 2

- Quel volume d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 10^{-1} \text{ mol/l}$  faut-il introduire dans une fiole de 100ml pour obtenir 100 ml d'une solution de concentration  $C' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ?
- Dans une fiole jaugée de 500 ml, on introduit 25 ml d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ . on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

### Solution

a) Le volume  $C = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ,  $C' = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $V = ?$ ,  $V' = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l}$

$$n_i = n_f \Rightarrow CV = C'V' \Rightarrow V = \frac{C'V'}{C}$$

$$AN: V = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 0,1}{10^{-1}} = 0,005 \text{ l} = 5 \text{ ml}$$

b) La nouvelle concentration

$$S_1 \left\{ \begin{array}{l} V_1 = 25 \text{ ml} = 0,025 \text{ l} \\ C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad S_2 \left\{ \begin{array}{l} V_2 = 500 \text{ ml} \\ C_2 = ? \end{array} \right.$$

$$n_1 = n_2 \Rightarrow C'V' = C_2V_2 \Rightarrow C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$$

$$AN: C_2 = \frac{10^{-2} \times 0,025}{0,5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 5 \text{ ml}$$

Exercice N° 3.

Une solution aqueuse à un  $\text{PH} = 6,5$  à  $80^\circ\text{C}$ .

a) Cette solution est-elle acide, basique ou neutre ?

On donne  $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$  à 80 °C.

b) A la même température, le PH d'une autre solution molaire est égal à 4,7.

En déduire la concentration molaire des ions hydroxydes présents dans cette solution.

Solution

a) Déterminons le PH de la neutre à cette température  $PH = \frac{1}{2} P^{Ke}$

$$PH = -\frac{1}{2} \log K_e = 6,3$$

la solution neutre à cette température à un PH = 6,3.

$6,5 > 6,3$  donc la solution est basique.

b) la concentration en ion  $[OH^-]$  avec  $PH = 4,7$ .

$$[H_3O^+] = 10^{-PH}$$

$$[H_3O^+] = 10^{4,7}$$

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1,3^{-8} \text{ mol/l}$$

Reproduire ci- dessous et compléter

Le tableau

$[H_3O^+] \text{ (mol/l)}$	$[OH^-] \text{ (mol/l)}$	PH	Caractère de la solution
$4 \cdot 10^{-3}$			
	$2,5 \cdot 10^{-3}$		
$10^{-7}$	$10^{-7}$	7,6	Neutre

Solution

$[H_3O^+] \text{ (mol/l)}$	$[OH^-] \text{ (mol/l)}$	PH	Nature de la solution
$4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	2,4	acide
$4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,1	basique
$2,5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	7,6	basique
$10^{-7}$	$10^{-7}$	7,0	neutre

## CHAPITRE 5 : ACIDE FORT BASE FORTE

### I- ACIDE FORT

#### 1- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

Le chlorure d'hydrogène gazeux est un composé moléculaire formé de molécules de HCl.

##### 1.1- Schéma de Lewis de la molécule



##### 1.2- Mise en solution du chlorure d'hydrogène

La mise en solution du chlorure d'hydrogène dans l'eau possède trois remarquables :

- C'est un gaz très soluble dans l'eau ;
- La couleur rouge prise par l'hélianthine montre que la solution est acide.
- Sa dissolution dans l'eau est une réaction exothermique.

##### 1.3- Solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction chimique : les molécules de HCl réagissent avec les molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  selon le bilan :



Le chlorure d'hydrogène peut céder un proton : c'est un acide, l'acide chlorhydrique.

Les solutions d'acide chlorhydrique contiennent des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , mais aucune molécule de HCl.

L'eau, qui est capable de rompre la molécule de HCl en produisant des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est un solvant ionisant.

Définition : on appelle acide tout composé susceptible de céder au moins un proton en solution aqueuse.

##### 1.4- Etude quantitative

Etudions une solution d'acide chlorhydrique de concentration.

$C = 10^{-2}$  mol/l, qui à un  $\text{PH} = 2$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Déterminons la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution en considérant à priori qu'il reste des molécules de HCl non ionisées dans l'eau.

Faisons l'inventaire des espèces chimiques éventuellement présentes dans la solution étudiée :

- Molécules :  $\text{H}_2\text{O}$  (solvant), HCl (non dissocié)
- Ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{OH}^-$
- Utilisons la définition du PH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{PH}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Appliquons le produit ionique de l'eau

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

$$A 25^{\circ}C [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \frac{mol}{l}$$

Comparons les concentrations des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ .

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-12}}{10^{-2}} = 10^{-10}$$

Cela signifie que dans la solution étudiée, les ions  $OH^-$  sont ultra minoritaires par rapport aux ions  $H_3O^+$  et  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ .

#### - Electroneutralité

Une solution aqueuse est toujours électroniquement neutre :

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

$$[Cl^-] \approx [H_3O^+] = 10^{-2} \frac{mol}{l} \quad or \quad [OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$[Cl^-] = 10^{-2} mol/l$$

Concentration de la matière.

$$C = [Cl^-] + [HCl]$$

$$[HCl] = C - [Cl^-]$$

$$[HCl] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0 mol/l.$$

Il n'y a pas de molécules HCl dans la solution.

#### Conclusion :

Dans une solution d'acide chlorhydrique, il n'y a pas de molécules de HCl. Une solution d'acide chlorhydrique contient (hormis l'eau) :

- Les espèces chimiques majoritaires :  $H_3O^+$  et  $Cl^-$
- L'espèce ultra-minoritaire :  $OH^-$

#### 1.5- PH des solutions de HCl

$$[H_3O^+] = C$$

$$\log[H_3O^+] = \log C$$

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

$$PH = -\log C$$

- Cas des solutions très diluées.

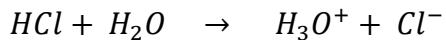
$$C < 10^{-6} mol/l$$

$PH < 6$ . La définition de  $PH = -\log[H_3O^+]$  est valable tandis que la relation  $PH = -\log C$  n'est plus valable.

- Cas des solutions très concentrées  $10^{-6} mol/l < C < 10^{-1} mol/l$ .

La définition  $PH = -\log[H_3O^+]$  n'est plus valable mais la relation  $PH = -\log C$  est valable.

Un mono acide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en produisant des ions  $H_3O^+$  par mole de soluté introduisant.

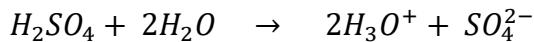


1 mole 1 mole

### Généralité

Un acide fort est une substance chimique qui réagit totalement avec l'eau en produisant des ions  $H_3O^+$  (oxonium).

- Un acide fort n'existe jamais sous forme de molécule en solution aqueuse.
- Un diacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant 2 moles d'ions  $H_3O^+$  par mole de solution.

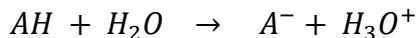
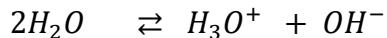
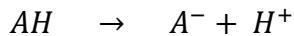


1 mole 2 moles

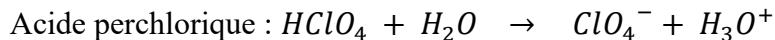
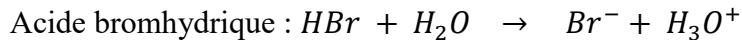
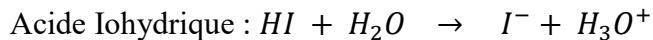
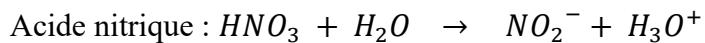
Remarque : les formules donnant le PH établies pour HCl ne s'appliquent pas à  $H_2SO_4$ .

