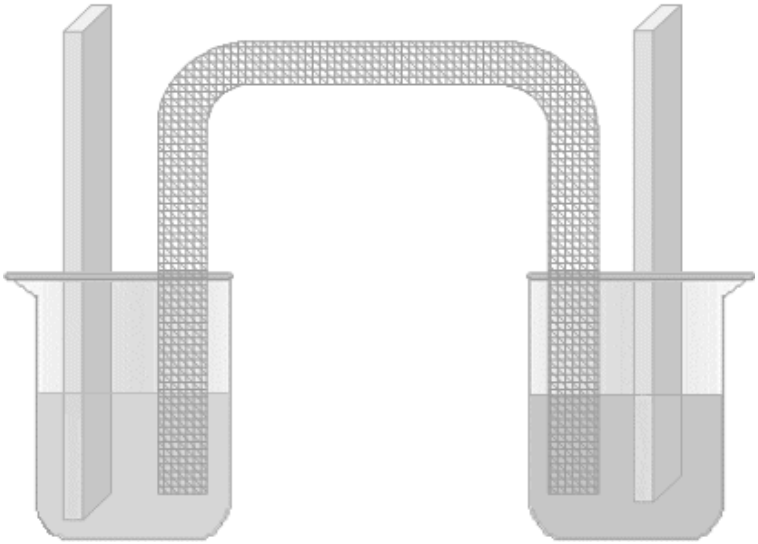
COLLECTION SAWD

CHIMIE 1S

WAHAB DIOP

PREMIERES S1 & S2



Notes de cours | Wahab Diop

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Généralités sur la chimie organique

I. Présentation de la chimie organique

1. Historique

Jusqu'au début du 19ème siècle la chimie organique avait pour objet l'étude des substances issues des êtres (ou organismes) vivants (animaux et végétaux). Cette chimie se différenciait de la chimie minérale (ou inorganique) qui avait pour objet l'étude des substances issues du monde minéral (la Terre, l'eau et l'atmosphère). Avant le début du 19ème siècle il semblait impossible de synthétiser (fabriquer) en laboratoire des substances organiques à partir des substances minérales. Les chimistes pensaient que l'intervention d'une "force vitale" propre aux organismes vivants était nécessaire à ces synthèses que le chimiste, dans son tube à essai, ne pouvait en disposer. Friedrich Wöhler (1800-1882) réussit en 1828 la synthèse de l'urée (présente dans l'urine) et montre ainsi que l'intervention d'une force vitale n'est pas nécessaire à cette synthèse. Cette première synthèse provoqua un certain trouble dans les milieux scientifiques, mais ne fut pas un succès décisif, car l'urée n'est qu'un déchet des réactions chimiques de la vie. Il fallut attendre le milieu du XIXe siècle pour que Marcelin Berthelot (1827-1907) mit fin définitivement à la théorie de la force vitale en synthétisant un grand nombre de composés organiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène, l'acétylène etc....

2. Definition

L'élément carbone est omniprésent dans les composés organiques ce qui justifie cette nouvelle définition. La chimie organique est la chimie des composés du carbone d'origine naturelle ou produits par synthèse, à l'exception du carbone, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des carbonates et les cyanures.

3. Particularite de la chimie organique

- Les composés organiques présentent par ailleurs un nombre très limité d'éléments autres que le carbone. On trouve en particulier les éléments hydrogène, oxygène, azote, phosphore soufre, les halogènes et certains métaux (le magnésium Mg dans la chlorophylle et le fer Fe dans l'hémoglobine).
- Les composés organiques ont une structure moléculaire (ce sont des molécules, c'est-à-dire des ensembles d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence).
- On connait déjà plusieurs millions de composés organiques et chaque année plusieurs milliers d'autres sont mis en évidence dans les produits naturels ou synthétiser au laboratoire.

II. Représentation des composés organiques

1. Definition: chaine carbonnee

On appelle chaîne carbonée ou squelette carboné l'enchaînement des atomes de carbone constituant une molécule organique. C'est donc ce qu'il reste d'une molécule organique lorsqu'on l'a dépouillée de tout autre atome que ceux de carbone.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

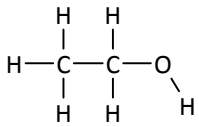
2. Representations des molecules.

a) La formule brute

Du type $C_xH_yO_z$ (il peut y avoir d'autres éléments), nous renseigne sur la nature et le nombre des atomes constitutifs. Par exemple l'éthanol a pour formule brute C_2H_6O.

