

Cours de Chimie

11^{ème} Sciences

Programme du Mali

Cours interactif avec activités guidées

Inspiré des œuvres de **B. Sanago** et du document APC Physique-Chimie

Contents

1	Généralités sur la chimie organique	5
1.1	Qu'est-ce que la chimie organique ?	5
1.2	L'atome de carbone : tétravalence et hybridation	5
1.3	Types de chaînes carboniques et formules	7
1.4	Degré d'insaturation	7
1.5	Analyse élémentaire	8
1.6	Classification des réactions organiques	10
2	Les alcanes	15
2.1	Définition et formule générale	15
2.2	Nomenclature UICPA	15
2.3	Propriétés physiques des alcanes	17
2.4	Réactions des alcanes	17
2.4.1	Combustion	17
2.4.2	Substitution radicalaire (halogénéation)	18
2.4.3	Craquage (pyrolyse)	18
3	Les alcènes	23
3.1	Définition et nomenclature	23
3.2	Propriétés physiques	23
3.3	Réactions d'addition	24
3.3.1	Hydrogénation (réduction)	24
3.3.2	Halogénéation	24
3.3.3	Addition de HX (halogénure d'hydrogène)	24
3.3.4	Hydratation (addition d'eau)	25
3.3.5	Combustion des alcènes	25
3.4	Polymérisation des alcènes	26
4	Les alcynes	29
4.1	Définition et nomenclature	29
4.2	L'acétylène : importance industrielle	29
4.3	Réactions des alcynes	30
4.3.1	Additions successives	30
4.3.2	Combustion de l'acétylène	30
4.3.3	Acidité des alcynes vrais (alcynes terminaux)	30
5	Le benzène	35
5.1	Structure et propriétés du benzène	35
5.2	Substitution électrophile aromatique (SEA)	35
5.2.1	Halogénéation	36
5.2.2	Nitration	36
5.2.3	Sulfonation	36
5.3	Réactions d'addition (difficiles)	36
5.4	Dérivés du benzène	36

6	Les alcools et éthers-oxydes	41
6.1	Les alcools	41
6.2	Nomenclature des alcools	41
6.3	Propriétés physiques des alcools	42
6.4	Réactions des alcools	43
6.4.1	Combustion	43
6.4.2	Oxydation ménagée	43
6.4.3	Déshydratation	43
6.5	Les éthers-oxydes	45
7	Aldéhydes et cétones	49
7.1	Définition et nomenclature	49
7.2	Obtention	49
7.3	Tests de reconnaissance	50
7.4	Autres réactions	51
8	Acides carboxyliques et esters	55
8.1	Les acides carboxyliques	55
8.2	Les esters	55
8.3	Estérification et hydrolyse	56
8.4	Saponification	58
9	Isomérisation Z/E	63
9.1	Conditions d'existence	63
9.2	Convention Z/E et règles CIP	63
10	Réactions d'oxydo-réduction	69
10.1	Définitions et concepts clés	69
10.2	Écriture des équations redox	69
10.3	Dosages redox (titrages)	71
10.4	Piles électrochimiques	73
10.5	Électrolyse	73

Chapter 1

Généralités sur la chimie organique

⊙ **Durée estimée** : 3h00

4 activités + synthèse

1.1 Qu'est-ce que la chimie organique ?

Définition

La **chimie organique** est la chimie des composés contenant du carbone, à l'exception de :

- Le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂
- Les carbonates (CO₃²⁻), bicarbonates (HCO₃⁻), carbures et cyanures

Les composés organiques constituent la base de la vie : glucides, lipides, protéines, ADN...

Contexte : importance de la chimie organique

La chimie organique est au cœur de nombreuses industries :

- **Pharmaceutique** : fabrication de médicaments (paracétamol, aspirine...)
- **Pétrochimie** : raffinerie, carburants, plastiques
- **Agroalimentaire** : arômes, conservateurs, colorants
- **Agriculture** : pesticides, engrais organiques

1.2 L'atome de carbone : tétravalence et hybridation

Configuration électronique du carbone

Le carbone ($Z = 6$) a la configuration : $1s^2 2s^2 2p^2$.

Il possède **4 électrons de valence** et forme toujours **4 liaisons covalentes** (tétravalence).

Types d'hybridation du carbone :

- **sp³** : 4 liaisons simples, géométrie tétraédrique, angle $\approx 109,5^\circ$ (ex : CH₄)
- **sp²** : 1 double liaison, géométrie plane, angle $\approx 120^\circ$ (ex : C₂H₄)
- **sp** : 1 triple liaison, géométrie linéaire, angle = 180° (ex : C₂H₂)

Activité 1.1 : Atome de carbone, liaisons et représentations ⌚ 25 min

- a) Écris la configuration électronique du carbone. Combien d'électrons de valence ?
- b) Représente le schéma de Lewis de CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 . Identifie les liaisons σ et π .
- c) Indique l'hybridation du carbone dans chacune de ces molécules.
- d) Pour l'éthène C_2H_4 : quelle est la géométrie autour de chaque carbone ? Justifie l'angle de 120° .
- e) Représente la molécule de méthane CH_4 en perspective (représentation de Cram) : 2 liaisons dans le plan (trait plein), 1 en avant (triangle plein), 1 en arrière (tirets).

Ta réponse :

✓ Ce qu'il faut retenir

C : $1s^2 2s^2 2p^2$, 4 électrons de valence, 4 liaisons covalentes.

Liaisons : simple (1σ) ; double ($1\sigma + 1\pi$) ; triple ($1\sigma + 2\pi$).

Hybridations : sp^3 (tétraédrique), sp^2 (plan), sp (linéaire).

1.3 Types de chaînes carboniques et formules

Chaînes carboniques

- **Chaîne linéaire (ouverte)** : les carbones se suivent sans ramification. Ex : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$
- **Chaîne ramifiée** : un ou plusieurs carbones portent plus de 2 substituants. Ex : 2-méthylpropane
- **Chaîne cyclique (fermée)** : les carbones forment un cycle. Ex : cyclohexane C_6H_{12}

Types de formules

- **Formule brute** : donne le nombre d'atomes de chaque élément. Ex : C_4H_{10}
- **Formule développée** : représente toutes les liaisons. Ex : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$
- **Formule semi-développée** : les liaisons C–H ne sont pas représentées explicitement. Ex : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (butane)
- **Formule topologique** : zig-zag où chaque sommet est un C, les H sont sous-entendus (utilisée en chimie avancée).

Passage entre formules

Propane C_3H_8 :

- Formule brute : C_3H_8
- Formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$
- Formule développée : dessiner les 3 C en série avec tous les H

1.4 Degré d'insaturation

Degré d'insaturation (DI)

Le **degré d'insaturation** (ou indice d'insat.) indique le nombre de doubles liaisons ou de cycles :

$$\text{DI} = \frac{2C + 2 + N - H - X}{2}$$

où C = nb de carbones, H = nb d'hydrogènes, N = nb d'azotes, X = nb d'halogènes, O ne compte pas.

Interprétation : DI = 0 (saturé), DI = 1 (1 double liaison ou 1 cycle), DI = 2 (1 triple liaison ou 2 insaturations), DI = 4 (cycle benzénique).

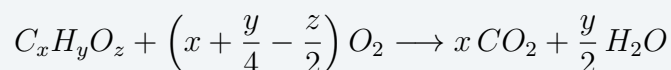
Exemple

- CH_4 : $\text{DI} = (2 \times 1 + 2 - 4)/2 = 0$ saturé ✓
- C_2H_4 : $\text{DI} = (2 \times 2 + 2 - 4)/2 = 1$ une double liaison ✓
- C_6H_6 : $\text{DI} = (2 \times 6 + 2 - 6)/2 = 4$ cycle + 3 doubles liaisons ✓

1.5 Analyse élémentaire

Principe de l'analyse élémentaire

La **combustion complète** d'un composé organique $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ donne :



On mesure les masses de CO_2 et H_2O produits pour déterminer les proportions de C, H (et O par différence).

Méthode de calcul

Données : La combustion de 3,6 g d'un composé organique donne 5,28 g de CO_2 et 2,16 g de H_2O .

Étape 1 : calcul des moles

$$n(\text{CO}_2) = \frac{5,28}{44} = 0,12 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{C}) = 0,12 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,16}{18} = 0,12 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{H}) = 0,24 \text{ mol}$$

Étape 2 : masses de C et H

$$m(\text{C}) = 0,12 \times 12 = 1,44 \text{ g} ; \quad m(\text{H}) = 0,24 \times 1 = 0,24 \text{ g}$$

Étape 3 : masse de O (par différence)

$$m(\text{O}) = 3,6 - 1,44 - 0,24 = 1,92 \text{ g} \Rightarrow n(\text{O}) = \frac{1,92}{16} = 0,12 \text{ mol}$$

Étape 4 : rapport

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 0,12 : 0,24 : 0,12 = 1 : 2 : 1 \Rightarrow \text{formule empirique} : \text{CH}_2\text{O}$$

Étape 5 : formule moléculaire (si $M = 60 \text{ g/mol}$)

$$k = \frac{60}{12 + 2 + 16} = \frac{60}{30} = 2 \Rightarrow \text{formule brute} : \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

Activité 1.2 : Analyse élémentaire complète ◉ 30 min

La combustion de 4,4 g d'un hydrocarbure C_xH_y donne 13,2 g de CO_2 et 7,2 g de H_2O .

- Calcule les moles de CO_2 et H_2O produites.
- Déduis $n(\text{C})$ et $n(\text{H})$, puis les masses de C et H dans les 4,4 g.
- Vérifie que la somme $m(\text{C}) + m(\text{H}) = 4,4 \text{ g}$ (c'est bien un hydrocarbure, pas d'oxygène).
- Trouve la formule brute sachant que $M = 44 \text{ g/mol}$.
- Calcule le degré d'insaturation et déduis le type de composé.
- Propose une formule semi-développée.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins or other markings on the paper.

✓ Analyse élémentaire – Résultat

$n(\text{CO}_2) = 0,3 \text{ mol} \Rightarrow 0,3 \text{ mol de C}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ mol} \Rightarrow 0,8 \text{ mol de H}$.
 $m(\text{C}) = 3,6 \text{ g}$; $m(\text{H}) = 0,8 \text{ g}$; total = 4,4 g : pas d'oxygène. C_3H_8 (propane).
 $\text{DI} = (6 + 2 - 8)/2 = 0$: alcane saturé.

1.6 Classification des réactions organiques

Types de réactions en chimie organique

- **Substitution** : un atome/groupe est remplacé par un autre. Ex : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- **Addition** : deux réactifs se combinent sur une double ou triple liaison. Ex : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
- **Élimination** : une molécule perd un petit groupement pour former une insaturation. Ex : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- **Combustion** : réaction avec O_2 produisant CO_2 et H_2O
- **Oxydo-réduction** : transfert d'électrons entre réactifs organiques et oxygène ou oxydants
- **Estérification/Hydrolyse** : réaction acide + alcool (réversible)
- **Polymérisation** : assemblage de nombreux monomères en un polymère

Activité 1.3 : Identifier et classer les réactions ☉ 20 min

Classe chacune des réactions suivantes (substitution, addition, élimination, combustion) :

- $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 170^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Pour chaque réaction, indique si la liaison C-C est conservée ou modifiée.