La dissolution de l'acide sulfurique concentrée dans l'eau est une opération dangereuse. Il faut verser l'acide dans l'eau et non l'inverse.

D'une manière générale un acide fort à pour formule AH. L'équation de sa dissociation est :



### Exemple d'acide forts



Exemple : quel volume de gaz bromure d'hydrogène HBr faut-il dissoudre dans 5L d'eau pour obtenir une solution de concentration  $C = 2.10^{-2}$  mol/l ?

Volume molaire dans les conditions de l'expérience est  $V_m = 24L/mol$ .

- b) La solution obtenue à un PH égal à 1,7.

Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ; calculer leur concentration et montrer que le bromure d'hydrogène est un monoacide fort.

## Solution

a) Le volume est de :

$$n = CV = 2 \cdot 10^{-2} \times 5 = 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = n \times V_m \quad V = 0,1 \times 24 = 2,4 \text{ L}$$

Il faut dissoudre 2,4L de gaz bromure hydrogène dans 5L d'eau.

b) L'équation-bilan :



Montrons que la réaction est totale.

Inventaire des espèces chimiques présentes en solution



- Définition du PH

$$[H_3O^+] = 10^{-1,7} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$- \text{ Le Ke } [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Les ions  $OH^-$  sont ultra-minoritaires par rapport aux ions  $H_3O^+$

- Electroneutralité

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [Br^-] \Rightarrow [Br^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$[Br^-] \approx [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[Br^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière

$$C = [Br^-] + [HBr]$$

$$[HBr] = C - [Br^-]$$

$$[HBr] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0 \text{ mol/l}$$

Il n'y a pas de molécules de HBr en solution donc HBr est un mono acide fort.

Exemple : on dissout 1,2L de HCl dans 1L d'eau pure à 25°C. la dissolution n'entraîne pas de variation de volume. Quel est le PH de la solution ainsi obtenue.  $V_m = 24 \text{ L/mol à 25°C}$

## Solution

Le PH de la solution

$$n = \frac{V}{V_m} \quad n = \frac{1,2}{24} = 0,05 \text{ mol}$$

$$C = \frac{n}{V} \quad C = \frac{0,05 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

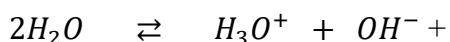
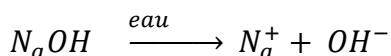
$$PH = -\log C = 1,3$$

$$PH = 1,3$$

## I- LES BASES FORTES

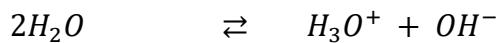
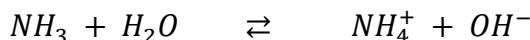
### 1- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

La préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) se fait en dissolvant ce corps dans l'eau. Cette dissolution se traduit par la réaction :



Cette réaction provoque une augmentation en ions OH<sup>-</sup> dans la solution. L'hydroxyde de sodium a libéré un ion OH<sup>-</sup> en solution aqueuse. C'est donc une base. La solution basique.

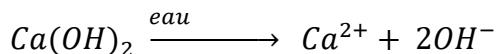
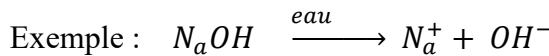
De même l'ammoniac réagit avec l'eau selon la réaction.



L'ammoniac provoque dans l'eau une augmentation de concentration en ions OH<sup>-</sup> l'ion H<sup>+</sup> libéré par l'eau est capté par l'ammoniac.

Définition 1 : une base est un composé susceptible de libérer au moins un ion OH<sup>-</sup> en solution aqueuse.

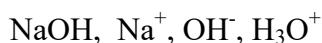
Définition 2 : une base est un composé en solution aqueuse capté un proton H<sup>+</sup> (Broisted).



### 2- Etude quantitative

Etudions une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C= 10<sup>-2</sup> mol/L. elle a un PH = 12 à :

- Déduisons l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentent en solution en considérant qu'il existe l'espèce chimique NaOH dans l'eau. Dans la solution, on a :



- Utilisons la définition valeur de PH.

$$[H_3O^+] = 10^{-PH} = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

- Produit ionique de l'eau.

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

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

$$[OH^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- Electro neutralité

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

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

$$[N_a^+] = 10^{-2} \text{ mol/l} - 10^{-12} \text{ mol/l} \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[N_a^+] \ll [OH^-]$$

$$[N_a^+] \approx [OH^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- Conservation de la matière

$$C = [N_a^+] + [N_aOH]$$

$$[N_aOH] = C - [N_a^+] = 10^{-2} \text{ mol/l} - 10^{-2} \text{ mol/l} = 0 \text{ mol/l}$$

$$[N_aOH] = 0 \text{ mol/l}$$

La concentration en mol/L de la  $N_aOH$  est nulle dans la solution. Ce résultat montre que le nombre de molécules de NaOH est faible dans la solution.

L'ionisation de la soude en fonction aqueuse est totale. La soude est une base forte. Dans une solution d'hydroxyde de sodium, il n'existe pas l'espèce chimique NaOH. Cette solution contient :

- Les espèces majoritaires  $Na^+$  et  $OH^-$  ;
- L'espèce ultra-minoritaire  $H_3O^+$
- Une base forte est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau.

### 3- PH des bases fortes

Utilisons le produit ionique de l'eau.

$$[OH^-] = C \quad \text{or} \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$C = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[C]}$$

$$\log[H_3O^+] = \log K_e - \log C$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_e + \log C$$

$$PH = P^{K_e} + \log C$$

À 25°C

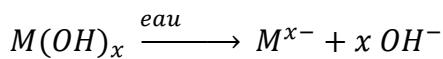
$$PH = 14 + \log$$

Le PH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b$  est donné par la relation.

$$PH = P^{K_e} + \log C_b \text{ avec } 10^{-6} \text{ mol/L} < C_b < 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

#### 4- Généralisation

Toute base qui réagit totalement avec l'eau comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) est appelé base forte. D'une manière générale l'équation-bilan de la réaction d'une base  $M(OH)_x$  ( $x$  est un nombre entier non nul) avec l'eau s'écrit :



$$[OH^-] = xC_b \text{ et } [H_3O^+] = \frac{K_e}{xC_b}$$

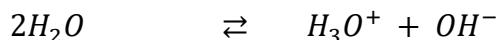
L'expression du PH devient donc :  $PH = P^{K_e} + \log xC_b$ .

- Pour les monobases fortes telles que NaOH, KOH.  $x = 1$  et  $PH = P^{K_e} + \log C_b$ .
- Pour les dibases fortes telles que Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, ...  $x = 2$  et  $PH = P^{K_e} + \log 2C_b$ .

