

Livret de Chimie



1^{ère} STL spécialité SPCL

Sommaire

Chimie et développement durable

Partie 1/ Sécurité et environnement

F1 : Les enjeux sociétaux et économiques

F2 : La chimie verte

Exercices

F3 : La sécurité dans le laboratoire de chimie

Exercices

Partie 2/ Analyses physico-chimiques

F1 : Les composés ioniques et leur dissolution

Exercices

F2 : Analyse de la matière par spectroscopie IR

Exercices

F3 : Analyse de la matière par spectroscopie UV visible

Exercices

F4 : Les dosages

Exercices : les dosages par étalonnage

Exercices : les dosages par titrages colorimétriques

Exercices : les dosages par titrages conductimétriques

Exercices : les dosages par titrages pH-métriques

Partie 3 / Synthèses chimiques

F1 : Les familles organiques

Exercices

F2 : Les synthèses organiques

Exercices

F3 : Réactivité des molécules organiques

Exercices

F4 : Les mécanismes réactionnels

Exercices

Fiche 1 : Enjeux sociétaux & économiques de la chimie

Film "vivere senza chimica" : <http://www.youtube.com/watch?v=28MxRV8WYWg>

Et si les chimistes arrêtaient tout ?

*Science-fiction rédigée par Armand Lattes (Professeur à l'université P. Sabatier (Toulouse III) -
Directeur du GDR Décontamination Chimique et Environnement (CNRS))*

C'est maintenant décidé ! Réunis en assemblée internationale lors de leur congrès annuel, les chimistes de toute origine ont pris la résolution d'arrêter leurs travaux leurs analyses, leurs activités. Cette décision est la conséquence des critiques incessantes que les consommateurs, les pouvoirs publics, les associations, déversaient dans les médias et cela depuis bientôt un siècle. Attachés au bien public, soucieux de la protection des individus, attentifs à l'impact de tous les phénomènes - naturels ou non- sur la planète, ils ne supportaient plus d'être mis au ban d'une société qui les accusaient d'être responsables de tous les maux qu'ils s'efforçaient, au contraire, de détecter et de corriger.

C'est avec mélancolie, mais détermination, qu'ils se sont séparés, rejoignant leur destination d'origine pour se consacrer à d'autres activités que leur formation très large et leurs goûts propres leur permettaient d'aborder.

Au début cette décision a été accueillie avec des sentiments unanimes de soulagement: les associations écologistes se félicitèrent de la disparition de leur cible privilégiée, les consommateurs applaudirent au retour d'une nature qu'ils estimaient dégradée par les activités chimiques et les esprits forts - de droite comme de gauche - ne manquèrent pas de s'attribuer les bénéfices de cette situation, en prétendant bien haut qu'elle était le résultat de leur action.

Pendant quelque temps, le public n'observa que peu de différence dans les actes habituels de la vie de tous les jours. Curieusement l'effet

sur la pollution atmosphérique fut pratiquement nul : les raffineries disposant de réserves suffisantes en carburant, les véhicules continuaient de rouler, provoquant toujours les mêmes nuisances. Nombreux sont ceux qui purent constater (ce que les chimistes savaient) que les principaux responsables de la dégradation de l'air étaient les transports, l'industrie chimique n'intervenant que pour une fraction minime de la pollution globale.

Les premiers signes de changement apparurent lorsque les stocks de carburant commencèrent à s'épuiser. Faute de chimistes pour diriger les opérations de raffinage, d'analystes pour suivre la qualité des produits finis, le pétrole brut s'accumulait dans les cuves ; bientôt il fallut arrêter le flux d'or noir de provenances diverses faute de moyens techniques pour le transformer. Le gouvernement prit alors quelques mesures impopulaires : dans un premier temps le rationnement, puis la saisie des stocks en faveur des secteurs prioritaires santé, ambulances, armée, etc...

Le premier hiver ne posa pas trop de problème, compte tenu des précautions individuelles des citoyens qui avaient rempli leurs cuves de fuel, mais ceux-ci constatèrent très vite qu'ils ne pouvaient plus renouveler leur approvisionnement dès lors que les raffineries ne fonctionnaient plus. Heureusement le tout électrique avait été choisi par beaucoup d'entre eux et les conséquences semblaient limitées : les centrales nucléaires continuant, mais sans contrôle chimique, à débiter l'énergie que nécessitait la vie moderne.

Il n'en reste pas moins que le mécontentement était perceptible, sauf..., sauf au niveau des associations de protection de l'environnement, qui enregistrèrent une diminution sensible des pollutions de l'air, grâce aux appareils automatiques de détection qui fonctionnaient encore. Rapidement cependant, les réactifs nécessaires au suivi de la présence de polluants dans l'air, vinrent à manquer et toute forme de détection fut désormais impossible à mettre en œuvre.

A l'issue de cette période, on assista partout à l'utilisation de moyens alternatifs :

- au niveau des transports, la bicyclette revint à l'honneur, et les voitures abandonnées un peu partout, au gré de l'épuisement du carburant, furent remplacées par des vélos que l'on retrouva avec d'autant de plaisir que l'absence de véhicules à moteur permettait enfin de disposer d'espaces cyclables sans crainte d'être renversé ou même écrasé. Mais l'utilisation intensive de ce mode de transport eut une conséquence inattendue sur les pneumatiques : le mauvais état des rues et des routes, dont le bitume commençait à s'arracher par plaques, provoqua une usure rapide des pneus.

Faute d'être remplacés, les vélos furent à leur tour abandonnés malgré les efforts de ceux qui, se souvenant de la 2ème guerre mondiale, se livrèrent à des opérations hasardeuses pour les maintenir en ordre de marche. Les individus apprirent ainsi que le bitume résultait d'une formulation chimique complexe qui nécessitait la synthèse de substances permettant l'adhésion au gravier et aux pierres, alors que les pneus étaient aussi une formulation subtile, essentiellement -pour ne pas dire totalement- chimique.

- au niveau du chauffage, la situation devint dramatique dès le début du 2ème hiver. La deuxième éruption du volcan PINATUBO aux Philippines, avait créé une situation difficile car, en polluant l'atmosphère jusqu'à 24 km d'altitude, détruisant 20 % de la couche d'ozone, il avait provoqué une modification climatique telle que la température chuta brutalement. Les hommes et les femmes, manquant de la plupart des

énergies auxquelles ils étaient habitués, transformèrent leurs installations pour les adapter aux énergies anciennes qu'ils purent redécouvrir :

* **le charbon** d'abord, mais aucun contrôle n'étant effectué et les cokeries ayant fermé, la production de gaz souffrés, et par la même d'acides, fut énorme ! ... et non contrôlée. Il en résulta des dégradations sur les immeubles, une augmentation du nombre d'asthmatiques et la destruction des forêts en raison des pluies acides. De plus, de nombreux cas d'intoxication à l'oxyde de carbone furent enregistrés car le bricolage des chaudières ne permettait pas toujours une combustion complète ;

* **le bois** fut aussi une valeur exploitable, et cela d'autant plus que la fermeture des usines de pâte à papier permettait d'en disposer en grande quantité. La France qui possédait un patrimoine forestier important, puisa dans ses réserves, mais celles-ci ne tardèrent pas à montrer leurs limites d'autant plus que la destruction de nombreux hectares par les pluies acides et l'attaque du bois par des parasites rendus virulents en l'absence de moyens chimiques pour les combattre, accentuèrent ce processus.

Un malheur n'arrivant jamais seul, un incident dans une centrale nucléaire lié à l'absence de contrôle chimique de l'évolution du combustible ou de son environnement, obligea les autorités à prendre des mesures immédiates qui devaient aboutir, très vite, à l'arrêt de l'ensemble des centrales.

Disposant d'électricité de façon limitée et par rotation, ne se déplaçant qu'à pied et donc sur de courtes distances, les êtres humains retrouvèrent des instincts de tribus, jalouses de ce qu'elles possédaient et peu disposées à le partager. Cela conduisit à des conflits entre "tribus" et l'instauration d'un régime local belliqueux où la moindre étincelle pouvait conduire à l'affrontement.

Un autre effet de la décision des chimistes atteignit les consommateurs dans un des éléments nécessaires à leur vie : la nourriture. Ce fut d'abord la dégradation des mets ou ingrédients les plus courants, par exemple le sucre -qui de plus était le produit chimique de

base le meilleur marché- commença à manquer faute de pouvoir l'extraire de la betterave et de le purifier. D'ailleurs l'absence d'engrais avait provoqué une chute énorme non seulement de la production de la betterave, mais aussi de toute la production végétale. Le rendement à l'hectare du blé était de l'ordre de grandeur de celui du début du siècle dernier tandis que les légumes attaqués par les doryphores, chenilles et autres insectes, devenaient de plus en plus rares. Corrélativement, le nombre de têtes de bétail et d'animaux de basse-cour fut réduit faute de nourriture et en raison des maladies que les vétérinaires ne pouvaient traiter en l'absence de médicaments.

Le lait fut rationné d'autant que l'on ne disposait plus de moyen pour le stabiliser, tandis que les consommateurs retrouvèrent le goût du beurre rance que les antioxydants avaient contribué à faire disparaître. La viande devait être consommée très vite car on ne disposait plus de conservateurs et que les emballages, en carton ou en plastique, ne se fabriquaient plus.

Eclairés à la bougie stéarique (une invention de chimiste) limités dans leurs déplacements, saisis par le froid (puis par la chaleur) nos concitoyens furent l'objet d'une diminution rapide de leur durée de vie. Certaines maladies reprurent le dessus d'autant plus que le manque de médicaments -dont la plupart était le résultat de la synthèse chimique- se fit sentir dès le début de la grève. C'est ainsi que les humains apprirent :

- que certaines hormones n'étaient pas d'origine naturelle mais fabriquées de toute pièce par les chimistes. La pilule anticonceptionnelle venant à manquer, de nombreuses grossesses non désirées furent enregistrées (la disparition de la télévision dont les composants étaient le fruit de la synthèse contribua à l'importance du phénomène !);

- que, même issus de substances naturelles, des molécules anticancéreuses, comme le taxotère étaient optimisées par modulation chimique ; et surtout, découverte inattendue pour beaucoup, que l'aspirine était un produit chimique ! Sa disparition fut cruelle et évidemment pas compensée par la décoction

de feuilles de saule, dont on sait, depuis l'ancien régime, que l'effet est limité.

D'autres conséquences, plus ou moins graves, furent enregistrées : dans le domaine de l'habillement tout d'abord. Les fibres artificielles ayant disparu, la variété de structures qu'elles permettaient de réaliser (protection du froid, de la chaleur, résistance aux intempéries, tissus intelligents ... etc) disparut. Les fibres naturelles reprurent de l'importance : la laine d'abord (mais les moutons diminuant en nombre la disponibilité de cette matière fut réduite), le coton ensuite, mais les pesticides n'étant plus disponibles des champs entiers furent détruits.

Les humains se retrouvant dans des conditions voisines de celles que leurs parents et grands-parents avaient connues pendant la deuxième guerre mondiale, réapprirent à utiliser tous les déchets et à récupérer le moindre tissu, par exemple les garnitures des voitures abandonnées furent ainsi utilisées et les pantalons s'ornèrent de fonds de culotte peu adaptés aux couleurs originelles. D'ailleurs les colorants aussi vinrent à manquer et, faute de diversité, la tristesse s'abattit sur les vêtements aux teintes grises, marron, ou blanche délavée que la disparition des détergents empêchaient de rendre vraiment blanches sinon plus blanches que le blanc. Plus question de porter des jeans : le colorant bleu artificiel ne pouvant être remplacé par les faibles quantités de produits issus du pastel dont la région toulousaine avait repris la culture.

La situation devenait intolérable ! La population ne disposait plus de moyens d'expressions :

- plus de papier ni d'encre d'imprimerie

- radio et TV arrêtées : fils conducteurs et antennes non remplacées, écrans détruits, électronique sans composants.

Des forums servirent alors de lieu de ralliement où chacun pouvait s'exprimer unanimement un accord fut conclu : une délégation devait intervenir auprès des politiques pour que cette situation cesse et que les chimistes reprennent leurs activités. Venue de la France profonde, par étapes, à cheval, en charrette, à pied, une délégation fut reçue à l'élysée où le président

retranché dans ses appartements de fonction ne communiquait plus avec l'extérieur que par estafette pédestre.

Un comité, dirigé par le vice président du Sénat et le conseiller scientifique du Président de la République (tous deux anciens chimistes), fut chargé de rencontrer les chimistes pour les convaincre de revenir sur leur décision. Ce ne fut pas chose facile car il fallait d'abord les retrouver. Comme ils l'avaient dit au début des hostilités, tous s'étaient reconvertis, par exemple :

- *Pierre Potier*, découvreur de 2 médicaments anticancéreux, avait ouvert une herboristerie ;

- *Jean-Marie Lehn*, Prix Nobel, de chimie 1987, tenait les orgues à la cathédrale de Strasbourg ;

- *Robert Carrie*, était entraîneur de l'équipe de football de Rennes ;

- *Armand Lattes*, ancien petit chanteur à la croix de bois, était choriste au capitole de Toulouse;

- *Andrée Marquet*, ancienne stagiaire d'un restaurant breton fameux, avait ouvert un restaurant ;

- *François Mathey*, polytechnicien, était rentré dans l'armée ;

- *Hervé This*, opérait comme professeur de cuisine dans une école hôtelière ;

- *Robert Corrieu* travaillait comme oenologue dans une exploitation vinicole ;

- *Pham Tan Luu* et *Emile Vincent* étaient entrés dans les ordres ;

Et les français stupéfaits découvrirent ainsi que derrière la chimie, il y avait les chimistes et que ceux-ci étaient des hommes et des femmes comme eux partageant les mêmes joies et les mêmes soucis, respectueux de la nature et de l'environnement.

Le début des négociations fut marqué par les hésitations des chimistes qui gardaient le souvenir des reproches passés. Après réflexions, ils acceptèrent de signer un accord sous réserve de l'acceptation par la communauté d'un certain nombre de règles

rassemblées dans une charte. Voici les principaux articles de cette charte :

1) Les signataires ayant reconnu le bilan positif de l'action des chimistes s'engagent à ne plus rendre les chimistes ni leur spécialité, responsables de tous les maux ;

2) Chaque fois que nécessaire, ils attribueront aux chimistes les actions positives dont ils sont à l'origine et qu'ils avaient tendance à porter au bénéfice d'autres disciplines. Par exemple un médicament synthétisé par un chimiste ne sera plus obligatoirement le résultat unique d'une victoire de la médecine.

3) Au lieu d'insister seulement sur les côtés négatifs d'une découverte chimique, une analyse objective de son apport à la société sera pratiquée avant toute diffusion ou prise de position.

En contrepartie, les chimistes s'engagent à reprendre leurs activités et à poursuivre leurs efforts pour mettre en place une politique de civilisation durable, respectant l'homme et son environnement et garantissant les effets positifs du progrès aux générations futures.

Fiche 2 :

La chimie verte

• *L'image de la chimie s'est peu à peu dégradée dans l'opinion publique. Les catastrophes aux retombées humaines et écologiques non négligeables, en sont pour une grande part responsable.*

Pour mémoire citons :

- *La thalidomide (médicament aux conséquences désastreuses sur l'embryon).*

- *le DDT (insecticide surpuissant, ayant permis la lutte contre le paludisme mais polluant organique persistant).*

- *les catastrophes industrielles de SEVESO (Italie, 1976), BHOPAL (Inde, 1984) et de TOULOUSE (France, 2001).*

Il est donc grand temps pour la chimie d'adopter une démarche de réhabilitation, ce à quoi elle s'emploie avec la "Chimie Verte".

A : Les 12 principes de la chimie verte

• La chimie verte a pour but de limiter l'impact négatif de la chimie sur l'environnement et l'homme, en concevant des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. **La chimie verte se décline en 12 principes :**

1) *Prévention : prévenir et limiter la production des déchets plutôt que d'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.*

2) *L'économie d'atomes : conception de réactions chimiques dans lesquelles l'incorporation des atomes de départ est optimisée.*

3) *Synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, utiliser et créer des substances chimiques faiblement ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement.*

4) *Conception de produits chimiques et de composés chimiques moins toxiques et plus sûrs.*

5) *Suppression ou réduction de substances auxiliaires telles que les solvants, les agents de séparation ; sélectionner des solvants plus sûrs.*

6) *Amélioration du rendement énergétique : amélioration du bilan énergétique par la mise au point de méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.*

7) *Utilisation de matières premières renouvelables en substitution des ressources fossiles (charbon, pétrole...).*

8) *Réduction du nombre et de la quantité de produits dérivés.*

9) *Utilisation de procédés catalytiques (accélérer une réaction chimique en abaissant sa barrière énergétique).*

10) *Conception de substances à dégradation finale non persistante : utilisation et conception de produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation.*

11) *Analyse en temps réel de la pollution : les méthodologies analytiques sont développées pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant l'apparition de substances dangereuses.*

12) *Développement d'une chimie plus sécuritaire : minimiser les risques d'accidents chimiques, les explosions, les incendies...*

B : Evaluation de l'efficacité d'un procédé de synthèse

- L'efficacité d'un procédé de synthèse est généralement évaluée par le rendement chimique, sans tenir compte de la quantité de sous-produits formés.

$$r = \frac{\text{masse produit obtenu expérimentalement}}{\text{masse produit théorique}} \times 100$$

↳ Dans l'optique d'une réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité en prenant en compte la minimisation de la quantité de déchets.

Soit une réaction représentée par : $a \mathbf{A} + b \mathbf{B} \rightarrow p \mathbf{P} + q \mathbf{Q}$

- **A** et **B** sont deux réactifs
- **P** est le produit principal
- **Q** est un sous-produit

►► L'économie d'atomes EA

- L'indicateur de l'efficacité d'un procédé peut être défini par son **utilisation atomique (UA)** ou **économie d'atomes (EA)**

L'économie d'atomes est définie comme le rapport de la masse de produit (P) sur la somme des

masses des réactifs engagés dans la réaction : $EA = \frac{m_P}{m_A + m_B} \times 100$

On peut montrer que l'on a alors : $EA = \frac{p \times M(P)}{a \times M(A) + b \times M(B)} \times 100$

Plus l'économie d'atomes EA est élevée, meilleure est la réaction de synthèse pour l'environnement

►► Facteur environnemental molaire EM

- Le facteur environnemental molaire (**EM**) est une autre façon de chiffrer l'efficacité environnementale d'une réaction en s'intéressant aux déchets produits.

C'est le rapport théorique de la masse des "déchets" sur la masse du produit désiré, engagés dans la

réaction : $EA = \frac{m_Q}{m_P} \times 100 = \frac{m_A + m_B - m_P}{m_P}$

On peut montrer que l'on a alors : $EM = \frac{q \times M(Q)}{p \times M(P)} \times 100 = \frac{a \times M(A) + b \times M(B) - p \times M(P)}{p \times M(P)} \times 100$

Plus le facteur environnemental est faible, meilleure est la réaction de synthèse pour l'environnement.

Il est capital de noter que le procédé vert n'est pas seulement un procédé moins polluant, il permet également au fabricant de réduire ses dépenses grâce à :

- la diminution de la quantité de déchets (donc des frais de retraitement).
- la diminution du nombre d'étapes qui entraîne d'une part une réduction des coûts de séparation et de purification, et d'autre part une augmentation de la capacité de production puisque la synthèse prend désormais moins de temps.

Les procédés verts sont donc conçus pour être à la fois respectueux de l'environnement et économiquement viables. En effet, la rentabilité du procédé est un prérequis indispensable dans le monde industriel.

Applications

EX1/ Synthèse de l'ibuprofène

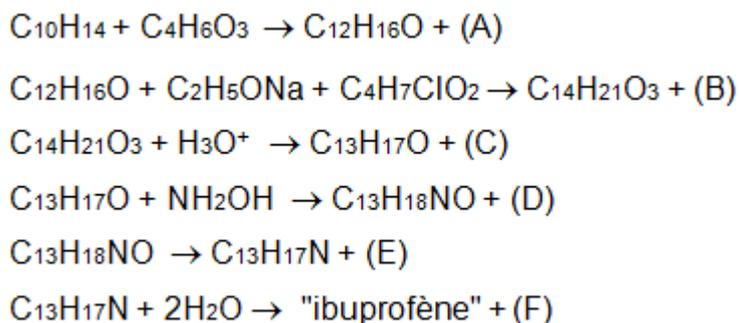
• L'ibuprofène $C_{13}H_{18}O_2$ est un analgésique et un anti-inflammatoire au même titre que l'aspirine. La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960 et cette société a breveté une **synthèse** qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Cette synthèse a permis de produire annuellement des milliers de tonnes d'ibuprofène mais elle s'est accompagnée de la formation d'une quantité encore plus importante de sous-produits non utilisés et non recyclés qu'il a fallu détruire ou retraiter.

Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé « vert », c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte : une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. La nouvelle voie de synthèse est beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle : la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé.

La synthèse de l'ibuprofène par le procédé BOOTS

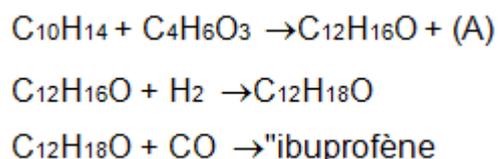
Les 6 étapes suivantes permettent d'obtenir l'ibuprofène.

Les réactifs utilisés donnent des produits secondaires qu'il faut recycler.



La synthèse de l'ibuprofène par le procédé BHC

Ce procédé met en jeu 3 étapes, en faisant appel à des réactions catalysées.



1) Etablir :

- l'équation de la réaction traduisant la somme des 6 étapes du procédé BOOTS
- l'équation de la réaction traduisant la somme des 3 étapes du procédé BHC :

2) Calculer l'économie d'atomes EA de chacune des réactions précédentes lors de la synthèse de l'ibuprofène

3) Calculer le facteur environnemental de chacune des réactions précédentes.

4) Quelle est la réaction qui respecte le plus le 2nd principe de la chimie verte sur l'économie d'atomes ?

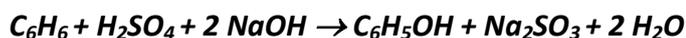
EX2/ Synthèse du phénol

Le phénol C_6H_5OH est un intermédiaire de synthèse de nombreux produits chimiques comme l'aspirine. Jadis, le phénol était préparé par distillation du goudron de houille. Cette méthode a été abandonnée car l'énergie nécessaire était trop importante.

Le procédé BASF

En 1899, le groupe BASF met au point la synthèse du phénol par sulfonation du benzène C_6H_6 .

Ce procédé comporte plusieurs étapes, mais on peut néanmoins écrire le bilan global de la réaction :



La faible économie d'atomes due à une forte production de déchets demeure son principal inconvénient.

Le procédé est abandonné dans les années 1960.

Le procédé HOCK

Aujourd'hui, plus de 90 % de la production de phénol est basée sur l'oxydation du cumène, lui-même obtenu à partir du benzène.

Ce procédé, dit « HOCK », est essentiellement catalytique. La réaction se déroule en trois étapes :

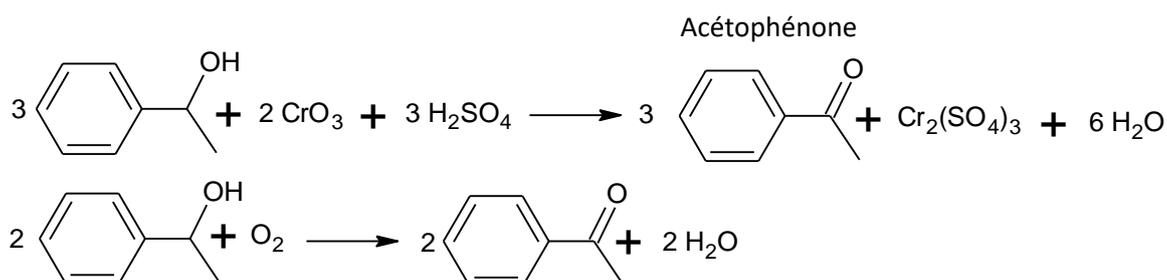
Le bilan de la réaction peut s'écrire :



- 1) Calculer l'économie d'atomes EA et le facteur environnemental de chacune des réactions précédentes lors de la synthèse du phénol
- 2) Quelle est la réaction qui respecte le plus le 2nd principe de la chimie verte sur l'économie d'atomes ?

EX3/ Synthèse de l'acétophénone

L'acétophénone peut s'obtenir à partir de deux réactions de synthèse :



- 1) Calculer l'économie d'atomes EA et le facteur environnemental de chacune des réactions précédentes lors de la synthèse de l'acétophénone
- 2) Quelle est la réaction qui respecte le plus le 2nd principe de la chimie verte sur l'économie d'atomes ?

Fiche 3 : La sécurité dans le laboratoire de chimie



1- En entrant dans la salle de TP de chimie :

- **Retirer** le sac de votre dos avant de rejoindre votre place.
- **Retirer** blousons, écharpe, vêtements flottants, les accrocher aux portemanteaux ; enlever également les bracelets et les bagues.

Ne pas les déposer sur la paillasse, ni sur les tabourets !

- **Déballer le moins possible** d'affaires sur la table pour ne pas être gêné lors des manipulations.
- **Ranger** les sacs sous la table de façon à ce que personne ne puisse trébucher dessus.
- **Attacher** les cheveux longs.
- **Mettre** sa blouse. (Coton, manche longue)



2- En cours de manipulation :

- **Porter les lunettes** de sécurité. Les lunettes doivent être portées lors de toute manipulation de produits corrosifs, lors de tout chauffage, lors de toute utilisation de verrerie.
- **Utiliser** les gants de protection pour manipuler des produits corrosifs (acides concentrés, eau oxygénée, soude concentrée).
- **Manipuler** debout.
- **Ne pas mélanger** les contenus des bouteilles sans consigne du professeur.
- **Ne pas circuler dans la classe** en portant des produits dangereux.
- **Ne pas prendre** un produit solide avec les doigts, **utiliser** une spatule ou une pince.
- Après avoir prélevé la quantité nécessaire d'un réactif, **reboucher immédiatement le flacon** et le **replacer** dans le porte-flacons.
- **Laisser** le tube à essai dans le porte-tubes pour y verser un réactif, ne pas le tenir à la main.
- **Ne pas agiter** le contenu d'un tube à essai en le bouchant avec un doigt et en le renversant, utiliser l'agitateur de verre ou un bouchon.
- **Ne jamais sentir** le contenu d'un tube à essai, même pour identifier son odeur.
- **Ne jamais approcher de vos yeux** l'orifice du tube à essai.



3- Sources d'accidents au laboratoire

Les accidents sont souvent dus au comportement personnel :

sacs mal rangés, désordre, comportement désinvolte, manque de préparation du travail demandé, ou manque de compréhension du travail effectué, etc...

Les causes générales :

Causes	Conséquences
Environnement mal rangé ou inattention ou comportement inadapté	Chutes
Sol mouillé	Glissades, chutes
Casse de matériel en verre	Coupures
Manipulation d'un élément chaud (plaque chauffante, liquide chaud...)	Brûlures
Défaut électrique d'un appareil (cordon d'alimentation abîmé)	Electrisation : électrocution – incendie

Les causes particulières à la chimie :

Causes	Conséquences
Utilisation de produits toxiques, nocifs ou irritants	Intoxication, brûlures, crises d'asthme ...
Transformation chimique mal contrôlée : augmentation brutale de la température	Projections
Transformation chimique mal contrôlée : augmentation brutale de la pression	Explosion

RESPECTER LES REGLES DE SECURITE, C'EST VOUS PROTEGER ET PROTEGER LES AUTRES !

Le laboratoire de chimie n'est pas une salle comme les autres ! Il y a des **risques spécifiques**.

Il faut savoir identifier ces risques afin de les maîtriser.

Pour limiter les risques, il faut respecter des **consignes de sécurité**, utiliser les **équipements de protection individuels** et les **équipements de protection collectifs**

Les accidents les plus fréquents et les plus graves concernent les yeux : on **portera systématiquement des lunettes de protection au laboratoire !**

La prise en compte de l'ensemble de ces critères permet de travailler selon les règles des « Bonnes pratiques de Laboratoire ».