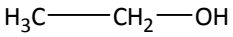
b) La formule développée plane

Elle fait apparaître tous les atomes dans le même plan et toutes les liaisons entre ces atomes. Les angles entre les liaisons sont de 90°, exceptionnellement de 120° pour des raisons de clarté, ce qui ne représente pas la réalité géométrique de la molécule.



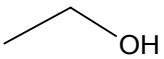
c) La formule semi-développée (plane)

Elle dérive de la précédente par suppression des liaisons mettant en jeu l'hydrogène (C—H; O—H; N—H;...).

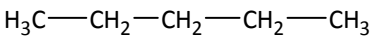


d) La formule topologique (ou représentation topologique)

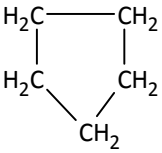
La chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée. Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet. Les atomes autres que C sont représentés de manière explicite ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent.



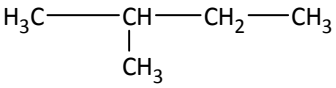
3. Trois types de chaines carbonees



linéaire



cyclique



ramifiée

Remarque: La chaîne carbonée est dite saturée si elle ne présente que des liaisons simples C—C. Elle est dite insaturée si elle présente au moins une liaison multiple entre deux atomes de carbone.

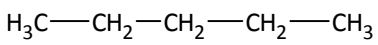
4. Isomeries

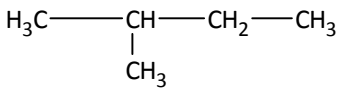
Deux corps isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais des structures différentes.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Des isomères de constitution ont la même formule brute mais des formules développées planes (ou semi-développées) différentes.

C_5H_{12}

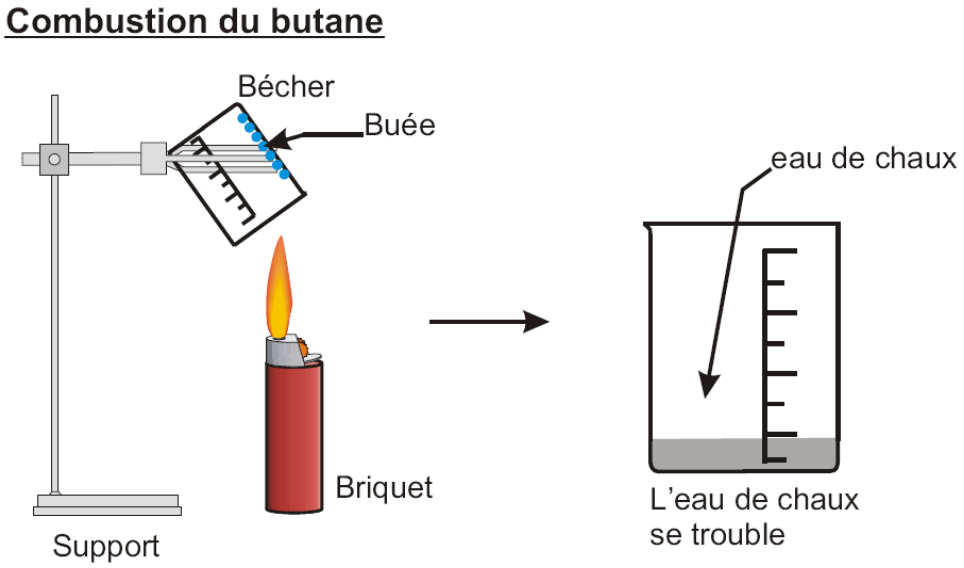




III. Analyse élémentaire d'un composé organique

1. Analyse qualitative

C'est la recherche des éléments qui composent une molécule organique.



Un bécher froid placé au-dessus de la substance organique enflammée se recouvre de buée : la formation de vapeur d'eau met en évidence la présence de l'élément H.
L'eau de chaux troublée met en évidence la formation de CO_2 donc la présence de l'élément C.

$$C_4H_{10} + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$$

La recherche des autres éléments O, N, halogènes, S,…est plus délicate.