Exemple : quelle masse d'hydroxyde de potassium faut-il dissoudre dans 1L de solution pour que celle-ci ait un PH = 12,6 ?

$$M_K = 39 \text{ g/mol}, M_H = 1 \text{ g/mol}, M_O = 16 \text{ g/mol}.$$

Calculons la masse



$$[H_3O^+] = 10^{-12,6} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

$$[K^+] \approx [OH^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$C = [KOM] - [OH^-] \Rightarrow C = [OH^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$C = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = CMV$$

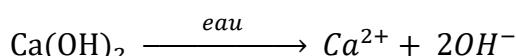
$$m = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \times 1 \text{ L} \times 56 \text{ g/mol} = 2,24 \text{ g}$$

$$m = 2,24 \text{ g/mol}$$

Exemple : l'hydroxyde de calcium se dissocie totalement dans l'eau. A 25°C sa concentration massique est de 1,33g/L.

- 1- Ecrire l'équation de dissolution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans l'eau.
  - 2- En déduire la concentration molaire des ions calcium et ions hydroxyde.
  - 3- Déterminer le PH de la solution obtenue.
- Solution.

- 1- Equation de la dissolution



- 2- La concentration molaire

$$C = \frac{cm}{M} = \frac{1,33\text{g/l}}{78\text{g/mol}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = C = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 2C = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{PH} = 14 + \log 2 \times 1,8 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{PH} = 12,5$$

$\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (solvant) et peut être  $\text{HCl}$ .

Calculons leurs concentrations :

- Définition du pH.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol/l} ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}.$$

- Produit ionique de l'eau.

$$K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ mol/l}.$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol/l}.$$

- Electroneutralité.

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

$$[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}; \quad [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}.$$

- La conservation de la matière.

$$C = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{HCl}] = C - [\text{Cl}^-]. ; \quad [\text{HCl}] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0 \text{ mol/l}.$$

$$[\text{HCl}] = 0 \text{ mol/l}.$$

**Conclusion :** la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ne contient pratiquement plus de molécules de chlorure d'hydrogène. Sa réaction est totale avec l'eau : le chlorure d'hydrogène est un acide fort. L'équation bilan de sa réaction avec l'eau s'écrit :



**a) La relation du pH**

Comme  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ , la relation du pH s'écrit :  $\text{pH} = -\log C$ .

Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$  est donné par la relation :

$\text{pH} = -\log C_a$  avec  $10^{-6} \text{ mol/L} < C_a < 10^{-2} \text{ mol/L}$ . c'est-à-dire pour des solutions d'acide chlorhydrique ni trop concentrées ni trop diluées.

**Exemple :** A  $25^\circ\text{C}$ , on dissout, dans 5L d'eau, 1, 5 L de chlorure d'hydrogène gaz pris à  $25^\circ\text{C}$  sous 101, 3 KPa.

- Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique mise en solution.
- En déduire la concentration et le pH de la solution.
- On ajoute 10 L d'eau à la solution ci-dessus. Calculer le nouveau pH de la solution.

Données : A  $25^\circ\text{C}$  et sous une pression de 101, 3 KPa, le volume molaire sera égal à 24, 5L/mol.

**Solution :**

- Déterminons la quantité de la matière  $n_o$ .

$$n_o = \frac{V}{V_m}$$

AN:  $= 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

$$n_o = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- La concentration  $C_o$  et la pH.

$$C_o = n_o / V$$

$$AN: C_o = 6,1 \cdot 10^{-2} / 5L = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_o = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Le pH; pH} = -\log C_o. AN : \text{pH} = -\log 1,2 \cdot 10^{-2} = 1,9$$

$$\text{pH} = 1,9$$

- Calculons le nouveau pH.

$$n_o = n$$

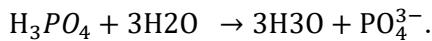
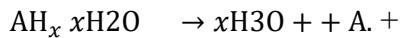
$$C_o \times V_o = C1 \times C2 \Rightarrow C1 = C_o \times V_o / V1 ; C1 = 1,2 \cdot 10^{-2} \times 5 / 15 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log C1 \quad AN : \text{pH} = -\log 4 \cdot 10^{-3} = 2,4$$

pH = 2, 4.

## 1- Généralisation.

Un acide fort est un acide dont la réaction avec l'eau est totale. Plus généralement, l'équation - bilan de la réaction d'un acide fort  $AH_x$  ( $x$  est un nombre entier non nul) s'écrit :



La concentration  $[H_3O^+] = xCa$  et la relation  $pH = -\log Ca$  devient alors :  $pH = -\log xCa$ .

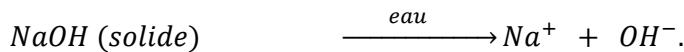
- Pour les monoacides forts tels que HCl, HNO<sub>3</sub>, HBr...  $x = 1$  et  $pH = -\log Ca$ .
- Pour le diacides fort tel que  $H_2SO_4$ ,  $x = 2$  et  $pH = -\log 2Ca$ .

## I- Les bases fortes.

### 1- Etude qualitative :

L'hydroxyde de sodium, qui porte aussi le nom de soude est un produit chimique important.

Il se présente le plus souvent sous la forme de pastilles blanches. L'hydroxyde de sodium est solide ionique constitué d'ions  $Na^+$  et  $OH^-$ . Sa formule est  $NaOH$ . Il est très soluble dans l'eau. Cette dissolution est exothermique. Son équation - bilan est :

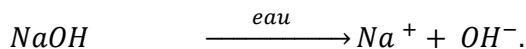


Les solutions d'hydroxyde de sodium contiennent des ions  $OH^-$  : ce sont des solutions basiques. Elles contiennent des ions  $Na^+$  et  $OH^-$  mais, en aucun cas, d'espèces  $NaOH$ .

### 2- Etude quantitative.

La mesure du pH de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$  donne 12 à 25°C. Cette est basique car son pH est supérieur à 7.

Equation - bilan:



Inventaire:  $Na^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2O$  (solvant) et peut être  $NaOH$ .

Calculons leurs concentrations :

- Définition du pH.



- Produit ionique de l'eau.

$$K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

- **Electroneutralité.**

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-]; [Na^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \quad \text{or} \quad [H_3O^+] \ll [OH^-].$$

$$[Na^+] \approx [OH^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- **Conservation de la matière.**

$$C = [NaOH] + [Na^+] \Rightarrow [NaOH] = C - [Na^+].$$

$$[NaOH] = 10^{-2} \text{ mol} - 10^{-2} \text{ mol} = 0 \text{ mol/L}$$

$$[NaOH] = 0 \text{ mol/L}$$

**Conclusion :** la solution d'hydrogène de sodium ne contient pratiquement plus d'hydroxyde de sodium. sa réaction avec l'eau est totale : l'hydroxyde de sodium est une base forte.

### 3- Relation entre le pH et C<sub>b</sub>

Comme  $[OH^-] = C_b$  et  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$  donc  $\log [H_3O^+] = \log K_e - \log C_b$  c'est-à-dire

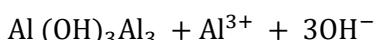
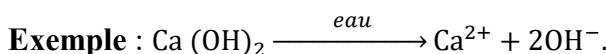
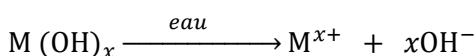
$$pH = 14 + \log C_b \text{ à } 25^\circ C.$$

Pour des solutions d'hydroxyde de sodium même trop concentrées ni trop diluées, c'est-à-dire de concentration C (mol/L) telle que  $10^{-6} \text{ mol/L} < C < 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , le pH est donné par la relation :  $pH = 14 + \log C_b$ .

### 4- Généralisation

Toute base qui réagit totalement avec l'eau comme l'hydroxyde de sodium est appelé base forte.