Les pictogrammes de sécurité

Pictogrammes		Dangers précisés par le pictogramme																		
TRES TOXIQUE (T+) – TOXIQUE (T)																				
 T+		<p>► Produits très toxiques à très faible dose ; ils agissent comme du poison et occasionnent des nausées, maux de tête, vertiges et autres troubles pouvant entraîner la mort.</p> <p>précautions - Proscrire l'ingestion, l'inhalation, le contact avec la peau</p>																		
 T			NOCIF (Xn) – IRRITANT (Xi)			 Xn		<p>► Un produit « nocif » peut devenir aussi dangereux qu'un produit « toxique » si la dose reçue est importante. Ces produits piquent les yeux, le nez, la peau, etc., et provoquent des rougeurs. Peut rendre malade rien qu'en le respirant.</p> <p>précautions - Proscrire l'ingestion, l'inhalation, le contact avec la peau et les yeux. - En cas de projection, laver à grande eau</p>	 Xi	CORROSIF			 C		<p>► Ces produits rongent la peau ou les yeux en cas de contact, les muqueuses du nez, de la gorge et des bronches si on les respire. Ils détruisent les tissus vivants ou les matériaux (acides et bases)</p> <p>précautions - Prendre toutes mesures de protection des yeux, de la peau, des vêtements. - Ne pas inhaler les vapeurs</p>	EXTREMEMENT INFLAMMABLE (F+) – INFLAMMABLE (F)			 F	
NOCIF (Xn) – IRRITANT (Xi)																				
 Xn		<p>► Un produit « nocif » peut devenir aussi dangereux qu'un produit « toxique » si la dose reçue est importante. Ces produits piquent les yeux, le nez, la peau, etc., et provoquent des rougeurs. Peut rendre malade rien qu'en le respirant.</p> <p>précautions - Proscrire l'ingestion, l'inhalation, le contact avec la peau et les yeux. - En cas de projection, laver à grande eau</p>																		
 Xi			CORROSIF			 C		<p>► Ces produits rongent la peau ou les yeux en cas de contact, les muqueuses du nez, de la gorge et des bronches si on les respire. Ils détruisent les tissus vivants ou les matériaux (acides et bases)</p> <p>précautions - Prendre toutes mesures de protection des yeux, de la peau, des vêtements. - Ne pas inhaler les vapeurs</p>	EXTREMEMENT INFLAMMABLE (F+) – INFLAMMABLE (F)			 F		<p>► Les vapeurs de ces produits s'enflamment en présence d'une flamme, d'une étincelle ou de toute autre source de chaleur.</p> <p>précautions - Tenir à l'écart des comburants. - Manipuler loin des flammes, des étincelles et des sources de chaleur</p>	 F+					
CORROSIF																				
 C		<p>► Ces produits rongent la peau ou les yeux en cas de contact, les muqueuses du nez, de la gorge et des bronches si on les respire. Ils détruisent les tissus vivants ou les matériaux (acides et bases)</p> <p>précautions - Prendre toutes mesures de protection des yeux, de la peau, des vêtements. - Ne pas inhaler les vapeurs</p>																		
EXTREMEMENT INFLAMMABLE (F+) – INFLAMMABLE (F)																				
 F		<p>► Les vapeurs de ces produits s'enflamment en présence d'une flamme, d'une étincelle ou de toute autre source de chaleur.</p> <p>précautions - Tenir à l'écart des comburants. - Manipuler loin des flammes, des étincelles et des sources de chaleur</p>																		
 F+																				

Pictogrammes		Dangers précisés par le pictogramme
COMBURANT		
 O		<p>▶ Substance qui favorise l'inflammation, qui entretient les flammes lors d'un feu.</p> <p>précautions</p> <ul style="list-style-type: none"> - Il faut tenir loin des substances combustibles. - Manipuler loin des flammes, des étincelles et des sources de chaleur
EXPLOSIF		
 E		<p>▶ Ces produits explosent en présence d'une flamme, d'un choc ou de frottements</p> <p>précautions</p> <ul style="list-style-type: none"> - Manipuler loin des flammes, des étincelles, des sources de chaleur. - Eviter les chocs et les frottements
DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT		
 N		<p>▶ Substance qui pollue la nature et présente un danger pour les animaux et les végétaux.</p> <p>précautions</p> <ul style="list-style-type: none"> - Il ne faut pas jeter à l'évier ou à la poubelle. - Eliminer ce produit et son récipient comme un déchet dangereux, dans un centre de collecte
DANGER POUR LA SANTE		
		<p>▶ Substance pouvant modifier plus ou moins gravement le bon fonctionnement de l'organisme.</p> <p>précautions</p> <ul style="list-style-type: none"> - Substance qui peut être allergène, cancérigène, mutagène et peut entraîner une mort fœtale ; peut aussi provoquer un dysfonctionnement grave et parfois mortel de certains organes internes (foie, système nerveux, cœur, voies respiratoires, fonctions sexuelles...). - Ne doit jamais être manipulé en cas de grossesse. - Ne doit pas être inhalé ou ingéré. Il ne doit pas entrer en contact avec la peau ou les yeux. Il est impératif d'éviter tout contact avec le corps humain. Le non-respect de ces consignes peut entraîner la possibilité de dommages irréversibles par exposition unique, répétée ou prolongée.
GAZ SOUS PRESSION		
		<p>▶ Gaz ou liquide sous pression.</p> <p>précautions</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le stockage de tels produits requiert une attention toute particulière. Il y a en effet risque d'explosion sous l'effet de la chaleur. - Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent aussi être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid (brûlures et blessures cryogéniques).

Applications

EX1/

Après avoir terminé la fabrication d'une étagère, Philippe la recouvre d'un vernis. Sur le flacon figurent les pictogrammes suivants



- 1) Nommer les dangers symbolisés par chacun des pictogrammes ci-dessus.
- 2) Quelles sont les précautions à prendre pour utiliser le vernis.

EX2/

Le produit de nettoyage « Javel dose » se présente sous forme de pastilles à dissoudre dans de l'eau. L'étiquette de l'emballage comporte les informations suivantes.

- 1) Donner les conditions de stockage de ce produit.
- 2) Donner un exemple de mélange avec un autre produit à éviter absolument.
- 3) Donner la signification des pictogrammes



Dichloroisocyanurate de sodium : 73,25%
R8: Favorise l'inflammation des matières combustibles.
R22 : Nocif en cas d'ingestion
R31 : Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.
R36/37 : Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
S1/2 : Conserver sous clef et hors de portée des enfants.
S 8 : Conserver le récipient à l'abri de l'humidité.
S46 : En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 50 : Attention ! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits : des gaz dangereux (dichlore) peuvent se libérer.

EX3/

- 1) Quelles indications doivent obligatoirement figurer sur les étiquettes des produits dangereux ?
- 2) Que signifient les lettres R et S ?
- 3) Que signifie R31 ? et R34 ?
- 4) Que signifie S1/2 ? et S26 ? et S27/28 ? et S36/37/39 ? et S45 ?.

EX4/

Les emballages contenant des produits dangereux doivent être identifiés par des pictogrammes.

Associer chaque pictogramme à sa signification: inflammable, corrosif, toxique, explosif, irritant, comburant

HYPOCHLORITE DE SODIUM

Solution aqueuse NaClO

d = 1,22
 Degré chlorométrique : 48
 Odeur caractéristique
 R31-34
 S1/2-26-27/28-36/37/39-45






1

2

3

4

5

6

L'alcool industriel que l'on trouve dans le commerce sert à nettoyer les vitres, les parties métalliques, les ampoules... Il est composé à 95 % d'éthanol.

Sur l'étiquette du produit, on peut lire les indications R11-R20-R22 et S2- S16

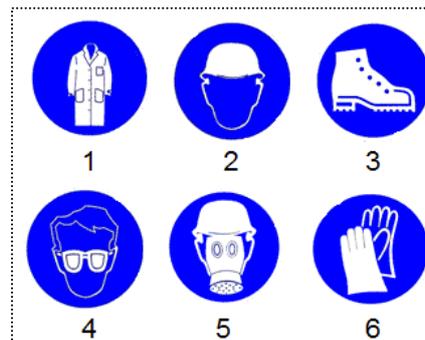
1) À partir de l'étiquette, donner une précaution à suivre lors de l'utilisation de ce produit.

2) Donner un danger lié à l'utilisation de ce produit chimique.

EX6/

Un produit couramment utilisé pour traiter l'efflorescence (dépôt cristallin qu'on trouve sur la surface des murs de pierres) est l'acide muriatique (acide chlorhydrique) dont l'étiquette de sécurité est représentée ci-dessous.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (≥ 25 %)	
	R34 - Provoque des brûlures. R37 - Irritant pour les voies respiratoires. S26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible, lui montrer l'étiquette).



- À l'aide des renseignements donnés par l'étiquette de sécurité, choisir les éléments de protection à utiliser :

EX7/

Le mercure est un élément dangereux nécessitant un traitement particulier. Après usage, une lampe fluo-compacte doit être déposée chez un revendeur.

Le mercure est un produit toxique, corrosif, et dangereux pour l'environnement

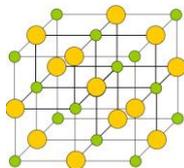
- Quels pictogrammes correspondent aux produits toxique, corrosif, et dangereux pour l'environnement ?



Fiche 1 : Les composés ioniques et leur dissolution

A : Formule statistique du cristal

- Un cristal ionique est un solide composé d'ions régulièrement disposés dans l'espace



► ► Le composé ionique, électriquement neutre, contient autant de charges positives que de charges négatives

Sa formule, dite formule statistique, indique la nature et la proportion des ions présents sans en mentionner les charges

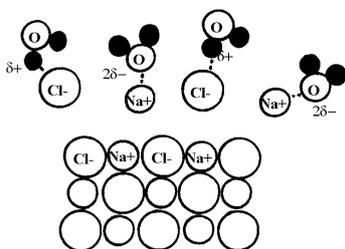
Formule du soluté		
chlorure de calcium		CaCl ₂
Cl ⁻	Ca ²⁺	
carbonate de potassium		K ₂ CO ₃
CO ₃ ²⁻	K ⁺	
sulfure d'aluminium		Al ₂ S ₃
S ²⁻	Al ³⁺	
nitrate de cuivre I		Cu(NO ₃) ₂
NO ₃ ⁻	Cu ²⁺	
sulfate de fer III		Fe ₂ (SO ₄) ₃
SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	

B : Etude de la dissolution

► Les étapes de la dissolution

(1) la dissociation

- Quand on ajoute du chlorure de sodium dans l'eau, les molécules d'eau grâce à leur caractère polaire, entrent en interaction avec les ions Na⁺ et Cl⁻ affaiblissant, puis rompant totalement les liaisons ioniques qui assuraient la cohésion du système cristallin; celui-ci se disloque.

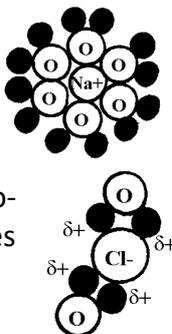


(2) l'hydratation

- Par attraction électrostatique, les ions passés en solution s'entourent d'un "bouclier" de molécules d'eau, qui les empêchent alors de se rapprocher les uns des autres pour former des liaisons entre eux.

C'est le phénomène d'hydratation.

- Le nombre de molécules d'eau autour de l'ion et leur disposition dépendent de la charge de l'ion et de sa taille



► Equation de la dissolution

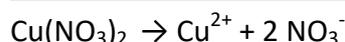
du chlorure de calcium dans l'eau



du sulfure d'aluminium dans l'eau



du nitrate de cuivre dans l'eau



► Formule d'une solution

- Après la dissolution du soluté, la solution contient des ions dispersés en solution ;

Formule de la solution	
chlorure de calcium	(Ca ²⁺ ; 2 Cl ⁻)
sulfure d'aluminium	(2 Al ³⁺ ; 3 S ²⁻)
nitrate de cuivre	(Cu ²⁺ ; 2 NO ₃ ⁻)

C : Les concentrations

▶ Concentration massique en soluté apporté

▶ ▶ La concentration massique en soluté apporté d'une solution est égale au quotient de la masse de soluté introduit par le volume de la solution

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$m_{\text{soluté}}$ (g) ; V_{solution} (L) ; C_m (g.L⁻¹)

▶ Concentration molaire en soluté apporté

▶ ▶ La concentration molaire en soluté apporté d'une solution est égale au quotient de la quantité de matière de soluté introduit par le volume de la solution

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$n_{\text{soluté}}$ (mol) ; V_{solution} (L) ; C (mol.L⁻¹)

$$C_m = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{CaCl}_2} \times M_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} \times M_{\text{CaCl}_2}$$

$$C_m = C \times M_{\text{CaCl}_2}$$

▶ ▶ Les concentrations molaire et massique sont reliées par les relations :

$$C_m = C \times M_{\text{soluté}} \quad \text{ou} \quad C = \frac{C_m}{M_{\text{soluté}}}$$

▶ Concentration effective en ions

• La concentration en soluté apporté indique la quantité de soluté qui a été introduit dans le solvant pour préparer la solution. Une fois que le soluté est dissout dans l'eau, il n'y en a plus dans la solution (à part le cas des solutions saturées). La solution contient des ions

▶ ▶ La concentration molaire effective d'un ion X présent en solution est égale au quotient de la quantité de matière de cet ion dans la solution par le volume de la solution

$$[X] = \frac{n_X}{V_{\text{solution}}}$$

n_X (mol) ; V_{solution} (L) ; $[X]$ (mol.L⁻¹)

EXEMPLE :

Une solution de **250,0 mL** de chlorure de calcium est obtenue par la dissolution de **6,0 g** de soluté. $M_{\text{soluté}} = 111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

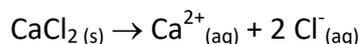
(1) Concentration massique en soluté apporté :

$$C_m = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = \frac{6,0}{0,25} = 24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) Concentration molaire en soluté apporté :

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{24}{111} = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(3) Concentration molaire effective des ions



1 mol	1 mol	2 mol
-------	-------	-------

D'après les coefficients de l'équation, la dissolution de 1 mol de CaCl₂ forme 1 mol d'ions Ca²⁺ et 2 mol d'ions Cl⁻

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaCl}_2} \quad \text{et} \quad n_{\text{Cl}^{-}} = 2 \times n_{\text{CaCl}_2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = C = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{n_{\text{Cl}^{-}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{2 \times n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = 2 \times C =$$

$$0,44 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Applications

sodium	Fer 2	Fer 3	aluminium	zinc	baryum	potassium	cuivre	argent	ammonium
Na ⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	NH ₄ ⁺
phosphate	bromure	hydroxyde	thiosulfate	chromate	chlorure	nitrate	sulfate	carbonate	
PO ₄ ³⁻	Br ⁻	OH ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	C ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	

!! Donner les résultats suivants avec le bon nombre de chiffres significatifs !!

EX1/

Le glucose a pour formule **C₆H₁₂O₆**.

- 1)** Un échantillon contient **18 g** de glucose
 - Calculer la quantité de matière dans l'échantillon
- 2)** Calculer la masse de **2,5.10⁻² mol** de glucose
- 3)** Quelle masse de glucose faut-il peser pour obtenir **250 mL** d'une solution à **50 g.L⁻¹**
- 4)** Quelle masse de glucose de formule **C₆H₁₂O₆** faut-il peser pour obtenir **500 mL** d'une solution de concentration **2,5.10⁻² mol.L⁻¹**
- 5)** On dissous **15 g** de glucose dans **300 mL** d'eau
 - Calculer la concentration massique de la solution
 - Calculer la concentration molaire de la solution

EX2/

- 1)** On désire obtenir **250,0 mL** d'une solution de saccharose de concentration **1,0.10⁻² mol.L⁻¹** à partir d'une solution à **1,0.10⁻¹ mol.L⁻¹**
 - Calculer le volume de la solution concentrée qu'il faut prélever
- 2)** Dans une fiole jaugée de **250,0 mL**, on introduit **10,0 mL** d'une solution de glucose de concentration **2,5.10⁻² mol.L⁻¹** ; on complète la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
 - Calculer la concentration molaire de la solution diluée.

3) On dispose de **150,0 mL** d'une solution de glucose de concentration **2,0.10⁻¹ mol.L⁻¹**, que l'on souhaite diluer par **4**

- Quelle est la concentration de la solution diluée?
- Quel volume d'eau faudra-t-il ajouter ?

4) Pour préparer **50,0 mL** d'une solution diluée de concentration **2,0.10⁻² mol.L⁻¹**, on a utilisé **10,0 mL** d'une solution concentrée

- Calculer la concentration de la solution concentrée qu'il a fallu prélever.

EX3/

Écrire l'équation chimique de la dissolution dans l'eau de chacun des composés ioniques suivants :

- carbonate de sodium ; nitrate de zinc ; sulfate d'aluminium ; chlorure de baryum ; bromure de cuivre ; nitrate d'argent ; hydroxyde de cuivre ; thiosulfate de sodium

EX4/

On prépare trois solutions de même concentration molaire en soluté apporte **5,0.10⁻³ mol.L⁻¹**, en dissolvant dans l'eau respectivement du sulfate de potassium, du phosphate de potassium et du sulfate d'aluminium

- Donner la notation de chacune des solutions et déterminer la concentration effective des ions en solution dans chacun des cas.

EX5/

Dans les 2 cas de préparation suivants :

(a) Pour préparer une dosette de sérum physiologique, on dissout **45 mg** de chlorure de sodium dans **5,0 mL** d'eau distillée.

(b) On dissout **26,8 g** de chlorure de baryum dans de l'eau et on obtient **250 mL** de solution.

- Ecrire l'équation de dissolution du soluté dans l'eau

- Donner la formule de la solution obtenue

- Calculer les concentrations massique et molaire en soluté apporté de la solution

- En déduire la concentration molaire en ions présents dans la solution

EX6/

On désire préparer **100 mL** d'une solution de nitrate de cuivre de concentration **0,20 mol.L⁻¹**

1) Ecrire l'équation de dissolution du nitrate de cuivre ; donner la formule de la solution obtenue.

2) Calculer la masse de soluté nécessaire à la préparation de la solution

3) Donner les concentrations molaires en ions dans la solution

EX7/

Pour lutter contre les incendies de forêt, il est possible de larguer sur la végétation qui ne s'est pas encore enflammée un produit ignifugeant comme une solution de phosphate d'ammonium à la concentration massique de **65 g.L⁻¹**

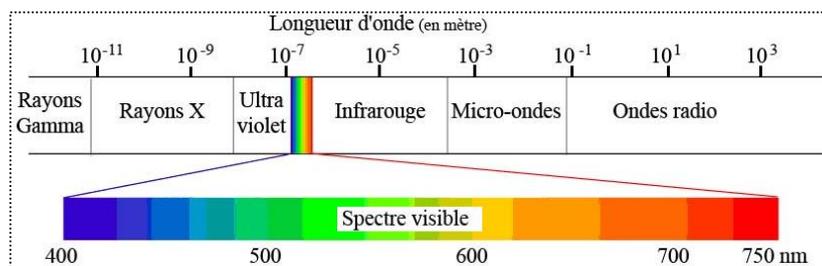
1) Ecrire l'équation de dissolution du phosphate d'ammonium dans l'eau ; donner la formule de la solution de phosphate d'ammonium.

2) Déterminer la concentration molaire de la solution en phosphate d'ammonium.

3) Déterminer les concentrations molaires en ions ammonium et phosphate dans la solution

Fiche 2 : **Analyses de la matière par spectroscopie IR****A : Présentation de la spectroscopie**

▪ La spectroscopie est une technique d'analyse d'échantillons et d'identification d'espèces chimiques. Cette technique est basée sur l'étude des interactions de la matière avec des radiations électromagnétiques.



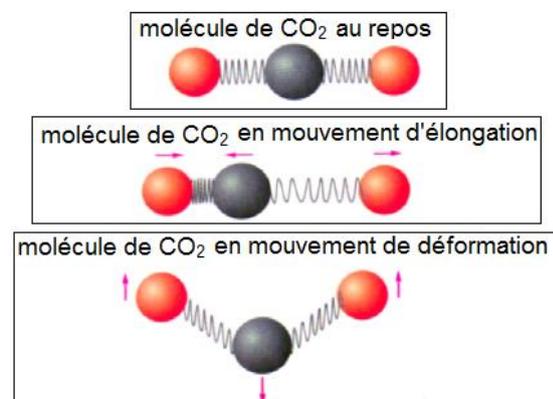
➤ On parle de « **spectroscopie UV-visible** », lorsque la matière étudiée est traversée par de la lumière appartenant au domaine de l'ultraviolet et du visible.

➤ On parle de « **spectroscopie IR** », lorsque la matière étudiée est traversée par de la lumière appartenant au domaine de l'infra-rouge.

▪ Lors d'une spectroscopie IR, le rayonnement IR, en traversant la matière, interagit avec les liaisons covalentes de la molécule en les faisant vibrer (*vibration d'élongation ou vibration de déformation*).

▪ Ainsi la spectroscopie infrarouge renseigne sur la **nature des liaisons covalentes** et sur les **groupes caractéristiques** de la molécule.

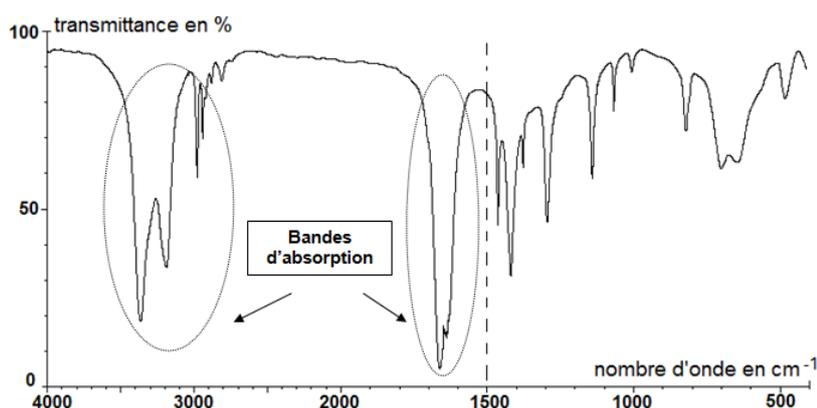
▪ La spectroscopie IR est complétée par la **spectroscopie RMN**, technique renseignant sur le squelette carboné de la molécule.



Ces deux techniques complémentaires sont utilisées, notamment,

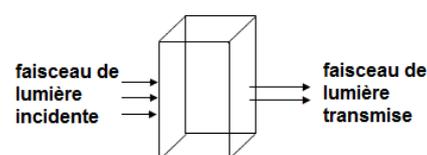
- dans l'industrie pharmaceutique, pour contrôler la pureté des médicaments synthétisés
- dans l'agroalimentaire, pour les contrôles de qualité
- dans la recherche des polluants de l'atmosphère

B : Le spectre IR



► La transmittance

▪ Lorsqu'une radiation lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ traverse une cuve contenant une espèce chimique une partie du rayonnement est absorbée, et l'autre partie est transmise



▪ En mesurant l'intensité du rayonnement incident I_0 et l'intensité du rayonnement transmis I , on définit une grandeur notée T et appelée **TRANSMITTANCE** : $T = \frac{I}{I_0}$

► Description du spectre

↳ Le spectre IR indique :

- en abscisse : le nombre d'onde en cm^{-1} définit comme étant $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

$$400 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$(2,5 \text{ } \mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ } \mu\text{m})$$

L'axe des abscisses est gradué selon des valeurs décroissantes de σ (donc croissantes de λ) ; la graduation n'est pas régulière

- en ordonnée : la transmittance exprimée en %

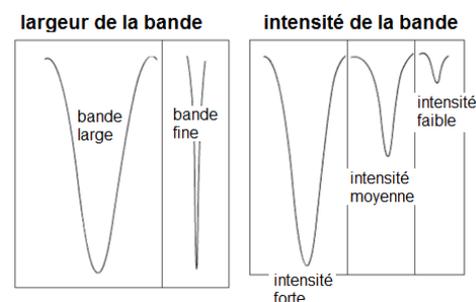
↳ On distingue 2 zones principales dans un spectre IR :

(1) pour les nombres d'onde compris entre 1500 et 4000 cm^{-1}

Cette zone ne contient qu'un nombre limité de bandes, correspondant à des types de liaisons particuliers

Chaque bande est caractérisée par :

- sa position dans le spectre, c'est-à-dire par la valeur du nombre d'onde du minimum de sa transmittance
- **sa largeur** (*bande large ou fine*)
- **son intensité** (*faible, moyenne ou forte*)

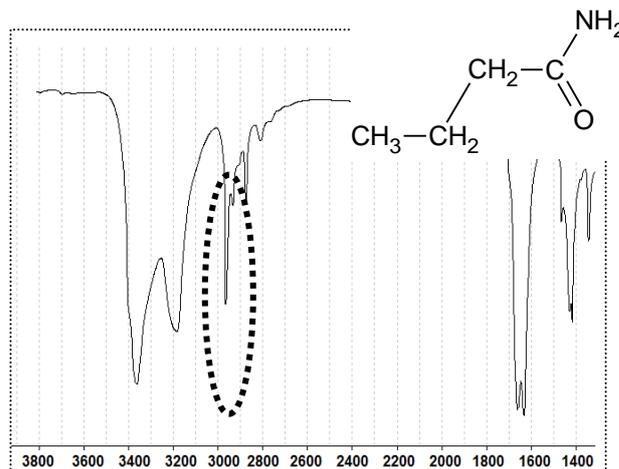
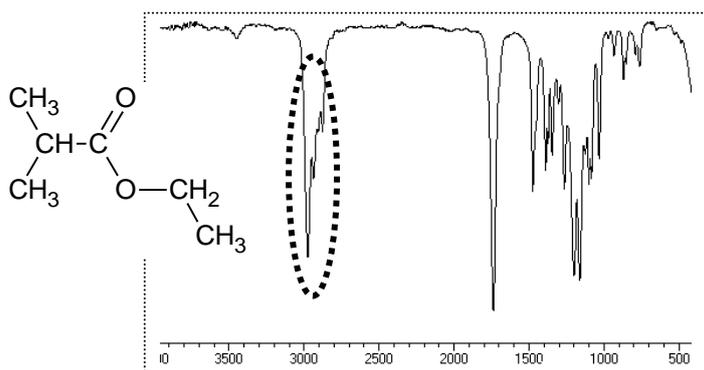


(2) pour les nombres d'onde compris entre 400 et 1500 cm^{-1}

Les bandes d'absorption sont extrêmement nombreuses pour les molécules possédant plusieurs atomes de carbone. Cette zone est appelée **empreinte digitale** de la molécule. Elle est exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence. On ne l'exploitera pas cette année.