- recherche de l'élément O par dissolution de I_2 (coloration brune en présence de O), ou par dissolution du thiocyanate ferrique complexe (coloration rouge violette en présence de O). L'oxygène est aussi fixé par le phosphore.
- recherche de l'élément N par formation de NH_3 en chauffant la substance avec de la chaux sodée, la caractérisation de NH_3 se fait par l'odeur ou par le réactif de Nessler (K_2HgI_4).
- un fil de cuivre décapé, fournit dans la flamme au contact de la substance un halogénure cuivreux CuX avec une flamme verte en présence de Cl (test de Belstein), rouge avec Br et pourpre avec I.
- recherche de l'élément S par formation de H_2S en chauffant le composé avec un morceau de sodium puis en reprenant par HCl dilué ; H_2S noircit un papier imbibé d'acétate de plomb.
- La potasse absorbe le CO_2
- La ponce sulfurique absorbe l'eau formée (rôle déshydratant de H_2SO_4)
- L'oxygène est fixé par le phosphore.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. Analyse quantitative

Elle permet de connaitre les proportions ou pourcentage centésimal massique des différents éléments d'un composé organique.

IV. Applications

1. Methodologie: Calcul de formule brute

- A partir de la masse molaire M et des pourcentages massiques

Soit le composé $C_xH_yO_z$ dont les pourcentages massiques sont connus: %C, %H et %O

- **Pour une mole**: il y a x moles d'atomes de carbone, soit une masse m_C=12x grammes; pour l'hydrogène, le nombre de moles d'atomes est y et la masse m_H=y grammes; enfin, pour l'oxygène, la mole contient z moles d'atomes d'oxygène, soit m_O=16z grammes.
- **Pour 100 g**: les masses cherchées s'identifient aux pourcentages.

D'où le tableau suivant:

	Carbone	Hydrogène	Oxygène
1 mole	12x	y	16z
100 grammes	%C	%H	%O

Il y a bien entendu, proportionnalité entre les masses des divers éléments dans 1 mole et dans 100 g. D'où:

$$\boxed{\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O}}$$

- A partir d'une réaction de combustion

Le dosage de l'élément est donné par les résultats de la réaction de l'analyse élémentaire. Soit la réaction de combustion complète, réalisée en présence d'un excès d'oxygène dans un tube clos. L'eau et le CO_2 formés sont fixés dans des filtres spécifiques, préalablement tarés, et pesés après la combustion. La différence de masse mesurée donne respectivement la masse de l'eau et du dioxyde de carbone produits par la combustion du composé

Si **m** grammes d'échantillon inconnu donnent **p** grammes de CO_2 et **q** grammes d'eau.

Réaction	$C_xH_yO_z + O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$			
masses	m		p	q
Nombre de moles	$\frac{m}{M}$		$\frac{p}{44}$	$\frac{q}{18}$

On établit une équation à partir de la conservation de la matière, élément par élément, dans une réaction totale

Nombre de mole de C dans l'inconnu $\frac{x.m}{M}$ soit x fois le nombre de mole $\frac{m}{M}$ d'inconnu.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

$$\text{Nombre de mole de C dans } CO_2 = \frac{1.p}{44}$$

$$\text{D'où l'équation de conservation du carbone } x\ \frac{.m}{M} = \frac{1.p}{44} \text{ et } \boxed{x = \frac{1.p.M}{44.m}}$$

$$\text{De même pour H on aura } \boxed{y = \frac{2.qM}{18.m}}$$

Des variantes sont possibles, la méthode étant simple il est plus fiable de mémoriser le principe du calcul que les formules.

2. Determination de la formule brute d'un compose

La combustion complète de 3,6 g d'un composé de formule $C_xH_yO_z$ fournit 8,7 g de dioxyde de carbone et 3,7 g d'eau.

a) Quelle est la composition centésimale massique de la substance ?
b) Quelle est la masse molaire moléculaire de la substance, sachant que la densité de sa vapeur par rapport à l'air est d = 2,48.
c) Quelle est la formule brute de la substance ?

Résolution:

a) Composition centésimale

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 \rightarrow x\ CO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

3,6g 8,7g 3,7g

- La masse de carbone contenue dans 8,7g de CO_2 est la même que celle contenue dans 3,6g du composé. Remarquer qu'après la combustion tout le carbone du composé se retrouve dans le CO_2. Soit m_C masse du carbone:

$$m_C = \left(8{,}7 \times \frac{12}{44}\right) = 2{,}4g \text{ soit } \%C = \frac{2{,}4}{3{,}6} \times 100 = 66{,}7\%$$

- La masse de carbone dans 3,7g d'eau est la même que celle contenue dans 3,6g du composé.

$$m_H = 3{,}7 \times \frac{2}{18} = 0{,}4g \text{ soit } \%H = \frac{0{,}4}{3{,}6} \times 100 = 11{,}1\% \text{ d'où } \%O = 100-(66{,}7+11{,}1) = 22{,}2\%$$

b) Masse molaire du composé: $M = 29d = 29 \times 2{,}48 \approx 72$ g/mol
c) Formule brute

On utilise la règle des proportionnalités.