D'une manière générale, l'équation – bilan de la réaction d'une base forte est M(OH)<sub>x</sub> (x est un entier naturel non nul) avec l'eau s'écrit :



$$[OH^-] = x C_b \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = \frac{K_e}{x C_b}$$

L'expression du pH devient donc :  $pH = pK_e + \log x C_b$ .

- Pour les monobases fortes telles que NaOH, KOH, ... x = 1 et  $pH = pK_e + \log C_b$ .

- Pour les dibases fortes telles que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ...,  $x = 2$  et  $\text{pH} = \text{pK}_\text{b} + \log 2C_\text{b}$ .

**Exemple :**

- a) On dispose d'une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/ L et d'une solution  $S_2$  d'hydroxyde de potassium de concentration  $C_2 = 10^{-3}$  mol/ L.

Calculer les pH respectifs de chacun de ces solutions.

- b) On mélange un volume  $V_1 = 10$  mL de la solution  $S_1$  avec un volume  $V_2 = 50$  mL de la solution  $S_2$ . Quelle est le pH de la solution obtenue ?

Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange.

**Solution :**

- a) pH des monobases :  $\text{pH} = 14 + \log C_\text{b}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$$S_1 : \text{pH} = 14 + \log 5 \cdot 10^{-3} = 11,7 ; \text{pH} = 11,7.$$

$$S_2 : \text{pH} = 14 + \log 10^{-3} = 11 ; \text{pH} = 11.$$

- b) Le pH du mélange obtenu.



$$C_1V_1 + n_2V_2 = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}.$$

$$C_f = \frac{10^{-4}}{60 \cdot 10^{-3}} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ L}.$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_f.$$

$$\text{pH} = 14 + \log 1,66 \cdot 10^{-3} = 11,2.$$

$$\text{pH} = 11,2.$$

**Calculons la concentration des espèces.**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/ L}.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/ L}.$$

$$[\text{OH}^-] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ L}.$$

$$; \quad [\text{Na}^+] = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 5 \cdot \frac{10^{-3}}{60} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L}; [\text{K}^+] = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

## CHAPITRE 6: ACIDE FAIBLE-BASE FAIBLE.

### I- Notion de couple acide-base

#### 2- Acide éthanoïque

L'acide éthanoïque de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se dissocie dans l'eau selon l'équation- bilan :

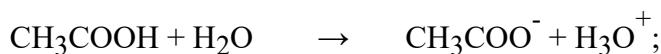


Les molécules de cet acide ne sont pas toutes dissociées.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cède un proton  $\text{H}^+$  en solution aqueuse : c'est donc un acide.

#### b) Etude quantitative

Une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_a = 10 - 2 \text{ mol/ L}$  a un  $\text{pH} = 3,4$  à  $25^\circ \text{C}$ . cette valeur de  $\text{pH}$  confirme que :

- Des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  se sont formés lors de la dissociation de l'acide éthanoïque suivant la réaction :



- La réaction n'est pas totale puis que l'on ne trouve pas la valeur du  $\text{pH} = 2$ . Comme l'acide chlorhydrique de même concentration.
- Calculons la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution.
- Molécules :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- Ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- La définition du  $\text{pH}$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}. [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-3,4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = (4 \cdot 10^{-4} / 4 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/ L} = 1 \text{ mol/ L}.$$

- Produit ionique de l'eau donne:

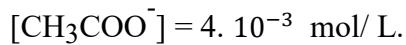
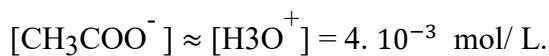
$$\text{K}_\text{e} = [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{\text{K}_\text{e}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/ L}$$

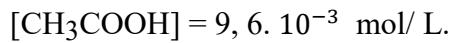
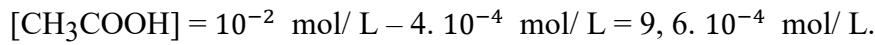
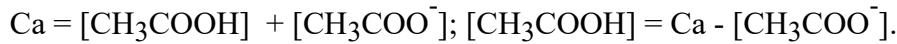
$$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/ L}.$$

- **Electro-neutralité.**

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



- **La conservation de la matière.**



Les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont donc presque minoritaires.

Ce résultat traduit bien le caractère ionique partiel de la solution d'acide éthanoïque et justifie le caractère faible de son acidité.

Conclusion : la solution d'acide éthanoïque étudiée comprend (hormis l'eau qui est le solvant) :

- L'espèce majoritaire :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- Les espèces minoritaires:  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

## CHAPITRE 7 : CONSTANTE D'ACIDITE. CLASSIFICATION DU COUPLE ACIDE/ BASE

### 1- Constante d'acidité

**Définition** : lors de la mise en solution d'un acide faible AH, les concentrations des espèces en équilibre sont liées par une constante d'équilibre  $K_A$  appelée constante d'acidité du couple AH/  $A^-$  ou constante de dissociation de l'acide dans l'eau.

Par définition, la constante d'acidité du couple AH/  $A^-$  s'écrit :  $K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$

$K_A$  ne dépend que de la température.

On définit aussi  $P^{KA}$  du couple AH/  $A^-$  par la relation :  $P^{KA} = -\log K_A$ , soit  $K_A = 10^{-P^{KA}}$

#### Exemple :

- Pour l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH, l'équation bilan de la mise en solution s'écrit :  
CH<sub>3</sub>COOH  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Et  $K_A = [CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+] / [CH_3COOH] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , soit  $P^{KA} = 4,8$ .
- Pour l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, acide conjugué de l'ammoniac NH<sub>3</sub>, l'équation- bilan de la réaction avec l'eau s'écrit : NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  NH<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

$K_A = [NH_3] \cdot [H_3O^+] / [NH_4^+] = 6,3 \cdot 10^{-10}$ , soit  $P^{KA} = 9,2$ .

### 2- Relation entre pH et $P^{KA}$ .

A partir de l'expression de la définition de  $K_A$ , on obtient une relation :

$$-\log K_A = \log [H_3O^+]; \log [A^-] / [AH] = -\log [H_3O^+] = -\log K_A + \log [A^-] / [AH]$$

$$p^H = P^{KA} + \log [A^-] / [AH]$$

### 3- Mise en solution d'une base faible

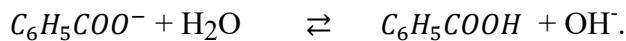
Soit  $A^-$ , la base conjuguée de l'acide AH de constante d'acidité  $K_A$ . L'équilibre de protonation de la base A- d'équation – bilan : A<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  AH + OH<sup>-</sup> est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_B$  telle que :  $K_B = [AH] \cdot [OH^-] / [A^-] = K_w / K_A$ .

$K_B$  est appelée constante de protonation de la base A- ou constante de la basicité du couple AH/ A<sup>-</sup>.

On définit aussi le  $K_B$  du couple AH/ A<sup>-</sup> par la relation :  $p^{KB} = -\log K_B$ , soit  $K_B = 10^{-p^{KB}}$ .

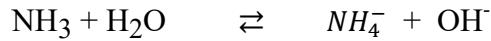
#### Exemple :

- L'ion benzoate a pour formule C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, sa réaction avec l'eau a pour équation- bilan : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH



$K_B = [C_6H_5COOH] \cdot [OH^-] / [C_6H_5COO^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$ , soit  $p^{KB} = 9,2$ .