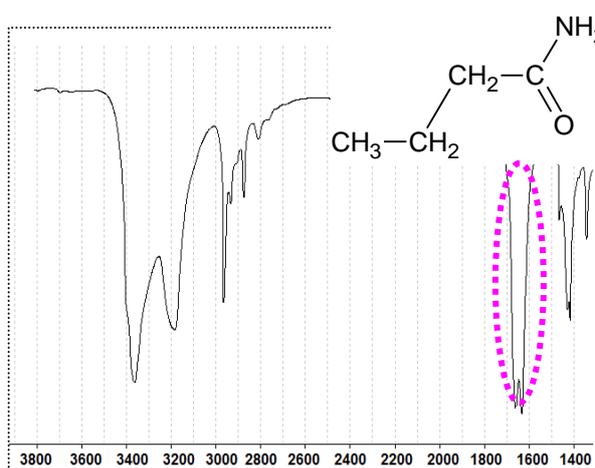
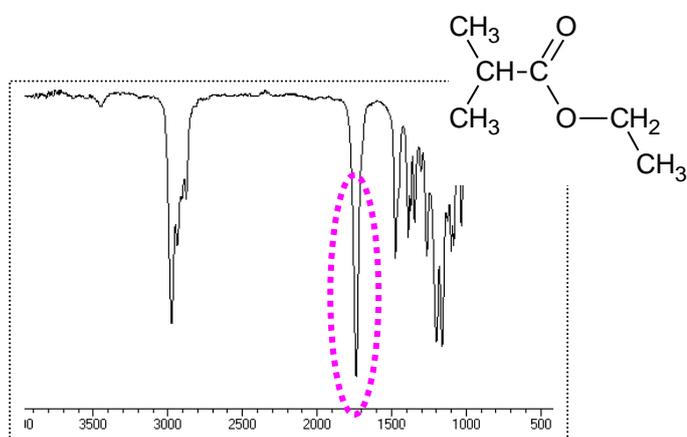
C : Spectres IR et groupes fonctionnels

► Les bandes communes



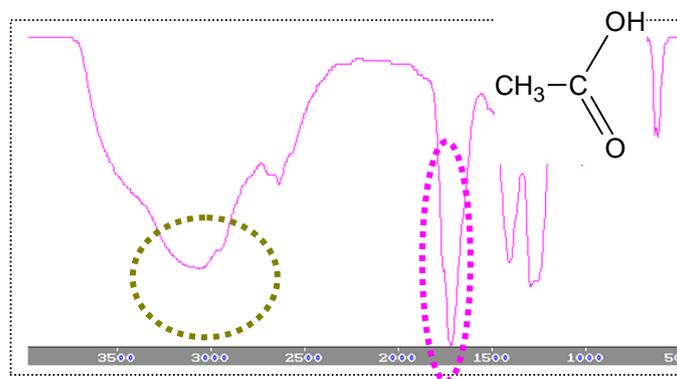
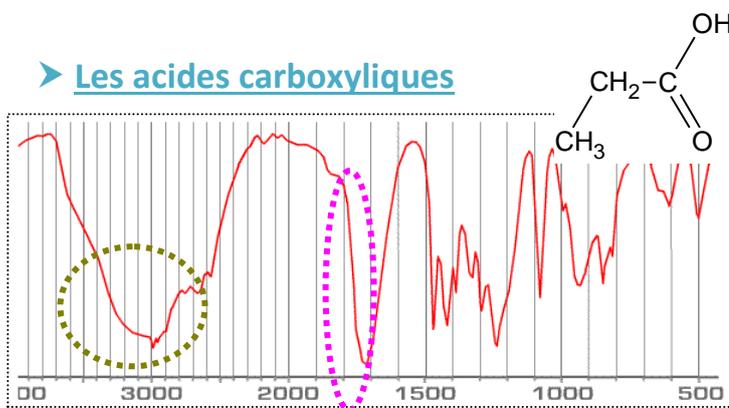
▪ Les spectres IR possèdent une bande commune vers **2800-3000 cm^{-1}** :

↳ Cette bande caractérise la présence de liaisons **C—H**



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupement $\text{C}=\text{O}$ possèdent une bande commune vers **1600-1800 cm^{-1}**

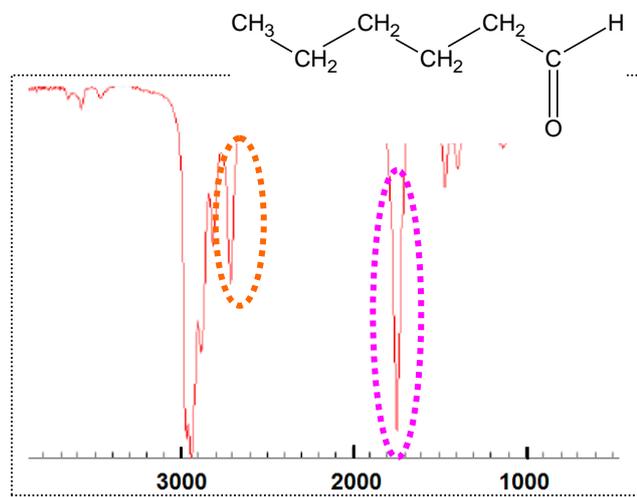
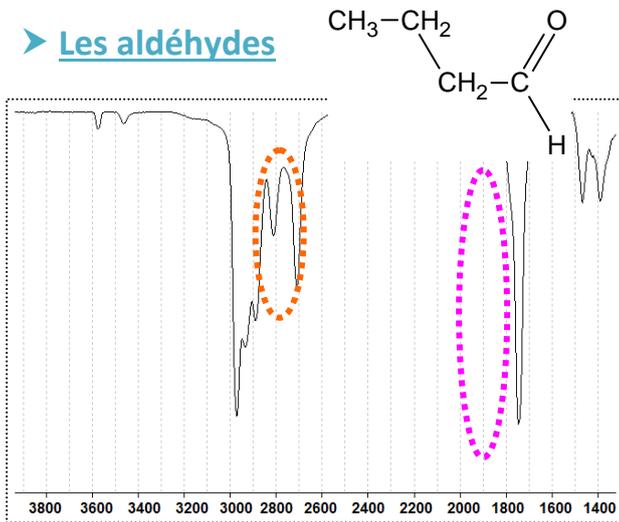
► Les acides carboxyliques



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupe carboxyle possèdent :

- une bande vers **1600-1800 cm^{-1}** caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$
- une bande large et forte vers **3000-3100 cm^{-1}**

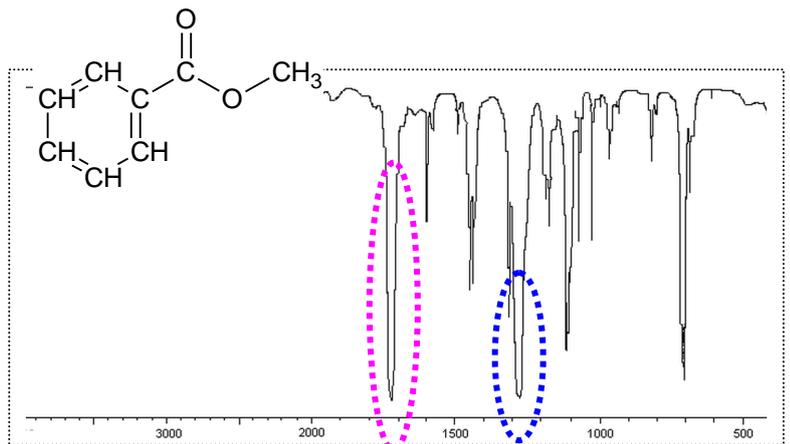
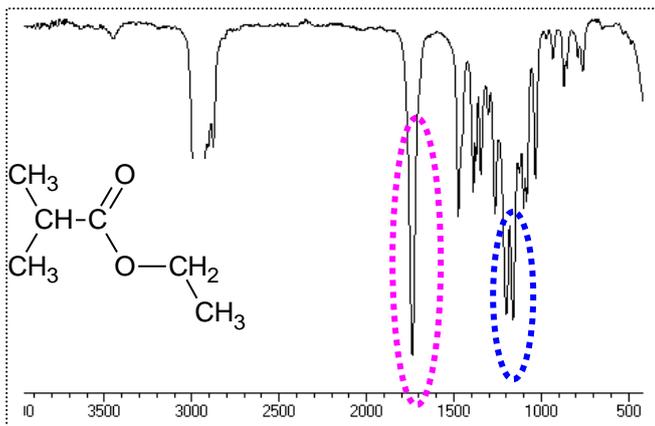
► Les aldéhydes



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupe caractéristique des aldéhydes possèdent :

- une bande vers **1600-1800 cm⁻¹** caractéristique du groupement C=O
- une bande moyenne vers **2700-2850 cm⁻¹**

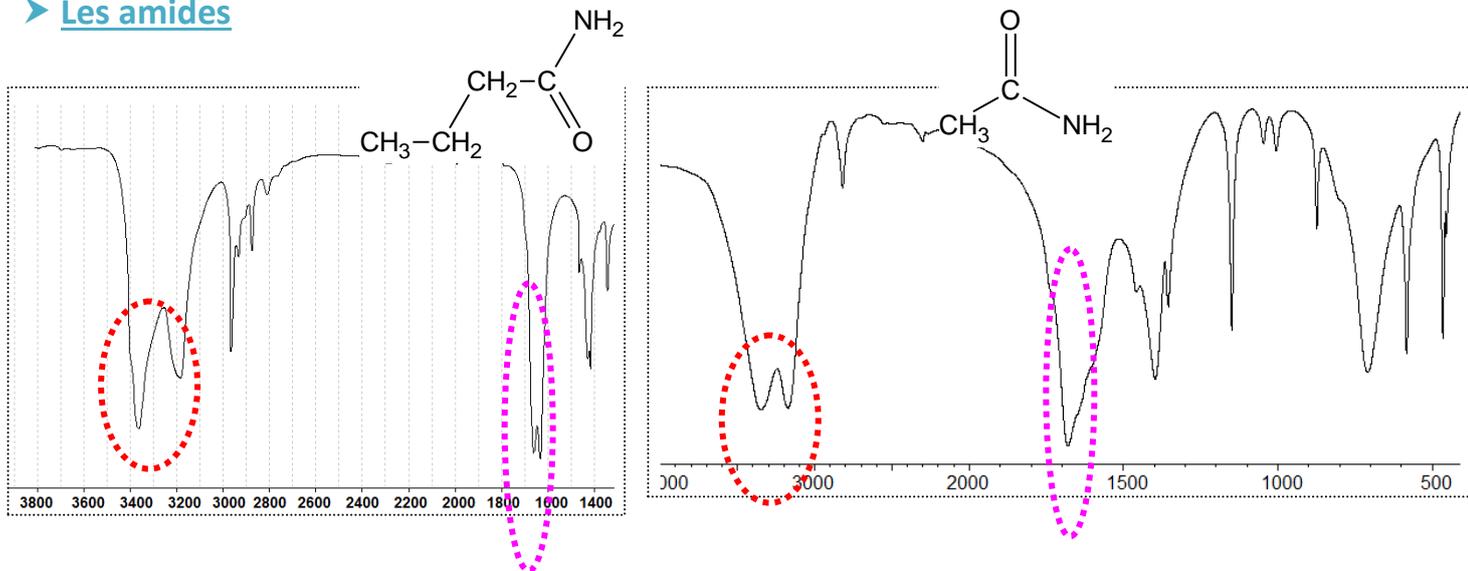
► Les esters



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupe des esters possèdent :

- une bande vers **1600-1800 cm⁻¹** caractéristique du groupement C=O
- une bande très forte vers **1100-1300 cm⁻¹**

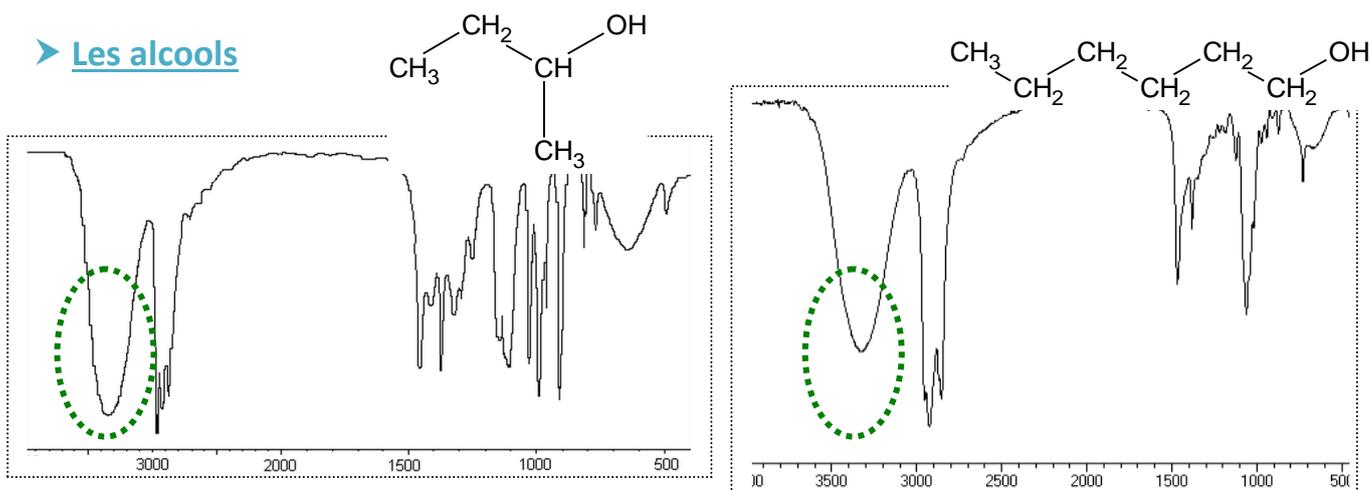
► Les amides



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupe des amides possèdent :

- une bande vers **1600-1800 cm^{-1}** caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$
- des bandes moyennes, large vers **3300 cm^{-1}**

► Les alcools



▪ Les spectres IR des molécules possédant le groupe hydroxyle possèdent :

- une bande large, moyenne à forte vers **3200-3700 cm^{-1}**

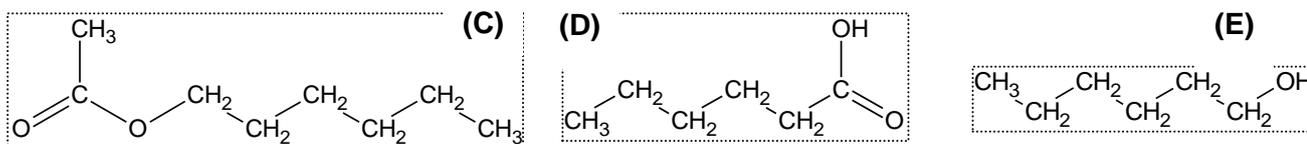
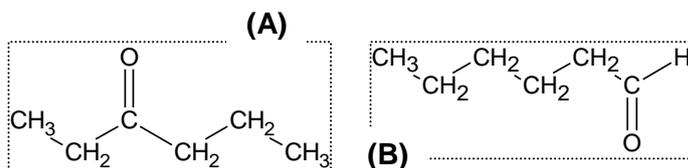
Applications

EX1/

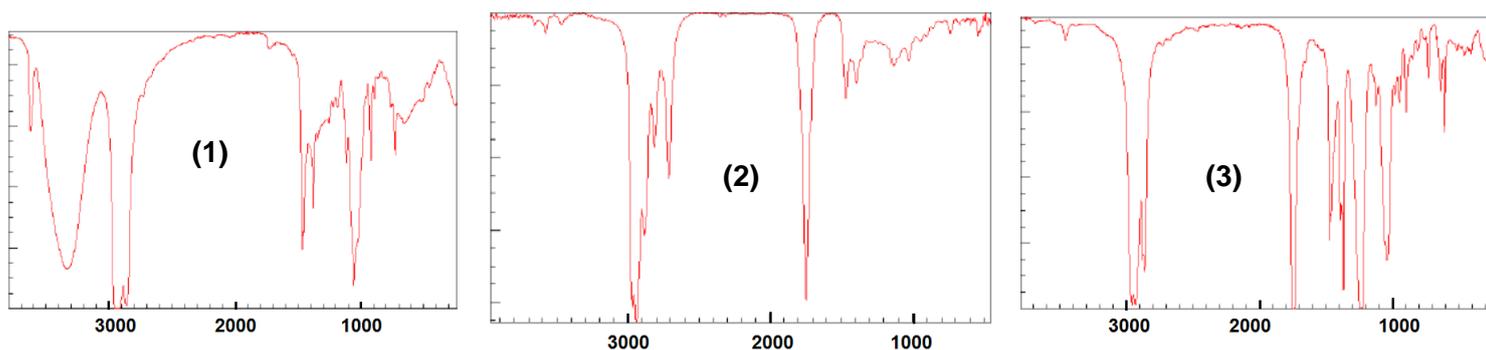
Un laborantin maladroit a mélangé les 3 étiquettes de 3 produits. Il effectue une analyse IR et il doit remettre les étiquettes en place.

S1 : hexanal (aldéhyde) ; S2 : éthanoate d'hexyle (ester) ; S3 : hexan-1-ol (alcool)

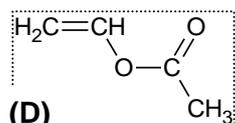
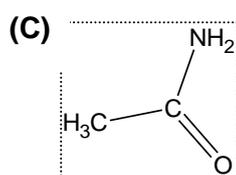
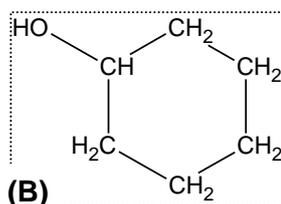
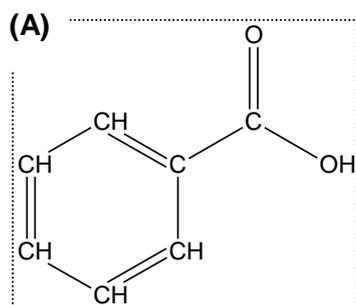
1) Déterminer les groupes fonctionnels présents dans les molécules ci-contre, puis retrouver les formules semi-développées correspondant aux molécules analysées par le laborantin



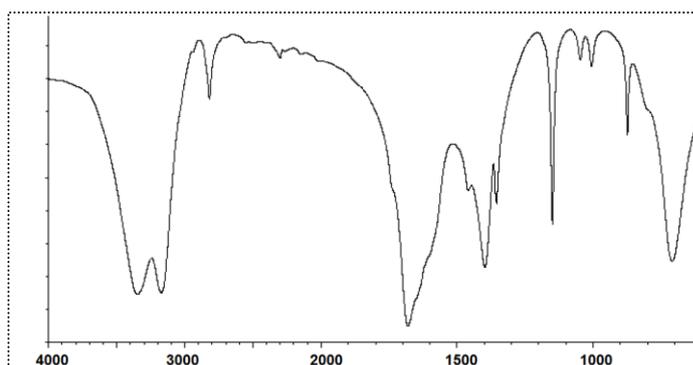
2) Retrouver le spectre IR des 3 molécules parmi ceux présentés ci-dessous



EX2/

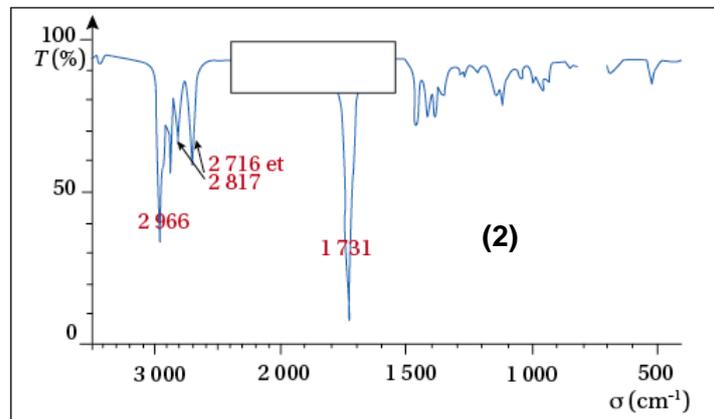
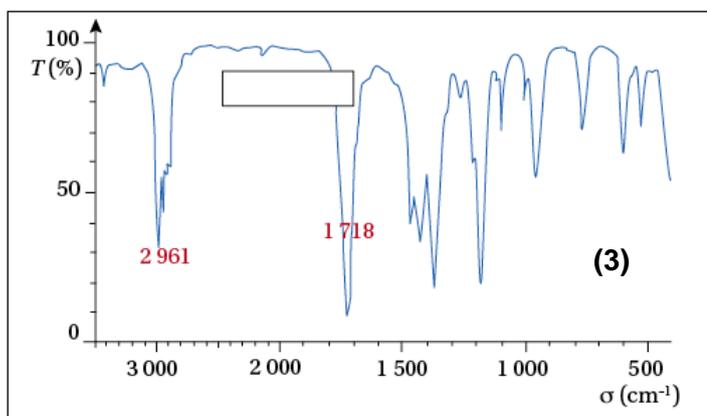
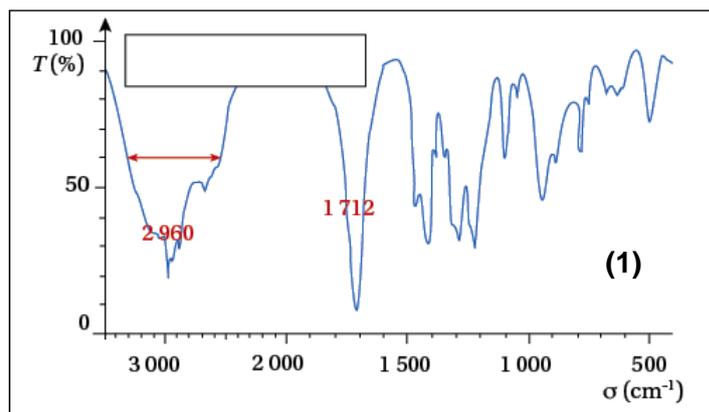
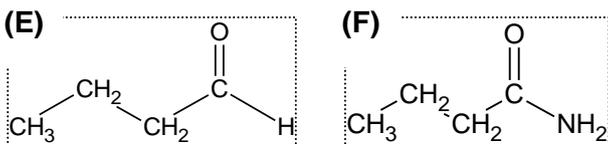
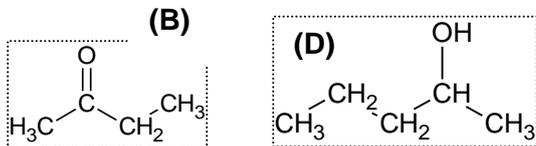
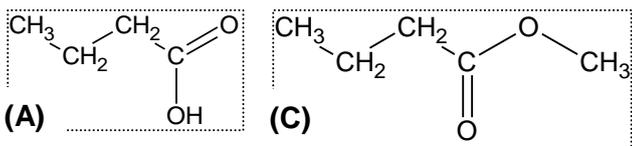


- Donner la formule topologique des molécules
- Entourer et nommer le groupe fonctionnel présent dans chacune des molécules
- Identifier la molécule dont on donne le spectre IR ci-dessous



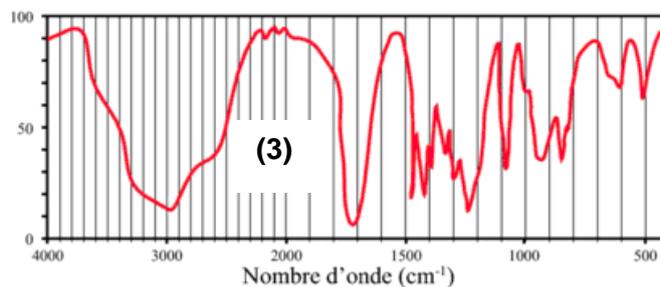
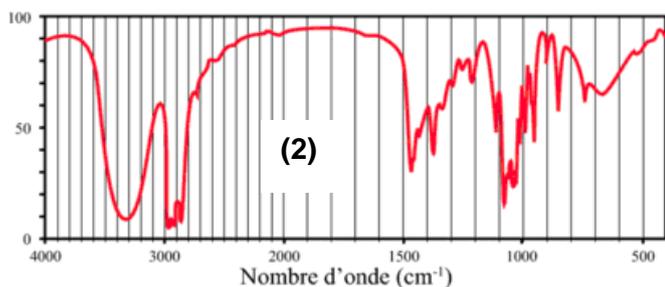
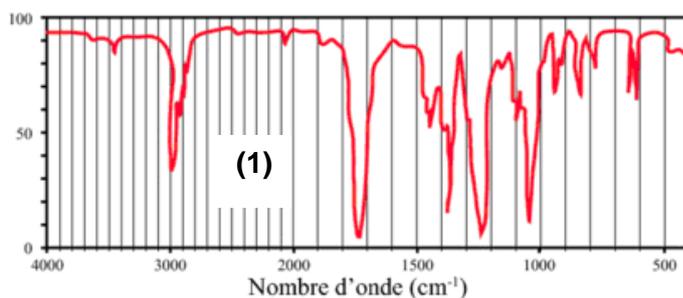
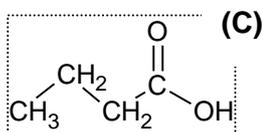
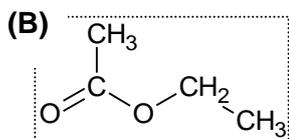
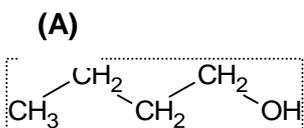
EX3/

- Associer à chaque spectre IR sa molécule



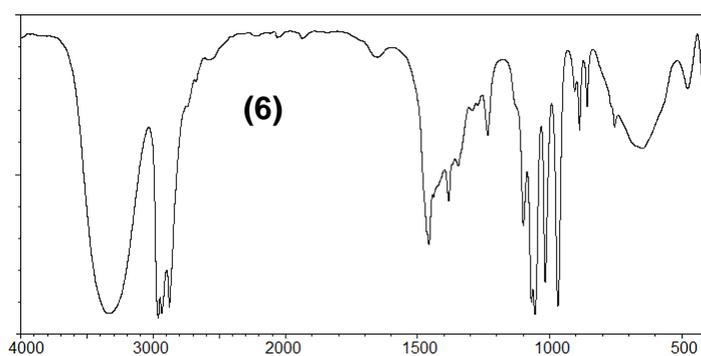
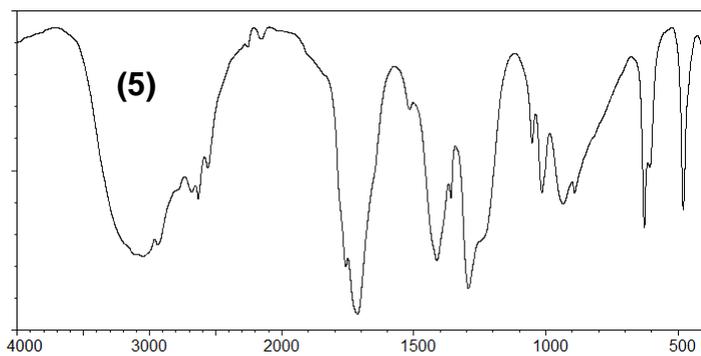
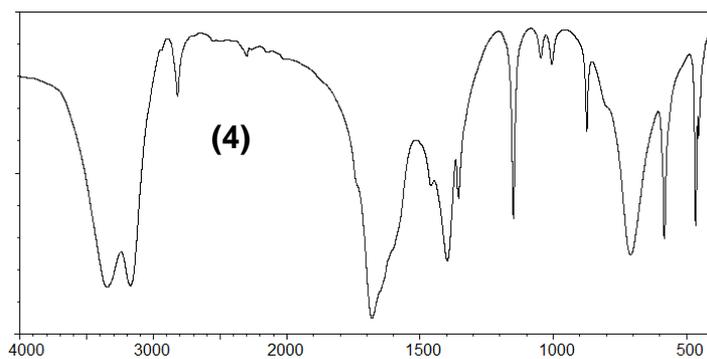
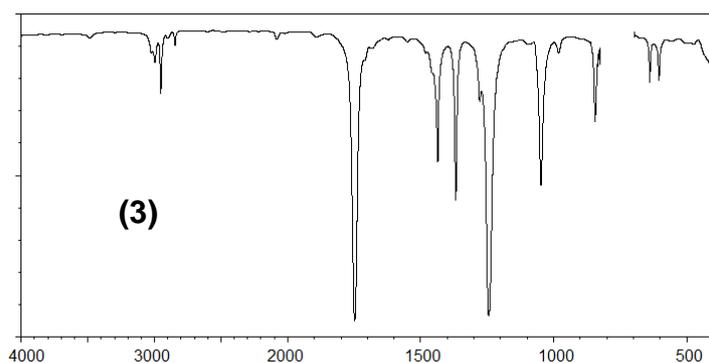
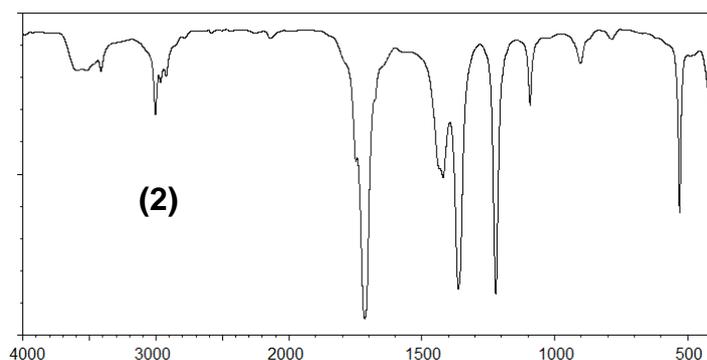
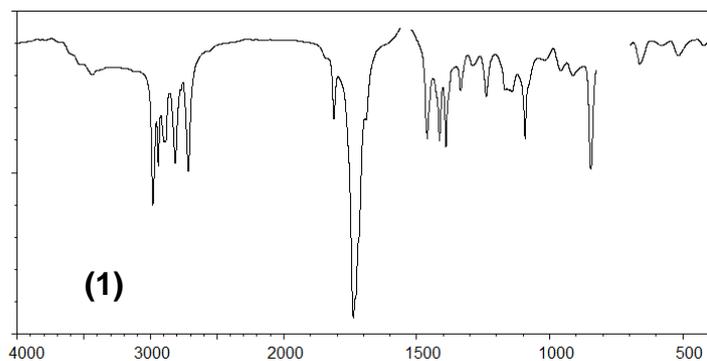
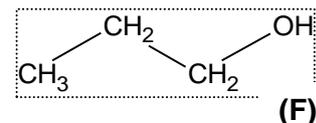
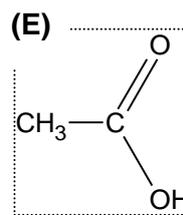
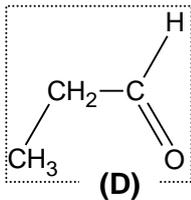
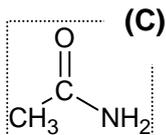
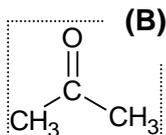
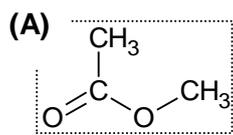
EX4/