Ta réponse :

Activité 1.4 : Familles fonctionnelles ⌚ 20 min

Relie chaque formule générale à sa famille :

Formule	Famille	Formule	Famille
R-OH		R-CHO	
R-CO-R'		R-COOH	
R-COO-R'		R-O-R'	
C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}	

Familles disponibles : alcane, alcène, alcool, éther, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester.

Ta réponse :

Synthèse – Généralités sur la chimie organique**1. L'atome de carbone et ses liaisons**

- Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ **4 électrons de valence** $\Rightarrow$ toujours 4

liaisons covalentes (tétravalence).

- **Liaison simple** C–C : 1 liaison σ , rotation libre, longueur $\approx 1,54 \text{ \AA}$.
- **Liaison double** C=C : 1 liaison σ + 1 liaison π , pas de rotation libre, longueur $\approx 1,34 \text{ \AA}$.
- **Liaison triple** C $\equiv$ C : 1 liaison σ + 2 liaisons π , linéaire, longueur $\approx 1,20 \text{ \AA}$.

2. Hybridations du carbone

Hybridation	Liaisons	Géométrie	Angle	Exemple
sp^3	4 simples	Tétraédrique	$109,5^\circ$	CH ₄ , alcanes
sp^2	1 double + 2 simples	Plan triangulaire	120°	C ₂ H ₄ , alcènes, benzène
sp	1 triple + 1 simple	Linéaire	180°	C ₂ H ₂ , alcynes

3. Types de chaînes et de formules

- **Chaînes** : linéaire (carbones en série), ramifiée (présence de branchements), cyclique (fermée en anneau).
- **Formule brute** : indique le nombre d'atomes de chaque élément. Ex : C₃H₈.
- **Formule développée** : représente toutes les liaisons, y compris C–H.
- **Formule semi-développée** : regroupe les H liés à chaque C mais montre les liaisons C–C.
- **Formule topologique** : zig-zag, chaque sommet = un C, les H sont implicites.

4. Degré d'insaturation (DI)

$$DI = \frac{2C + 2 + N - H - X}{2}$$

- O et S ne comptent pas dans la formule du DI.
- DI = 0 : molécule saturée (alcane). DI = 1 : une double liaison ou un cycle.
- DI = 2 : une triple liaison, ou deux doubles liaisons, ou deux cycles.
- DI = 4 : cycle benzénique (3 doubles + 1 cycle).

5. Analyse élémentaire – méthode complète

La **combustion complète** d'un composé $C_xH_yO_z$ donne : x mol CO₂ et $\frac{y}{2}$ mol H₂O.

$$1. n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{44} \Rightarrow n(\text{C}) = n(\text{CO}_2)$$

$$2. n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{18} \Rightarrow n(\text{H}) = 2 \times n(\text{H}_2\text{O})$$

3. $m(\text{O}) = m_{\text{total}} - m(\text{C}) - m(\text{H})$ puis $n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{16}$
4. Rapport $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) \Rightarrow$ formule empirique.
5. Formule moléculaire : $k = \frac{M_{\text{donnée}}}{M_{\text{empirique}}}$, formule brute = $k \times$ formule empirique.

6. Les grandes familles de composés organiques

Famille	Groupe fonctionnel	Formule gén.	Suffixe
Alcane	aucun	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	-ane
Alcène	double liaison $\text{C}=\text{C}$	C_nH_{2n}	-ène
Alcyne	triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	-yne
Alcool	$-\text{OH}$	$\text{R}-\text{OH}$	-ol
Éther	$-\text{O}-$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	oxyde de
Aldéhyde	$-\text{CHO}$	$\text{R}-\text{CHO}$	-al
Cétone	$-\text{CO}-$	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	-one
Acide carboxylique	$-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{COOH}$	acide...-oïque
Ester	$-\text{COO}-$	$\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$	-oate de

7. Classification des réactions organiques

- **Substitution** : remplacement d'un atome/groupe par un autre (ex : halogénéation des alcanes).
- **Addition** : fixation d'un réactif sur une double ou triple liaison (ex : $+$ H_2 sur alcène).
- **Élimination** : formation d'une double liaison avec perte d'un petit groupement (ex : alcool $\rightarrow$ alcène $+$ H_2O).
- **Combustion** : oxydation par $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (+ énergie).
- **Estérification** : acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau.
- **Polymérisation** : assemblage de monomères en chaînes géantes.

Chapter 2

Les alcanes

⊙ Durée estimée : 3h30

4 activités + synthèse

2.1 Définition et formule générale

Définition

Les **alcanes** (ou **paraffines**) sont des hydrocarbures **saturés acycliques** : toutes les liaisons C–C sont simples. Formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 1$). Tous les C sont sp^3 (hybridation tétraédrique).

2.2 Nomenclature UICPA

Règles de nomenclature

1. Choisir la **chaîne la plus longue** contenant la branche principale : c'est la chaîne mère.
2. Numérotter les carbones de manière à donner les **indices les plus petits** aux ramifications.
3. Nommer les **ramifications** (groupes alkyles) : méthyle ($-\text{CH}_3$), éthyle ($-\text{C}_2\text{H}_5$), propyle ($-\text{C}_3\text{H}_7$)...
4. Préfixes pour les ramifications identiques : di-, tri-, tétra-...
5. Nom final : {positions}-{ramifications}{nom de la chaîne mère}**ane**.

n	Nom	Formule brute	État à 25°C
1	Méthane	CH_4	gaz
2	Éthane	C_2H_6	gaz
3	Propane	C_3H_8	gaz
4	Butane	C_4H_{10}	gaz
5	Pentane	C_5H_{12}	liquide
6	Hexane	C_6H_{14}	liquide
7	Heptane	C_7H_{16}	liquide
8	Octane	C_8H_{18}	liquide
9	Nonane	C_9H_{20}	liquide
10	Décane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	liquide

✓ Nomenclature alcanes

Préfixes : méth-, éth-, prop-, but-, pent-, hex-, hept-, oct-, non-, déc- + « ane ».

Isomérisie de chaîne : même formule brute, chaînes différentes. Débute à C_4H_{10} (2 isomères), C_5H_{12} (3 isomères), C_6H_{14} (5 isomères).

2.3 Propriétés physiques des alcanes

Propriétés

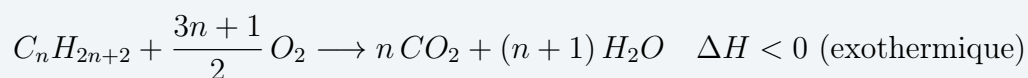
- **État physique** : gaz (C_1 – C_4), liquides (C_5 – C_{17}), solides ($n > 17$) à temp. ambiante.
- **Température d'ébullition** : augmente avec la masse molaire. Les alcanes ramifiés ont des T_e plus basses que les alcanes linéaires de même formule brute.
- **Solubilité** : **insolubles dans l'eau** (molécules apolaires), mais solubles dans les solvants organiques (ether, chloroforme...).
- **Densité** : inférieure à 1 (moins denses que l'eau).
- **Odeur** : pratiquement inodores pour les petits alcanes ; odeur caractéristique pour les plus grands.

2.4 Réactions des alcanes

2.4.1 Combustion

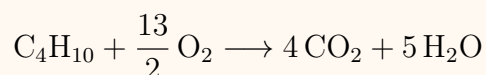
Combustion des alcanes

Combustion complète :



Combustion incomplète (manque d' O_2) : produit CO (toxique) voire C (suie).

Combustion très incomplète : produit uniquement CO + H_2O .

Combustion du butane

$\Delta H \approx -2877 \text{ kJ/mol}$: très exothermique (utilisé dans les briquets et cuisinières).

2.4.2 Substitution radicalaire (halogénéation)

Mécanisme de la substitution radicalaire

La réaction des alcanes avec les halogènes (Cl_2 , Br_2) sous lumière UV suit un mécanisme radicalaire en 3 étapes :

1. **Initiation (amorçage)** : $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Cl}^\bullet$ (rupture homolytique, UV)
2. **Propagation** :
 - $\text{Cl}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HCl}$
 - $\text{CH}_3^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$
3. **Terminaison** : combinaison de deux radicaux : $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$ ou $\text{CH}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$

! Attention

- La chloration s'arrête rarement à la **monochloration** : on obtient un mélange (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4).
- Le brome (Br_2) réagit plus lentement mais avec une **meilleure sélectivité**.
- Le fluor (F_2) réagit de façon explosive ; l'iode (I_2) ne réagit pratiquement pas.

2.4.3 Craquage (pyrolyse)

Craquage

Le **craquage** est la rupture thermique de grandes molécules d'alcanes en molécules plus petites, éventuellement insaturées :



Utilisé dans l'industrie pétrochimière pour obtenir des carburants et des matériaux de base.

Activité 2.2 : Réactions des alcanes et calculs stœchiométriques ☉ 30 min

- a) Écris l'équation de combustion **complète** du propane C_3H_8 , puis du pentane C_5H_{12} .
- b) Calcule le volume de dioxygène (conditions normales : 1 mol de gaz $\leftrightarrow$ 22,4 L) nécessaire pour brûler complètement 44 g de propane. ($M_{\text{propane}} = 44 \text{ g/mol}$)
- c) Écris les 4 équations de chloration successive du méthane (mono-, di-, tri-, tétrachloruration).
- d) Le mécanisme radicalaire comprend 3 phases : nomme-les et écris les équations de la phase de propagation pour la monobromation du méthane.
- e) Un réservoir contient 100 g de butane C_4H_{10} . En cas de combustion complète, quelle masse de CO_2 est produite ?

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue or grey ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are approximately 20 lines visible. The paper has a slight shadow on the right side, suggesting it's resting on a surface. The overall appearance is that of a clean, unused piece of stationery.

Monochloration $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$: radical libre, 3 phases.

IAD

3. Nommer les **substituants (groupes alkyles)** : méthyle ($-\text{CH}_3$), éthyle ($-\text{C}_2\text{H}_5$), propyle ($-\text{C}_3\text{H}_7$), isopropyle ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)...
4. Si plusieurs substituants identiques : préfixes **di-**, **tri-**, **tétra-**...
5. Nom final : numéros + trait d'union + nom du substituant + nom de la chaîne mère + **ane**.

n	Nom	Formule brute	État à 25°C
1	Méthane	CH_4	gaz
2	Éthane	C_2H_6	gaz
3	Propane	C_3H_8	gaz
4	Butane	C_4H_{10}	gaz
5	Pentane	C_5H_{12}	liquide
6	Hexane	C_6H_{14}	liquide
7	Heptane	C_7H_{16}	liquide
8	Octane	C_8H_{18}	liquide
9	Nonane	C_9H_{20}	liquide
10	Décane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	liquide

3. Isomérisation de chaîne

Même formule brute, mais **squelette carbonique différent**. La ram. augmente le nombre d'isomères :

- C_4H_{10} : 2 isomères (n-butane, 2-méthylpropane)
- C_5H_{12} : 3 isomères (n-pentane, 2-méthylbutane, 2,2-diméthylpropane)
- C_6H_{14} : 5 isomères

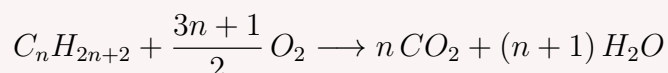
Les alcanes ramifiés ont des **températures d'ébullition plus basses** que les linéaires de même formule brute (moins de contact entre molécules, forces de Van der Waals plus faibles).