- L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est une base faible. L'équation-bilan de sa réaction avec l'eau s'écrit :



$$K_B = [\text{NH}_4^-] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = 1,6 \cdot 10^{-5}, \text{ soit } pK_B = 4,8.$$

#### 4- Relation entre $K_e$ , $K_A$ et $K_B$ et ses conséquences.

$$K_e = K_A \times K_B ; -\log K_e = -\log K_A - \log K_B, \quad P^{K_e} = P^{K_A} + P^{K_B}.$$

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

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

Pour tout couple acide/ base faible :  $0 < pK_A < 14$  à  $25^\circ\text{C}$ .

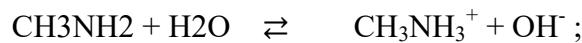
**Exemple 1** : la méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , est une base faible.

Sa constante de protonation  $K_B = 5 \cdot 10^{-4}$ .

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de la méthylamine avec l'eau.
- Exprimer  $K_B$  et  $p^{K_B}$ .
- En déduire  $p^{K_A}$  et  $K_A$ .

**Solution :**

- La réaction de la méthylamine avec l'eau est partielle d'équation-bilan :



- $K_B$  s'écrit :  $K_B = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{NH}_2]$

Par définition  $pK_B = -\log K_B$ ,  $pK_B = -\log 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$ .

$pK_B = 3,3$ .

- La relation  $pK_e = pK_A + pK_B$ .

$$pK_A = pK_e - pK_B. \quad pK_A = 14 - 3,3 = 10,7. \quad pK_A = 10,7.$$

La constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$  vaut alors  $K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-10,7} = 2 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_A = 2 \cdot 10^{-11}$ .

## 5- Classification des couples acide/ base.

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

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton  $H^+$  en solution aqueuse.

Pour comparer deux (2) acides faibles, il suffit de comparer les pH de deux solutions de même concentration de ces acides : l'acide le plus fort est celui qui donne la solution de pH le plus faible.

**Exemple :**  $S_1$  d'acide méthanoïque  $HCOOH$  et  $S_2$  d'acide éthanoïque de même concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

$S_1$  a un  $pH = 2,9$  et  $S_2$  a un  $pH = 3,4$ .

L'acide méthanoïque se dissocie plus que l'acide éthanoïque : l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque.

- **Comparaison des constantes d'acidité.**

- Pour l'acide méthanoïque :  $K_{A1} (HCOOH / HCOO^-) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ , soit  $pK_{A1} = 3,8$ .
- Pour l'acide éthanoïque :  $K_{A2} (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , soit  $pK_{A2} = 4,8$ .

Nous constatons que  $K_{A1} > K_{A2}$  c'est-à-dire  $pK_{A1} < pK_{A2}$ .

Nous dirons qu'un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité  $K_A$  est élevée et donc son  $pK_A$  est faible.

### 5.1. Force d'une base faible

- **Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton  $H^+$  en solution aqueuse.**

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

**Exemple :** à  $25^\circ C$ , le pH de deux solutions, l'une  $S_1$  d'ammoniac  $NH_3$ , l'autre  $S_2$  de méthylamine  $CH_3NH_2$ , toutes deux de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .  $pH_1 = 10,6$  et  $pH_2 = 11,4$ .

La méthylamine est une base plus forte que l'ammoniac.

- **Comparaison des constantes d'acidité.**

- Pour le couple  $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$ ,  $K_{A1} = 10^{-11}$ , soit  $pK_{A1} = 10,7$ .
- Pour le couple  $NH_4^+ / NH_3$ ,  $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ , soit  $pK_{A2} = 9,2$ .

D'une manière générale, une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité  $K_A$  du couple auquel elle appartient est faible, et donc que le  $pK_A$  correspondant est élevé.

Pour deux couples acide/ base,  $A_1/ B_1$  et  $A_2/ B_2$ , si l'acide  $A_1$  est plus fort que l'acide  $A_2$ ,  $pK_{A1} < pK_{A2}$  et la base  $B_1$  est plus faible que la base  $B_2$ .

## 5.2. Classification des couples acide/ base en solution aqueuse.

- **Couple acide base dont l'acide est fort.**

Tous les acides forts en solution aqueuse, sont plus forts que l'acide  $H_3O^+$ . L'ion hydronium  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

**Exemple :**  $HNO_3$  et  $HCl$  sont des acides forts dont la réaction est totale avec l'eau. Dans ces réactions, l'ion  $H_3O^+$  est, exception faite de l'eau, le seul acide présent.

Les autres ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  sont des bases indifférentes.

- **Couple acide/ base dont la base est forte.**

Dans le cas du couple éthanol/ ion éthanoate  $CH_3CH_2OH/ CH_3CH_2O^-$ , la réaction avec l'eau est totale.  $CH_3-CH_2O^- + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + OH^-$ .

Dans une solution aqueuse de base forte, l'ion hydroxyde  $OH^-$  est la seule base présente à l'expression de l'eau.

L'ion hydroxyde est également la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

En solution aqueuse toutes les bases sont plus fortes que l'ion  $OH^-$ .

- **Couple acide/ base dont l'acide et la base sont faibles.**

C'est le cas des couples  $CH_3COOH/ CH_3COO^-$  et  $NH_4^+/ NH_3$ . La réaction de l'acide faible ou d'une base faible avec l'eau est partielle :  $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ .

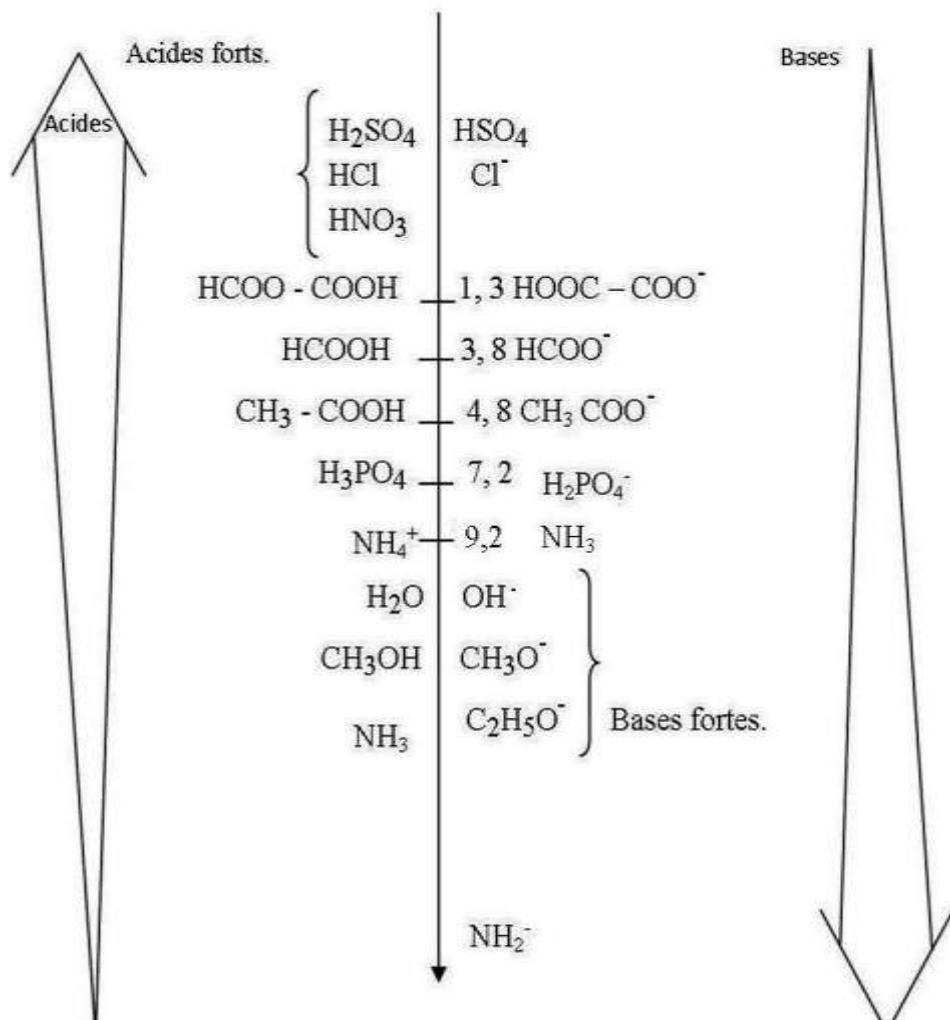
Cette réaction est caractérisée par la constante d'acidité du couple  $K_A$ . L'ion  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau ; nous affirmons :