- Associer à chaque molécule son spectre IR



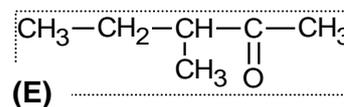
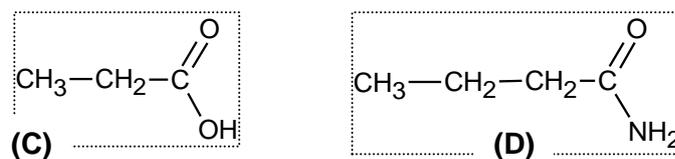
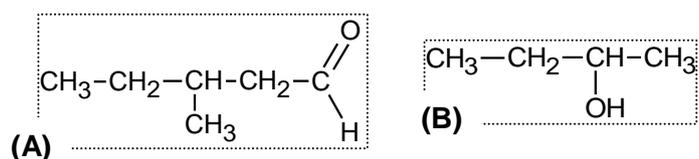
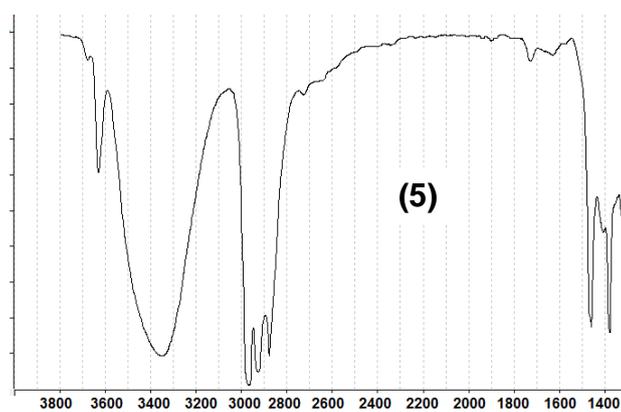
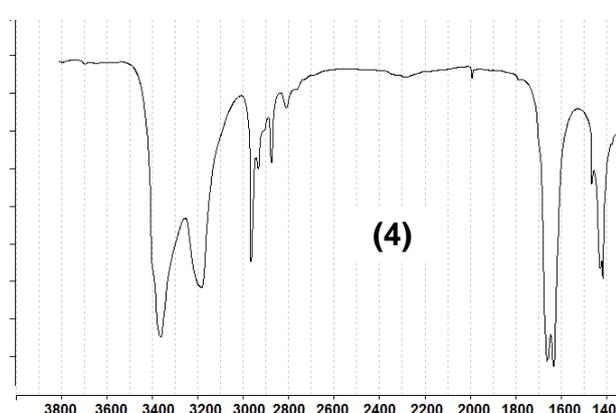
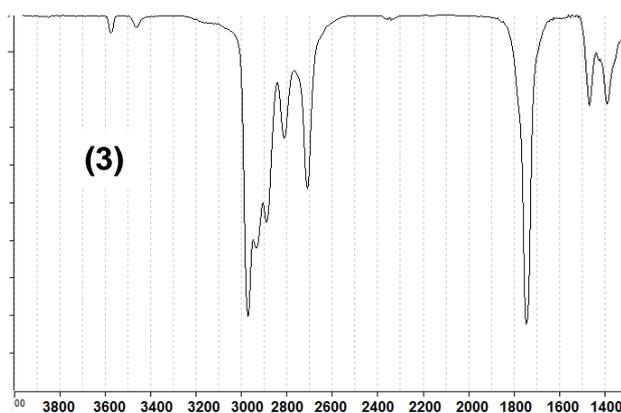
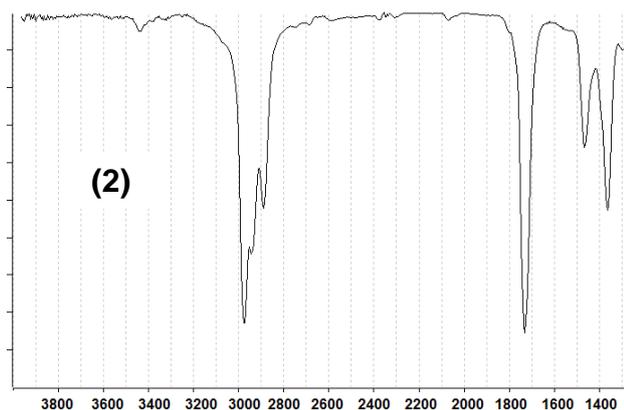
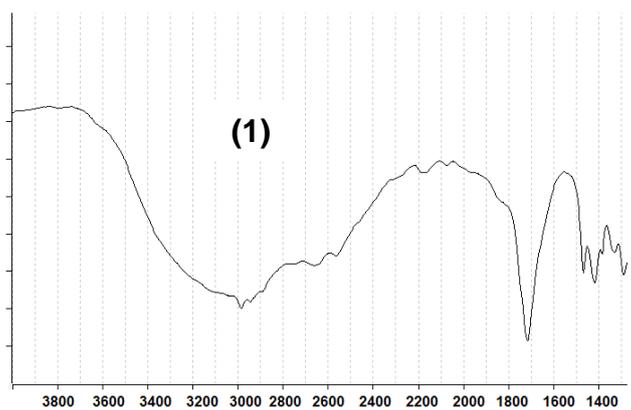
EX5/

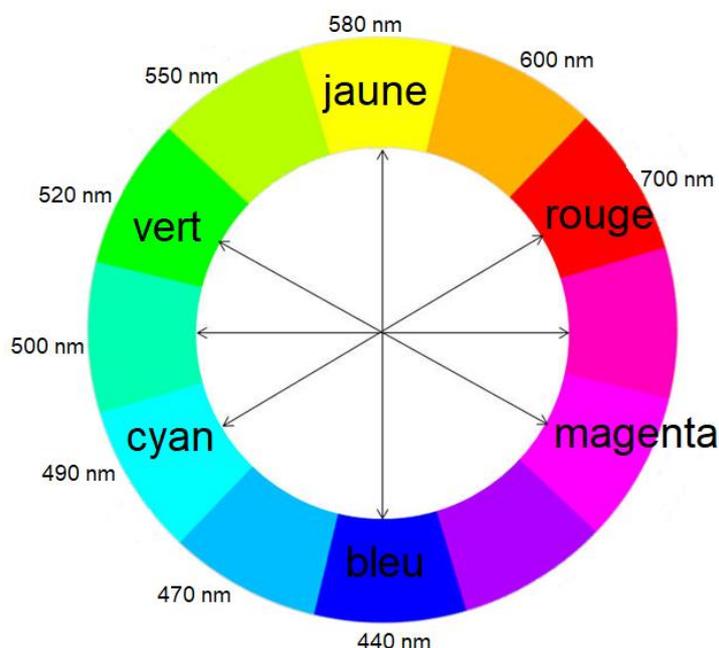
- Associer à chaque molécule son spectre IR



EX6/

- Associer à chaque molécule son spectre IR



Fiche 3 : **Analyse de la matière par spectroscopie UV-visible****A : La couleur d'une solution**

▪ Lorsque la lumière blanche, composée de multiples couleurs (*violet, bleu, vert, jaune, orange, rouge*), traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise.

Les couleurs transmises donnent dans l'œil, par synthèse additive, la couleur de la solution.

Exemple :

Une solution de permanganate de potassium (de couleur magenta), traversée par de la lumière blanche, absorbe les couleurs dans le domaine du vert ; la lumière transmise contient donc les couleurs violet, bleu, jaune, orange, et rouge. La synthèse additive de ces couleurs donnent du magenta

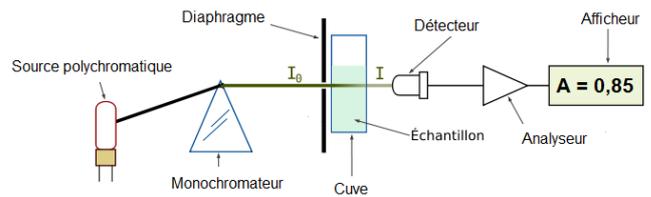
Longueurs d'ondes absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400-435	Violet	Vert-jaunâtre
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-verdâtre	Orange
490-500	Vert-bleuâtre	Rouge
510-560	Vert	Pourpre
560-580	Vert-jaunâtre	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-610	Orange	Bleu-verdâtre
610-750	Rouge	Vert-bleuâtre

Remarque: La couleur de la solution dépend de la couleur de la lumière incidente

B : Absorbance d'une solution

►► Le spectrophotomètre

▪ Dans un **spectrophotomètre**, une cuve contenant une solution est traversée par une radiation lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ .



L'intensité lumineuse I_{transmis} du faisceau transmis est inférieure à l'intensité lumineuse I_{incident} du faisceau incident.

▪ Le spectrophotomètre mesure ces intensités, puis calcule une grandeur notée **A** et appelée **ABSORBANCE** :

$$A = \log\left(\frac{I_{\text{incident}}}{I_{\text{transmis}}}\right)$$

L'absorbance dépend

- de l'épaisseur de solution traversée
- de la longueur d'onde de la radiation
- de la concentration de la solution

→ Plus le rayonnement est absorbé par la solution, plus la valeur de **A** est importante.

►► Les courbes d'absorbance

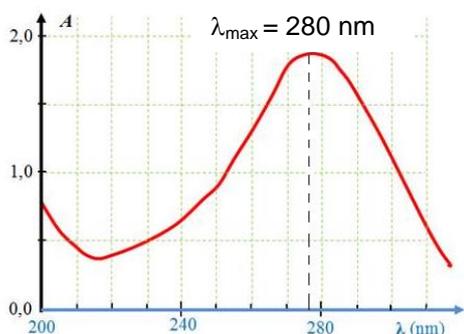
▪ Dans un spectrophotomètre, la longueur d'onde de la lumière incidente varie automatiquement ; l'appareil peut ainsi mesurer l'absorbance de la solution pour différentes longueurs d'onde.

↳ On peut alors représenter l'absorbance **A** en fonction de la longueur d'onde : le graphique obtenu est appelé **courbe d'absorbance** :

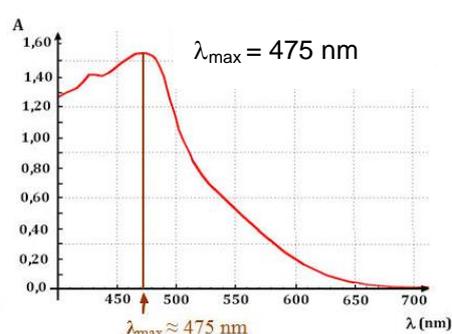
- Cette courbe est en forme de cloche, caractéristique de l'espèce chimique présente dans la solution et donnant sa couleur à la solution.

- cette courbe possède un maximum, pour une longueur d'onde notée λ_{max}

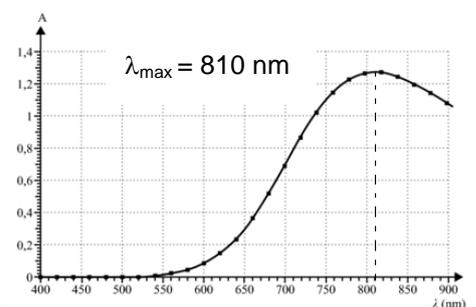
Courbe d'absorbance d'une solution d'acétone



Courbe d'absorbance d'une solution de diiode



Courbe d'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre (l'absorbance est due à l'ion Cu²⁺)

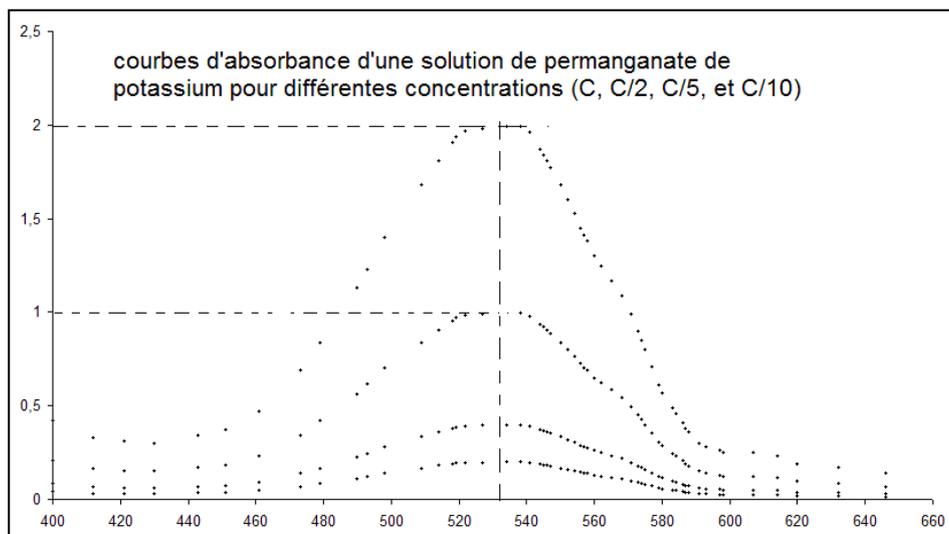


La solution est incolore car λ_{max} se trouve dans le domaine de l'UV ; la solution transmet toutes les couleurs du domaine du visible

La solution de diiode qui absorbe dans le bleu donne des solutions de couleur orange

Les ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, qui absorbent dans le rouge donnent des solutions de couleur bleue.

C : Loi de Beer-Lambert



►► La loi de Beer-Lambert

- On remarque dans la courbe précédente :
 - Lorsque l'on dilue par 2 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 2
 - Lorsque l'on dilue par 5 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 5
 - Lorsque l'on dilue par 10 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 10

- Pour de faibles concentrations, l'absorbance A d'une espèce X en solution est, pour une longueur d'onde donnée, proportionnelle à sa concentration $[X]$:

$$A = k \times [X]$$

- k dépend de la longueur d'onde et de la largeur de la cuve.
- A est sans unité
- $[X]$ est en mol.L^{-1}

►► Utilisation de la loi de Beer-Lambert

- On utilise la loi de Beer-Lambert afin de déterminer la concentration d'une solution

(1) : Réalisation d'une « échelle de teinte » :

- Par dilutions successives d'une solution initiale concentrée (appelée « solution mère »), on obtient une gamme de solutions diluées de la même espèce chimique, solutions appelées « solutions étalons »

(2) : Mesure d'absorbances

- On règle le spectrophotomètre de façon à ce que la lumière traversant la cuve ait une longueur d'onde très proche de λ_{max} , afin d'avoir des valeurs d'absorbances les plus grandes possibles.
- On mesure les absorbances des solutions étalons

(3) : Tracé de la courbe

- On trace la droite $A = f(C)$ (appelée « droite d'étalonnage ») dont on peut déterminer l'équation

(4) : Concentration inconnue

- On mesure l'absorbance de la solution dont on désire déterminer la concentration
- A l'aide de la droite d'étalonnage ou de son équation, on détermine la concentration inconnue

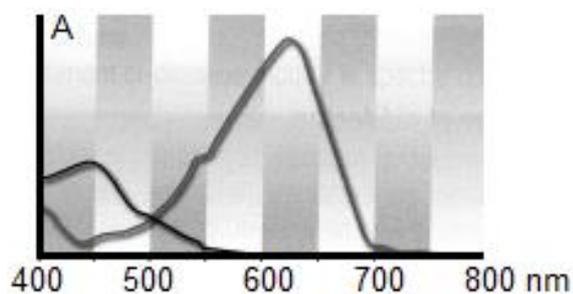
Applications

EX1/

Les courbes ci-après représentent les courbes d'absorbance des formes acide et basique, du bleu de bromothymol, noté BBT, indicateur coloré couramment utilisé en chimie.

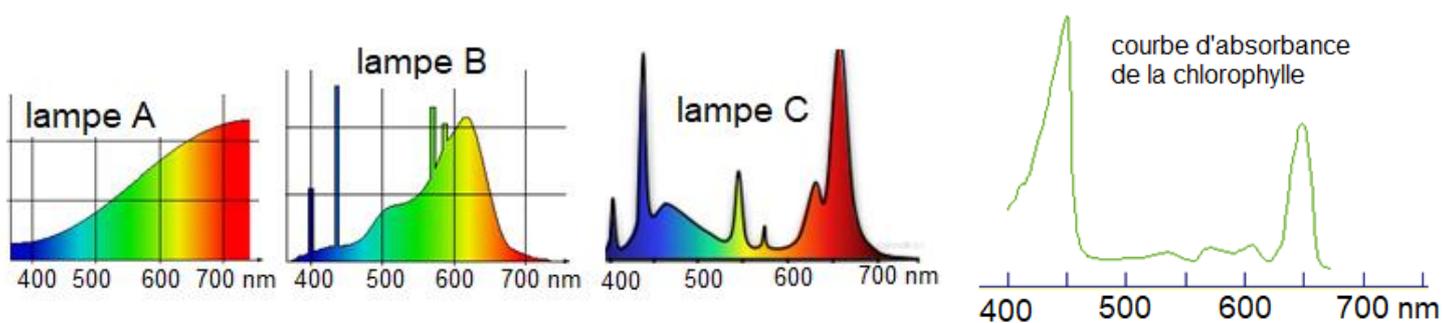
La courbe présentant le pic le plus haut correspond à la forme basique du BBT et l'autre courbe, à sa forme acide.

- Quelle sera la couleur du BBT en milieu acide ?
- Quelle sera la couleur du BBT en milieu basique ?



EX2/

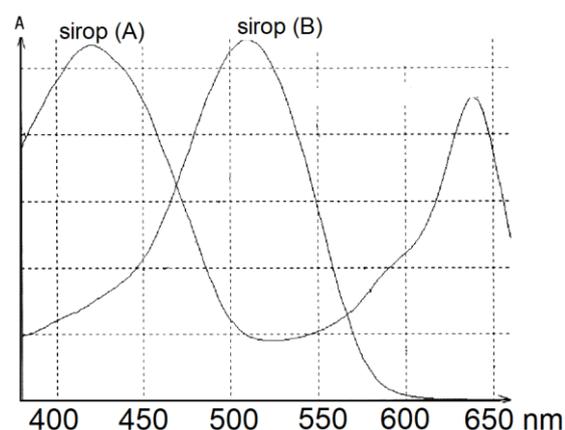
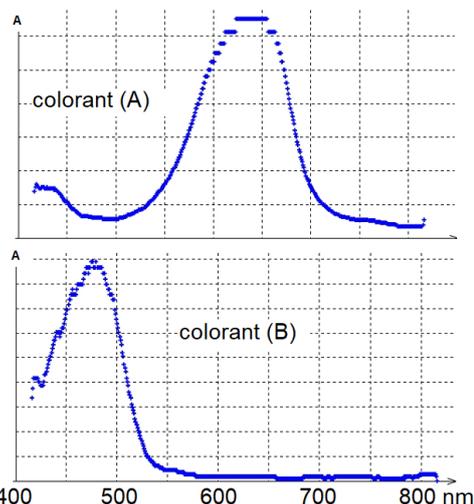
On donne ci-dessous les spectres d'émission de 3 sources lumineuses ainsi que la courbe d'absorbance de la chlorophylle ; on désire savoir quelle lampe peut favoriser la croissance d'une plante.



- 1) Donner les couleurs absorbées et les couleurs transmises par une plante qui nous apparaît verte en lumière blanche.
- 2) Quelles radiations doivent être présentes dans la lampe utilisée ? En déduire la lampe la plus adaptée à la croissance de la plante

EX3/

On donne ci-contre les courbes d'absorption de 2 sirops d'un enfant. Quel sera le goût des sirops ?



EX4/

On donne ci-contre la courbe d'absorbance de deux colorants : le bleu patenté et le jaune de tartrazine

- associer à chacun des colorants, sa courbe d'absorbance

EX5/

On désire déterminer la concentration massique d'un colorant rouge (E124) contenu dans un sirop de grenadine

1) Après avoir fabriqué une gamme de solutions étalons contenant ce colorant, on mesure leur absorbance à $\lambda = 520 \text{ nm}$.

$C_m \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0	2	4	6	8
A	0	0,29	0,55	0,88	1,18

Les concentrations sont connues à 2% près ;
l'incertitude sur la mesure de A se détermine à l'aide de la formule : $UA = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \text{digit}$;

1.1. Etablir un tableau donnant les valeurs des concentrations et des absorbances avec leur incertitude

1.2. A l'aide du logiciel Regressi, tracer la droite $A=f(C)$; indiquer les ellipses d'incertitudes.

2) On prépare une solution S de sirop **dilué 10 fois**, puis on mesure l'absorbance de cette solution de sirop dans les mêmes conditions expérimentales que pour les solutions étalons ; on trouve **A = 0,35**

2.1. Donner l'encadrement de la valeur de l'absorbance de la solution diluée de sirop.

2.2. Pour chaque valeur limite de l'absorbance, déterminer la concentration massique de la solution diluée de sirop ; exprimer la valeur de cette concentration avec son incertitude

2.3. En déduire la concentration massique du colorant dans le sirop pur

3) Le colorant E124 est toxique à forte dose. Pour ce colorant, il existe une DJA (Dose Journalière Admissible) : **on ne doit pas consommer, par jour, plus de 4 mg de ce colorant par kg de sa masse corporelle**

3.1. Calculer la masse de ce colorant que peut absorber un enfant de 30 kg

3.2. A l'aide de la réponse à la question 4.2. calculer le volume de sirop que peut consommer quotidiennement l'enfant sans dépasser sa DJA en E124

EX6/

L'Alodont® est une solution pour bain de bouche dont la couleur bleutée est due à un colorant, le bleu patenté ; on désire déterminer expérimentalement la concentration en bleu patenté dans cette solution dentaire

1) Le préparateur dissout **0,12 g** de bleu patenté de masse molaire **1180 g.mol⁻¹** dans **500 mL** d'eau.

- Calculer la concentration molaire en bleu patenté dans la solution préparée

2) Il désire obtenir **1,0 L** de solution de bleu patenté, à **2,0.10⁻⁶ mol.L⁻¹**, à partir d'une solution de concentration **2,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹**. Comment doit-il procéder ?

3) Par dilutions successives, le préparateur obtient des solutions dont les concentrations varient de 2,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à 0,40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; puis il mesure l'absorbance de ces solutions diluées en utilisant un spectrophotomètre. Il obtient les résultats suivants

$C \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$	0,4	0,8	1	1,4	2
A	0,06	0,14	0,18	0,25	0,35

Les concentrations sont connues à 2% près ;
l'incertitude sur la mesure de A se détermine à l'aide de la formule : $UA = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \text{digit}$;

3.1. Etablir un tableau donnant les valeurs des concentrations et des absorbances avec leur incertitude

3.2. A l'aide du logiciel Regressi, tracer la droite $A=f(C)$; indiquer les ellipses d'incertitudes.

4) L'absorbance de la solution d'Alodont[®] est, dans les mêmes conditions de mesure **A = 0,13**.

4.1. Donner l'encadrement de la valeur de l'absorbance de la solution d'Alodont[®].

4.2. Pour chaque valeur limite de l'absorbance, déterminer la concentration de la solution de bleu patenté

4.3. Exprimer la valeur de la concentration en bleu patenté de la solution d'Alodont[®] avec son incertitude

EX7/

L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Elle a une couleur rose et une odeur chlorée.

L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume **V = 100 mL** :

« - solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif – permanganate de potassium 0,0010 g – dihydrogénophosphate de sodium dihydraté – eau purifiée ».

Cet exercice propose de vérifier une partie des indications de l'étiquette, en réalisant un dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium en solution.

M(O) = 16,0 g.mol⁻¹ ; M(K) = 39,0 g.mol⁻¹ ; M(Mn) = 55,0 g.mol⁻¹ ;

1) Afin de réaliser une échelle de teintes, on prépare un volume $V_0 = 500$ mL d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium à la concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Calculer la masse de permanganate de potassium solide (de formule $KMnO_4$) à peser pour préparer cette solution par dissolution.

2) La solution S_0 permet de préparer une échelle de teintes constituée par cinq solutions dont on mesure l'absorbance A à la longueur d'onde 530 nm.

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration C (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
A	0,221	0,179	0,131	0,088	0,044

2.1. Tracer la courbe représentant $A = f(C)$

2.2. À partir du spectre d'absorption ci-contre, réalisé avec une solution de permanganate de potassium, expliquer comment on a choisi la longueur d'onde pour cette étude.

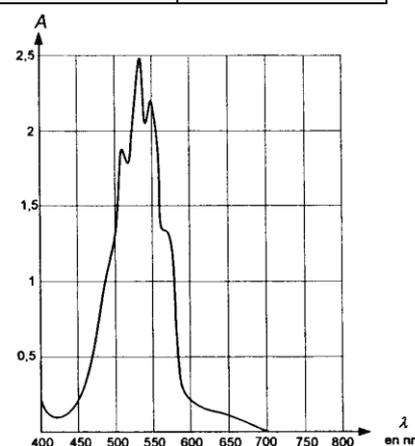
2.3. Ce spectre a-t-il été réalisé avec une solution de concentration molaire plus élevée ou plus faible que celles du tableau précédent? Justifier sans calcul.

3) L'absorbance de l'eau de Dakin à la longueur d'onde $\lambda = 530$ nm est 0,14.

À cette longueur d'onde, et pour les concentrations des espèces chimiques de l'eau de Dakin, on admettra que seul le permanganate de potassium intervient dans la mesure de l'absorbance.

3.1. En déduire la concentration molaire C_{exp} en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin.

3.2. À partir des données de l'étiquette, calculer la concentration molaire $C_{théorique}$ en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin et comparer au résultat expérimental en calculant un écart relatif.



Fiche 4 :

Les dosages

A : Doser une solution

- Des dosages sont utilisés pour contrôler de nombreux produits courants parmi lesquels figurent la plupart de nos boissons. C'est ainsi que l'on mesure la concentration des ions dans les eaux minérales, l'acidité des vins, les taux d'acide orthophosphorique dans les boissons au cola ou la concentration de l'acide lactique dans le lait. Ils permettent aussi les analyses médicales (cholestérol, glycémie,...) ainsi que le contrôle des eaux (eau potable, mer, rivière, piscine,...)

→ Réaliser un dosage, c'est déterminer, avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique dissoute en solution.

→ Il existe deux grandes catégories de dosages :

- les dosages par étalonnage
- les dosages par titrage.

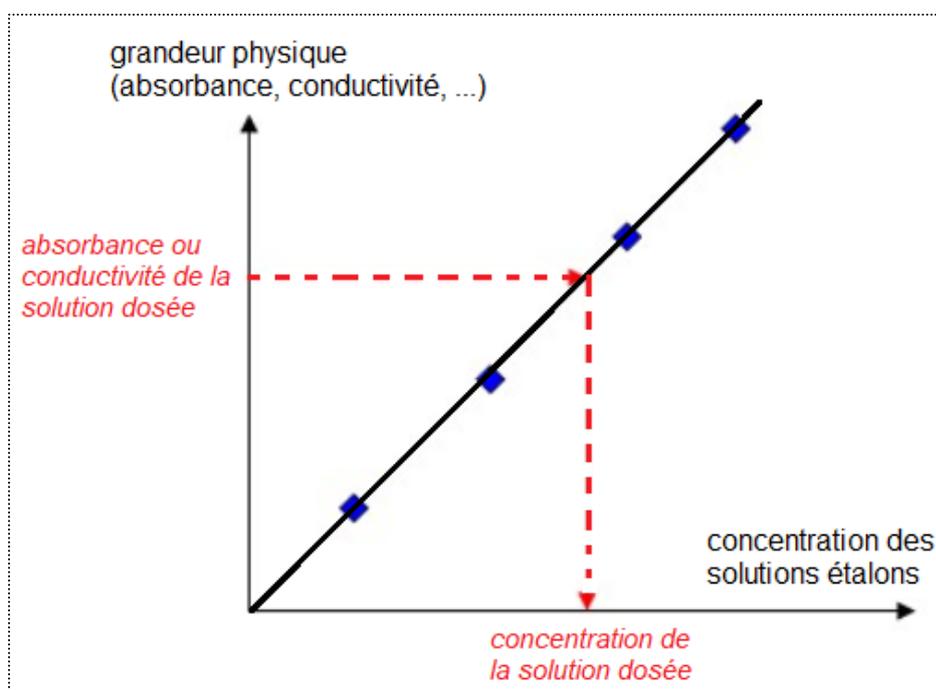
B : Les dosages par étalonnage

- On met en œuvre une méthode de dosage par étalonnage dans le cas où la concentration de l'espèce chimique à doser est proportionnelle à une grandeur physique facilement mesurable :

- *la conductivité de la solution*
- *l'absorbance de la solution*

- On mesure cette grandeur sur une série de solutions contenant la même espèce chimique, de concentrations connues (*solutions appelées « solutions étalons »*), ainsi que sur l'échantillon à étudier.

- On trace *la droite d'étalonnage* reliant la grandeur physique mesurée à la concentration des différentes solutions étalons. L'exploitation de cette droite d'étalonnage permet de déterminer la concentration inconnue.



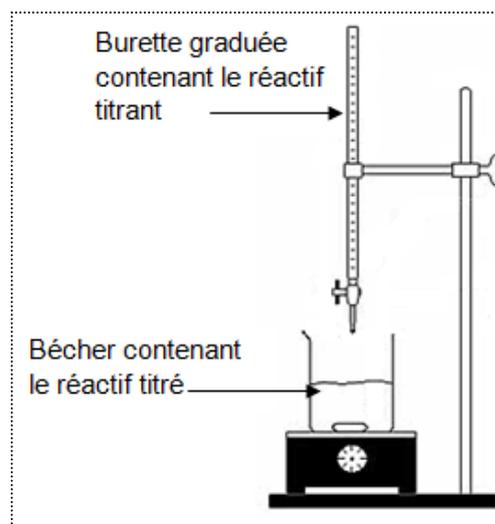
C : Les dosages par titrage

• Au cours d'un dosage par titrage, une réaction chimique (appelée « **réaction du dosage** ») se déroule entre une espèce dont on veut déterminer la concentration dans une solution et une espèce dont on connaît la réaction :

- la solution contenant l'espèce à doser est placée dans un *bécher* ou un *erlenmeyer*; elle contient **le réactif titré**.
- la solution qui réagit avec cette première solution est contenue dans une *burette graduée*, elle contient **le réactif titrant**.

↳ **Avec la burette, on verse progressivement le réactif titrant dans le réactif titré.** Le suivi du dosage se fait :

- par une mesure de pH (dosage pH-métrique) lorsque la réaction du dosage se fait entre un acide et une base
- par une mesure de conductivité (dosage conductimétrique) lorsque la réaction du dosage met en jeu des espèces ioniques
- par un l'observation d'un changement de couleur au cours du dosage (dosage colorimétrique) lorsque la réaction du dosage met en jeu des espèces colorées



► ► L'équivalence d'un dosage par titrage

- Au début du dosage, le réactif titré dans le bécher est en excès.
- Au cours du dosage, on verse le réactif titrant contenu dans la burette dans le bécher. La réaction consomme le réactif titré.