éléments	C	H	O
1 mole (M)	12x	y	16z
100	66,7	11,1	22,2

$$\text{Soit } \frac{M}{100} = \frac{12x}{66{,}7} = \frac{y}{11{,}1} = \frac{16z}{22{,}2}$$

On trouve: $x = 4$; $y = 8$ et $z = 1$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

La formule brute du composé est: C_4H_8O

3. DETERMINATION DE LA COMPOSITION CENTESIMALE A PARTIR DE LA FORMULE BRUTE

La formule de l'éthanol est C_2H_6O. Calculer les pourcentages en masse de carbones, d'hydrogène et d'oxygène de l'éthanol.

Réponse: %C=52,14%; %H=13,13% et %O=34,73%

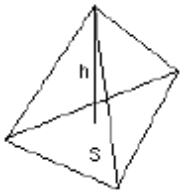
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Les alcanes

Les alcanes existent en grande quantité sous forme de gisements naturels de gaz ou pétrole. L'origine de ces gisements est attribuée à la fermentation de la cellulose des végétaux des temps préhistoriques dans le sol, sous l'action des bactéries. A partir du pétrole brut, on peut retirer les premiers alcanes jusqu'à C_6H_{14}. Pour d'autres alcanes particuliers, on utilise des méthodes de préparation artificielles.

I. Tétravalence du carbone

1. Rappel



L'atome de carbone a 6 électrons $^{12}_{6}C$

Modèle de Lewis :

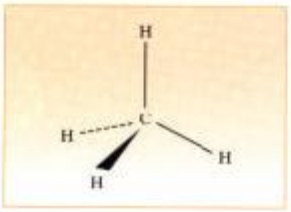
L'atome de carbone peut avoir 4 liaisons covalentes simples

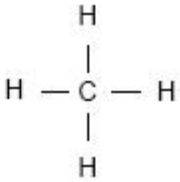
Les atomes voisins forment alors un tétraèdre autour de l'atome de carbone qui est dit tétragonal.

2. Representation perspective conventionnelle

Dans la molécule de méthane CH_4, l'atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier.

Pour représenter sur un plan une structure tridimensionnelle, il faut utiliser des notations conventionnelles ayant une signification spatiale telles celles de la représentation perspective.





$$\widehat{HCH} = 109°28 \text{ et } d(C-H) = 110 \text{ pm}$$

Par convention, on représente :

- par un trait plein (___), les liaisons situées dans le plan de figure, la valeur de l'angle entre ces liaisons étant respectée ;
- par un trait pointillé (----) ou par un triangle allongé hachuré ( ), une liaison dirigée vers l'arrière du plan de figure ;
- par un triangle allongé plein ( ), une liaison dirigée vers l'avant du plan de figure.

3. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques ne contenant que les éléments hydrogène et carbone. Leur formule brute est C_xH_y.

II. Les alcanes

1. Definition

Les alcanes sont des hydrocarbures de formule brute C_nH_{2n+2}. Tous leurs atomes de carbone sont tétragonaux. Le méthane CH_4 est le plus simple des alcanes.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. L'ETHANE : LA LIAISON SIMPLE C - C

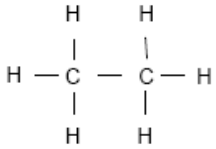
L'éthane, de formule brute C_2H_6, est un alcane. La structure de la molécule d'éthane fait apparaître

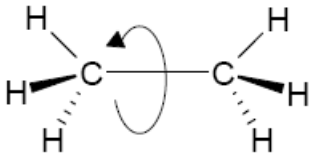
- une liaison covalente simple entre les atomes de carbone tétragonaux ;
- des liaisons covalences simples entre les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène.