- Tout acide faible A est plus faible que  $H_3O^+$  du couple  $(H_2O/ OH^-)$  et plus fort que l'eau du couple  $(H_2O/ OH^-)$ .

De même, l'ion  $OH^-$  étant la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

- Toute base faible B est plus faible que la base  $OH^-$  du couple  $(H_2O/ OH^-)$  et plus forte que la base  $H_2O$  du couple  $(H_3O^+/ H_2O)$ .

La base conjuguée d'un acide faible est faible.



$pK_A$

## 6- Applications

### 6.1. Domaine de prédominance

Toute solution aqueuse contenant le couple acide faible/ base faible A/ B est le siège de l'équation chimique : A + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  B + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> caractérisé par la constante d'acidité K<sub>A</sub> ou par la relation :

$$pH = pK_A + \log [B]/[A].$$

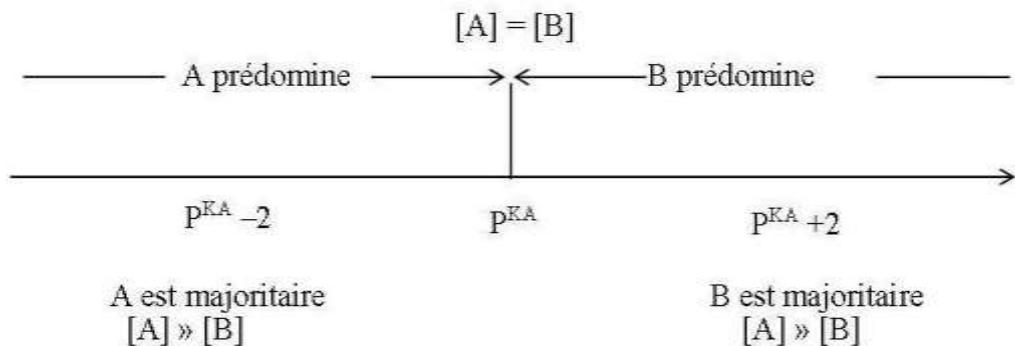
Cette relation va nous permettre de définir trois (3) domaines:

- Si le pH = pK<sub>A</sub>  $\Rightarrow$   $\log [B]/[A]. = 0$  d'où [A] = [B].

pH = pK<sub>A</sub>, l'acide et la base conjuguée ont la même concentration.

- Si le pH > pK<sub>A</sub>  $\Rightarrow$   $\log [B]/[A]. > 0$  d'où [B] > [A] ; la base prédomine, elle est l'espèce prédominante.

- Si le  $\text{pH} < \text{pK}_A \Rightarrow \log [\text{B}] < 0$  d'où  $[\text{B}] < [\text{A}]$ ; l'acide est l'espèce prédominante.

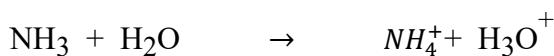


**Exemple1** : le pH d'une solution à  $10^{-2}$  mol/ L d'ammoniac  $\text{NH}_3$  est 10, 6.

- Calculer la concentration de toutes les espèces présentes en solution.
- En déduire la constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

Solution :

- Calcul des concentrations.



Molécules:  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$

Ions:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/ L.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/ L.}$$

$$- [\text{OH}^-] = \text{Ke} ; [\text{OH}^-] / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L}$$

$$2,5 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-].$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L}; [\text{NH}_4^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L.}$$

$$\text{C} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \rightarrow [\text{NH}_3] = \text{C} - [\text{NH}_4^+]$$

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

$$[\text{NH}_3] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2) Calcul de  $K_A$ .

$$K_A = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]; K_A = 9,6 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-11}/4 \cdot 10^{-4}$$

$$K_A = 6 \cdot 10^{-10}$$

$$p^{KA} = -\log(6 \cdot 10^{-10}) = 9,2$$

$$p^{KA} = 9,2$$

**Exemple 2:**

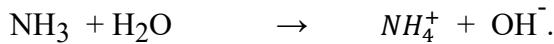
Soit une solution aqueuse contenant entre autres les espèces du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de  $p^{KA} = 9,2$ . Cette solution a un  $\text{pH} = 10,5$ . La somme des concentrations en ion ammonium et en molécules d'ammoniac est  $C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

- a) Quelle est l'espèce majoritaire du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  dans cette solution ?
- b) Déterminer le rapport  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  en fonction de  $K_A$  et de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . faire l'application numérique.
- c) Exprimer  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $K_A$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et de  $C$ . faire l'application numérique.

**Solution.**

- a)  $\text{pH} = p^{KA} + \log [\text{NH}_3]$ ,  $\text{pH} > p^{KA}$ , alors  $\text{NH}_3$  est l'espèce prédominante donc majoritaire.

- b) Déterminons le rapport  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  en fonction de  $K_A$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .



$$K_A = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = K_A/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 10^{-p^{KA}}/10^{-\text{pH}} = 10^{-p^{KA}+\text{pH}}$$

$$\text{AN: } [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 10^{-9,2} + 10,5 = 10,1,3 = 19,95 \approx 20$$

$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 20.$$

- c) Exprimons  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{NH}_3]$  en fonction de  $K_A$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $C$ .

$$C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \{1 + [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]\} = C$$

$$[\text{NH}_4^+] = C/1 + [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]. \text{ Or } [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = K_A/[\text{H}_3\text{O}^+].$$

$$[\text{NH}_4^+] = C/1 + K_A/[\text{H}_3\text{O}^+] = C \times [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] \times K_A.$$

$$AN: [NH_4^+] = 3.10^{-2} \times 10^{-10,5} / 10^{-10,5} \times 10^{-9,2} = 2,85.10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[NH_4^+] = 2,9.10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C = [NH_3] + [NH_4^+]; [NH_3] = C - [NH_4^+]$$

$$[NH_3] = C - C \times [H_3O^+] / [H_3O^+] \times K_A$$

$$[NH_3] = C \times [H_3O^+] + C \times K_A - C \times [H_3O^+] / [H_3O^+] \times K_A$$

$$AN: [NH_3] = 1,4.10^{-3} \text{ mol/L}$$

## CHAPITRE 8 : CINETIQUE CHIMIQUE

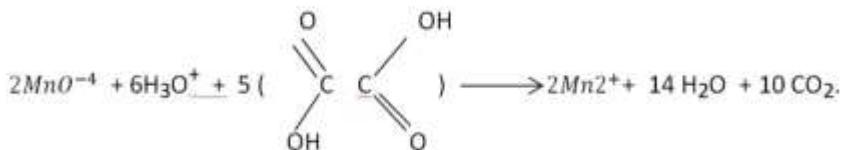
### 1- Les types de réactions chimiques

On rencontre essentiellement trois (3) types de réactions chimiques.