↳ A un instant donné, le réactif titrant ajouté au milieu réactionnel a réagi entièrement avec la quantité de réactif titré initialement présente. Les 2 réactifs sont alors entièrement consommés.

↳ **On dit que l'on a atteint l'équivalence**

- Lorsque l'on dépasse l'équivalence, le réactif titrant que l'on continue de verser devient en excès dans le bécher

➤ **Au cours de la réaction de dosage, l'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques**

Exemple : Lors d'une réaction $2 A + 3 B \rightarrow \dots\dots\dots$

↳ Les proportions stœchiométriques indiquent qu'il faut 2 moles de A pour réagir avec 3 moles de B ; si la quantité de moles de A est n_A , alors il faudra une quantité de B telle que

quantité de A	Quantité de B	$\frac{n_A}{2} = \frac{n_B}{3}$
2	3	
n_A	n_B	

Généralisation à toute réaction telle que $a A + b B \rightarrow \dots\dots$

Les proportions stœchiométriques donnent : $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$

Remarque :

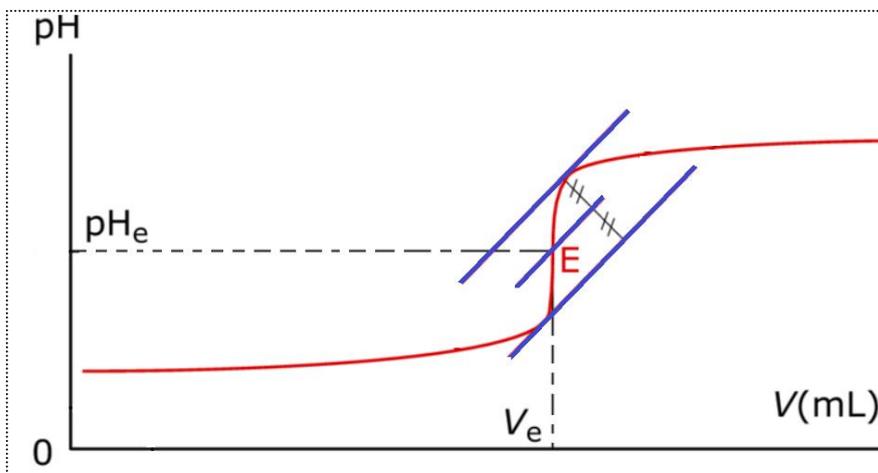
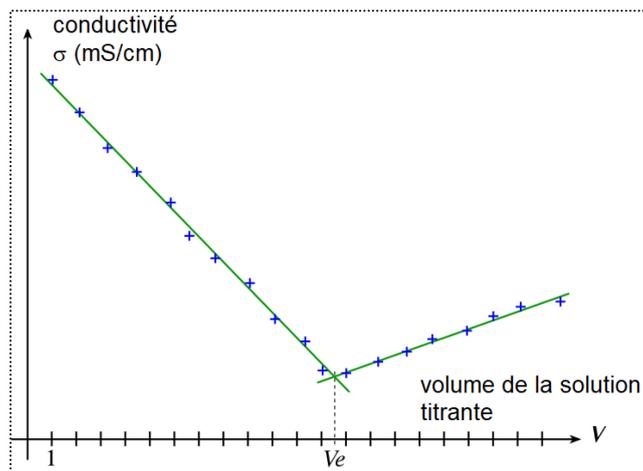
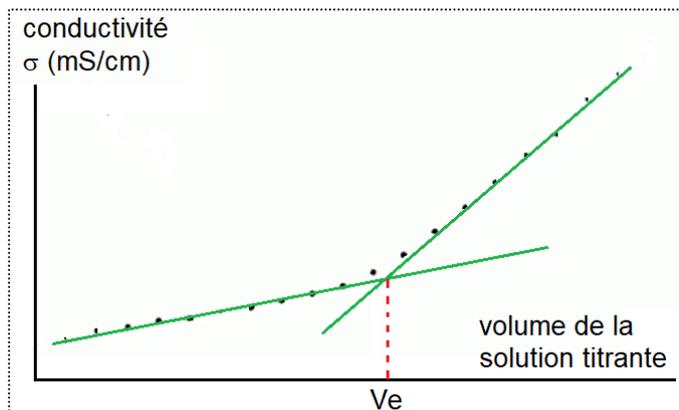
Lorsque les coefficients sont de 1, on a $n_A = n_B$

► ► Détermination de l'équivalence lors d'un dosage par titrage

↳ Lors d'un dosage colorimétrique, le volume à l'équivalence se repère par un changement de couleur.

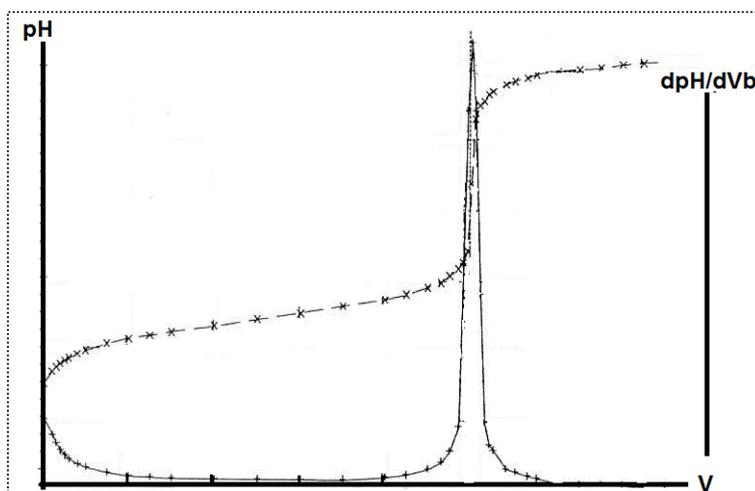
↳ Lors d'un dosage conductimétrique, on trace la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrante}})$ représentant les variations de la conductivité σ de la solution dans le bécher, en fonction du volume de la solution titrante versée.

On observe alors 2 segments de droite : le volume à l'équivalence se repère lors de la rupture de pente



↳ Lors d'un dosage pH-métrique, on trace la courbe $pH = f(V_{\text{titrante}})$ représentant les variations du pH de la solution dans le bécher, en fonction du volume de la solution titrante versée.

Le volume à l'équivalence se repère grâce à la méthode des tangentes, ou grâce à la position du maximum de la courbe $\frac{dpH}{dV} = f(V_{\text{titrante}})$



Applications : les dosages par étalonnage

EX1/

Le sérum physiologique, utilisé notamment pour le soin des bébés, est une solution aqueuse de chlorure de sodium. Sa forme commerciale se présente en dosettes de **5,0 mL** dont l'étiquette affiche une concentration de **9,0 g.L⁻¹** en chlorure de sodium.

On désire déterminer la concentration de la solution contenue dans une dosette afin de vérifier l'indication de l'étiquette de la boîte.

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

1) Afin de préparer une solution mère S_0 de chlorure de sodium, on dissout **5,85 g** de soluté NaCl dans une fiole jaugée de **1,0 L**.

- Calculer la concentration C_0 de la solution obtenue.

2) A partir de la solution S_0 , on prépare des solutions diluées ; puis on mesure les conductivités des solutions

Solutions	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$\sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)}$	0,22	0,40	0,57	0,75	0,98	1,13	1,34

- Indiquer le protocole expérimental afin de préparer **100,0 mL** de solution S_4 à partir de la solution S_0

3)

3.1. Etablir un tableau donnant les valeurs des concentrations et des conductivités avec leur incertitude

Les concentrations sont connues à 2% près ; l'incertitude sur la mesure de la conductivité se détermine à l'aide de la formule : $U_\sigma = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \text{digit}$;

3.2. A l'aide du logiciel Regressi, tracer la droite $\sigma = f(C)$; indiquer les ellipses d'incertitudes.

4)

4.1. La dosette de sérum physiologique de **5,0 mL** est **diluée par 20**

- Indiquer le protocole expérimental de la dilution.

4.2. On mesure la conductivité de la solution de sérum dilué et on trouve $\sigma = 0,75 \text{ mS.cm}^{-1}$

- Donner l'encadrement de la valeur de la conductivité de la solution diluée de sérum physiologique.

- Pour chaque valeur limite de la conductivité, déterminer la concentration molaire de la solution diluée de sérum ; exprimer la valeur de cette concentration avec son incertitude

4.3. Calculer la concentration molaire de la solution commerciale de sérum physiologique.

4.4. Calculer la concentration massique de la solution commerciale de sérum physiologique ; le résultat trouvé est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

EX2/

L'hypocalcémie aiguë (*qui se manifeste par des spasmes musculaires douloureux accompagnés de troubles respiratoires voire de convulsions*) peut être traitée en cas d'urgence, par injection intraveineuse d'une solution de chlorure de calcium (Ca^{2+} ; 2Cl^-).

On désire déterminer la concentration molaire en soluté apporté de la solution de chlorure de calcium contenue dans une ampoule traitant l'hypocalcémie

1) A l'aide d'une cellule conductimétrique, on mesure la conductivité σ de solutions de chlorure de calcium dont on connaît les concentrations **C**.

C (mmol.L⁻¹)	1,0	2,5	5,0	7,0	8,5
σ (mS.m⁻¹)	27	68	136	190	231

- Etablir un tableau donnant les valeurs des concentrations et des conductivités avec leur incertitude

Les concentrations sont connues à 2% près ; l'incertitude sur la mesure de la conductivité se détermine à l'aide de la formule : $U_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \text{digit}$;

- A l'aide du logiciel Regressi, tracer la droite $\sigma = f(C)$; indiquer les ellipses d'incertitudes.

2) La solution commerciale contenue dans l'ampoule étant trop concentrée, on l'a diluée : on verse le contenu de l'ampoule de **5,0 mL** dans une fiole jaugée de **1,0 L**

- Calculer le facteur de dilution

3) La mesure de la conductivité de la solution diluée a donnée $\sigma = 160 \text{ mS.m}^{-1}$

3.1.

- Donner l'encadrement de la valeur de la conductivité de la solution diluée de chlorure de calcium.

- Pour chaque valeur limite de la conductivité, déterminer la concentration molaire de la solution diluée de chlorure de calcium ; exprimer la valeur de cette concentration avec son incertitude

3.2. En déduire la concentration molaire de la solution médicale contenue dans l'ampoule.

4) Le chlorure de calcium utilisé pour la préparation des ampoules est un soluté hydraté de formule $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

Sur l'étiquette de la boîte, il est indiqué qu'une ampoule de **5,0 mL** contient **1,3 g** de chlorure de calcium.

- Calculer la concentration molaire théorique de la solution de chlorure de calcium contenue dans l'ampoule.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1})

H	O	Cl	Ca
1,0	16,0	35,5	40,1

Applications : les dosages par titrage (dosages colorimétriques)

EX1/ Etude de la fraîcheur d'un lait

Le lactose est le sucre fermentable du lait ; lorsqu'on laisse du lait à température ambiante, le lactose se transforme en acide lactique. On mesure le degré de fraîcheur d'un lait en dosant l'acide lactique qu'il contient. L'acide lactique est un acide de formule $C_3H_6O_3$

On dose $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de lait de concentration C_a en acide lactique par une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) de concentration $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, la phénolphthaléine. Le changement de couleur de l'indicateur coloré (indiquant le passage à l'équivalence) a lieu pour un volume versé de soude $V_b = 9,0 \text{ mL}$

1) Au cours du dosage, il y a une réaction entre les ions HO^- de la soude et l'acide lactique $C_3H_6O_3$ selon la réaction : $HO^- + C_3H_6O_3 \rightarrow H_2O + C_3H_5O_3$

Etablir la relation existant entre les quantités d'ions HO^- et $C_3H_6O_3$ introduits au moment de l'équivalence ; en déduire la concentration C_a de l'acide lactique dans le lait.

2) IL existe une échelle de référence appelée « échelle Dornic » :

1 degré Dornic (notée °D) correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait

- un lait frais a un titre inférieur à 18 °D

- si ce titre est supérieur à 40° D, le lait caille par simple chauffage

2.1. Calculer la masse d'acide lactique dans 1,0 L de lait ; $M_{\text{acide lactique}} = 90 \text{ g.mol}^{-1}$

2.2. Déterminer le degré Dornic du lait ; que dire de sa fraîcheur ?

EX2/ Teneur en dioxyde de soufre dans un vin blanc

La teneur maximale en dioxyde de soufre d'un vin est imposée par une réglementation européenne.

Réglementation européenne :

« La concentration massique en dioxyde de soufre ne doit pas dépasser 210 mg.L^{-1} dans un vin blanc »

Un laboratoire départemental d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre $SO_{2(aq)}$ dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution aqueuse de diiode aqueux $I_{2(aq)}$. Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer, un volume $V_1 = (20,00 \pm 0,05) \text{ mL}$ de vin blanc limpide très peu coloré en vert pâle, et 1 mL d'empois d'amidon également incolore.

La solution titrante, de concentration en diiode $C_2 = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V_2(\text{eq}) = (6,28 \pm 0,05) \text{ mL}$ de solution de diiode.

L'équation support du dosage est : $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$

- En présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte violet foncé.
- Les ions iodure I^- , les ions sulfate SO_4^{2-} et le dioxyde de soufre en solution sont incolores.

1) Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

2) Déterminer la concentration molaire C_1 en dioxyde de soufre de ce vin et en déduire sa concentration massique C_m en dioxyde de soufre ; $M(SO_2) = 64,1 \text{ g.mol}^{-1}$

3) Déterminer l'incertitude UC_m dont on admet que, dans les conditions de l'expérience, elle satisfait à :

$$\left(\frac{UC_m}{C_m}\right)^2 = \left(\frac{UV_2(\text{eq})}{V_2(\text{eq})}\right)^2 + \left(\frac{UC_2}{C_2}\right)^2 ; \text{ En déduire un encadrement de la concentration massique } C_m$$

obtenue par le technicien ; cette concentration est-elle conforme à la réglementation européenne ? Justifier.

EX3/ Produit anti-chlorose

La chlorose des végétaux est une décoloration plus ou moins prononcée des feuilles, due à un manque de chlorophylle. Le manque de chlorophylle peut provenir d'une insuffisance en magnésium, en fer, en azote, en manganèse ou en zinc, éléments chimiques indispensables à la synthèse de la chlorophylle.

Dans le commerce, on trouve des solutions dites « anti-chlorose » riches en ions fer (II) qu'il convient de pulvériser directement sur les plantes et les sols.

On désire déterminer la teneur en fer d'un produit « anti-chlorose »

Protocole du dosage

- Diluer 30 fois une solution « anti-chlorose » S contenant les ions Fe^{2+} de concentration molaire volumique C_1 à déterminer. La solution ainsi obtenue est appelée S' ;
- Introduire dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S' et de l'acide sulfurique ;
- Réaliser le titrage à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions permanganate MnO_4^- .

Equation de la réaction du titrage: $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$

On admet que toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate MnO_4^- qui donnent au liquide une couleur violette.

1) Lors du titrage réalisé, l'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_2(\text{eq}) = 9,5 \text{ mL}$ de la solution de permanganate de potassium. Comment cette équivalence est-elle repérée ?

2) Déterminer la concentration des ions Fe^{2+} dans la solution anti-chlorose S' puis dans la solution S

3) Déterminer la concentration massique des ions fer dans la solution S ; $M(Fe^{2+}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

EX4/ Degré alcoolique du cidre

Pour vérifier le degré alcoolique porté par une bouteille de cidre, on dose l'éthanol (alcool de formule C_2H_6O) qu'il contient. On utilise une solution oxydante de dichromate de potassium ($2 K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) légèrement acidifiée de concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On dose $V_r = 10,0 \text{ mL}$ de cidre de concentration C_r en éthanol. Il faut verser $V_0(\text{eq}) = 9,6 \text{ mL}$ de la solution oxydante de dichromate de potassium afin d'obtenir l'équivalence du dosage.

La réaction du dosage est : $2 Cr_2O_7^{2-} + 3 C_2H_6O + 16 H^+ \rightarrow 4 Cr^{3+} + 11 H_2O + 3 C_2H_4O_2$

1) Déterminer la concentration molaire C_r de l'éthanol dans le cidre

2) Calculer la masse d'éthanol présente dans 100 mL de cidre. $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

3) Le degré alcoolique d'un cidre est le volume d'éthanol dans 100 mL de cidre :

- un cidre est "doux" lorsque son degré est inférieur à 3
- un cidre est "brut" lorsque son degré est compris entre 3 et 4,5

Quelle doit être l'indication portée sur l'étiquette? Justifier. $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

Applications : les dosages par titrage (dosages conductimétriques)

EX1/ Dosage conductimétrique du Destop

Une solution de Destop notée (S) utilisée pour déboucher les canalisations est de la **soude** (solution d'hydroxyde de sodium) à la concentration **C**

On désire déterminer le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans le Destop ; pour ce faire il faut déterminer la concentration en hydroxyde de sodium dans le Destop en effectuant un dosage conductimétrique en ayant préalablement dilué la solution commerciale.

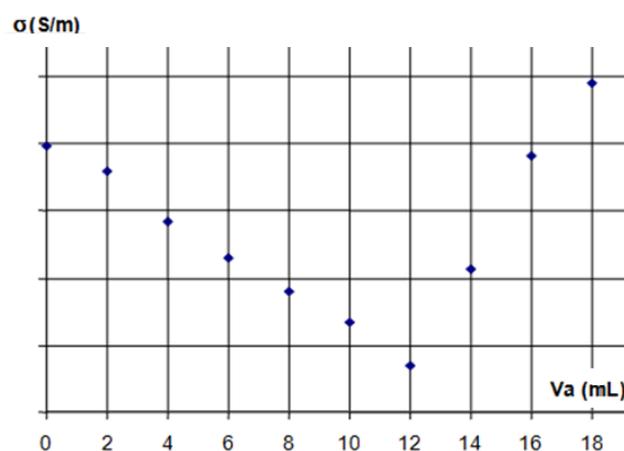
1) On verse **2,0 mL** de (S) de concentration **C** dans une fiole jaugée de **1,0 L** que l'on complète avec de l'eau distillée ; la solution diluée de concentration **C_b** est notée (S_b)

- Calculer le facteur de dilution

2) On prélève **V_b = 100 mL** de la solution diluée d'hydroxyde de sodium (S_b) que l'on dose avec de l'acide chlorhydrique (S_a) de concentration **C_a = 1,0.10⁻¹ mol.L⁻¹**.

On détermine la conductivité de la solution contenue dans le bécher après chaque ajout de la solution (S_a) et on obtient les points expérimentaux ci-contre

- Déterminer graphiquement le volume d'acide **V_a(eq)** versé à l'équivalence



3) Au cours du dosage, il y a une réaction entre les ions

H₃O⁺ de l'acide chlorhydrique et les ions **HO⁻** du Destop selon la réaction : **H₃O⁺ + HO⁻ → 2 H₂O**

Etablir la relation existant entre les quantités de H₃O⁺ et OH⁻ introduits au moment de l'équivalence ; en déduire la concentration **C_b** du Destop dilué

4)

4.1. Déterminer la concentration **C** du Destop en hydroxyde de sodium

4.2. Déterminer la concentration massique **C_m** du Destop en hydroxyde de sodium

M(NaOH) = 40 g.mol⁻¹

5)

5.1. Calculer la masse de **1,0 L** de solution de Destop sachant que sa masse volumique est de **1,2 g.mL⁻¹**

5.2. Déterminer le pourcentage en masse de soude dans le Destop

EX2/ Détermination de la teneur en ions chlorure

La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation. Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$. Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à $1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.

Le titrage est suivi par conductimétrie.

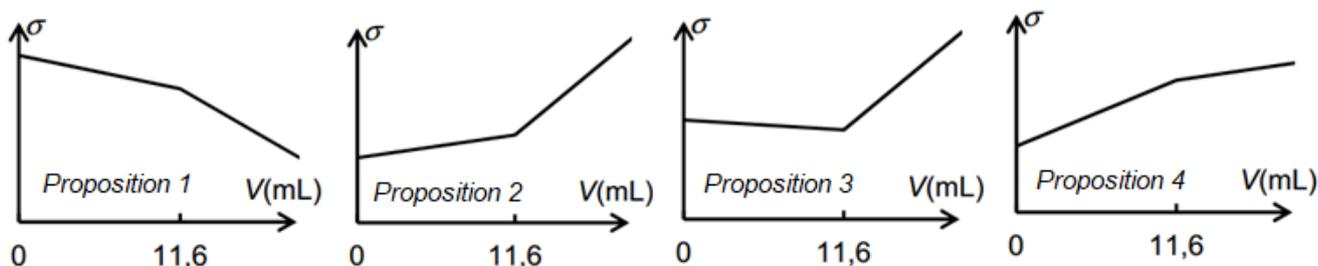
Le volume équivalent déterminé par la technicienne est $V_2(\text{eq}) = 11,6 \text{ mL}$.

• Conductivités molaires ioniques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ion	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
$\lambda(\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$	6,19	7,63	7,14

La réaction du dosage est $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

1) Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier.



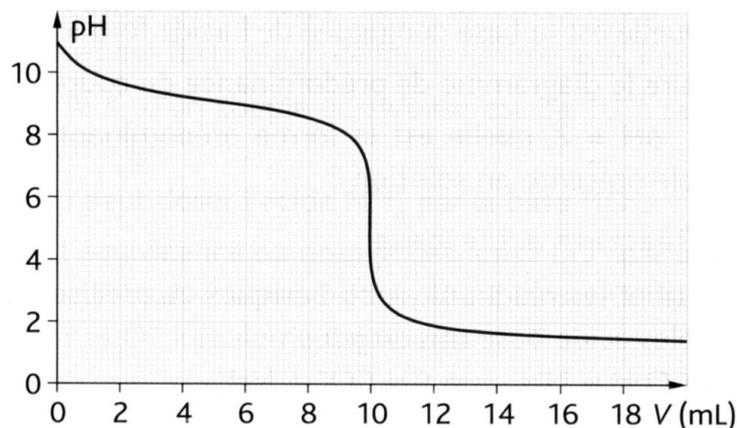
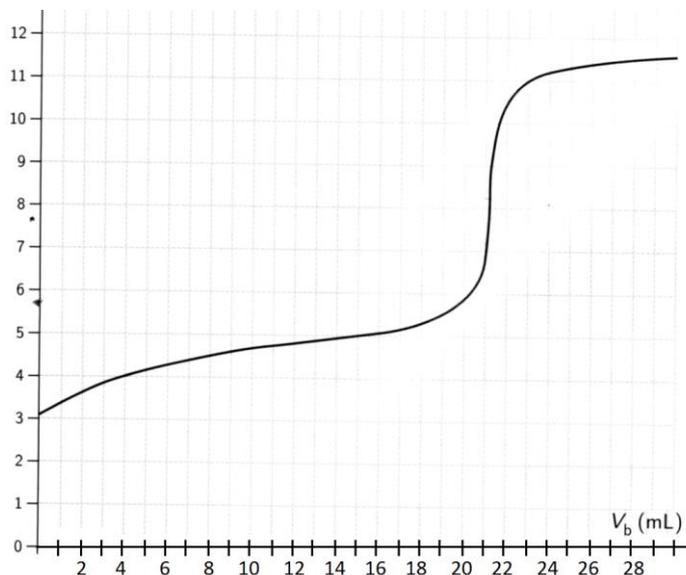
2) Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.

$M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Applications : les dosages par titrage (dosages pH-métriques)

EX1/

A l'aide de la méthode des tangentes, déterminer le volume de la solution titrante versée à l'équivalence des dosages, dont on donne les courbes suivantes



EX2/ Titrage d'un comprimé d'ibuprofène

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène (noté RCO_2H) contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

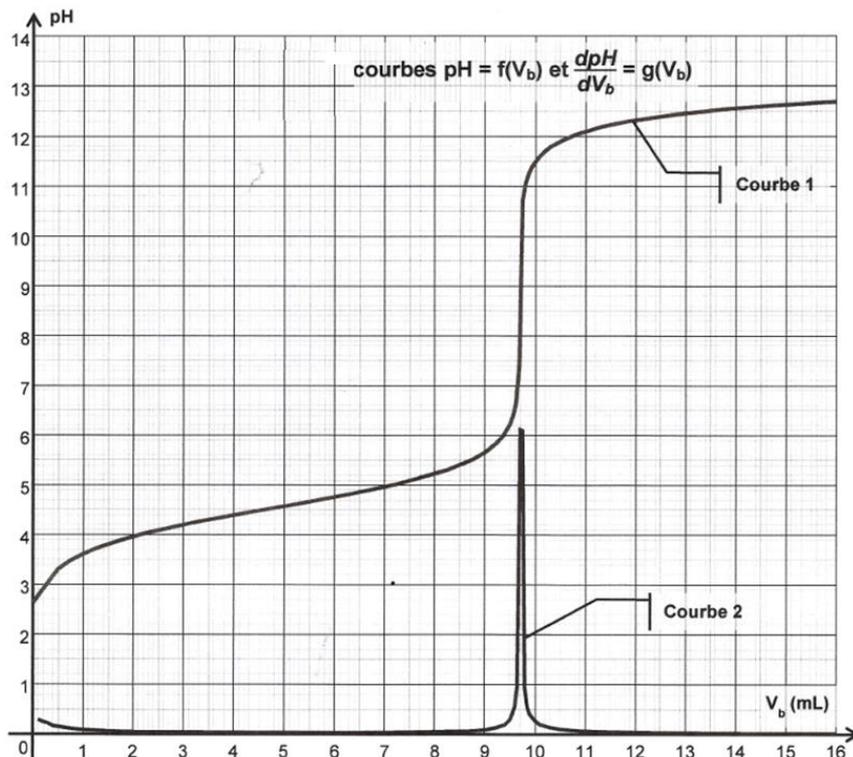
- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire apportée $\mathbf{C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}}$. Le titrage est suivi par pH-métrie

La réaction du dosage est $\boxed{\text{RCO}_2\text{H} + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}}$

1) On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.

On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les courbes tracées suite au titrage pH-métrique sont $pH = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} =$

$f(V_b)$



1.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $\text{pH} = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

1.2. Déterminer la valeur du volume équivalent V_E par une méthode de votre choix.

1.3. Le pK_A du couple auquel appartient l'ibuprofène est, à 25°C , $\text{pK}_A = 4,5$. Montrer qu'une des courbes obtenues permet de retrouver cette valeur de pK_A

2)

2.1. A l'aide de la relation écrite à l'équivalence du dosage, déterminer la quantité $n_{\text{RCO}_2\text{H}}$ d'ibuprofène titré initialement

2.1. En déduire la masse d'ibuprofène dosé initialement ; comparer cette dernière à la valeur attendue.

$$M(\text{ibuprofène}) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$$

3) On souhaite évaluer l'incertitude $U(m)$ sur la masse m liée aux différentes sources d'erreurs avec un niveau de confiance de 95%. Dans ces conditions :

- l'incertitude sur la mesure du volume versé par cette burette est $U_{\text{vol}} = 0,16 \text{ mL}$;
- l'incertitude sur la concentration en hydroxyde de sodium est $U_{\text{Cb}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude $U(m)$ sur la masse est alors telle que :

$$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{vol}}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Cb}}}{C_b}\right)^2}$$

Présenter le résultat de la valeur de la masse m sous la forme $m = m \pm U(m)$

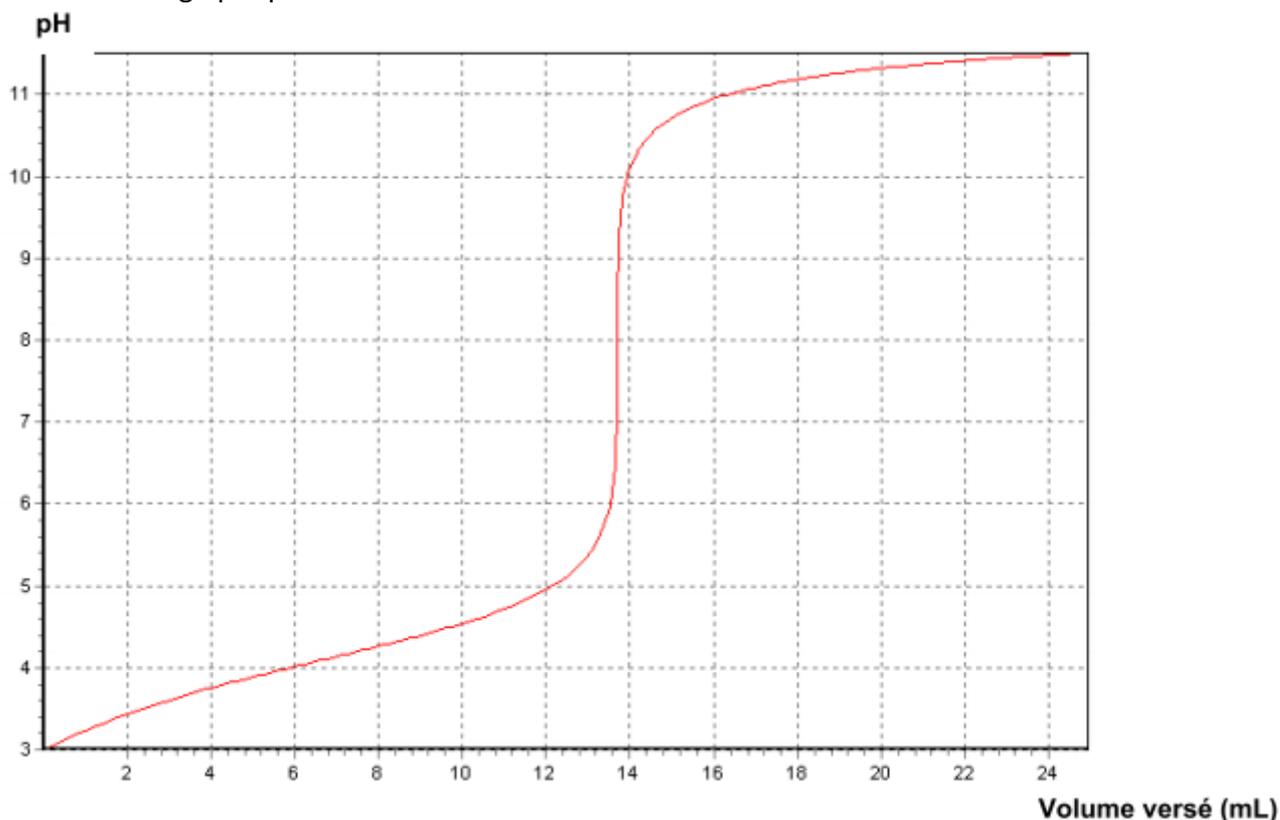
EX3/ Titrage de l'acide ascorbique dans un comprimé

On souhaite vérifier l'indication figurant sur une boîte de comprimés de vitamine C vendue en pharmacie : le fabricant annonce que la masse d'acide ascorbique est de **500 mg par comprimé**.