4. Propriétés physiques

- **Molécules apolaires** : pas de liaisons hydrogène, forces de Van der Waals seulement.
- **Solubilité** : insolubles dans l'eau, miscibles dans les solvants organiques apolaires.
- **Densité** : < 1 (moins denses que l'eau : une nappe de pétrole flotte sur l'eau).
- **État physique** : gaz ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$), liquides ($\text{C}_5\text{--}\text{C}_{17}$), solides ($n > 17$).
- T_e **croissant** avec n : plus la chaîne est longue, plus les forces de Van der Waals sont grandes.

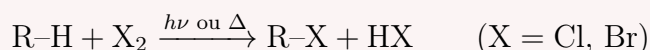
5. Réactions des alcanes

a) **Combustion complète** : (exothermique, $\Delta H < 0$)



- Combustion **incomplète** : manque $O_2 \rightarrow$ production de CO (toxique) + H_2O .
- Combustion **très incomplète** : production de C (suie noire) + CO + H_2O .
- Exemples : $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$; $C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$.

b) Substitution radicalaire (halogénéation) – mécanisme en 3 phases :



- **Phase 1 – Initiation (amorçage)** : $X_2 \xrightarrow{h\nu} 2 X^\bullet$ (rupture homolytique sous UV)
- **Phase 2 – Propagation** :
 - $X^\bullet + R-H \rightarrow HX + R^\bullet$
 - $R^\bullet + X_2 \rightarrow R-X + X^\bullet$ (cycle régénère le radical $X^\bullet$)
- **Phase 3 – Terminaison** : deux radicaux se combinent (ex : $Cl^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$).
- **Chlorations successives du méthane** : $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$.
- La réactivité est : $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 \gg I_2$ (l'iode ne réagit pratiquement pas).

c) Craquage (pyrolyse) :



Utilisé en pétrochimie pour transformer les fractions lourdes (fuel) en carburants légers (essence).

Chapter 3

Les alcènes

⊙ **Durée estimée** : 3h30

4 activités + synthèse

3.1 Définition et nomenclature

Définition

Les **alcènes** (ou **oléfines**) sont des hydrocarbures **insaturés** possédant une **double liaison** $C=C$. Formule générale : C_nH_{2n} ($n \geq 2$). Le carbone de la double liaison est hybridé sp^2 (géométrie plane, angle 120°).

Nomenclature

1. Chaîne la plus longue **contenant la double liaison** = chaîne mère.
2. Numéroté de façon à donner le **plus petit indice** à la double liaison.
3. Nom : préfixe + **-ène** avec l'indice de position de la double liaison.

Exemples : éthène (C_2H_4), propène (C_3H_6), but-1-ène, but-2-ène, 2-méthylbut-2-ène...

Exemple

- $CH_2=CH_2$: éthène (ou éthylène)
- $CH_3-CH=CH_2$: propène
- $CH_3-CH=CH-CH_3$: but-2-ène
- $CH_2=CH-CH_2-CH_3$: but-1-ène

3.2 Propriétés physiques

Propriétés

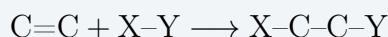
- État physique : gaz pour C_2-C_4 , liquides pour C_5-C_{18} , solides au-delà.
- Insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques.
- Moins denses que l'eau.
- La double liaison $C=C$ confère une plus grande réactivité que les alcanes (les alcènes)

sont plus réactifs).

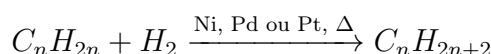
3.3 Réactions d'addition

Addition sur la double liaison

La double liaison $C=C$ est le siège de réactions d'**addition** : un réactif $X-Y$ se fixe de part et d'autre de la liaison, qui se transforme de double en simple :

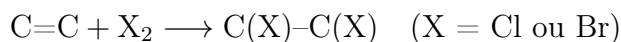


3.3.1 Hydrogénation (réduction)



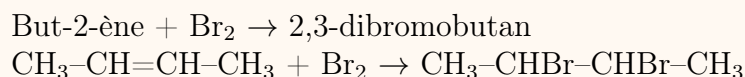
L'alcène devient un alcane. Cette réaction est utilisée dans l'industrie alimentaire (**hydrogénation des huiles** végétales pour obtenir des margarines).

3.3.2 Halogénéation



Test de l'eau de brome : l'éthène décolore l'eau de brome (Br_2/H_2O : orange $\rightarrow$ incolore).
Test de présence d'une double liaison.

Exemple



3.3.3 Addition de HX (halogénure d'hydrogène)

Pour un alcène **symétrique** (ex : éthène), le produit est unique. Pour un alcène **asymétrique**, deux produits sont possibles : on applique la règle de Markovnikov.

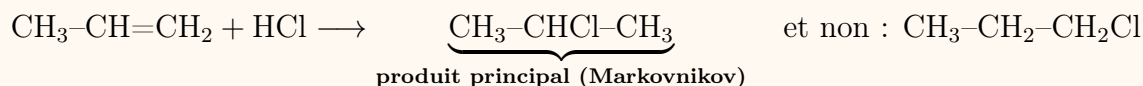
Règle de Markovnikov

Lors de l'addition de HX sur un alcène asymétrique, **l'hydrogène (H) se fixe sur le carbone le plus hydrogéné** (qui a déjà le plus de H) et X se fixe sur le carbone le moins hydrogéné.

Justification : le carbénium (carbocation) le plus substitué est le plus stable.

Application de Markovnikov

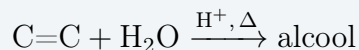
Propène + HCl :



Le C2 est moins hydrogéné que C3 : Cl se fixe en C2.

3.3.4 Hydratation (addition d'eau)

Définition

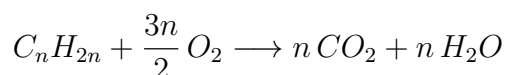


L'eau s'additionne selon la règle de Markovnikov : OH se fixe sur le C le moins hydrogéné.

Exemple

Propène + H₂O (acide, chaleur) : produit majoritaire = propan-2-ol (alcool secondaire).
 $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (propan-2-ol, majoritaire)

3.3.5 Combustion des alcènes



Activité 3.1 : Réactions d'addition – application et calculs ☉ 30 min

- Écris l'équation d'hydrogénation du but-2-ène. Quel produit obtient-on ?
- Écris la réaction du propène avec Br₂. Nomme le produit.
- Applique la règle de Markovnikov : écris les produits de l'addition de HBr sur :
 - le propène $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$
 - le but-1-ène $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$
 - le 2-méthylbut-2-ène $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$
- Écris l'hydratation du propène. Identifie le produit majoritaire et justifie par Markovnikov.
- La combustion de 14 g d'un alcène C_nH_{2n} produit 44 g de CO₂. Détermine n , puis nomme l'alcène. ($M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$)

Activité 3.2 : Polymérisation ☉ 20 min

- Définis : monomère, polymère, degré de polymérisation n .
- Écris la polymérisation du chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ en PVC.
- Écris la polymérisation de l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$.
- Un échantillon de polyéthylène a une masse molaire de 28 000 g/mol. Quel est son degré de polymérisation ? ($M_{\text{éthène}} = 28 \text{ g/mol}$)

Ta réponse :

Synthèse – Alcènes**1. Définition et structure**

Les **alcènes** possèdent une **double liaison** $\text{C}=\text{C}$ (1 liaison σ + 1 liaison π).

Formule générale : C_nH_{2n} ($n \geq 2$)	DI = 1
---	--------

- Les C de la double liaison sont hybridés **sp²** : géométrie **plane triangulaire**, angle 120°.
- Pas de rotation libre** autour de la double liaison : $\Rightarrow$ isomérisie Z/E possible.
- Plus réactifs** que les alcanes grâce aux électrons π facilement accessibles.

2. Nomenclature

- Chaîne la plus longue **contenant la double liaison**.
- Numéroter depuis l'extrémité la plus proche de la double liaison.
- Suffixe **-ène** + indice de position de la double liaison.

Exemples : éthène, propène, but-1-ène, but-2-ène, 2-méthylbut-2-ène.

3. Test de reconnaissance

- **Eau de brome** ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$, solution orange) : **décoloration** (devient incolore) en présence d'une double liaison. $\Rightarrow$ Réaction : alcène + $\text{Br}_2 \rightarrow$ 1,2-dibromoéthane (addition).
- Le **permanganate de potassium dilué** (KMnO_4 , violet) se décolore aussi en présence d'alcènes (oxydation).

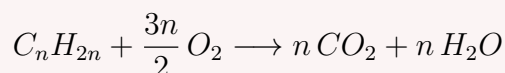
4. Réactions d'addition

Réactif	Conditions	Produit	Remarque
H_2	Ni, Pd ou Pt, Δ	Alcane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	Hydrogénation
Br_2 ou Cl_2	temp. ambiante	1,2-Dihalogénoé	Décolore l'eau de brome
HX (HCl, HBr)	temp. ambiante	Monohalogéné	Règle de Markovnikov
H_2O	H^+ (H_2SO_4), Δ	Alcool	Règle de Markovnikov
O_2	Combustion, Δ	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Exothermique

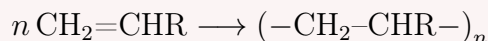
Règle de Markovnikov :

- Pour HX : **H** se fixe sur le C **le plus hydrogéné** (le plus de H déjà présents).
- Pour H_2O : **OH** se fixe sur le C **le moins hydrogéné**.
- Justification : le carbocation (C^+) le plus substitué est le plus stable (effet inductif +I des groupes alkyles).

Combustion complète :



5. Polymérisation des alcènes



- **Monomère** : petite molécule insaturée qui se répète.
- **Polymère** : longue chaîne résultante (n = degré de polymérisation, de l'ordre de plusieurs milliers).
- Exemples : éthylène $\rightarrow$ PE (sacs) ; chlorure de vinyle $\rightarrow$ PVC (tuyaux) ; propylène $\rightarrow$ PP (textiles) ; styrène $\rightarrow$ PS (emballages) ; $\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow$ PTFE/Téflon (anti-adhérence).

Chapter 4

Les alcynes

⌚ **Durée estimée** : 2h30

3 activités + synthèse

4.1 Définition et nomenclature

Définition

Les **alcynes** sont des hydrocarbures possédant une **triple liaison** $\text{C}\equiv\text{C}$. Formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 2$). Le carbone de la triple liaison est hybridé **sp** (géométrie **linéaire**, angle 180°).

Nomenclature

Même règle que les alcènes, mais on remplace « -ène » par « -yne ».

Exemples : éthyne (C_2H_2 , acétylène), prop-1-yne ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), but-1-yne, but-2-yne...