Formule semi-développée :

$H_3C—CH_3$ ou $CH_3—CH_3$

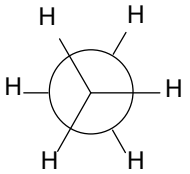
Formule développée :



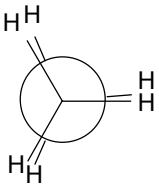


$\widehat{HCH} = \widehat{CCH} = 109°28'$ et d(C-H)=110 pm; d(C-C)=154 pm

Les deux groupes $-CH_3$ peuvent tourner l'un par rapport à l'autre, l'axe de rotation étant l'axe de la liaison C - C. Nous obtenons ainsi une infinité de dispositions spatiales de la molécule d'éthane dont:



modèle éclaté



modèle éclipsé

représentation de Newman

Le phénomène vu sur le modèle moléculaire correspond à la réalité : à température ordinaire, la molécule d'éthane passe continuellement d'une disposition, ou conformation, à une autre. Ce résultat est général.

Dans les hydrocarbures, il y a libre rotation autour des liaisons simples C - C.

3. LA CHAINE CARBONEE DES ALCANES

Remplaçons l'un des atomes d'hydrogène du modèle moléculaire de l'éthane par un groupe méthyle - CH_3 ; nous obtenons ainsi celui de la molécule de propane C_3H_8. En répétant cette opération, nous construisons une série de composés : les alcanes.

Les alcanes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée dite saturée : toutes les liaisons C - C sont simples.

3. ISOMERIES

Pour la formule brute C_4H_{10}, deux possibilités apparaissent :

- un alcane à chaîne carbonée non ramifiée, dite aussi chaîne linéaire : le butane

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$$

- un alcane à chaîne carbonée ramifiée : le méthylpropane

$$H_3C—CH(CH_3)—CH_3$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Ces deux alcanes ont même formule brute C_4H_{10}, mais leurs structures sont différentes **: ce sont des isomères de constitution**. Comme ils ne diffèrent que par l'enchaînement de leurs atomes de carbone, cette isomérie de constitution est appelée **isomérie de chaîne.**
Des isomères de constitution ont même formule brute, mais des formules développées différentes. Ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Voir ci-dessous.

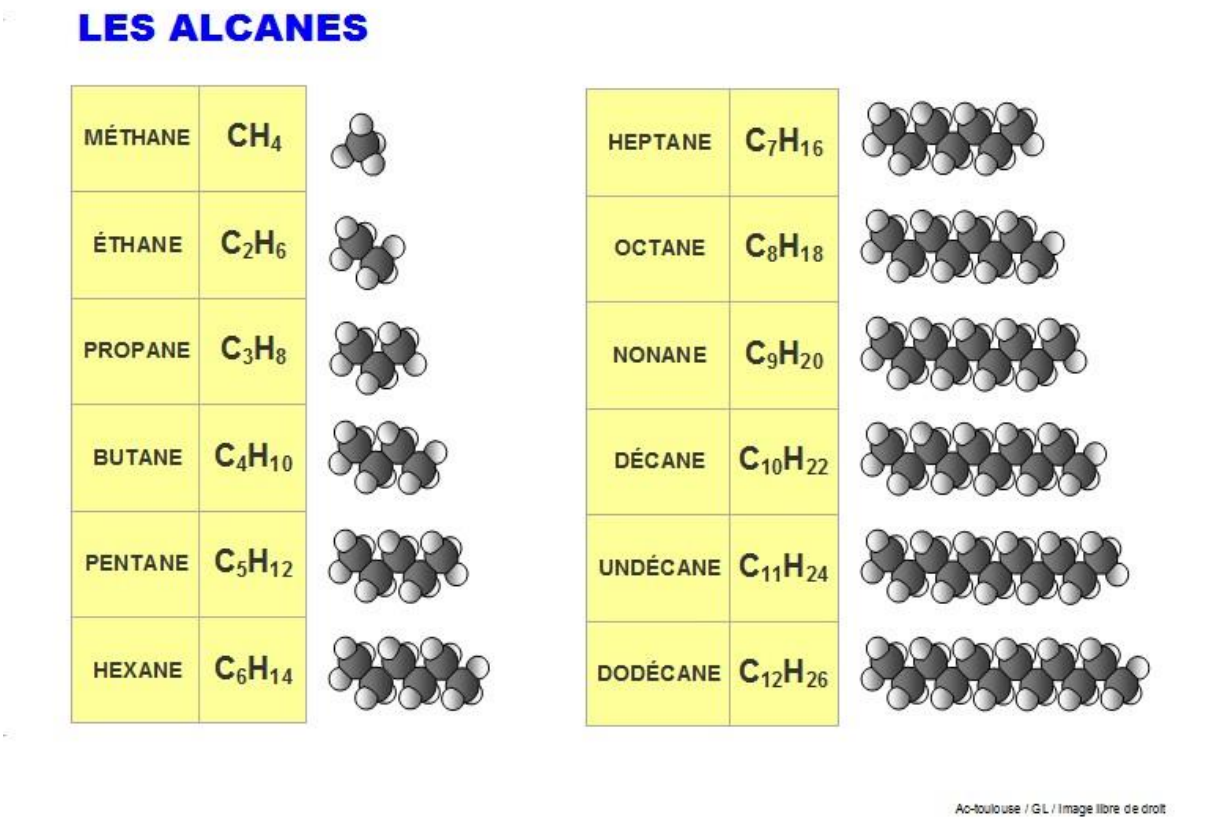
Formule brute	noms des isomères	température d'ébullition
C_4H_{10}	butane	-0,5
	méthylpropane	-10
C_5H_{12}	pentane	36
	méthylbutane	25
	diméthylpropane	9