Un comprimé de vitamine C est écrasé dans un mortier. La poudre est ensuite dissoute dans une fiole jaugée de **200,0 mL** que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant le mélange. On obtient la solution S.

On prélève $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution que l'on titre avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On suit le titrage par pH-métrie.



L'acide ascorbique sera noté AH dans la suite de l'exercice.

La réaction du dosage est $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

1) Calculer la concentration en acide ascorbique de la solution dosée

2)

2.1. Calculer la quantité de matière d'acide ascorbique présente dans la fiole de 200 mL

2.2. Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé

3) calculer l'écart relatif par rapport à la valeur indiquée

EX4/ Dosage de l'acide citrique présent dans un détartrant

On lit sur l'étiquette d'un sachet de détartrant à destination des cafetières ou des bouilloires :

Détartrant poudre : élimine le calcaire déposé dans les tuyaux de la machine.
 Formule : 100% acide citrique, non corrosif pour les parties métalliques.
 Contenance : 40,0 g.

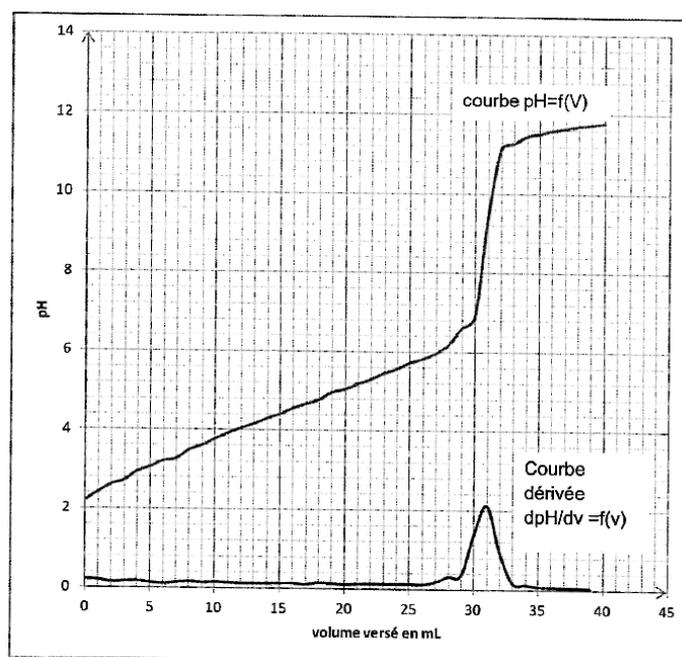
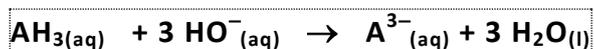
Afin de vérifier l'indication de l'étiquette du détartrant, on dissout le contenu d'un sachet dans un volume d'eau distillée égal à 2,00 L. La solution ainsi obtenue est notée S.

On réalise alors le titrage pH-métrique d'une prise d'essai de $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+ ; \text{HO}^-$), de concentration molaire $C_b = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

$M(\text{acide citrique}) = 192 \text{ g.mol}^{-1}$

L'acide citrique est noté AH_3

L'équation de la réaction, support du titrage, est la suivante :



- 1) À partir de l'exploitation des courbes, déterminer le volume $V_b(\text{eq})$ de la solution de soude versé à l'équivalence
- 2) Calculer la concentration en acide citrique dans la solution S
- 3) calculer la quantité d'acide citrique dans la solution S, puis en déduire la masse d'acide citrique dans le sachet
- 4) Calculer le pourcentage en masse, noté p , d'acide citrique dans le sachet de détartrant.

Fiche 1 :

Les familles organiques

A : Les groupes caractéristiques

Familles organiques	Groupe caractéristique	Exemple
Les alcanes		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Les alcènes		$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
Les acides carboxyliques		
Les alcools		
Les aldéhydes		
Les cétones		
Les esters		
Les amines		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

B : Nomenclature

(1) On repère le groupe caractéristique de la molécule qui informe sur sa famille et sur la terminaison du nom :

Famille des alcanes : ... **ane**

Famille des alcènes : ... **ène**

Famille des alcools : ... **ol**

Famille des acides carboxyliques : **acide ... oïque**

Famille des aldéhydes : ... **al**

Familles des cétones : ... **one**

Famille des esters : ... **oate de ... yle**

(2) On cherche la chaîne carbonée la plus longue comportant le carbone fonctionnel (*carbone portant la fonction organique*)

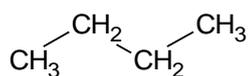
Suivant le nombre de carbone de la chaîne, on a le nom de la chaîne principale

1 C	2 C	3 C	4 C	5 C	6 C
meth	eth	prop	but	pent	hex

(3) On repère la ramification « méthyl » -CH_3

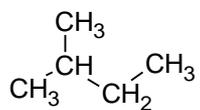
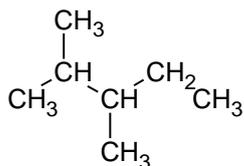
(4) On numérote la chaîne afin que la fonction ait le plus petit chiffre possible

▶ ▶ Les alcanes



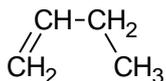
butane

2,3-diméthylpentane



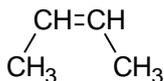
2-méthylbutane

▶ ▶ Les alcènes

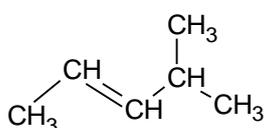


but-1-ène

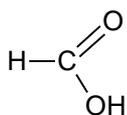
but-2-ène



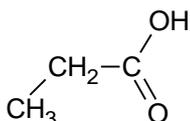
4-méthylpent-2ène



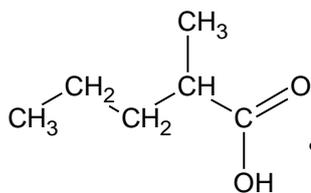
▶ ▶ Les acides carboxyliques



acide méthanoïque

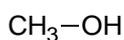


acide propanoïque

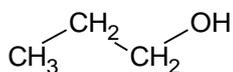


acide 2-méthylpentanoïque

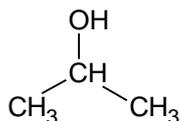
▶ ▶ Les alcools



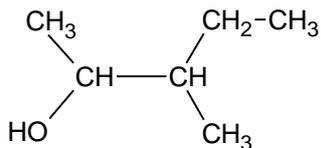
méthanol



propan-1-ol

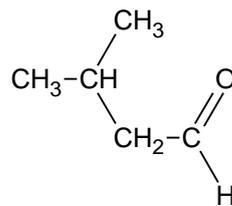


propan-2-ol

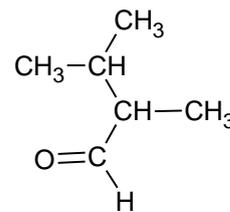


3-méthylpentan-2-ol

▶ ▶ Les aldéhydes

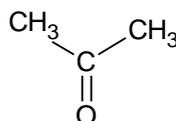


3-méthylbutanal

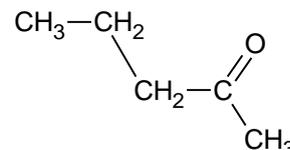


2,3-diméthylbutanal

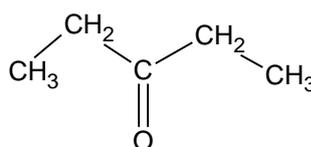
▶ ▶ Les cétones



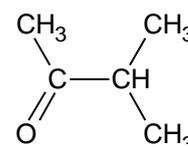
propanone



pentan-2-one

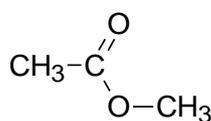
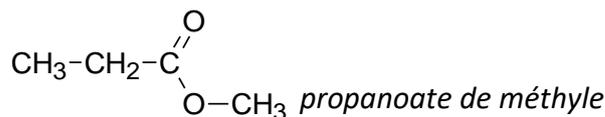


pentan-3-one

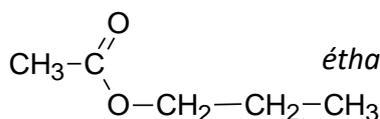


3-méthylbutan-2-one

▶ ▶ Les esters



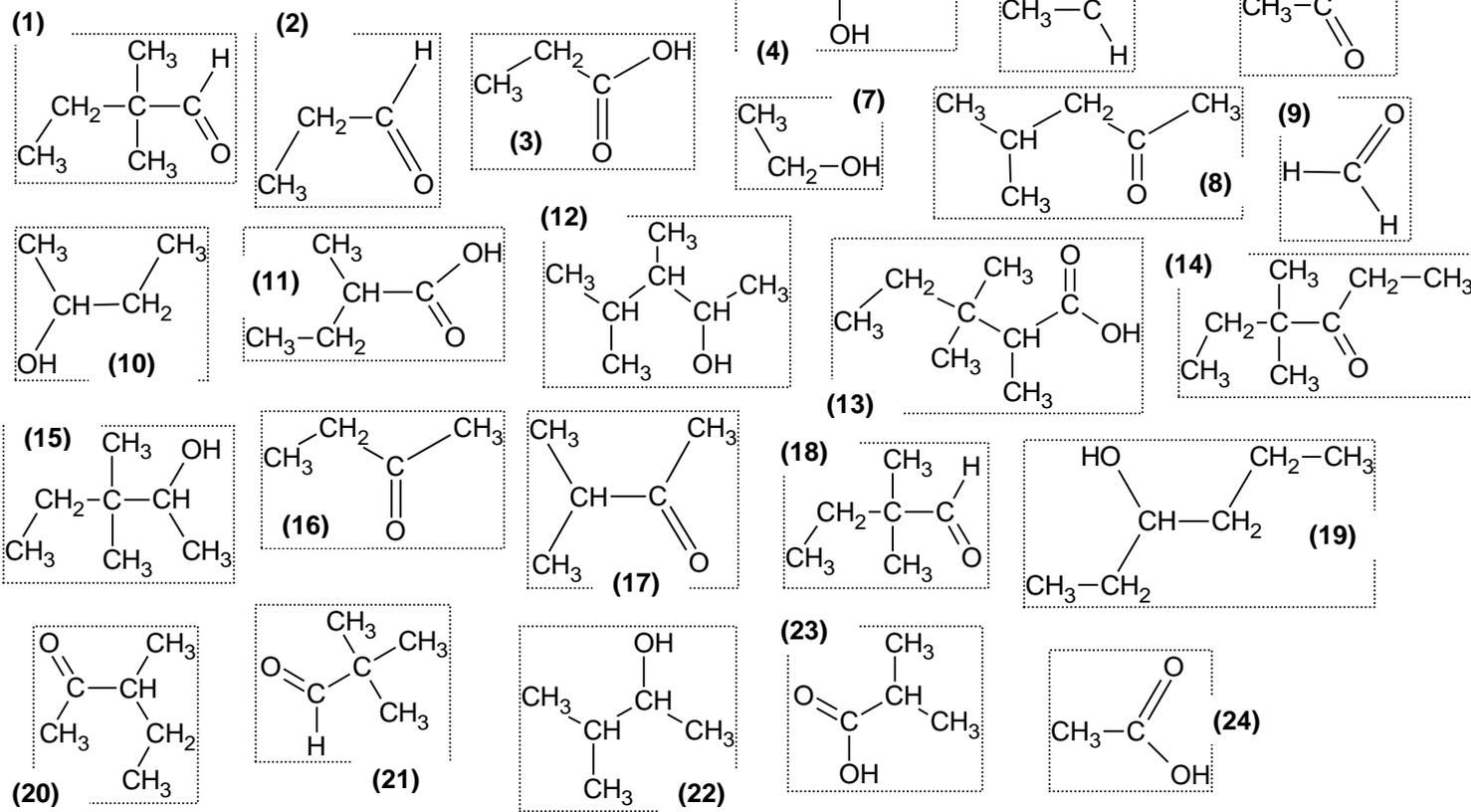
éthanoate de méthyle



éthanoate de propyle

Applications

EX1/ Donner le nom des composés suivants



EX2/ Donner la formule semi-développée des composés suivants :

- | | | |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------|
| (1) éthanal | (9) propanone | (17) acide méthylpropanoïque |
| (2) 2-méthylpropan-2-ol | (10) acide butanoïque | (18) 2,3-diméthylpentan-3-ol |
| (3) éthanol | (11) méthanol | (19) 2,3-diméthylbutanal |
| (4) acide propanoïque | (12) butanal | (20) but-2-èn-1-ol |
| (5) méthanal | (13) acide éthanoïque | (21) hexan-2,3-diol |
| (6) butanone | (14) 2-méthylpropanal | |
| (7) propan-2-ol | (15) diméthylpropanal | |
| (8) méthylpropanol | (16) diméthylbutanone | |

Fiche 2 :

Les synthèses organiques

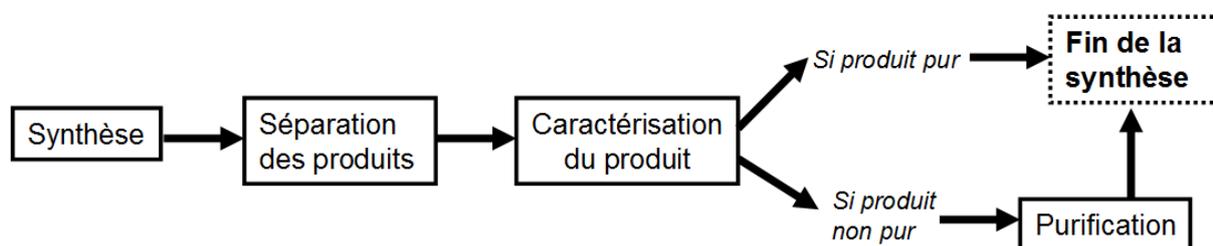
► La chimie organique explore l'univers prodigieusement varié des molécules à base de carbone. Le terme organique vient du fait que les premiers chimistes rencontrèrent ces composés du carbone surtout chez les êtres vivants et pensèrent qu'une mystérieuse « force vitale » était à l'origine de leur formation, par conséquent l'homme ne devait pas être capable de fabriquer ces composés organiques. Croyance qui persista jusqu'au jour où un chimiste du nom de Wöhler réussit à synthétiser l'urée (*déchet azoté provenant de la dégradation des protéines par le foie, filtré par les reins, éliminé dans les urines*). Depuis cette découverte qui bouleversa la chimie, la synthèse des composés organiques progressa très vite.

A : Pourquoi des synthèses organiques ?

► Dans la Nature, on trouve la plupart des molécules dont on a besoin (parfums, médecine, ...). La **phytothérapie** désigne une pratique de la médecine qui utilise les propriétés médicinales des plantes. Cependant, dans les pays industrialisés, on rencontre peu cette pratique, au profit de la **synthèse industrielle de molécules**. On peut voir plusieurs raisons

- Les quantités de substances actives sont en très petites quantités dans les plantes. A l'échelle d'une population, cela demanderait des quantités énormes de plantes.
- La synthèse est moins chère.
- Les molécules actives sont souvent mélangées dans les plantes à d'autres substances non souhaitées, et la séparation n'est pas aisée.
- Certaines molécules naturelles présentent des effets secondaires.

B : Les étapes de la synthèse organique



► La réaction de synthèse elle-même se fait souvent dans un solvant (pour mettre les réactifs en contact) et à l'aide d'un montage de **chauffage à reflux** pour chauffer le milieu réactionnel

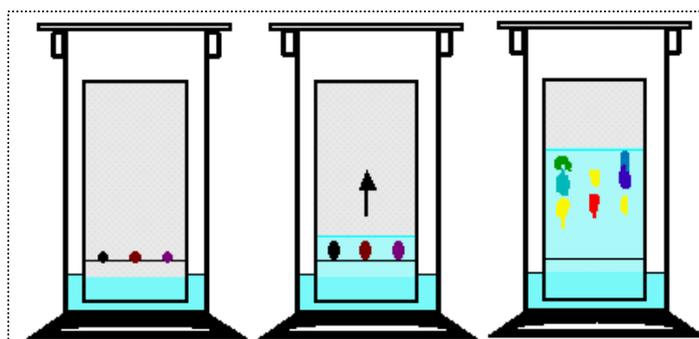
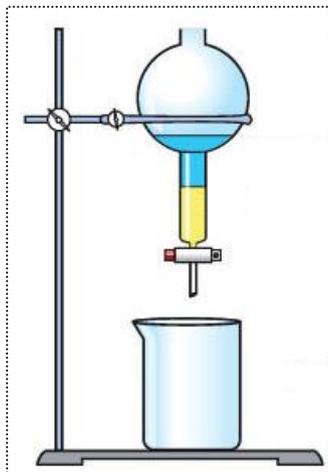
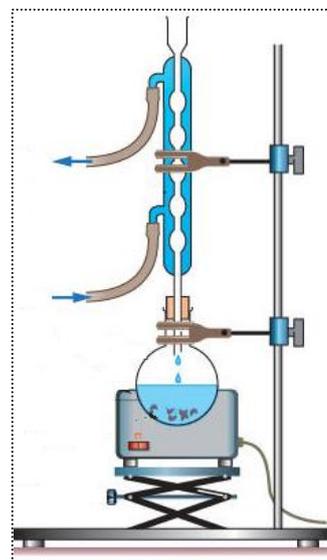
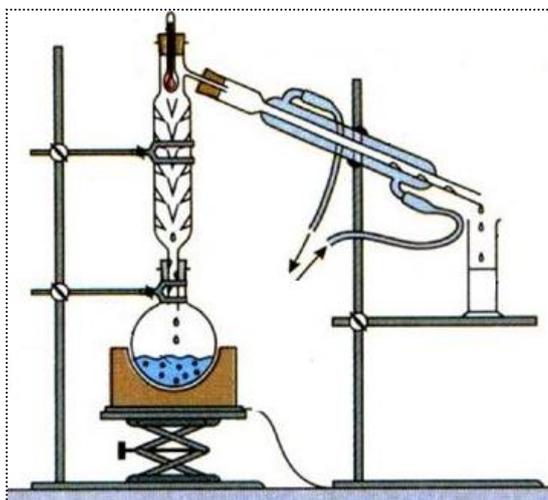
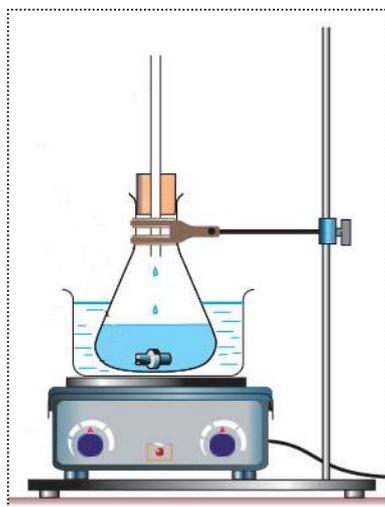
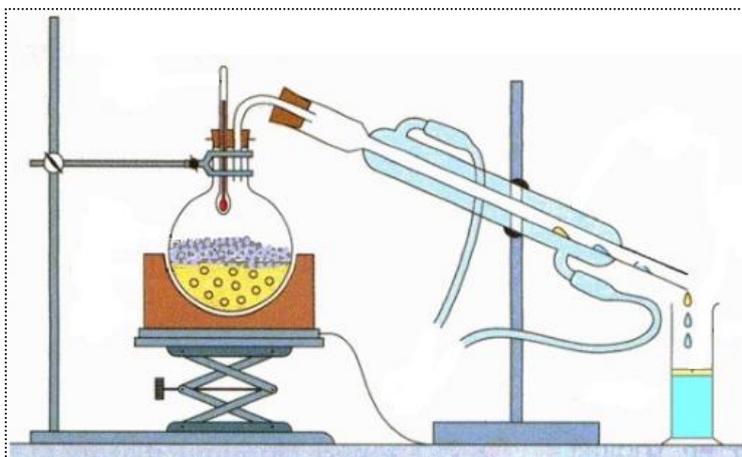
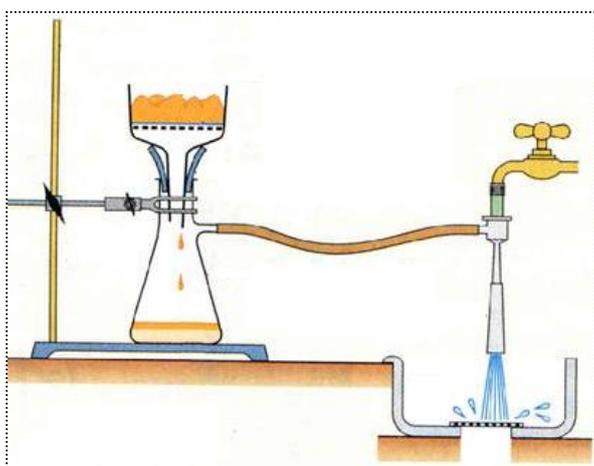
► A l'issue de cette synthèse, on obtient souvent un mélange de produit. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des **techniques permettant de séparer et d'extraire le produit désiré** du mélange réactionnel.

► Il faut ensuite s'assurer que le produit final est bien le produit recherché. Il faudra donc connaître les méthodes permettant **d'identifier un produit et d'en contrôler la pureté**.

► Si le produit n'est pas pur, on pourra procéder à une **purification**

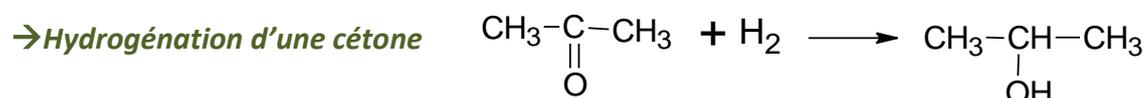
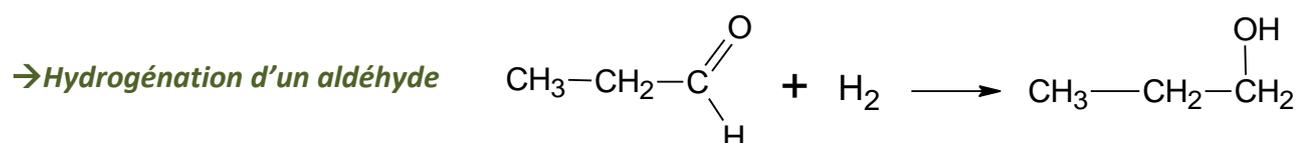
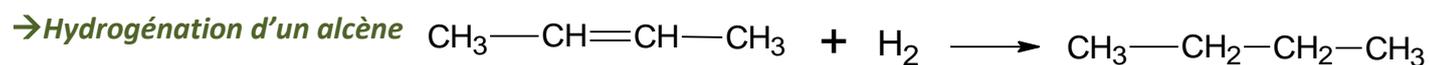
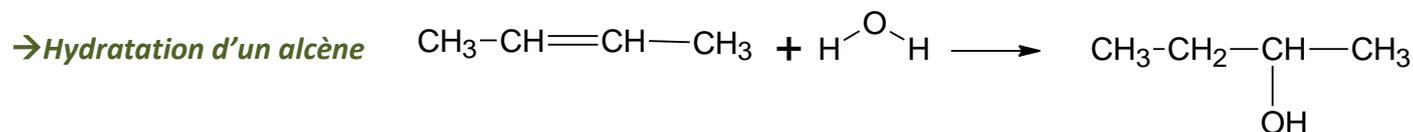
► Une fois le produit pur obtenu, on en détermine la quantité de matière pour évaluer **le rendement de la synthèse**

Séparation des produits	Contrôle de la pureté	Purification
<ul style="list-style-type: none"> - la filtration sous vide et l'essorage - la décantation - l'extraction et le lavage - la distillation - l'évaporateur rotatif 	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure de la température de fusion - réalisation d'une CCM (chromatographie sur couche mince) 	<ul style="list-style-type: none"> - la recristallisation - la distillation



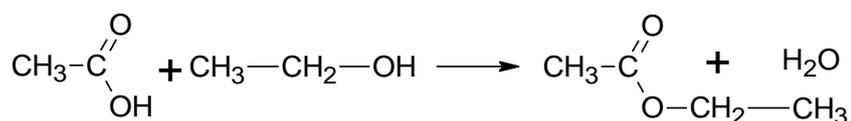
C : Les réactions en chimie organique

► Au cours d'une **REACTION D'ADDITION**, des atomes, ou des groupes d'atomes sont ajoutés de part et d'autre d'une liaison multiple ; il y a rupture d'une double liaison et création de 2 liaisons simples



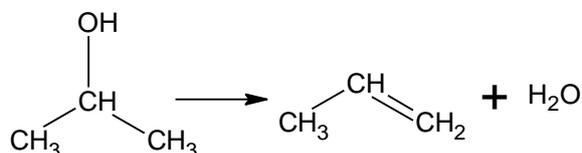
► Au cours d'une **REACTION DE SUBSTITUTION**, un atome, ou un groupe d'atomes, est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes

→ **Réaction de substitution entre un acide et un alcool :**



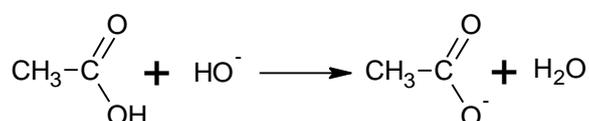
► Au cours d'une **REACTION D'ELIMINATION**, des atomes, ou des groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents, sont éliminés pour former une liaison multiple

→ **Déshydratation des alcools**



► Au cours d'une **REACTION ACIDE-BASE**, les réactifs s'échangent un ou plusieurs protons H^+

→ **Réaction acido-basique entre un acide carboxylique et l'ion hydroxyde :**



Applications

EX1/ Hydrogénation

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de l'hydrogénation du propène ; donner le nom de la molécule obtenue
- 2) Donner les deux réactions d'hydrogénation qui permettent d'obtenir du 2,3-diméthylbutane ; donner les noms des 2 molécules nécessaires à cette hydrogénation
- 3) Ecrire l'équation de la réaction de l'hydrogénation du propanal ; donner le nom de la molécule obtenue
- 4) Ecrire la réaction d'hydrogénation qui permet d'obtenir du 3-méthylbutan-1-ol ; donner le nom de l'aldéhyde nécessaire à la réaction
- 5) Ecrire la réaction d'hydrogénation de la 3-méthylbutan-2-one ; donner le nom de la molécule obtenue
- 6) Ecrire la réaction d'hydrogénation qui permet d'obtenir le 2,2-diméthylpentan-3-ol ; donner le nom de la cétone nécessaire à cette réaction

EX2/ Hydratation d'un alcène

- 1) Quelles molécules peut-on synthétiser par hydratation du propène ? *Ecrire les équations des réactions possibles*
- 2) Quelles molécules peut-on synthétiser par hydratation du 2-méthylbut-2-ène ? *Ecrire les équations des réactions possibles*
- 3) Quels sont les deux alcènes qui peuvent donner par hydratation du butan-2-ol. Donner les autres alcools susceptibles de se former à partir de ces alcènes. *Ecrire les équations des réactions possibles*
- 4) Quels sont les deux alcènes qui peuvent donner par hydratation du 3-méthylpentan-2-ol. Donner les autres alcools susceptibles de se former à partir de ces alcènes. *Ecrire les équations des réactions possibles*