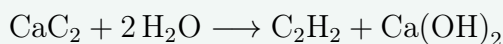
Exemple

- $\text{HC}\equiv\text{CH}$: éthyne (acétylène)
- $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$: prop-1-yne
- $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$: but-2-yne
- $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: but-1-yne

4.2 L'acétylène : importance industrielle

Application industrielle / biologique

L'acétylène (éthyne C_2H_2) est produit par réaction du carbure de calcium sur l'eau :



Il est utilisé :

- En **soudure oxyacétylénique** (chalumeau, flamme à 3100°C)
- Comme **matière première** pour la synthèse de nombreux composés organiques

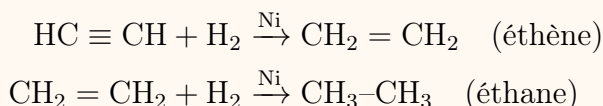
4.3 Réactions des alcynes

4.3.1 Additions successives

La triple liaison permet deux additions successives :

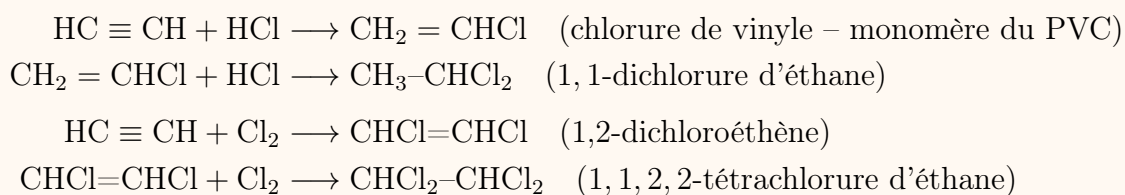
- **1ère addition** : donne un alcène
- **2ème addition** : donne un alcane (ou un dérivé disubstitué)

Hydrogénation de l'acétylène

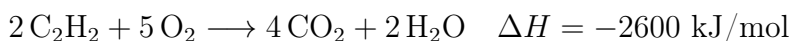


En contrôlant les conditions (cat. Lindlar), on peut s'arrêter à l'alcène : *hydrogénation sélective*.

Additions de HCl et Cl₂



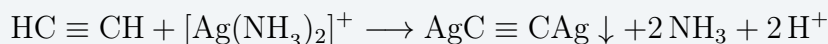
4.3.2 Combustion de l'acétylène



4.3.3 Acidité des alcynes vrais (alcynes terminaux)

Alcynes vrais – réaction avec AgNO₃

Les alcynes ayant la triple liaison en bout de chaîne ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$) sont appelés **alcynes vrais** ou **terminaux**. Leur liaison C-H est légèrement acide :



Formation d'un **précipité blanc-jaune d'acétylure d'argent** : test de présence d'une triple liaison terminale. Les alcynes internes (ex : but-2-yne) ne donnent pas ce test.

Activité 4.1 : Réactions des alcynes ⌚ 25 min

Écris toutes les équations d'addition sur l'acétylène C_2H_2 :

- Addition de 1 mol, puis 2 mol de H_2 (catalyseur Ni). Nomme les produits.
- Addition de 1 mol, puis 2 mol de HCl. Nomme les produits.

- c) Addition de 1 mol, puis 2 mol de Cl_2 . Nomme les produits.
- d) Addition de 1 mol d' H_2O (acide, chaleur). Quel produit instable se forme ?
Qu'obtient-on après réarrangement (éthanal $\text{CH}_3\text{-CHO}$) ?
- e) Écris la combustion complète de l'acétylène. Calcule le volume d'air ($1/5$ d' O_2) nécessaire pour brûler 26 g de C_2H_2 à C.N. ($M_{\text{C}_2\text{H}_2} = 26 \text{ g/mol}$)

This image shows a full page of white paper with horizontal blue or grey ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, leaving small margins at the top and bottom. There is no handwriting or other markings on the paper.

Activité 4.2 : Test de l'alcyne vrai $\odot$ 15 min

- Qu'est-ce qu'un alcyne vrai (terminal) ? Donne 2 exemples.
- Écris la réaction du prop-1-yne avec le réactif de Tollens ammoniacal $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- Le but-2-yne réagit-il ? Justifie.
- Quel intérêt a ce test pour identifier une triple liaison ?

Ta réponse :

Synthèse – Alcynes

1. Définition et structure

Les **alcynes** possèdent une **triple liaison** $\text{C}\equiv\text{C}$ (1 liaison σ + 2 liaisons π).

Formule générale : C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)	DI = 2
---	--------

- Les C de la triple liaison sont hybridés **sp** : géométrie **linéaire**, angle exactement 180° .
- Longueur de la triple liaison : $\approx 1,20 \text{ \AA}$ (plus courte que double et simple).
- Exemple : dans $\text{HC}\equiv\text{CH}$, les 4 atomes sont alignés : $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$.

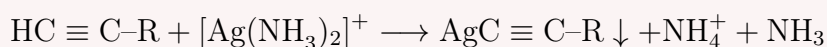
2. Nomenclature

Même règle que les alcènes mais suffixe **-yne** + position de la triple liaison.

Exemples : éthyne ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), prop-1-yne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), but-1-yne, but-2-yne ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$).

3. Alcynes vrais (terminaux) – test caractéristique

- Un **alcyne vrai** possède la triple liaison en bout de chaîne ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$: la liaison $\text{C}-\text{H}$ terminale est légèrement acide).
- Test avec $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ (réactif de Tollens ammoniacal) :



Formation d'un **précipité jaune-blanc** (acétylure d'argent) : test positif.

- Les alcynes **internes** (ex : but-2-yne $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) ne réagissent **pas**.

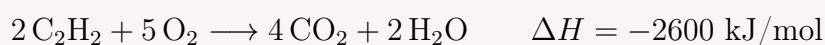
4. Réactions des alcynes – double addition

La triple liaison permet **deux additions successives** :

Réactif	1ère addition (→ alcène)	2ème addition (→ dérivé saturé)
H ₂ /Ni	C ₂ H ₂ → C ₂ H ₄ (éthène)	C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆ (éthane)
HCl	C ₂ H ₂ → CH ₂ =CHCl (vinyl)	CH ₂ =CHCl → CH ₃ -CHCl ₂
Cl ₂	C ₂ H ₂ → CHCl=CHCl	CHCl=CHCl → CHCl ₂ -CHCl ₂

Important : la 1ère addition de HCl sur l'acétylène donne le **chlorure de vinyle** CH₂=CHCl, monomère du PVC : réaction industrielle très importante.

5. Combustion de l'acétylène et applications



- **Soudure oxyacétylénique** : flamme à 3 100°C (la plus chaude parmi les gaz combustibles). L'acétylène est produit depuis $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$.
- **Synthèse organique** : l'acétylène est une matière première pour les plastiques, solvants, pharmaceutiques.

Chapter 5

Le benzène

⦿ **Durée estimée** : 2h30

3 activités + synthèse

5.1 Structure et propriétés du benzène

Définition

Le **benzène** C_6H_6 est un hydrocarbure **aromatique**. Sa structure est :

- Cycle hexagonal plan, tous les C sont sp^2
- Angles de liaison : 120°
- 6 électrons π **délocalisés** sur tout le cycle (nuage électronique au-dessus et en dessous du plan)
- Représentation : cycle hexagonal avec un cercle inscrit (ou avec 3 doubles liaisons en alternance, structure de Kékulé)

La délocalisation des électrons confère au benzène une **grande stabilité** (stabilisation aromatique).

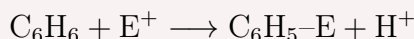
Délocalisation vs. doubles liaisons localisées

Bien que la formule de Kékulé montre 3 doubles liaisons $C=C$, **toutes les liaisons C–C du benzène sont équivalentes** (longueur intermédiaire : $1,40 \text{ \AA}$ entre simple $1,54$ et double $1,34$). Les électrons π sont répartis sur tout le cycle, ce qui stabilise la molécule. C'est pourquoi le benzène préfère la **substitution** (qui conserve l'aromaticité) à l'**addition** (qui la détruit).

5.2 Substitution électrophile aromatique (SEA)

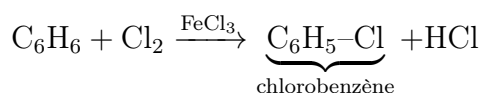
Substitution électrophile aromatique

Dans une réaction de SEA, un **électrophile** (E^+) attaque le cycle aromatique et remplace un atome H :



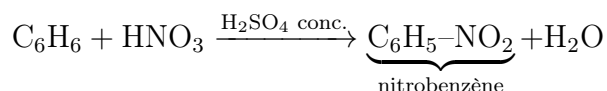
La **règle** : **l'aromaticité est conservée** après la réaction (différence majeure avec les alcènes).

5.2.1 Halogénéation



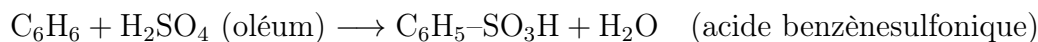
Le cat. FeCl_3 (ou AlCl_3 pour Cl_2 , FeBr_3 pour Br_2) active l'halogène en formant l'électrophile Cl^+ .

5.2.2 Nitration



L'acide sulfurique concentré génère l'ion nitronium NO_2^+ (l'électrophile).

5.2.3 Sulfonation



5.3 Reactions d'addition (difficiles)

Addition sur le benzène – conditions drastiques

L'addition est possible mais nécessite des conditions plus sévères (car elle détruit l'aromaticité) :

- **Hydrogénation** : $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, } 200^\circ\text{C, haute P}} \text{cyclohexane } \text{C}_6\text{H}_{12}$
- **Chloration** : $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{lindane } \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ (insecticide, maintenant interdit)

5.4 Dérivés du benzène

Substituant	Nom	Exemple
$-\text{CH}_3$	toluène	méthylbenzène
$-\text{OH}$	phénol	hydroxybenzène
$-\text{NH}_2$	aniline	aminobenzène
$-\text{COOH}$	acide benzoïque	acide carboxylique arom.
$-\text{NO}_2$	nitrobenzène	composé nitroarom.
$-\text{Cl}$	chlorobenzène	dérivé halogéné

Activité 5.1 : Réactions du benzène ⦿ 25 min

- Écris les équations de : a) chloration du benzène (+ $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$) ; b) nitration (+ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) ; c) sulfonation (+ H_2SO_4 oléum).
- Pour chaque réaction, précise le nom de l'électrophile qui attaque le cycle.
- Écris l'hydrogénation complète du benzène. Quel produit obtient-on ? Commente les

conditions requises.

- d) Explique pourquoi le benzène préfère la substitution à l'addition : quel avantage confère la conservation du système aromatique ?
- e) Le toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ subit une nitration. Donne les produits possibles (2 positions : ortho et para sont favorisées).

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins or other markings on the paper.

Activité 5.2 : Identification de composés aromatiques ◉ 15 min

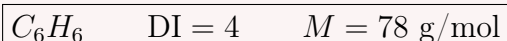
Un composé X de formule C_7H_8 présente les propriétés suivantes :

- Calcule le degré d'insaturation. Que suggère-t-il ?
- X ne décolore pas l'eau de brome (test négatif). Qu'en déduis-tu sur les doubles liaisons ?
- X donne une substitution électrophile avec $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Quelle famille est X ?
- Propose une formule pour X : quel est son nom ?