- Une réaction instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact.
- Une réaction est dite lente lorsque nos sens nous permettent de suivre l'évolution, qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

**Exemple :**

#### a) Action des ions permanganate sur l'acide oxalique



#### b) Action de di brome sur l'acide oxalique



- Une réaction est dite très lente (infiniment lente) lorsqu'elle ne s'achève qu'au bout de plusieurs heures, voire plusieurs jours. C'est le cas de l'estérification et de l'hydrolyse des esters.

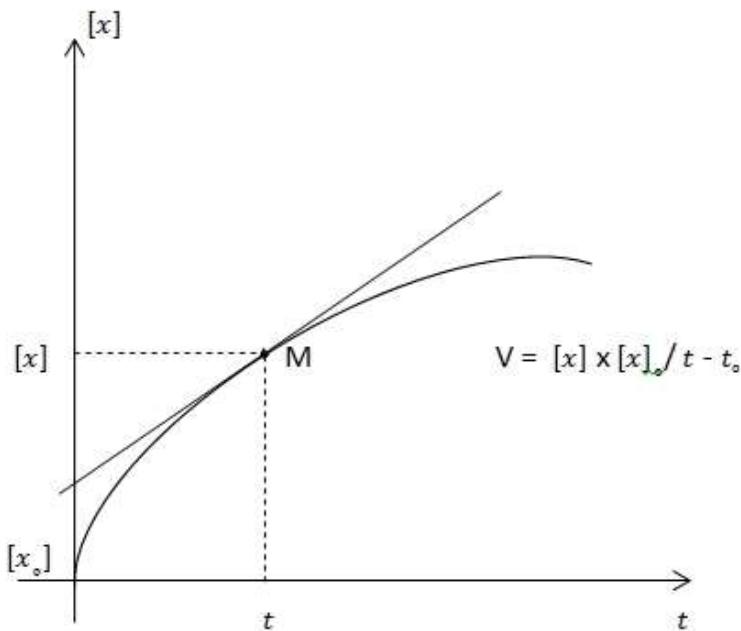
### 2- Vitesse de formation des produits d'une réaction

#### 2.1- Vitesse de formation

Si  $x$  est le produit obtenu lors d'une réaction à volume constant, on appelle vitesse de formation de produit  $x$  à la date  $t$ , la grandeur :  $Vx(t) = d(x)/dt$ .  $Vx$  s'exprime en mol.

$L^{-1} \cdot S^{-1}$  (mol par litre par seconde)

La vitesse de formation du produit  $x$  à la date  $t$  est le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[x] = f(t)$  au point M d'abscisse  $t$ .

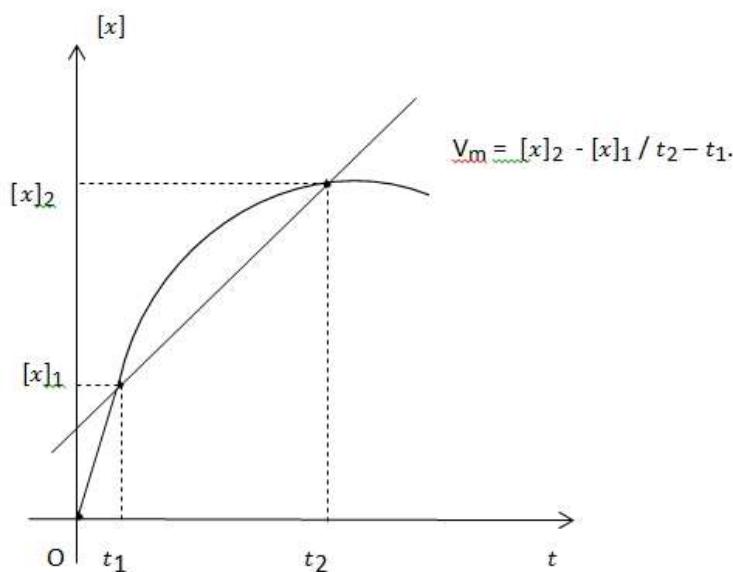


Détermination graphique de la vitesse de formation.

## 2.2. Vitesse moyenne de formation.

On appelle vitesse moyenne de formation du produit  $x$  entre les instants de dates  $t_1$  et  $t_2$ , la grandeur :  $V_m = [x]_2 - [x]_1 / t_2 - t_1$ .

La vitesse moyenne de formation de  $x$  est le coefficient directeur (ou pente) de la sécante à la courbe  $[x] = f(t)$  aux points A et B d'abscisses  $t_1$  et  $t_2$ .



Détermination de la vitesse moyenne de formation.

### 3- Vitesse de disparition des réactifs.

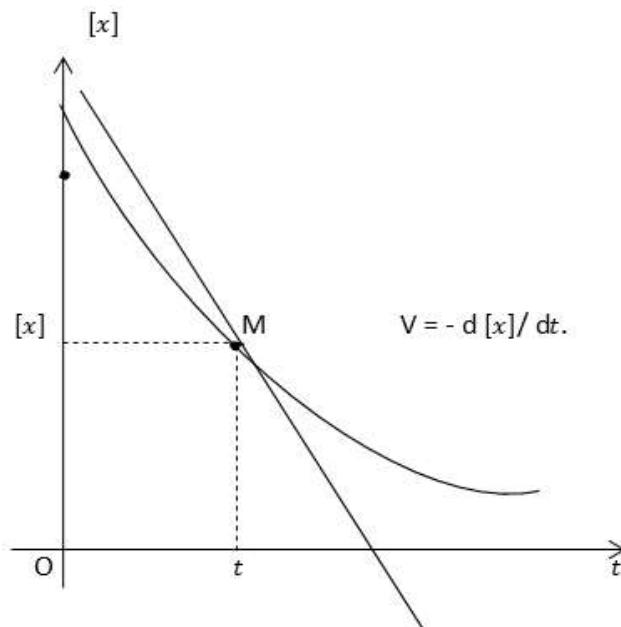
Au cours d'une réaction les quantités de matière des réactifs diminuent quant  $t$  augmente ; les dérivées de ces quantités de matière par rapport au temps ont donc des valeurs négatives.

#### 3.1- Vitesse de disparition.

Si  $x$  est le réactif, on appelle vitesse de disparition de  $x$  à volume constant, la quantité :

$$V_x = - d[x]/dt.$$

La vitesse de disparition de réactif  $x$  à un instant  $t$  est numériquement égale à la valeur de l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[x] = f(t)$  au point d'abscisse  $t$ .