EX3/ Déshydratation

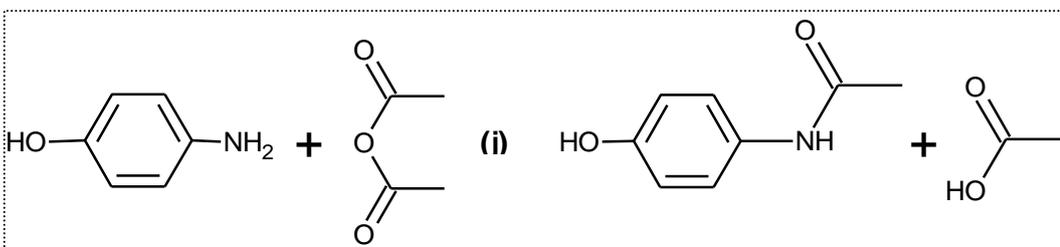
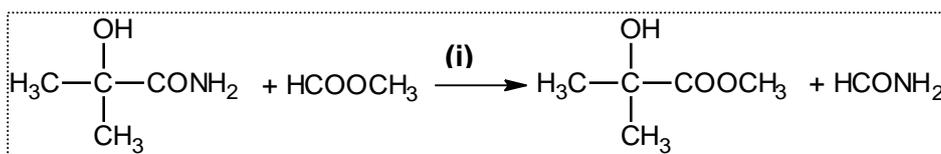
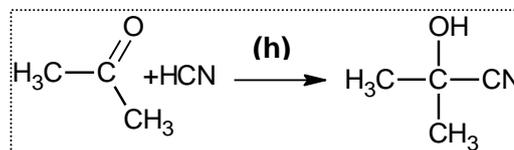
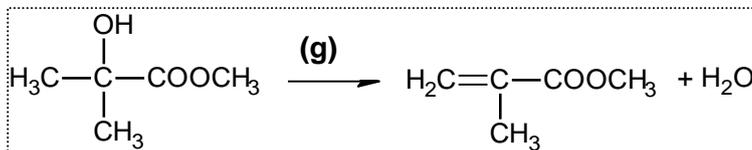
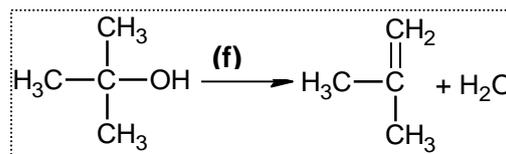
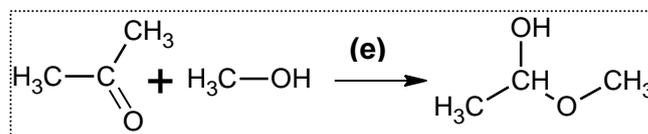
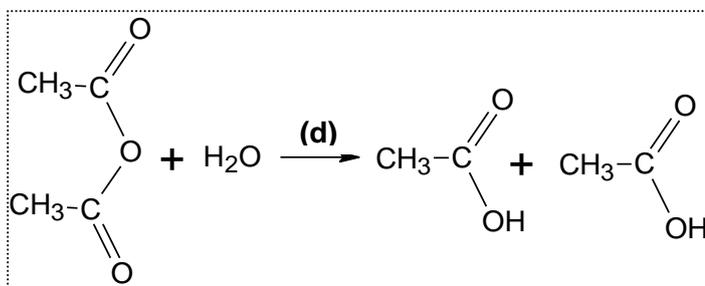
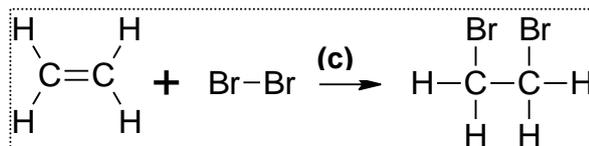
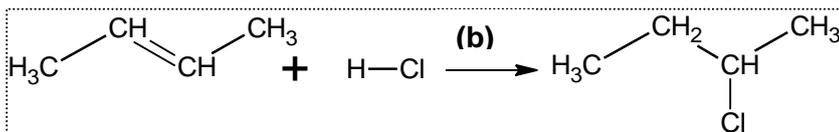
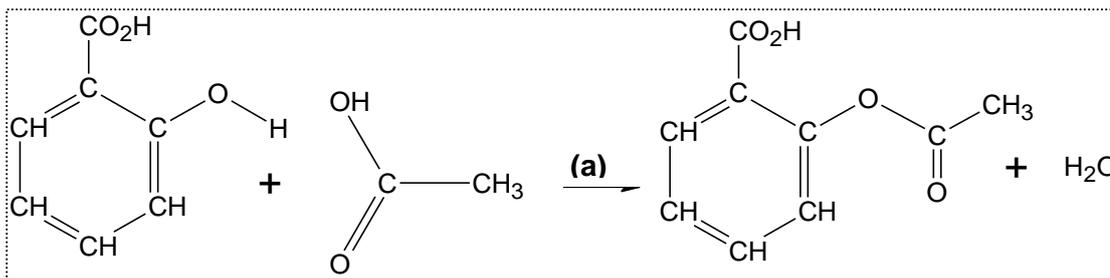
- 1) Donner l'équation de la réaction de déshydratation du 2-méthylpropan-2-ol ; donner le nom de la molécule obtenue
- 2) Donner les 2 équations possibles de la réaction de déshydratation du 3-méthylbutan-2-ol ; donner les noms des molécules obtenues.
- 3) Ecrire les 2 réactions de déshydratation qui permettent d'obtenir du 3,3-diméthylbut-1-ène ; donner le nom des 2 alcools qui se déshydratent.

EX4/ Estérification

Ecrire la réaction entre l'acide butanoïque et le méthanol, sachant qu'il se forme du butanoate de méthyle et une molécule d'eau

EX5/ Types de réaction

1) Indiquer si les réactions suivantes sont des réactions d'élimination, d'addition, ou de substitution.



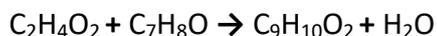
2) Indiquer la nature des réactions vues dans les exercices EX1, EX2, EX3 et EX4.

EX6/

L'huile essentielle de jasmin contient, entre autres espèces, l'**éthanoate de benzyle**.

On réalise la synthèse de cet ester en chauffant à reflux, **12,0 mL d'alcool benzylique** et **15,0 mL d'acide éthanoïque** en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur.

L'équation de la transformation peut s'écrire :

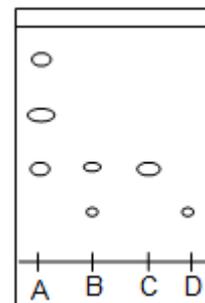


acide éthanoïque + Alcool benzylique → éthanoate de benzyle + eau

On chauffe pendant 20 minutes, puis après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans un bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium ($d = 1,25$). On agite.

Puis le contenu du bécher est versé dans une ampoule à décanter.

On observe après agitation puis décantation, deux phases non miscibles, l'une aqueuse, l'autre organique. On recueille la phase contenant l'ester.



On réalise ensuite une chromatographie sur couche mince. On effectue quatre dépôts : une goutte d'huile essentielle de jasmin diluée en A, une de la phase contenant l'ester en B, une d'éthanoate de benzyle commercial en C, et une d'alcool benzylique en D. On obtient après révélation sous U.V., le chromatogramme ci-contre.

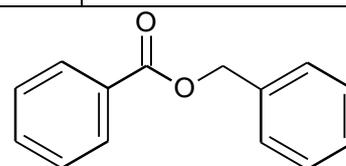
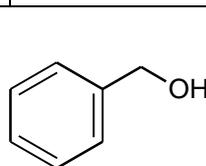
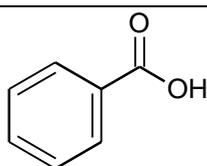
	Alcool benzylique	Acide éthanoïque	Ethanoate de benzyle
	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
	$108,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densité	1,04	1,05	1,06
Solubilité dans l'eau	faible	grande	faible
Solubilité dans l'eau salée	très faible	grande	très faible

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif de chauffage.
- 2) Pourquoi doit-on chauffer le mélange ? Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?
- 3) Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans un bécher contenant de l'eau salée ? Comment appelle-t-on cette méthode ?
- 4) Dans l'ampoule à décanter, dans quelle phase se trouve l'ester ? Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter.
- 5) L'ester synthétisé est l'éthanoate de benzyle. Justifier cette affirmation. L'ester synthétisé est-il pur ? Justifier.
- 6) Déterminer le réactif limitant de la réaction ; que peut-on dire de l'état d'avancement de la réaction au bout de 20 minutes ?
- 7) Déterminer la masse puis le volume d'éthanoate de benzyle $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ que l'on peut théoriquement obtenir à partir de cette synthèse

EX7/

Le baume du Pérou est extrait d'un arbuste d'Amérique centrale, le myroxylon, après incision de l'écorce de son tronc. Utilisé pour traiter les gerçures et engelures, il a des propriétés protectrices et hydratantes. Il contient, entre autres, de l'acide benzoïque, de l'alcool benzylique et du benzoate de benzyle.

Espèce chimique	Acide benzoïque	Alcool benzylique	Benzoate de benzyle
Formule	$C_7H_6O_2$	C_7H_8O	$C_{14}H_{12}O_2$
Solubilité dans l'eau	Peu soluble à froid	Partiellement soluble	insoluble
densité	solide blanc	1,04	1,12
Masses molaires	106 g.mol^{-1}	108 g.mol^{-1}	212 g.mol^{-1}



1) Le benzoate de benzyle peut être synthétisé à partir de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque. Écrire l'équation de cette réaction, sachant qu'il se forme aussi de l'eau.

2) On réalise la synthèse en utilisant un chauffage à reflux.

On fait réagir 24,0 g d'acide benzoïque avec 15,0 mL d'alcool benzylique. On obtient 19 ml de benzoate de benzyle.

2.1. Quel est le réactif en excès ?

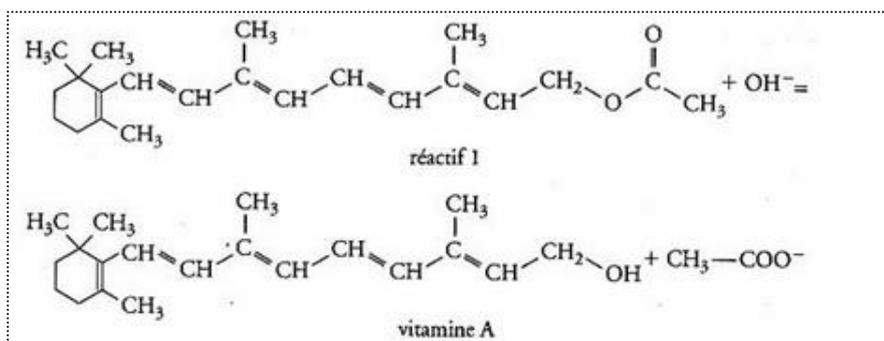
2.2. Déterminer la masse puis le volume de benzoate de benzyle que l'on peut théoriquement obtenir à partir de cette synthèse

2.3. Sachant que l'on obtient réellement 19 mL d'ester, déterminer le rendement de la réaction

EX8/

La vitamine A (appelée rétinol) est un facteur nutritionnel important pour la vision. Une carence en vitamine A provoque l'héméralopie (diminution considérable de la vision lorsque l'éclairage est faible).

Une des étapes de la synthèse de la vitamine A mise au point par une société chimique allemande est la réaction suivante :



Données :

Masse molaire du réactif 1 :

$$M_1 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse molaire de la vitamine A :

$$M_A = 286 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solubilité de la vitamine A dans l'eau salée : très faible.

Solubilité de l'acétate de sodium dans l'eau salée : élevée.

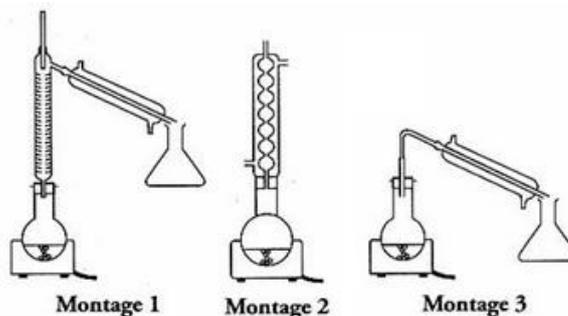
On place dans un ballon $m_1 = 5,4 \text{ g}$ du réactif 1. On ajoute $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $C_B = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant deux heures.

On laisse refroidir puis on verse le mélange réactionnel dans un bécher. On ajoute 50 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-). Un précipité apparaît. On filtre sur Buchner. Après purification et séchage, on obtient $m_A = 4,2 \text{ g}$ de vitamine A.

1) Quelle est la fonction oxygénée présente dans le réactif 1 ? Même question pour la vitamine A.

2) Quel est le rôle du chauffage ? Pourquoi chauffe-t-on « à reflux » ?

3) Parmi les montages ci-après, choisir celui qui convient. Justifier votre choix. Sans refaire le schéma, donner les noms des différentes parties du montage et préciser le sens de circulation de l'eau.



4) À quoi sert la pierre ponce ?

5)

5.1. Le mélange initial a-t-il été préparé dans les proportions stœchiométriques ?

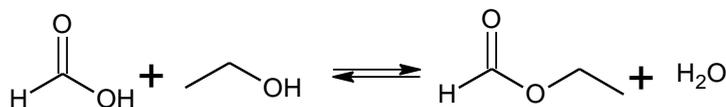
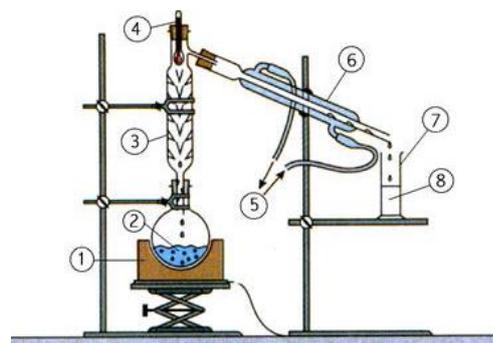
5.2. Calculer le rendement de la synthèse au bout des deux heures de chauffage.

EX9/

On réalise la synthèse d'un ester à l'odeur de rhum, en faisant réagir, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique (corrosif), l'acide méthanoïque ($m_A = 9,2 \text{ g}$) et d'éthanol ($m_B = 11,5 \text{ g}$). Le montage expérimental est un montage à distillation fractionnée.

Une fois la distillation terminée, on introduit dans le distillat.

Une spatule de sulfate de magnésium anhydre et on agite vigoureusement. Après filtration, on obtient une masse finale $m_E = 9,62 \text{ g}$ d'ester E.



Espèces chimiques	Risques	M (g.mol^{-1})	$\theta_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Acide méthanoïque	Corrosif	46,0	100,7
Éthanol	Nocifs et inflammables	46,0	78,5
Ester		74,0	54,3
Eau		18,0	100,0

1) Quel est le nom de l'ester formé

2) Quelles sont les précautions expérimentales à prendre lors de la réalisation de cette synthèse ?

3) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

4) Que contient le distillat ? Justifier.

5) Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

6) Calculer le rendement de la réaction.

Fiche 3 :

Réactivité des molécules organiques

• Les réactions chimiques vues dans la fiche précédente (addition, substitution, élimination, acide-base), nécessitent, pour se réaliser, un contact entre les molécules réagissant. Cette collision, pour être efficace, doit se produire à un endroit bien spécifique des molécules. Le hasard ne gouverne pas seul ces collisions entre molécules ! Nombre de réactions ont pour origine **une affinité entre des entités chimiques de charges opposées**.

Nous allons donc étudier des phénomènes qui au sein d'une molécule (neutre dans sa globalité) vont conduire à l'apparition de charges positives ou négatives. Ces phénomènes concernent les électrons de la molécule qui pourront s'accumuler dans une zone de la molécule, la polariser, et y faire apparaître une charge qui attirera des entités de charges opposées.

Ces effets électroniques sont très importants à prendre en considération pour comprendre la réactivité des molécules organiques. Ces déplacements d'électrons sont expliqués par deux mécanismes distincts appelés « **effet inductif** », et « **effet mésomère** »

A : Représentation de Lewis

►► Représentation de Lewis d'un atome

• **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946) professeur à l'université de Berkeley a introduit l'idée de la règle de l'octet, et proposé le modèle de partage d'une paire d'électrons pour interpréter la liaison entre deux atomes

• **La représentation de Lewis d'un atome**, représente les électrons de la couche externe d'un atome :

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca						

→ Certains de ces électrons sont représentés par un **point** : ils sont dits « **célibataires** ».

Ce sont les « **points d'attaches** » des atomes : ce sont eux qui seront engagés dans les liaisons covalentes.

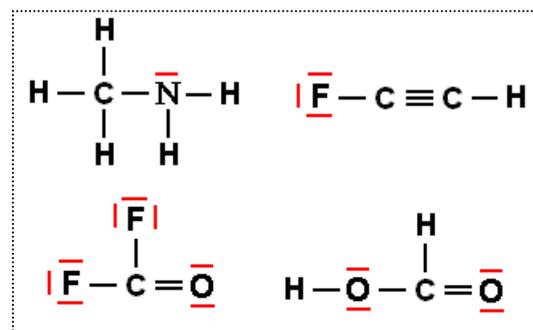
→ Les autres électrons présents dans la couche externe et n'intervenant pas dans les futures liaisons sont regroupés par 2 et sont représentés par des **traits**, appelés « **doublets non liants** ».

►► Représentation de Lewis d'une molécule

• **La représentation de Lewis d'une molécule** fait apparaître l'ensemble des atomes présents dans une molécule ainsi que tous les électrons externes de ces atomes, regroupés par paires, par doublets :

→ les doublets permettant de lier les atomes entre eux (liaisons covalentes) sont appelés « **doublets liants** ».

→ les autres doublets, constitués par des paires d'électrons externes ne participant pas à une liaison chimique, sont appelés « **doublets non liants** »



B : L'effet inductif

▶▶ Electronégativité des éléments

- Une liaison covalente entre 2 atomes résulte de la mise en commun par chaque atome d'un électron de sa couche électronique externe.

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques

▶▶ Certains atomes, engagés dans une liaison covalente, ont tendance à attirer les électrons de la liaison : ils sont dits électronégatifs ou électroattracteurs

▶▶ Polarité des liaisons

▶▶ Une liaison covalente est dite polarisée lorsqu'elle unit deux atomes d'électronégativité très différente

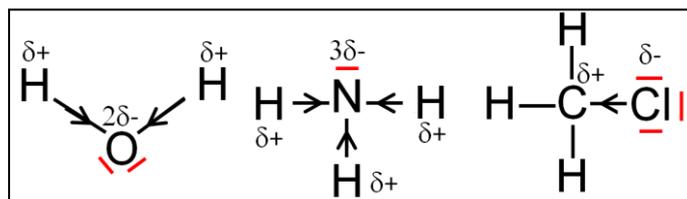
▶▶ La polarisation de la liaison, et ses conséquences, est appelé effet inductif

On considère qu'une liaison est polaire si la différence d'électronégativité entre les 2 atomes constitutifs de la liaison est comprise entre 0,4 et 1,7. Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 alors la liaison est considérée comme apolaire.

- Quand une liaison chimique est polarisée:

- l'atome le plus électronégatif, attirant à lui les électrons de la liaison, porte un excédent de charge négative, noté δ^-

- l'atome le moins électronégatif se retrouvant avec un déficit de charges négatives, porte une charge électrique partielle positive notée δ^+



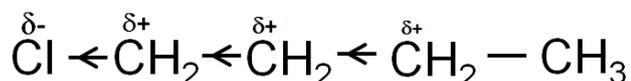
- Sur la liaison, on indique une flèche indiquant le sens d'attraction des électrons de valence : elle est donc orientée vers l'atome le plus électronégatif

Liaisons polarisées avec un atome de carbone C			
Avec C porteur d'une charge partielle négative		Avec C porteur d'une charge partielle négative	
δ^-	δ^+	δ^-	δ^+
C ← Na	C ← CH ₃	C → O	C → Cl
δ^-	δ^+	δ^+	δ^-
C ← Mg		C → N	C → F
On dit que les groupements -Na, -Mg et -CH ₃ ont un effet inductif +I		On dit que les groupements -O, -Cl, -N et -F ont un effet inductif -I	

▶▶ Propagation de l'effet inductif

- L'effet inductif se transmet le long des liaisons : dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition électronique des liaisons adjacentes.

L'effet inductif devient négligeable après une suite de trois à 4 liaisons.



►► Influence de l'effet inductif sur la réactivité

►► L'effet inductif, en polarisant les liaisons, crée un point d'attaque :

- pour un réactif électrophile (qui aime les charges négatives), comme H^+
- pour un réactif nucléophile (qui aime les charges positives), comme HO^-

Rappel :

Un acide (selon la définition de Bronsted) AH est une espèce susceptible de céder un proton H^+ selon la réaction : $AH = A^- + H^+$

Il réagit avec l'eau selon la réaction : $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

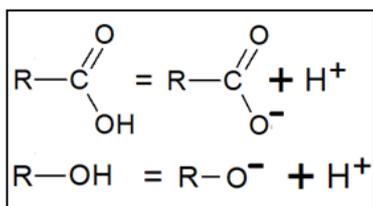
Il est caractérisé par un K_A et un pK_A tels que : $K_A = \frac{[A^-] \times [H^+]}{[AH]}$; $pK_A = -\log K_A$

Plus la liaison A—H est polarisée, plus sa rupture sera facilitée :

- plus la dissociation de AH en A^- est importante,
- plus la valeur de K_A est importante
- plus le pK_A est petit
- **plus l'acide est fort**

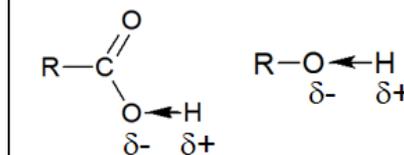
Effet inductif sur les acides carboxyliques et les alcools

• Dans un acide carboxylique RCOOH ou un alcool ROH, la liaison O—H est polarisée.



↳ Elle se rompt pour libérer un H^+ .

Polarisation de la liaison O—H



↳ Si R exerce un effet attracteur supplémentaire (dans le cas où R a un effet inductif -I), la liaison O—H sera encore plus polarisée, elle se rompra plus facilement : **l'acide sera plus fort**

Acidité croissante		Acidité croissante	
$R-C(=O)O-H$	pK_A	$R-O-H$	pK_A
$H-C(=O)O-H$	4,74	$H-C(=O)O-H$	15,9
$Cl-C(=O)O-H$	2,86	$Cl-C(=O)O-H$	12,9
$Cl_2-C(=O)O-H$	0,64	$Cl-C(=O)O-H$	12,2

↳ Si R a un effet inductif +I, la liaison O—H sera moins polarisée, elle se rompra moins facilement : **l'acide sera moins fort**

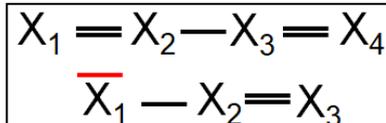
Acidité croissante		Acidité croissante	
$R-C(=O)O-H$	pK_A	$R-O-H$	pK_A
$CH_3-CH_2-C(=O)O-H$	4,90	CH_3-CH_2-O-H	15,9
$CH_3-C(=O)O-H$	4,74	CH_3-O-H	15,2

C : L'effet mésomère

► ► L'effet mésomère est un effet électronique présent dans les molécules comportant des doubles liaisons et des atomes avec des doublets non-liants.

► ► Dans ces molécules, les électrons des doubles liaisons et des doublets non liants peuvent se déplacer dans la molécule ; on parle de délocalisation des électrons

• On observe l'effet mésomère lorsque l'on a les enchainements suivants :



• Dans ce contexte, la représentation de Lewis de la molécule n'est plus unique mais résulte d'une combinaison de **plusieurs structures dites mésomères**.

Les différentes formes mésomères sont obtenues par des déplacements successifs de doublet d'électrons symbolisés par des flèches.

Lors de l'écriture des différentes formes mésomères :

- On garde toujours le même enchainement d'atomes
- Il doit y avoir la même charge globale d'une forme mésomère à une autre
- Il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas plus de 8 électrons autour d'un élément.
- On peut être amené à modifier le schéma de Lewis des éléments

Schéma de Lewis	Valence	Si l'atome gagne un électron		Si l'atome perd un électron	

► ► Forme la plus stable

• Pour la représentation de la molécule on utilise la forme la plus stable de la molécule les autres formes ont parfois un intérêt pour expliquer la réactivité des composés.

• Parmi les différentes formes mésomères écrites, la forme la plus stable :

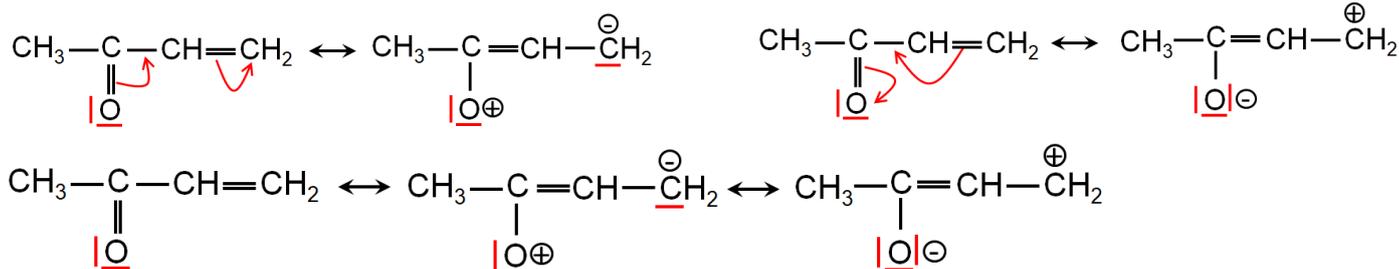
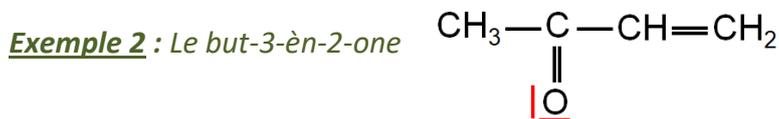
- possède un nombre maximal d'atomes avec un octet d'électrons (*en effet dans certaines formes mésomères, certains atomes ont 6 e⁻*)
- est la forme neutre par rapport aux formes faisant apparaître des charges

Exemple 1 : Le butadiène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$



Il existe donc 2 représentations de Lewis pour le butadiène

La forme mésomère la plus stable est la 1^{ère} car elle ne contient pas de charges et dans la 2^{nde} forme le carbone C⁺ ne possède que 6 électrons



La forme la plus stable est la 1^{ère} car :

- la 1^{ère} forme ne possède pas de charge.
- la 2^{nde} forme possède un atome d'oxygène entouré que de 6 électrons
- la 3^{ième} forme possède un atome de carbone entouré que de 6 électrons

►► Comparaison de l'acidité des acides carboxyliques et des alcools

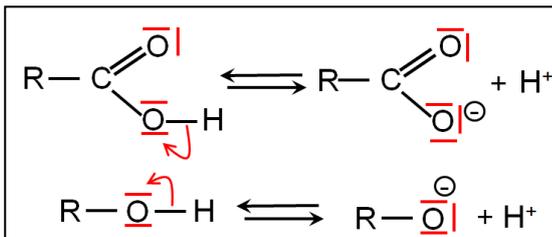
►► Une molécule présentant plusieurs formes mésomères est beaucoup plus stable, donc moins réactive, qu'une molécule ne possédant aucune forme mésomère.

• Les acides carboxyliques et les alcools, comme vu précédemment, sont des acides car ils peuvent libérer des ions H^+ , grâce à la polarisation de la liaison O—H

Les alcools ROH donnent alors des ions alcoolate RO^- et les acides RCOOH forment des ions carboxylates RCOO^-

Ces transformations sont des équilibres chimiques :

- Plus la réaction est déplacée dans le sens direct (*sens de la formation des ions H^+*), plus l'acide est fort
- Plus la réaction est déplacée dans le sens indirect (*sens de la réaction des ions alcoolate ou carboxylate avec les ions H^+*), moins l'acide est fort



• Les ions alcoolate ne présentent pas de forme mésomère. La charge négative reste localisée sur l'atome d'oxygène

Les ions carboxylate présentent 2 formes mésomères : la charge négative se délocalise sur les deux atomes d'oxygène.

↳ Les ions carboxylate sont donc plus stables que les ions alcoolate.

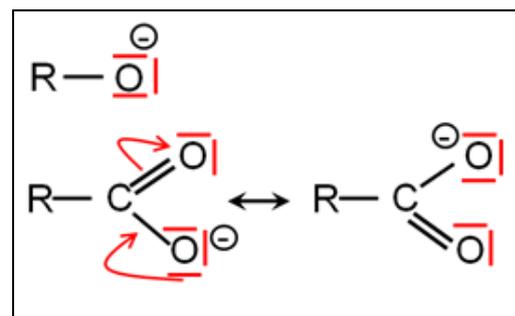
• Les ions alcoolate, peu stables (donc très réactifs) réagiront donc plus avec les ions H^+ que les ions carboxylate plus stables.

L'équilibre chimique précédent sera donc fortement déplacé dans le sens indirect pour les alcools et dans le sens direct pour les acides carboxyliques :

↳ Les acides carboxyliques sont des acides plus forts que les alcools (qui sont des acides extrêmement faibles)

Exemple

Le pK_A du méthanol CH_3OH est de 16 et le pK_A de l'acide méthanoïque CH_3COOH est de 4,75.