Ta réponse :

Synthèse – Benzène

1. Structure et aromaticité

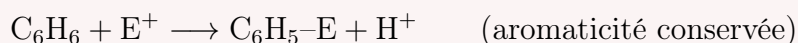


- **Cycle hexagonal plan** : 6 carbones sp^2 , angles 120° , toutes les liaisons C–C équivalentes (longueur $1,40 \text{ \AA}$, intermédiaire entre simple $1,54$ et double $1,34 \text{ \AA}$).
- **Délocalisation des électrons π** : les 6 électrons π forment un nuage délocalisé sur tout le cycle (au-dessus et en dessous du plan) $\Rightarrow$ **stabilité aromatique** (énergie de résonance $\approx 150 \text{ kJ/mol}$).
- Représentation : hexagone avec un cercle inscrit (système délocalisé) ou structure de Kékulé (3 doubles liaisons alternées, mais incorrecte pour représenter la réalité).
- Le benzène est **liquide incolore** à t.a., $T_e = 80^\circ\text{C}$, insoluble dans l'eau, solvant organique ($\rightarrow$ cancérigène, utilisation réglementée).

2. Pourquoi le benzène préfère-t-il la substitution à l'addition ?

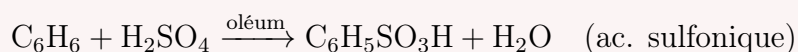
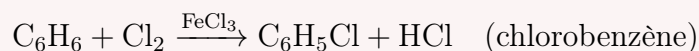
- Une réaction d'**addition** détruirait le système aromatique délocalisé $\Rightarrow$ perte de l'énergie de stabilisation ($\approx 150 \text{ kJ/mol}$) $\Rightarrow$ défavorable.
- Une réaction de **substitution conserve** l'aromaticité après la réaction : le cycle redevient aromatique $\Rightarrow$ nettement favorisée.

3. Substitution électrophile aromatique (SEA) – réactions détaillées



Réaction	Réactif(s)	Électrophile	Produit
Halogénéation	$\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ (cat.)	Cl^+	Chlorobenzène + HCl
Halogénéation	$\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$ (cat.)	Br^+	Bromobenzène + HBr
Nitration	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ conc.	NO_2^+ (nitronium)	Nitrobenzène + H_2O
Sulfonation	H_2SO_4 oléum	SO_3	Ac. benzènesulfonique + H_2O

Équations détaillées :



4. Réactions d'addition (conditions drâconiques)

L'addition est possible mais nécessite des conditions sévères (détruit l'aromaticité) :

- **Hydrogénation** : $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, } 200^\circ\text{C, P élevée}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ (cyclohexane)
- **Chloration totale** : $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ (lindane, insecticide)

5. Principaux dérivés du benzène

Dérivé	Formule	Nom	Utilisation
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	méthylbenzène	Toluène	Solvant, TNT
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	hydroxybenzène	Phénol	Antiseptique
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$	aminobenzène	Aniline	Colorants
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2$	nitrobenzène	Nitrobenzène	Intermédiaire
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$	ac. carbenzylique	Ac. benzoïque	Conservateur E210

Chapter 6

Les alcools et éthers-oxydes

⦿ **Durée estimée :** 3h30

4 activités + synthèse

6.1 Les alcools

Définition

Un **alcool** est un composé organique possédant le groupe hydroxyle **–OH** lié à un carbone sp^3 (carboné non aromatique, non cyclique).

Formule générale : $R-OH$. Pour les **monoalcools saturés** : $C_nH_{2n+2}O$ ou $C_nH_{2n+1}OH$.

Classes des alcools

La **classe** dépend du nombre de groupes alkyles liés au carbone portant **–OH** :

- **Alcool primaire** : le C portant **–OH** est lié à 1 seul C (ou à 0 C – méthanol). Ex : CH_3CH_2OH (éthanol), CH_3OH (méthanol)
- **Alcool secondaire** : le C portant **–OH** est lié à 2 autres C. Ex : $(CH_3)_2CHOH$ (propan-2-ol)
- **Alcool tertiaire** : le C portant **–OH** est lié à 3 autres C. Ex : $(CH_3)_3COH$ (2-méthylpropan-2-ol)

6.2 Nomenclature des alcools

Nomenclature UICPA

1. Chaîne la plus longue **contenant le C–OH** = chaîne mère.
2. Numéroter de façon à donner le **plus petit indice** à **–OH**.
3. Remplacer « ane » par « **ol** » (ou « anol »), avec l'indice de position.

Exemples : méthanol (CH_3OH), éthanol (C_2H_5OH), propan-1-ol, propan-2-ol, butan-2-ol...

6.3 Propriétés physiques des alcools

Propriétés

- **Liaisons hydrogène** : le groupe -OH forme des liaisons H avec l'eau et avec d'autres molécules d'alcool $\Rightarrow$ temp. d'ébullition **élevées** par rapport aux alcanes de même masse.
- **Solubilité** : les alcools courts (C1-C3) sont **miscibles à l'eau** (liaisons H ; partie polaire -OH domine). Les alcools longs sont peu solubles dans l'eau.
- **État physique** : liquides (C1-C12 environ), solides au-delà.
- **Exemples** : méthanol ($T_e = 64,7^\circ\text{C}$), éthanol ($T_e = 78,4^\circ\text{C}$) vs. éthane ($T_e = -89^\circ\text{C}$).

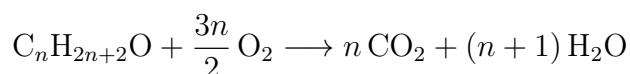
Activité 6.1 : Classification et nomenclature des alcools ☉ 20 min

- Classe les alcools suivants (primaire, secondaire, tertiaire) : CH_3OH ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- Nomme ces alcools (UICPA).
- Donne la formule semi-développée du : pentan-1-ol ; 2-méthylpropan-2-ol ; cyclopentanol.
- Explique pourquoi l'éthanol ($T_e = 78^\circ\text{C}$) bout beaucoup plus haut que l'éthane ($T_e = -89^\circ\text{C}$) alors qu'ils ont des masses molaires proches.

Ta réponse :

6.4 Réactions des alcools

6.4.1 Combustion



Exemple

Combustion de l'éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Utilisé comme biocarburant (éthanol = E85 dans les véhicules flexfuel).

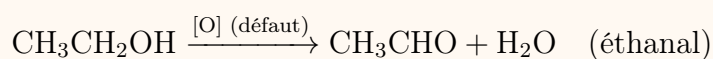
6.4.2 Oxydation ménagée

Oxydation ménagée selon la classe

- **Alcool primaire** + [O] défaut $\rightarrow$ aldéhyde R-CHO
Alcool primaire + [O] excès $\rightarrow$ acide carboxylique R-COOH
- **Alcool secondaire** + [O] $\rightarrow$ cétone R-CO-R'
- **Alcool tertiaire** : pas d'oxydation ménagée (pas de H sur le C-OH).

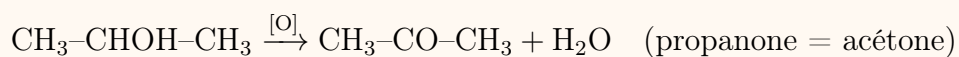
Oxydants utilisés : permanganate de potassium (KMnO_4/H^+), dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$...

Oxydation de l'éthanol



Cette réaction se produit lors de la fermentation du vin... et explique le vinaigre.

Oxydation du propan-2-ol

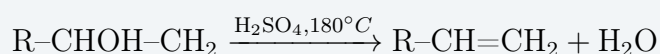


6.4.3 Déshydratation

Déshydratation des alcools

En présence d'acide sulfurique concentré et selon la température :

- À 180°C (excès d'acide, 1 mol d'alcool) : élimination $\rightarrow$ alcène



6.5 Les éthers-oxydes

Définition

Un **éther-oxyde** (ou **éther**) est un composé de structure $R-O-R'$, où deux groupes alkyles sont liés par un oxygène.

Nomenclature : « oxyde de Xyle Yyle » ou « XY-éther ».

Exemples : oxyde de diméthyle (CH_3-O-CH_3), oxyde de diéthyle ($C_2H_5-O-C_2H_5$, éther éthylique).

Propriétés des éthers

- **Solvants organiques** : très utilisés en chimie (l'éther éthylique est un solvant classique).
- **T_e bas** : pas de liaisons H entre molécules d'éthers (pas de OH). Ex : éther éthylique $T_e = 35^\circ C$.
- **Très inflammables** : prudence en laboratoire.
- **Isomères** des alcools de même formule brute.

Activité 6.3 : Éthers-oxydes ☺ 15 min

- Nomme les éthers : CH_3-O-CH_3 ; $C_2H_5-O-C_2H_5$; $CH_3-O-C_3H_7$.
- Quel alcool faut-il déshydrater ($130^\circ C$) pour obtenir l'oxyde de diéthyle ?
- L'éther éthylique $C_4H_{10}O$ est isomère du butan-1-ol $C_4H_{10}O$. Lequel bout le plus haut et pourquoi ? (T_e éther = $35^\circ C$; T_e butan-1-ol = $117^\circ C$)

Ta réponse :

Synthèse – Alcools et éthers-oxydes

1. Définition et classes des alcools

Un **alcool** possède le groupe **–OH** lié à un carbone sp^3 non aromatique.

Formule générale monoalcool saturé : $C_nH_{2n+2}O$ ou $C_nH_{2n+1}OH$.

Classe	Formule	Définition	Exemple
Primaire	$R-CH_2OH$	C–OH lié à 1 alkyle (ou 0)	Éthanol CH_3CH_2OH
Secondaire	$R-CHOH-R'$	C–OH lié à 2 alkyles	Propan-2-ol $(CH_3)_2CHOH$
Tertiaire	R_3C-OH	C–OH lié à 3 alkyles	2-méthylpropan-2-ol $(CH_3)_3COH$

2. Nomenclature des alcools

Chaîne la plus longue contenant C–OH → suffixe **-ol** + indice le plus petit possible pour –OH.

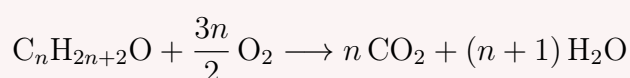
Exemples : méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-2-ol, 2-méthylbutan-1-ol...

3. Propriétés physiques des alcools

- **Liaisons hydrogène** (–OH...HO–) : températures d'ébullition très élevées par rapport aux alcanes de même masse. Ex : éthanol $T_e = 78^\circ C$ vs éthane $T_e = -89^\circ C$.
- **Solubilité dans l'eau** : alcools courts (C1–C3) miscibles à l'eau (liaisons H avec H_2O) ; alcools longs peu solubles (partie hydrophobe domine).
- **État physique** : liquides pour C1–C12 environ, solides au-delà.