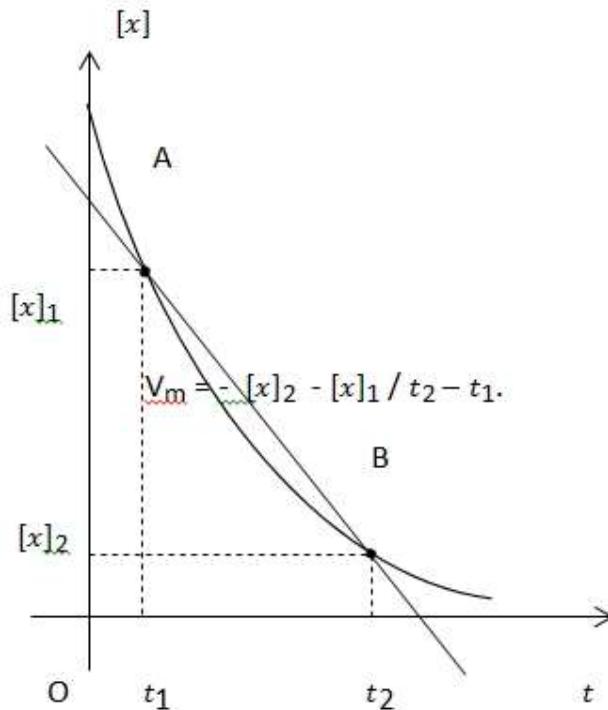


#### 3.2- Vitesse de disparition.

On appelle vitesse de disparition du réactif  $x$  entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ , la quantité :

$$V_m = - [x]_2 - [x]_1 / t_2 - t_1.$$

La vitesse moyenne de disparition de  $X$  entre les instants de date  $t_1$  et  $t_2$  est l'opposé du coefficient directeur de la sécante à la courbe  $[x] = f(t)$  aux points A et B.



#### 4- Les facteurs cinématiques

##### 4.1- Influence des concentrations

Le plus souvent la vitesse de formation des produits (ou celle de disparition des réactifs) augmente si l'on augmente la concentration des réactifs. La concentration est un facteur cinématique.

##### 4.2- Influence de la température

La vitesse de formation des produits (ou celle de disparition des réactifs) augmente lorsque la température du mélange réactionnel croît. La température du milieu réactionnel est un facteur cinématique.

Résumé : la concentration des réactifs et la température sont les deux facteurs cinématiques principaux en solution aqueuse.

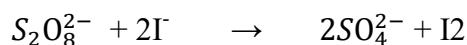
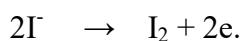
Une augmentation de l'un de ces deux facteurs accélère la réaction chimique produite.

##### 4.3- Les catalyseurs

**Définition :** un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction.

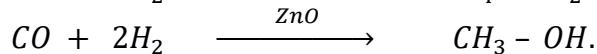
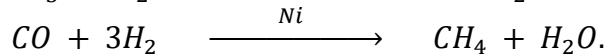
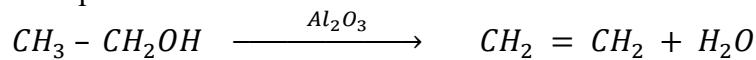
- La catalyse est homogène lorsque les réactifs et le catalyseur forment un mélange homogène.

**Exemple :** l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  catalyse l'oxydation des ions  $\text{I}^-$  par les ions péroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .



- La catalyse est hétérogène lors que les réactifs et le catalyseur ne sont pas miscibles. Afin de rendre optimale l'action d'un catalyseur solide, il est nécessaire que sa surface soit la plus grande possible.

Exemple:



- Un catalyseur est sélectif si, à partir d'un mélange susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions chimiques, il en accélère une de façon privilégiée.

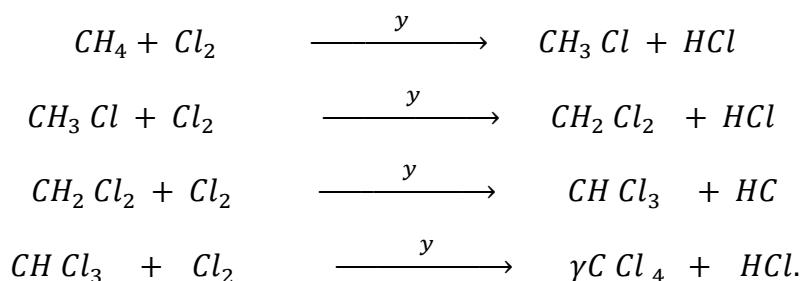
## 5- Les mécanismes réactionnels

La chloration du méthane est une réaction photochimique.

Une réaction est photochimique lors qu'elle requiert la présence de lumière bien choisie.

### 5.1- Bilan de la réaction

Les produits formés. On considérer que les quatre (4) réactions suivantes se sont faites successivement.



Une analyse du contenu du tube montre qu'il s'est formé quatre (4) dérivés chlorés de structure tétraédrique, comme le méthane :

- $CH_3 Cl$  : chlorométhane (gaz).
- $CH_2 Cl_2$  : dichlorométhane (liquide).
- $CH Cl_3$  : trichlorométhane (liquide).
- $C Cl_4$  : tétrachlorométhane.

Une équation – bilan ne donne que des renseignements limités sur une réaction : nature des réactifs, des produits et leurs proportions. Elle ne donne aucune indication sur son déroulement.

On appelle mécanisme l'ensemble des étapes successives qui conduit des réactions aux produits.

Ce mécanisme comporte trois (3) étapes : la première d'initiation, la seconde propagation et la troisième de rupture.

- Initiation** : la lumière de fréquence  $\sigma$ , de longueur d'onde  $\gamma$ , transporte de l'énergie par l'intermédiaire de photons.

$$E = h \cdot \sigma = h \times C / \gamma .$$

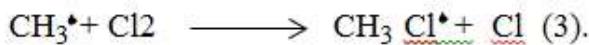
La réaction de l'initiation est :  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$ . (1).

$\text{Cl}^\bullet$  porte le nom de radical libre.

Un radical libre est un atome ou un groupe d'atomes possédant un électron célibataire.

L'initiation provient de l'interaction entre un proton et une molécule de dichlore ; elle conduit à formation de deux centres actifs  $\text{Cl}^\bullet$ .

b) **Propagation** : la propagation de la réaction provient de la consommation et de l'apparition des centres actifs  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{CH}_3^\bullet$  au cours des étapes successives de la chaîne.



c) **La rupture de chaîne**.

La rupture est la réaction provenant de la recombinaison de centres actifs entre eux.



## **Bibliographie**

- 1- Chimie Terminale C, Durupry. Edition , Hachette 2003
- 2- Chimie Terminale S, Collection Duruphty, Hahette Education, 1995
- 3- G. Fontaine, A.Tomasino, Chimie Terminal SE, Edition Nathan, 1989
- 4- Physique Chimie Terminale S, Collection Galiléo, Bordas, 1999.
- 5- Physique Chimie Terminale S, Enseignement spécifique, Livre du Professeur, Hachette Education, 2012

## CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES

## légende

Numéro atomique	Masses atomiques en g.mol <sup>-1</sup> (1)	Nom	Symbole (2)
4	9,0	Béryllium	Be.

Notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$   
 (2) état physique du corps simple à 25°C et 1,013 bar

periode

**Partenariat**  
Lycée Saint François Xavier  
Label 109



**Livret à ne pas vendre**

**Contact**  
info@label109.org

Télécharger gratuitement les applications et livres numériques sur le site:  
<http://www.tchadeducationplus.org>



Mobile et WhatsApp: 0023566307383