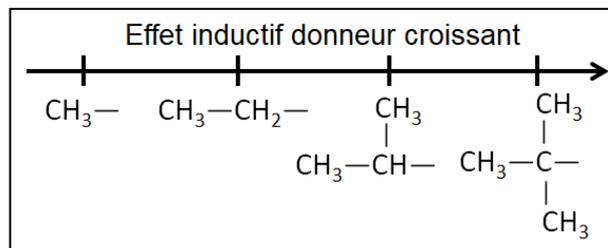
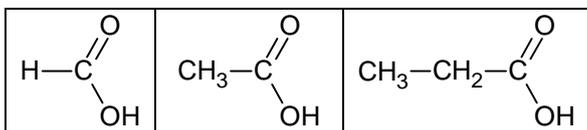


Applications

EX1/ force d'un acide

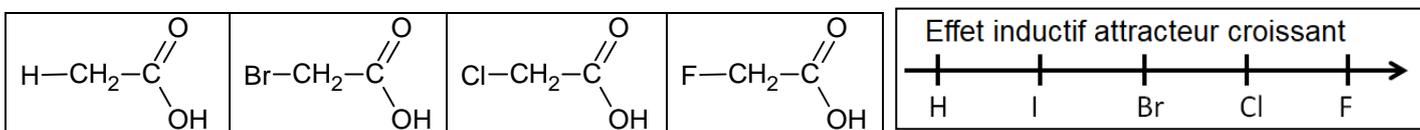
1) Rappeler comment varie le pKa d'un acide suivant la force de l'acide.

2) On donne ci-dessous 3 formules d'acides



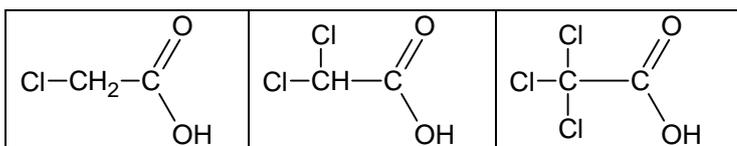
Associer en justifiant la réponse, chaque acide à une valeur de pKa suivante : **3,75 ; 4,76 ; 4,82**

3) On donne ci-dessous 4 formules d'acides



Associer en justifiant la réponse, chaque acide à une valeur de pKa suivante : **2,59 ; 2,87 ; 2,9 ; 3,75**

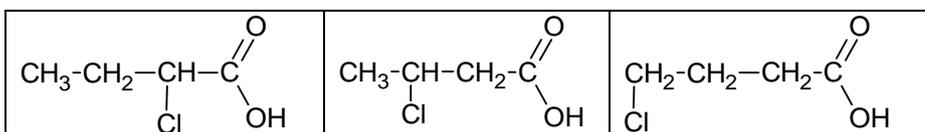
4) On donne ci-dessous 3 formules d'acides



Associer en justifiant la réponse, chaque acide à une valeur de pKa suivante :

0,63 ; 1,26 ; 2,87

5) On donne ci-dessous 3 formules d'acides

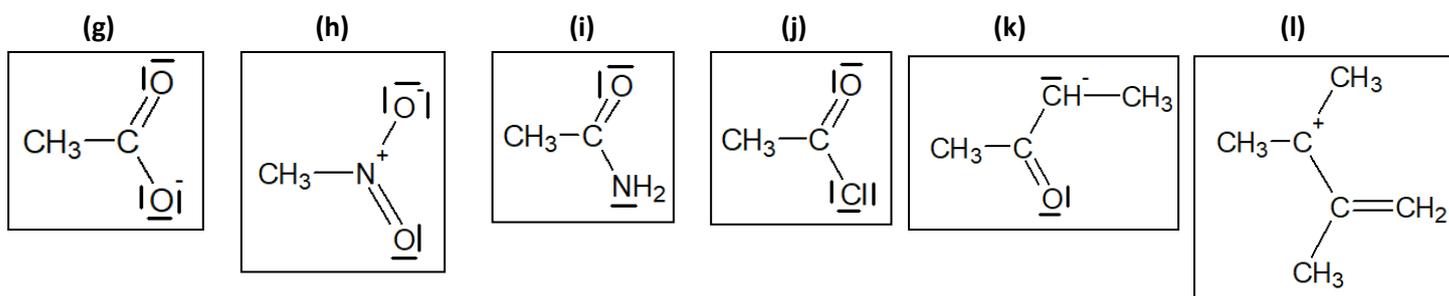
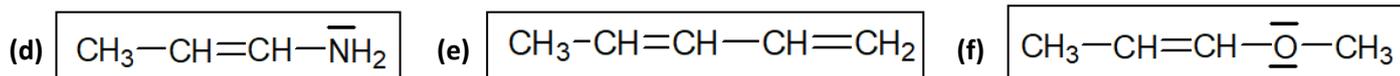
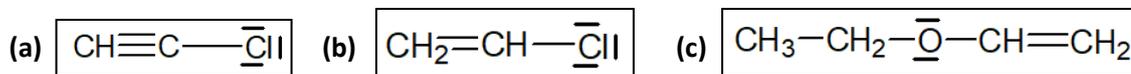


Associer en justifiant la réponse, chaque acide à une valeur de pKa suivante :

2,86 ; 4,05 ; 4,53

EX2/ formes mésomères

Donner une autre forme mésomère des molécules ci-dessous



A : Sites électrophiles et nucléophiles

• Une liaison polarisée relie :

- un atome déficitaire en électrons (notée δ^+) qui désire en recevoir : **cet atome est appelé « site électrophile »**
- un atome excédentaire en électrons (notée δ^-) qui peut en donner : **cet atome est appelé « site nucléophile »**

Electro- : électrons, charges négatives

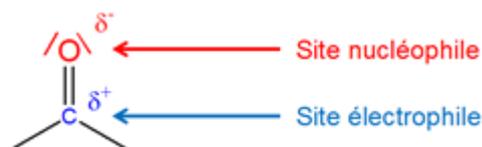
Nucléo- : noyaux, charges positives

-phile : qui aime

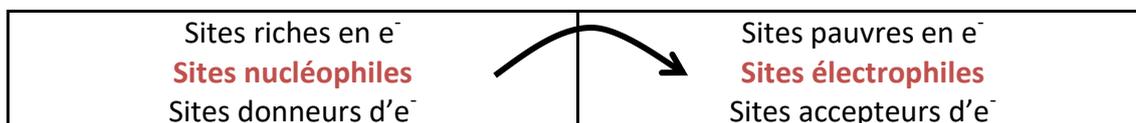
Sites nucléophiles
- doublet non liant - double liaison - atome avec charge partielle négative δ^- - anion
Sites électrophiles
- atome avec charge partielle positive δ^+ - cation

► ► Un site électrophile est un site accepteur d'électrons

► ► Un site nucléophile est un site donneur d'électrons



• Une réaction chimique peut se décomposer, à l'échelle microscopique, en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé **le mécanisme réactionnel**. A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons. Un mouvement de doublet d'électron est représenté par une flèche courbe reliant le site donneur d'électron vers le site accepteur.

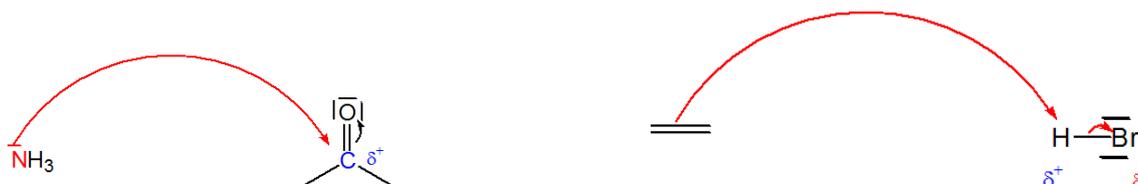


► ► Méthodologie pour représenter les déplacements électroniques :

(1) Ecrire les représentations de Lewis des entités chimiques en faisant bien apparaître les doublets non liants, les charges (+ ou -) et les charges partielles (δ^+ et δ^- , en tenant compte de l'électronégativité).

(2) Reconnaître les sites nucléophiles et les sites électrophiles.

(3) Représenter la migration des électrons par la flèche dirigée du site nucléophile donneur d'électrons vers le site électrophile accepteur d'électrons

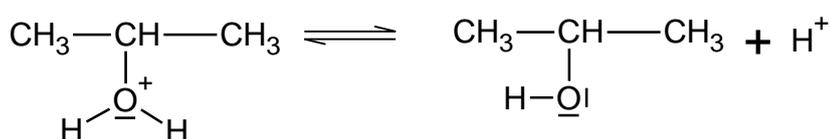
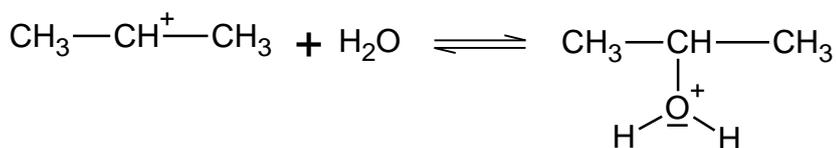
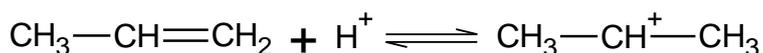


Le C pour vérifier l'octet doit perdre 2 électrons d'où la deuxième flèche

- Bien placer l'origine de la flèche au centre de la double liaison
- Le H, pour vérifier la règle du duet, doit perdre 2 électrons d'où la deuxième flèche (origine au centre de la liaison simple)

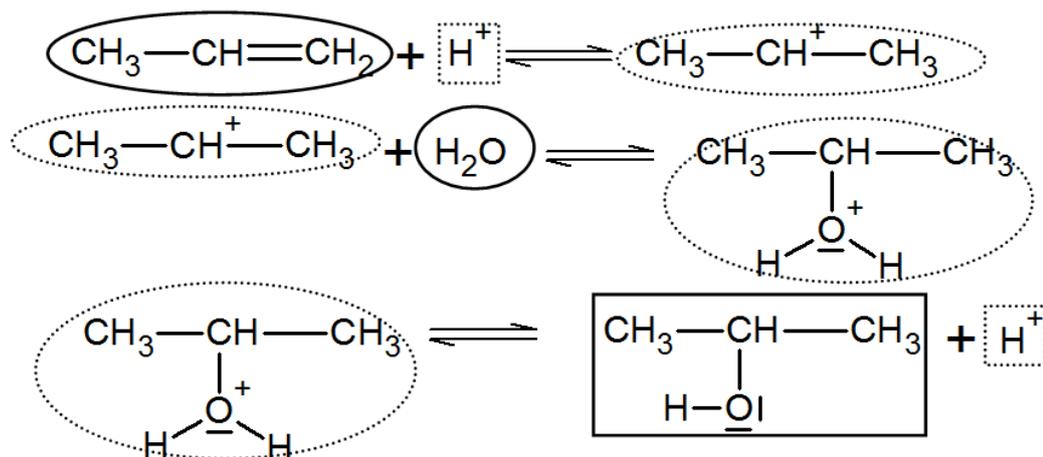
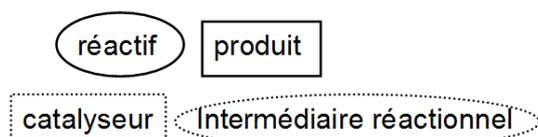
B : Elucidation d'un mécanisme réactionnel

- On donne ci-dessous le mécanisme réactionnel de l'hydratation du propène en milieu acide

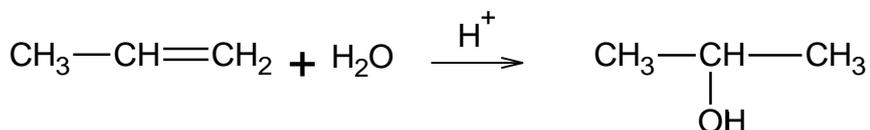


►► Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme réactionnel

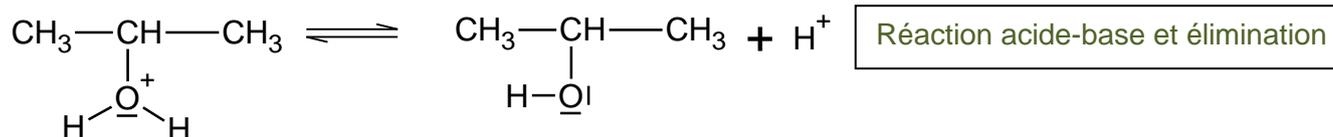
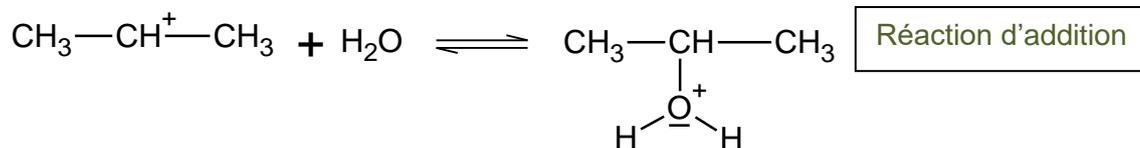
- **Réactif** : espèce chimique engagée initialement qui va subir une modification de structure et être consommée.
- **Produit** : espèce chimique non engagée qui va se former et s'accumuler.
- **Intermédiaire réactionnel** : espèce chimique formée au cours du mécanisme puis consommée
- **Catalyseur** : espèce qui réagit au cours du mécanisme, qui est régénérée. Elle augmente la vitesse de la réaction en renforçant au niveau microscopique le caractère électrophile ou nucléophile d'un site.



→ Pour déterminer le bilan, on répertorie les réactifs et les produits :

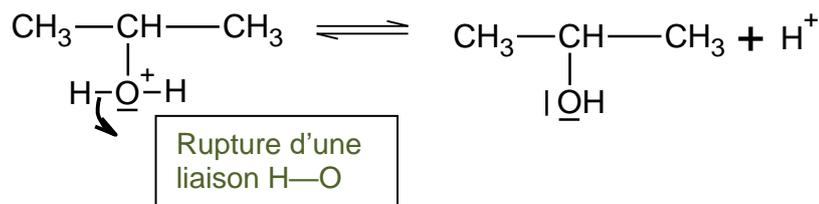
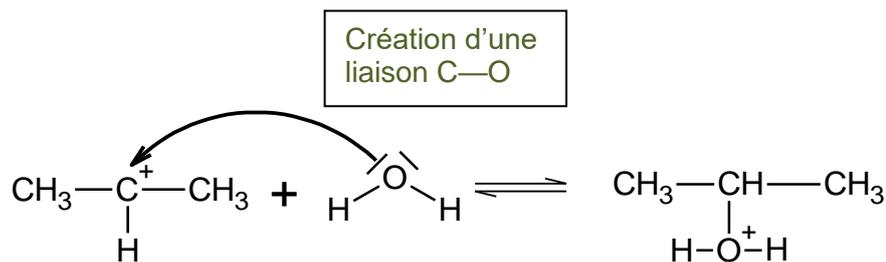
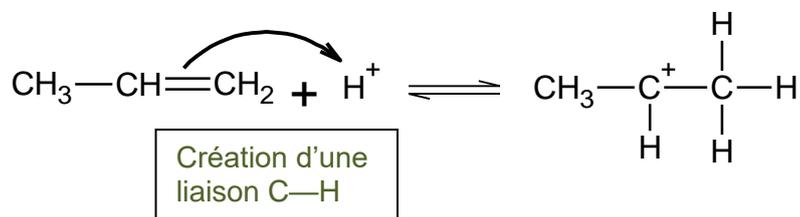


►► Reconnaître dans un mécanisme réactionnel, le type de la réaction



►► Interpréter un mécanisme réactionnel à l'aide des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques

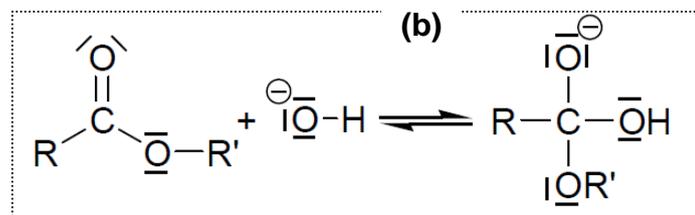
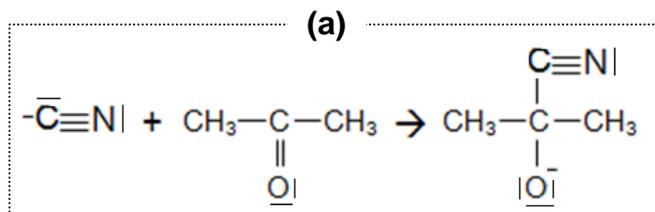
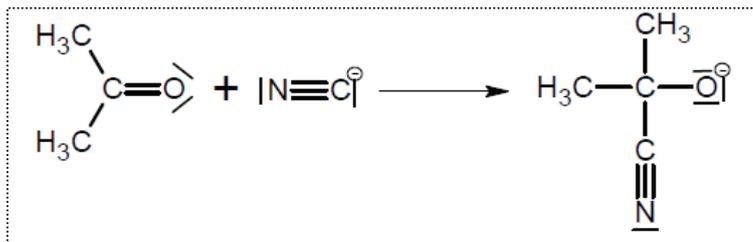
- Lors d'une création d'une liaison, la flèche part du site nucléophile et se dirige vers le site électrophile
- Lors d'une rupture d'une liaison, la flèche part de la liaison et se dirige vers l'atome le plus électronégatif de la liaison



Applications

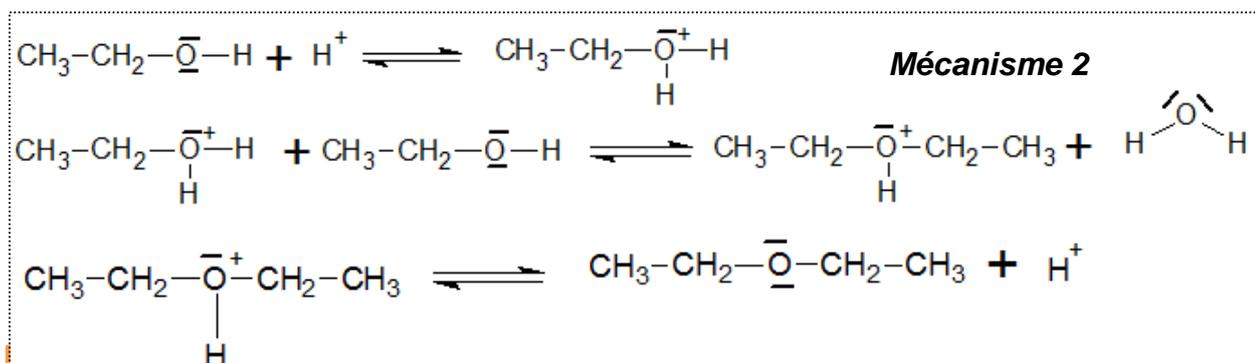
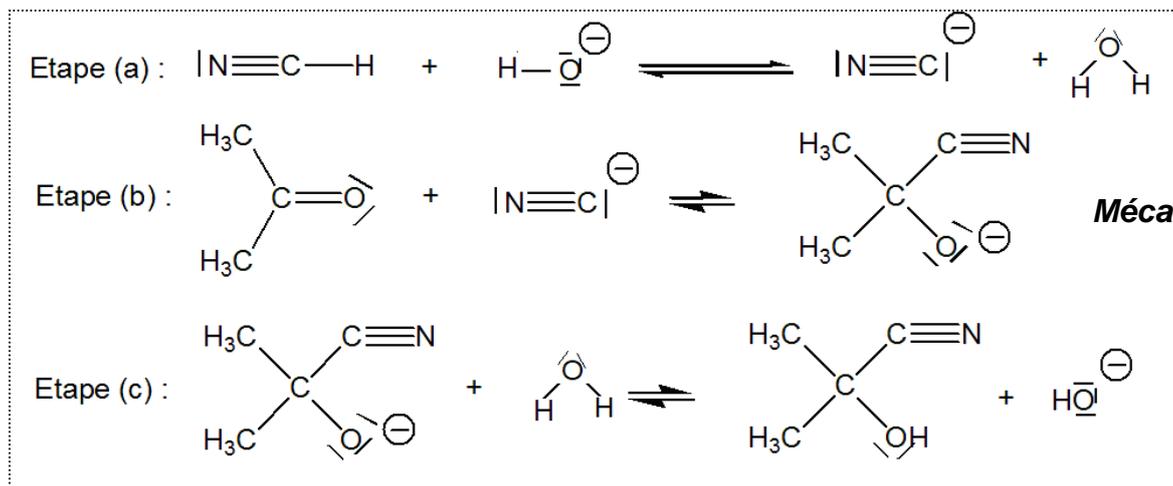
EX1/ On donne ci-dessous des étapes de mécanismes réactionnels

- Indiquer s'il s'agit de réactions d'addition, de substitution, ou d'élimination.
- Expliquer la formation ou la rupture des liaisons en utilisant le formalisme des flèches courbes. Identifier le site nucléophile et le site électrophile intervenant dans ces étapes.

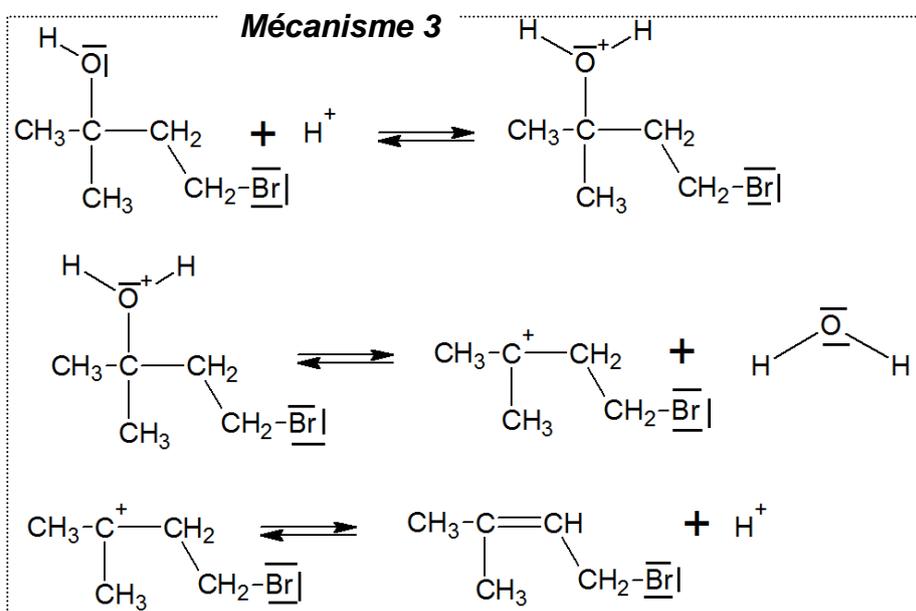
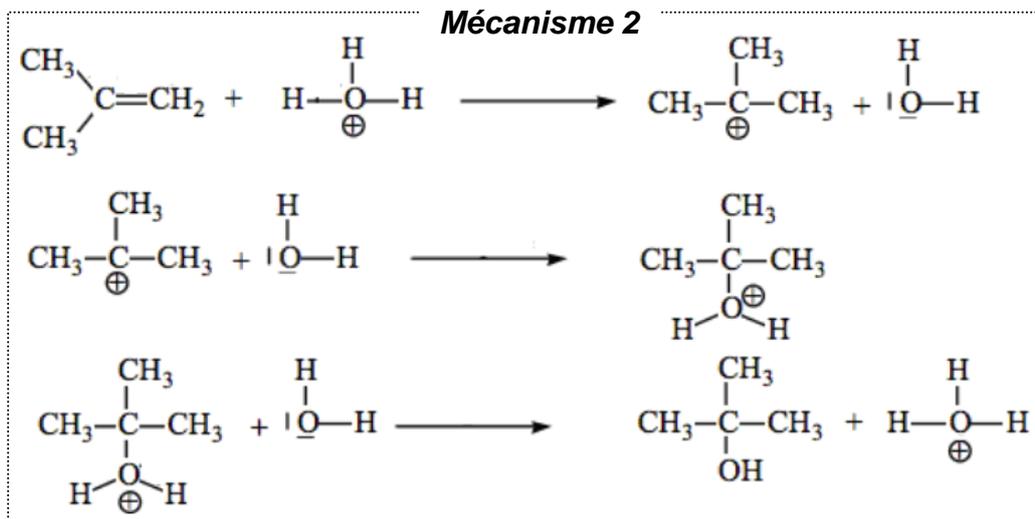
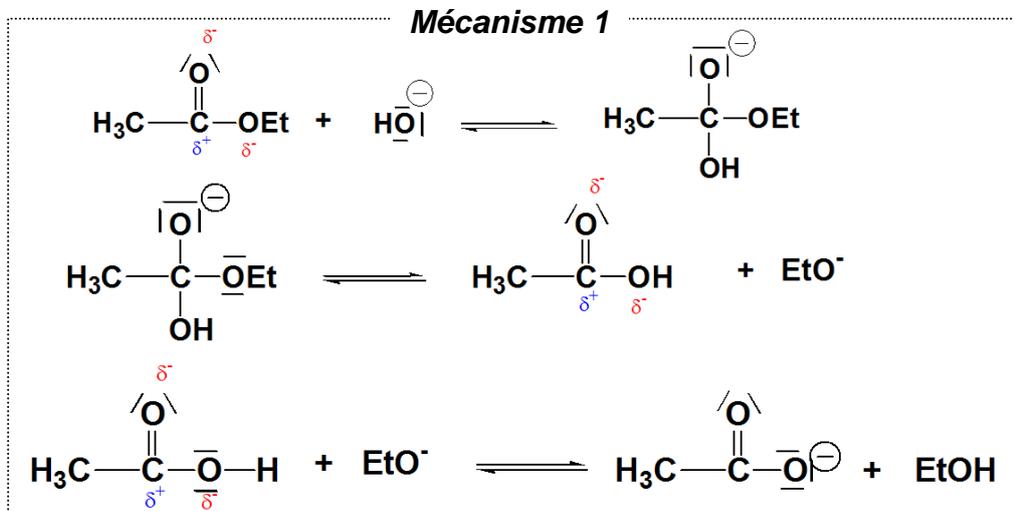


EX2/ Pour chacun des mécanismes réactionnels suivants :

- Retrouver l'équation de la réaction à partir du mécanisme la modélisant au niveau microscopique. *Entourer de différentes couleurs le (ou les) réactif(s), le (ou les) produit(s), le catalyseur et les intermédiaires réactionnels*
- Reconnaître dans le mécanisme réactionnel, le type de réaction (addition, substitution, élimination, réaction acide-base) de chacune des étapes
- Utiliser le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques pour montrer la formation ou la rupture de liaisons.



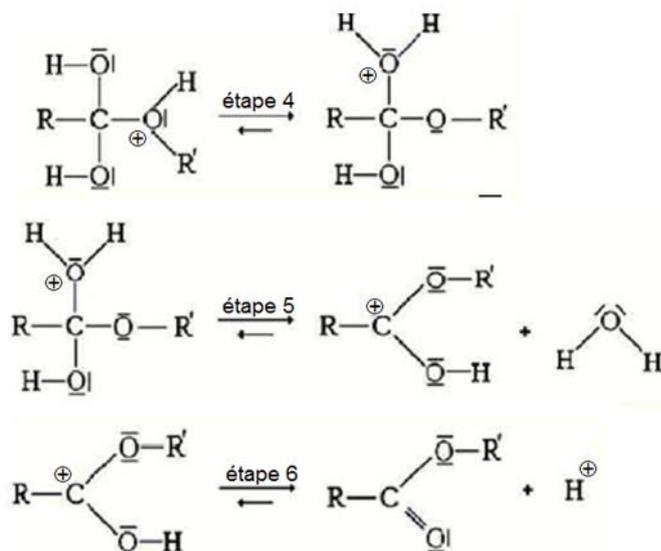
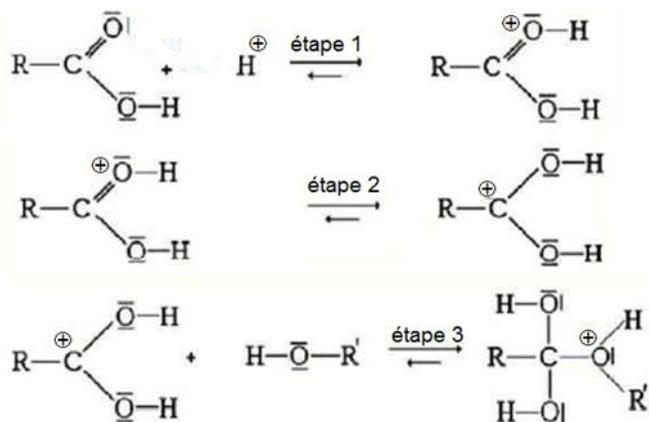
- Retrouver l'équation de la réaction à partir du mécanisme la modélisant au niveau microscopique. Entourer de différentes couleurs le (ou les) réactif(s), le (ou les) produit(s), le catalyseur et les intermédiaires réactionnels
- Utiliser le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques pour montrer la formation ou à la rupture de liaisons.



EX4/ Pour chacun des mécanismes réactionnels suivants :

- Utiliser le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques pour montrer la formation ou à la rupture de liaisons.

Mécanisme 1



Mécanisme 2