4. Réactions des alcools

a) Combustion complète :



Ex : éthanol : $C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$

b) Oxydation ménagée (oxydant : $K_2Cr_2O_7/H^+$ ou $KMnO_4/H^+$) :

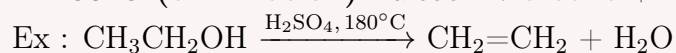
Classe	Oxydant en défaut	Oxydant en excès	Pas d'oxydation
1°	$\xrightarrow{[O]}$ aldéhyde $R-CHO$	$\xrightarrow{[O]}$ acide $R-COOH$	–
2°	$\xrightarrow{[O]}$ cétone $R-CO-R'$	cétone (pas d'oxydation supp.)	–
3°	–	–	Résistant, pas de H sur C–OH

Ex : propan-1-ol $\xrightarrow{[O] \text{ déf.}}$ propanal (CH_3CH_2CHO) $\xrightarrow{[O] \text{ exc.}}$ acide propanoïque (C_2H_5COOH)

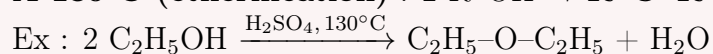
Ex : propan-2-ol $\xrightarrow{[O]}$ propanone (CH_3COCH_3)

c) Déshydratation (H_2SO_4 concentré) :

- À 180°C (élimination) : alcool $\rightarrow$ alcène + H₂O



- À 130°C (étherification) : 2 R-OH $\rightarrow$ R-O-R + H₂O



5. Les éthers-oxydes

- **Structure** : R-O-R' (deux groupes alkyles reliés par un oxygène).
- **Nomenclature** : « oxyde de Xyle Yyle » ou « diXyl éther » ; par ordre alphabétique des alkyles si R $\neq$ R'.
- **Propriétés** : pas de liaison H inter-moléculaire $\Rightarrow T_e$ bien plus bas que l'alcool isomère. Ex : éther éthylique $T_e = 35^\circ\text{C}$ vs butan-1-ol $T_e = 117^\circ\text{C}$.
- **Solvants organiques** : excellent pouvoir solvant pour les molécules organiques. Très **inflammables** : vapeurs lourdes qui s'accumulent au sol.
- **Isomères** : un éther C_nH_{2n+2}O est isomère des alcools de même formule brute.

6. Tableau bilan des tests

Composé	Oxyd. ménagée	Déshydr. 180°	Déshydr. 130°
Alcool 1°	$\rightarrow$ aldéhyde $\rightarrow$ acide	$\rightarrow$ alcène	$\rightarrow$ éther
Alcool 2°	$\rightarrow$ cétone	$\rightarrow$ alcène	$\rightarrow$ éther
Alcool 3°	aucune	$\rightarrow$ alcène	(difficile)
Éther R-O-R'	aucune	aucune	—

Chapter 7

Aldéhydes et cétones

⦿ Durée estimée : 2h30

3 activités + synthèse

7.1 Définition et nomenclature

Définition

Groupe carbonyle : $>C=O$

- **Aldéhyde** : le carbonyle est en **bout de chaîne** : $R-CHO$ (ou $H-CHO$ pour le méthanal).
Nomenclature : préfixe de la chaîne + **al**. Ex : méthanal ($HCHO$), éthanal (CH_3CHO), propanal (C_2H_5CHO)
- **Cétone** : le carbonyle est **entre deux groupes alkyles** : $R-CO-R'$.
Nomenclature : préfixe + **one** + indice de position. Ex : propanone (CH_3COCH_3 = acétone), butanone ($CH_3COCH_2CH_3$)

Composé	Formule	Nom UICPA	Nom courant
Méthanal	$HCHO$	méthanal	formaldéhyde
Éthanal	CH_3CHO	éthanal	acétaldéhyde
Propanal	C_2H_5CHO	propanal	propionaldéhyde
Propanone	CH_3COCH_3	propanone	acétone
Butanone	$CH_3COCH_2CH_3$	butan-2-one	méthyléthylcétone (MEK)

7.2 Obtention

Obtention par oxydation ménagée

- Alcool primaire + $[O]$ (défaut) $\rightarrow$ **aldéhyde** + H_2O
- Alcool secondaire + $[O]$ $\rightarrow$ **cétone** + H_2O

7.3 Tests de reconnaissance

Les 3 tests de reconnaissance

Test 1 – 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) :

- Principe : réaction avec le groupe C=O (carbonyle).
- Résultat : précipité **jaune-orange** (hydrazone).
- Détecte : **aldéhydes ET cétones**. Ne différencie pas les deux.

Test 2 – Réactif de Tollens (miroir d'argent) :

- Principe : $[Ag(NH_3)_2]^+ + RCHO \rightarrow Ag^\circ$ (dépôt argenté sur la paroi) + $RCOO^-$
- Résultat : **miroir d'argent** (dépôt brillant) ou précipité gris.
- Détecte : **aldéhydes uniquement**.

Test 3 – Liqueur de Fehling :

- Principe : Cu^{2+} (bleu) + $RCHO \rightarrow Cu_2O$ (précipité rouge-brique) + $RCOOH$
- Résultat : **précipité rouge brique** (Cu_2O).
- Détecte : **aldéhydes uniquement** (les cétones ne réagissent pas).

Composé	DNPH	Tollens	Fehling
Aldéhyde	+ (jaune-orange)	+ (miroir)	+ (rouge)
Cétone	+ (jaune-orange)	–	–
Alcool	–	–	–

Activité 7.1 : Tests de reconnaissance et identification ☉ 25 min

a) Complète le tableau suivant :

Composé	DNPH	Tollens	Fehling	Identification
A	+ jaune	+ miroir	+ rouge	
B	+ jaune	–	–	
C	–	–	–	

- b) Écris les équations des tests de Tollens et de Fehling pour l'éthanal CH_3CHO (bilans simplifiés).
- c) Un inconnu donne DNPH(+) et Fehling(+). Quelle est sa fonction ? Propose une formule possible.
- d) Explique à l'aide des réactions pourquoi seuls les aldéhydes réagissent avec Tollens et Fehling (notion de réducteur).

Ta réponse :

Synthèse – Aldéhydes et cétones

1. Définition et groupe fonctionnel

Le **groupe carbonyle** $>C=O$ est commun aux aldéhydes et aux cétones.

Fonction	Structure	Position C=O	Suffixe	Exemple
Aldéhyde	R-CHO	Bout de chaîne	-al	Éthanal CH ₃ CHO
Cétone	R-CO-R'	Milieu de chaîne	-one	Propanone CH ₃ COCH ₃

2. Nomenclature détaillée

Aldéhydes : préfixe de la chaîne principale (le C du CHO est le C1) + **al**.

- HCHO : méthanal (formaldéhyde, formol à 40%)
- CH₃CHO : éthanal (acétaldéhyde)
- CH₃CH₂CHO : propanal
- CH₃(CH₂)₂CHO : butanal

Cétones : préfixe + **one** + indice de position (le plus petit possible).

- CH₃COCH₃ : propanone (acétone)
- CH₃COCH₂CH₃ : butan-2-one (méthyléthylcétone, MEK)
- CH₃CH₂COCH₂CH₃ : pentan-3-one

3. Obtention

- Alcool **primaire** + [O] (défaut) : R-CH₂OH $\xrightarrow{[O]}$ R-CHO + H₂O

- Alcool **secondaire** + [O] : $\text{R-CHOH-R}' \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R-CO-R}' + \text{H}_2\text{O}$
- Oxydants utilisés : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ (orange $\rightarrow$ vert) ; KMnO_4/H^+ (violet $\rightarrow$ incolore).

4. Tests de reconnaissance – détails complets

Test	Réactif	Résultat positif	Détecte	Équation
DNPH	2,4-DNPH jaune	Précipité jaune-orange	C=O (ald. ET cét.)	$\text{RCHO} + \text{DNPH} \rightarrow \text{hydra}$
Tollens	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Miroir d'argent Ag°	Aldéhyde seul	$\text{RCHO} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{RCOO}$
Fehling	Cu^{2+} bleu	Précipité rouge Cu_2O	Aldéhyde seul	$\text{RCHO} + 2\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{RCOO}$

- Seule la DNPH ne distingue pas aldéhyde et cétone : elle détecte uniquement le groupe C=O.
- Tollens et Fehling : les aldéhydes sont des **réducteurs** (ils s'oxydent en acide) ; les cétones ne peuvent pas s'oxyder sans rupture de chaîne.
- Stratégie d'identification : DNPH(+) $\Rightarrow$ C=O présent ; puis Tollens ou Fehling pour distinguer aldéhyde (positif) de cétone (négatif).

5. Réactions des aldéhydes et cétones

Oxydation (aldéhydes seulement) :



Réduction (hydrogénation catalytique) :

- Aldéhyde + $\text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow$ alcool **primaire** : $\text{R-CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{OH}$
- Cétone + $\text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow$ alcool **secondaire** : $\text{R-CO-R}' + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CHOH-R}'$

Tableau bilan :

Fonction	DNPH	Tollens/Fehling	Oxydation
Aldéhyde	+ jaune	+	$\rightarrow$ acide carboxylique
Cétone	+ jaune	–	aucune (sans coupure)
Alcool	–	–	$\rightarrow$ aldéhyde ou cétone

Chapter 8

Acides carboxyliques et esters

⊙ **Durée estimée** : 3h00

3 activités + synthèse

8.1 Les acides carboxyliques

Définition

Un **acide carboxylique** possède le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ ($= -\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$).
Formule générale : $\text{R}-\text{COOH}$. Pour les acides saturés monofonctionnels : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.
Nomenclature : « **acide** » + nom de la chaîne + **oïque**.

Formule	Nom UICPA	Nom courant	Source naturelle
HCOOH	acide méthanoïque	acide formique	piqûre de fourmis
CH_3COOH	acide éthanoïque	acide acétique	vinaigre
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	acide propanoïque	acide propionique	fromage
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	acide butanoïque	acide butyrique	beurre rancé
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	acide hexadécanoïque	acide palmitique	huile de palme

Propriétés des acides carboxyliques

- **Acidité** : $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ (faiblement acide, K_a faible)
- **Liaisons H** : très fortes (dimères), donc T_e très élevés. Ex: acide acétique $T_e = 118^\circ\text{C}$.
- **Solubilité** : les acides courts sont solubles dans l'eau (miscibles), les longues chaînes grasses sont insolubles.
- **Caractère acide** : au contact de Na_2CO_3 ou $\text{NaHCO}_3 \rightarrow$ dégagement de CO_2 (test d'acidité).

8.2 Les esters

Définition

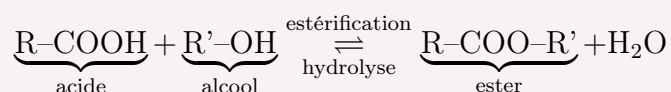
Un **ester** possède le groupe $-\text{COO}-$ (ou $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$).
Formule générale : $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$. Issu de l'estérification (acide + alcool).
Nomenclature : « **Xoate de Yyle** » (XoO = groupe $\text{R}-\text{COO}$, Y = groupe alkyle R').

Nomenclature des esters

- $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$: éthanoate de méthyle (acétate de méthyle)
- $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$: éthanoate d'éthyle
- $\text{H-COO-C}_3\text{H}_7$: méthanoate de propyle
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COO-CH}_3$: propanoate de méthyle

8.3 Estérification et hydrolyse

Réaction d'estérification / hydrolyse



Propriétés :

- **Réversible** : l'hydrolyse est la réaction inverse
- **Lente** : il faut des heures voire des jours pour atteindre l'équilibre
- **Limitée** : à l'équilibre, le taux de conversion n'atteint pas 100% (en général $\approx 67\%$ si $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}}$)
- **Athermique** : peu sensible à la température ($\Delta H \approx 0$)
- **Catalysée par H^+** : acide sulfurique concentré accélère la réaction sans modifier l'équilibre

Constante d'équilibre K

Pour l'estérification :

$$K = \frac{[\text{ester}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]}$$

Pour les alcools primaires avec des acides ordinaires : $K \approx 4$ (taux $\approx 67\%$).

Avec un alcool secondaire : $K \approx 1$ (taux $\approx 50\%$).

Avec un alcool tertiaire : $K < 1$ (taux très faible).

Déplacement de l'équilibre

Pour **améliorer le rendement** en ester :

- Utiliser l'acide ou l'alcool en **excès**
- **Éliminer l'eau** formée (déshydratant comme MgSO_4 ou CaCl_2 , ou distillation azéotropique)
- **Éliminer l'ester** formé (distillation)

Activité 8.1 : Estérification – calculs et équilibre ◉ 35 min

- Écris l'équation d'estérification de l'acide éthanoïque avec l'éthanol. Nomme l'ester formé.
- Propriétés : pourquoi dit-on que cette réaction est « limitée » et « lente » ?
- On mélange 1 mol d'acide éthanoïque et 1 mol d'éthanol. À l'équilibre, on obtient 0,67 mol d'ester. Calcule le taux d'estérification. Calcule la constante K .
- Comment faut-il modifier le mélange pour obtenir un taux d'estérification de 90% ? Propose deux méthodes.
- Écris l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle par l'eau. Quelles sont ses caractéristiques cinétiques ?

This image shows a full page of white paper with horizontal blue or grey ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, typical of notebook paper. There are no margins, text, or other markings on the page.

8.4 Saponification

Saponification

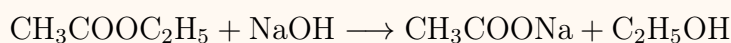
La **saponification** est l'hydrolyse d'un ester par une base forte (NaOH ou KOH) :



- **Réaction totale** : contrairement à l'hydrolyse acide (limitée), la saponification est complète
- **Rapide** : plus rapide que l'estérification ou l'hydrolyse acide
- **Produits** : un carboxylate (sel) + un alcool

Application : fabrication du savon par saponification des corps gras (triglycérides) avec NaOH.

Saponification de l'éthanoate d'éthyle



Éthanoïque d'éthyle + soude $\rightarrow$ éthanoate de sodium + éthanol.

Activité 8.2 : Saponification et synthèse d'esters ☉ 20 min

- Écris la saponification de l'éthanoate de méthyle par NaOH. Nomme les produits.
- Compare estérification (acide), hydrolyse (acide), et saponification : complète le tableau :

Caractéristique	Estérification	Hydrolyse acide	Saponification
Réversible ?			
Rapide ?			
Totale ?			
Produits			

- Un parfum naturel contient l'ester "acétate d'isoamyle" (banane). Sa formule est $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$. Quels sont l'acide et l'alcool de départ ?
- Écris la réaction de fabrication du savon par saponification d'un corps gras simplifié (tripalmitin) de formule $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ par NaOH.

- **Acides faibles** : $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$. Réaction avec $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ (test d'acidité).

2. Les esters

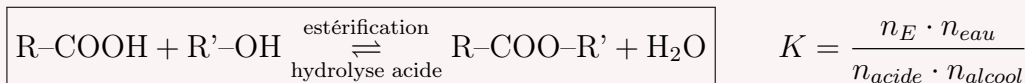
Le groupe **ester** est $-\text{COO}-$. Formule générale : $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$.

Nomenclature : [nom acide avec -ate] de [alkyle R'].

- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$: éthanoate de méthyle
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$: éthanoate d'éthyle (odeur de poire)
- $\text{HCOO}-\text{C}_3\text{H}_7$: méthanoate de propyle
- $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{11}$: propanoate d'isoamyle (odeur de banane)

Propriétés : odeurs agréables (arômes), T_e plus bas que l'acide isomère (pas de liaison H inter-moléculaire), peu solubles dans l'eau.

3. Estérification et hydrolyse acide



$$K = \frac{n_E \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}}$$

Propriété	Détail
Réversible	Hydrolyse = réaction inverse de l'estérification
Lente	Plusieurs heures pour atteindre l'équilibre
Limitée	Taux $\approx 67\%$ si alcool 1° (équimolaire), $K \approx 4$
Athermique	Température ne déplace pas l'équilibre
Catalysée H^+	H_2SO_4 accélère, ne modifie pas K

Influence de la classe de l'alcool sur K :

- Alcool primaire : $K \approx 4$, taux $\approx 67\%$
- Alcool secondaire : $K \approx 1$, taux $\approx 50\%$
- Alcool tertiaire : $K < 1$, taux très faible ($< 30\%$)

Améliorer le rendement (déplacement de l'équilibre) :

- Utiliser un réactif en **large excès** (ex : 5 mol alcool pour 1 mol acide).
- **Éliminer l'eau** formée (agent séchant : CaCl_2 , MgSO_4 , distillation azéotropique).
- **Éliminer l'ester** par distillation continue.

4. Saponification (hydrolyse basique)



- **Totale** : la base détruit irréversiblement l'ester (RCOO^- ne réagit plus avec l'alcool).

- **Rapide** : bien plus rapide que l'hydrolyse acide.
- Produits : un **carboxylate** (sel de sodium) + un **alcool**.
- **Savon** : saponification des triglycérides (corps gras) par NaOH → savon dur ; par KOH → savon mou (savon liquide).

5. Comparatif des trois réactions

Réaction	Sens	Vitesse	Totale ?	Catalyseur
Estérification	acide + alcool → ester	Lente	Non ($K \approx 4$)	H ⁺
Hydrolyse acide	ester + H ₂ O → acide	Lente	Non (limitée)	H ⁺
Saponification	ester + NaOH → sel	Rapide	Oui	aucun

Chapter 9

Isomérisation Z/E

⊙ Durée estimée : 2h00

2 activités + synthèse

9.1 Conditions d'existence

Conditions de l'isomérisation Z/E

L'isomérisation géométrique Z/E apparaît lorsque :

1. La molécule possède une **double liaison C=C** (pas de rotation libre autour de C=C)
2. **Chaque carbone** de la double liaison porte **deux substituants différents**

Contre-exemples (pas d'isomérisation Z/E) :

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (éthène) : chaque C porte 2 H identiques $\Rightarrow$ pas d'isomérisation.
- $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (chloroéthène) : un C porte 2 H identiques $\Rightarrow$ pas d'isomérisation.
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: un C de la double liaison porte 2 groupes identiques ($2 \times \text{H}$) $\Rightarrow$ pas d'isomérisation.

9.2 Convention Z/E et règles CIP

Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

Pour déterminer Z ou E, on classe les deux substituants de chaque carbone de la double liaison par ordre de **priorité décroissante** :

1. **Règle 1** : L'atome de plus grand **numéro atomique** (Z) est prioritaire.
Ex : Cl ($Z = 17$) > O ($Z = 8$) > N ($Z = 7$) > C ($Z = 6$) > H ($Z = 1$)
2. **Règle 2** : Si deux atomes directement liés sont identiques, on compare leurs voisins.
3. **Règle 3** : Une double liaison est considérée comme deux liaisons simples (duplication de l'atome).

Convention Z/E :

- **Z** (**zusammen** = **ensemble**) : les substituants **prioritaires** sont du **même côté** de la double liaison.
- **E** (**entgegen** = **opposé**) : les substituants prioritaires sont de **côtés opposés**.

But-2-ène : isomères Z et E

Molécule : $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

Sur chaque C de la double liaison : un substituant CH_3 (prioritaire car $\text{C} > \text{H}$) et H.

Z-but-2-ène	E-but-2-ène
CH_3 et CH_3 du même côté (cis)	CH_3 et CH_3 de côtés opposés (trans)
$T_e = 3,7^\circ\text{C}$	$T_e = 0,9^\circ\text{C}$

2-chlorobut-2-ène

$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CH}_3$: les substituants sur C2 : Cl (prioritaire, $Z = 17$) et CH_3 ; sur C3 : CH_3 (prioritaire) et H.

Z : Cl et CH_3 (C3) du même côté. E : de côtés opposés.

Importance biologique de l'isomérisation Z/E

L'isomérisation Z/E a des conséquences biologiques majeures :

- **Vision** : la rétine (C_{20}) est sous forme *11-cis-rétinal* et passe en forme *all-trans* lors de l'absorption de lumière $\Rightarrow$ signal visuel.
- **Acides gras insaturés** : les acides gras *cis* (forme Z) plient la chaîne (fluidité des membranes), les acides gras *trans* sont droits (dangereux pour la santé).
- **Pheromones** : certains insectes communiquent via des molécules dont la forme Z ou E a des effets opposés.

Activité 9.1 : Identifier et nommer les isomères Z/E ⊙ 30 min

- a) Pour chacune des molécules suivantes, dis si une isomérie Z/E existe. Justifie.
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
• $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ e) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ f) $\text{CHBr}=\text{CHCl}$
- b) Pour les molécules qui présentent une isomérie Z/E, dessine les deux isomères et nomme-les.
- c) Applique les règles CIP au 2-brom-2-butène : quel est le substituant prioritaire sur chaque carbone de la double liaison ?
- d) Donne les formules Z et E de l'acide but-2-énoïque (acide crotonique) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Activité 9.2 : Applications biologiques $\odot$ 20 min

- La vitamine A (rétinol) possède 5 doubles liaisons. Pourquoi la forme *11-cis-rétinal* est-elle importante pour la vision ?
- Explique pourquoi les acides gras trans (présents dans les margarines industrielles) sont considérés plus nocifs que les acides gras cis naturels. (Indice : pense à la fluidité)

membranaire.)

- c) L'acide maléique (Z-but-2-ène-dioïque) forme un anhydride facilement, mais l'acide fumarique (E) ne forme pas d'anhydride. Explique pourquoi (pense à la géométrie moléculaire).

Ta réponse :

Synthèse – Isométrie Z/E

1. Définition et conditions d'existence

L'isométrie géométrique **Z/E** est une isométrie de configuration : les molécules ont **même formule brute et même enchaînement** des atomes, mais une **disposition spatiale différente** autour de la double liaison.

Deux conditions **CUMULATIVES** sont nécessaires :

1. La molécule possède une **double liaison C=C** (pas de rotation libre autour de C=C : la liaison π empêche toute rotation).
2. **Chaque carbone** de la double liaison porte **deux substituants différents** : si un C porte deux fois le même substituant (ex : $2 \times \text{H}$ ou $2 \times \text{CH}_3$), **pas d'isométrie Z/E**.

Exemples de vérification :

Molécule	Isométrie Z/E ?	Raison
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (éthène)	Non	Chaque C porte $2 \times \text{H}$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (chloroéthène)	Non	C1 porte $2 \times \text{H}$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (but-2-ène)	Oui	C2 : $\text{CH}_3 \neq \text{H}$; C3 : $\text{CH}_3 \neq \text{H}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	Non	C1 porte $2 \times \text{CH}_3$
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	Oui	C1 : $\text{Cl} \neq \text{H}$; C2 : $\text{Cl} \neq \text{H}$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	Oui	C2 : $\text{CH}_3 \neq \text{H}$; C3 : $\text{C}_2\text{H}_5 \neq \text{H}$

2. Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) – priorités

Pour déterminer Z ou E, il faut classer les deux substituants de **chaque carbone** de la double liaison :

1. **Règle 1** : L'atome directement lié au carbone sp^2 ayant le plus grand **numéro atomique** est prioritaire.
Ordre de priorité décroissant : **I > Br > Cl > S > O > N > C > H**
2. **Règle 2** : Si deux atomes liés directement sont *identiques*, on compare leurs voisins (liste des atomes classés par Z décroissant).
3. **Règle 3** : Une double liaison $X=Y$ est traitée comme si X était lié deux fois à Y et Y deux fois à X (duplication fictive de l'atome).

3. Convention Z et E

Après avoir déterminé le substituant prioritaire (noté *a*) et non prioritaire (*b*) sur chaque carbone :

- **Z** (*zusammen* = ensemble en allemand) : les deux substituants **prioritaires** se trouvent **du même côté** de la double liaison (configuration « cis » en nomenclature ancienne).
- **E** (*entgegen* = opposé en allemand) : les deux substituants **prioritaires** se trouvent de **côtés opposés** (configuration « trans »).

Exemple (but-2-ène $CH_3-CH=CH-CH_3$) :

Sur chaque C : CH_3 (prioritaire, $C > H$) *vs* H (non prioritaire).

- Z-but-2-ène : les deux CH_3 sont du même côté.
- E-but-2-ène : les deux CH_3 sont de côtés opposés.

4. Conséquences physico-chimiques

Les isomères Z et E sont des **composés différents** avec des propriétés distinctes :

Propriété	Z (cis)	E (trans)	Raison
Moment dipolaire	Plus grand	Plus faible ou nul	Groupes du même côté
T_e	Souvent plus bas	Souvent plus élevé	Différences de polarité
T_f	Plus bas	Plus élevé	Symétrie de la molécule E
Solubilité dans l'eau	Meilleure	Moins bonne	Polarité plus forte en Z

5. Applications biologiques fondamentales

- **Vision** : La *11-cis-rétinal* absorbe la lumière et bascule en *all-trans-rétinal* $\Rightarrow$ signal nerveux envoyé au cerveau $\Rightarrow$ perception visuelle.
- **Acides gras insaturés** : Les acides gras naturels (huile d'olive, poisson) sont en configuration **Z (cis)** : leur chaîne est « pliée » $\Rightarrow$ fluidité des membranes cellulaires. Les acides gras **trans** industriels (hydrogénation partielle des huiles) ont une chaîne droite, assimilée aux graisses saturées : dangereux pour la santé cardiovasculaire.
- **Phéromones** : certains insectes utilisent des isomères Z ou E spécifiques pour communiquer : un seul isomère est actif biologiquement.

Chapter 10

Réactions d'oxydo-réduction

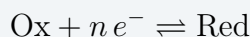
⊙ Durée estimée : 3h30

4 activités + synthèse

10.1 Définitions et concepts clés

Définition

- **Oxydation** : perte d'électrons par une espèce chimique. L'espèce oxydée est le réducteur.
- **Réduction** : gain d'électrons par une espèce chimique. L'espèce réduite est l'oxydant.
- **Réaction redox** : transfert simultané d'électrons entre oxydant et réducteur.
- **Couple Ox/Red** : un oxydant et son réducteur conjugué forment un couple. Demi-équation :



Couples redox courants

Couple Ox/Red	Demi-équation
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$

10.2 Écriture des équations redox

Méthode de la demi-équation

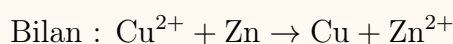
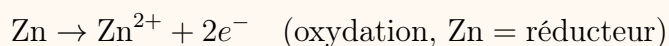
Pour écrire l'équation bilan d'une réaction redox :

1. Écrire les deux **demi-équations** (en équilibrant les atomes et les charges) :
 - Équilibrer O en ajoutant H_2O
 - Équilibrer H en ajoutant H^+

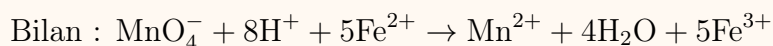
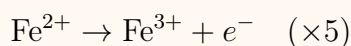
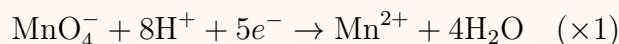
- Équilibrer les charges en ajoutant e^-
2. **Multiplier** les demi-équations pour que les électrons se compensent.
 3. **Additionner** les deux demi-équations (les e^- disparaissent).

Réaction Cu^{2+}/Zn

Demi-équations :



Réaction $\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}$



Activité 10.1 : Écriture de bilans redox ☉ 30 min

- Écris les demi-équations des couples : Cu^{2+}/Cu ; Fe/Fe^{2+} ; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (milieu acide).
- Combine les demi-équations pour obtenir le bilan de :
 - $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (équilibre!)
- La corrosion du fer produit Fe^{2+} en milieu acide. Écris la demi-équation d'oxydation du fer.
- Dans une solution contenant Cu^{2+} et Fe^{2+} , on ajoute du zinc (Zn). Lequel des ions est réduit en premier ? (Règle gamma : l'oxydant le plus fort réagit sur le réducteur le plus fort).

10.4 Piles électrochimiques

Pile électrochimique

Une **pile** convertit l'énergie chimique en énergie électrique par une réaction redox spontanée.

Éléments d'une pile :

- **Anode (–) :** électrode de **réduction** (oxydation de Red_1) dans le compartiment réducteur
- **Cathode (+) :** électrode de **réduction** (réduction de Ox_2) dans le compartiment oxydant
- **Pont salin :** assure la neutralité électrique par migration d'ions

Pile Daniell (Cu–Zn) :

- Anode (–) : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (Zn se dissout)
- Cathode (+) : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (Cu se dépose)
- Bilan : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$; FEM $\approx 1,1$ V

10.5 Électrolyse

Électrolyse

L'**électrolyse** est une réaction redox **forcée** par un courant électrique extérieur (réaction non spontanée). C'est l'inverse de la pile.

Règles :

- **Cathode (–) :** réduction (gain e^-). L'espèce la plus facile à réduire se dépose.
- **Anode (+) :** oxydation (perte e^-).

Applications : dépôt électrolytique (dorure, nickelage), production de métaux (Al par électrolyse de l'alumine), production de Cl_2 et NaOH (électrolyse de NaCl), recharge de batteries.

Électrolyse de CuSO_4 avec électrodes inertes

Cathode (–) : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (dépôt de cuivre)

Anode (+) : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ (dégagement O_2)

Activité 10.3 : Piles et électrolyse ⌚ 25 min

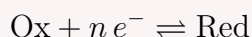
- a) Pour la pile Cu–Zn (pile Daniell) : identifie l'anode et la cathode. Écris les demi-équations et le bilan. Quelle électrode se dissout ?

Synthèse – Oxydo-réduction

1. Définitions fondamentales

Terme	Définition	L'espèce concernée est...
Oxydation	Perte d'électrons (e^-)	Le réducteur (Red)
Réduction	Gain d'électrons (e^-)	L' oxydant (Ox)
Réaction redox	Transfert simultané de e^-	Oxydant et réducteur

Couple Ox/Red : Un oxydant Ox et son réducteur conjugué Red forment un **couple redox** :

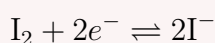
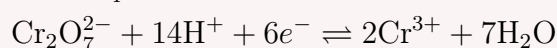
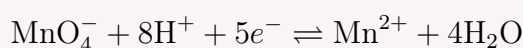
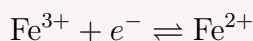
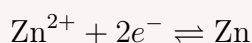
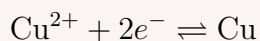


2. Méthode d'écriture des demi-équations

En milieu **acide** (H^+ disponible) :

1. Équilibrer les **atomes** autres que O et H.
2. Équilibrer l'**oxygène** : ajouter des molécules H_2O .
3. Équilibrer l'**hydrogène** : ajouter des ions H^+ .
4. Équilibrer les **charges** : ajouter des électrons e^- .

Couples courants et demi-équations :



3. Construction de l'équation bilan

1. Écrire les 2 demi-équations avec les bonnes orientations : une en sens oxydation (perte e^-), l'autre en sens réduction (gain e^-).
2. **Multiplier** par les coefficients adéquats pour que le nombre d'électrons perdus = nombre d'électrons gagnés.
3. **Additionner** membre à membre : les électrons doivent disparaître.
4. Vérifier l'équilibre atomique et l'équilibre des charges dans le bilan final.

Exemple : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($1 \times [\text{MnO}_4^-] + 5 \times [\text{Fe}^{2+}]$)

4. Dosages redox (titrages)

Principe : à l'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques :

$$\frac{C_1 V_1}{a} = \frac{C_2 V_2}{b}$$

où a et b sont les coefficients stœchiométriques des deux réactifs dans l'équation bilan.

Détection de l'équivalence :

- **KMnO₄** : indicateur propre ; la solution reste rose-violet en excès de KMnO₄ (la goutte en excès ne se décolore plus).
- **K₂Cr₂O₇** : indicateur extérieur (diphénylamine) ou potentiométrie.
- **I₂/thiosulfate** : indicateur = amidon (bleu en présence de I₂, incolore à l'équivalence).

5. Piles électrochimiques (réaction spontanée)

- Une **pile** convertit l'énergie chimique en énergie électrique par une réaction redox **spontanée**.
- **Anode (−)** : électrode où se produit l'**oxydation** (le réducteur perd des e^-). L'anode se dissout progressivement.
- **Cathode (+)** : électrode où se produit la **réduction** (l'oxydant gagne des e^-). La cathode grossit.
- **Pont salin** : assure la neutralité électrique des deux compartiments par migration d'ions (sinon la réaction s'arrête).
- **FEM (force électromotrice)** : différence de potentiel entre cathode et anode : $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.
- Exemple : **pile Daniell** ($\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4/\text{Cu}$) : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (anode) ; $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (cathode) ; FEM $\approx 1,10$ V.

6. Électrolyse (réaction forcée)

- L'**électrolyse** impose une réaction redox **non spontanée** grâce à un générateur extérieur (source de courant).
- **Cathode (−)** : connectée au pôle − du générateur $\Rightarrow$ **réduction** (les cations migrent vers la cathode et sont réduits : dépôt métallique ou dégagement de H₂).
- **Anode (+)** : connectée au pôle + $\Rightarrow$ **oxydation** (les anions migrent vers l'anode : dégagement de Cl₂, O₂, ou dissolution de l'anode métallique).
- **Loi de Faraday** : $m = \frac{M \times I \times t}{n_e \times F}$ où $F = 96\,500$ C/mol, n_e = nb d'électrons échangés, I = intensité, t = durée en secondes.

Applications industrielles :

- **Dépôt électrolytique** : dorure, argenture, nickelage, chromage (protection contre la corrosion).
- **Production de métaux** : aluminium (électrolyse de l'alumine Al_2O_3 fondue), cuivre électrolytique pur.
- **Procédé chlore-alcali** : électrolyse de NaCl (eau de mer) $\rightarrow \text{Cl}_2$ (désinfectant) + H_2 + NaOH .
- **Recharge de batteries** : accumulateurs de voitures, batteries Li-ion.

7. Tableau de comparaison pile / électrolyse

Aspect	Pile	Électrolyse
Type de réaction	Spontanée ($\Delta G < 0$)	Forcée ($\Delta G > 0$)
Source d'énergie	Produit de l'électricité	Consomme de l'électricité
Cathode (+/-)	Cathode = +	Cathode = -
Anode (+/-)	Anode = -	Anode = +
Réaction cathode	Réduction	Réduction
Réaction anode	Oxydation	Oxydation
Exemples	Pile Daniell, pile bouton	Galvanoplastie, prod. Al