4. Nomenclature des alcanes

La nomenclature des composés chimiques obéit à des règles définies par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.IC.P.A.).

a) Alcanes à chaîne carbonée non ramifiée

Les quatre premiers alcanes ($1 < n \leqslant 4$) portent des noms consacrés par l'usage : méthane, éthane, propane, butane. Les noms des alcanes linéaires suivants ($n \geqslant 5$) sont constitués d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne (pent-, hex-, hept-, oct-...) suivi de la terminaison -ane caractéristique des alcanes

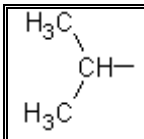
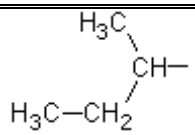
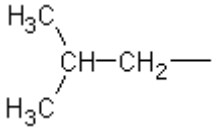
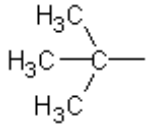
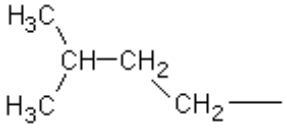
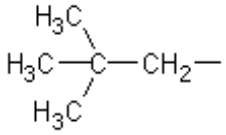


b) groupes alkyles non ramifiés :

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

En retirant un atome d'hydrogène à un atome de carbone terminal d'un alcane linéaire, on obtient un groupe alkyle dont le nom s'obtient en remplaçant la terminaison -ane de l'alcane correspondant par la terminaison -yle.

Exemple : méthyle – CH_3 ; éthyle – CH_2 – CH_3 ou – C_2H_5. En généralisant C_nH_{2n+2} peut s'écrire sous la forme C_nH_{2n+1} - H
Groupe alkyle symbolisé par R –

	Isopropyle		Sec-butyle
	Isobutyle		Tert-butyle ou tertiobutyle
	Isopentyle		Néopentyle

Un alcane peut donc s'écrire R – H

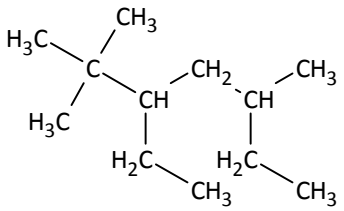
c) *alcanes à chaîne carbonée ramifiée*

Alcanes ramifiés = chaîne la plus longue + substituants alkyles

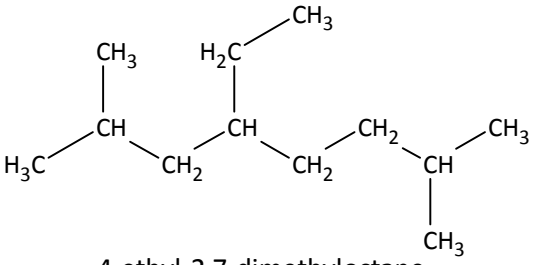
1) Repérer et nommer la chaîne la plus longue. Les groupes qui n'appartiennent pas à cette chaîne sont des substituants ou groupes alkyle.
2) Numéroter la chaîne principale dans les deux sens et classer les indices des substituants par ordre croissant. Le bon sens est celui qui fournit le plus petit chiffre au niveau de la première différence.
3) Écrire le nom de l'alcane en commençant par les substituants classés suivant l'ordre alphabétique de leur nom écrit sans "e" et en indiquant le numéro du carbone où se fait la ramification suivi d'un tiret (c'est l'indice de position).
4) Lorsqu'un même substituant est présent plusieurs fois, on ajoute les préfixes di-, tri-, tétra-, penta… qui n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique
5) L'ensemble est suivi du nom de l'alcane à chaîne linéaire correspondant à la chaîne principale.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Exemples:

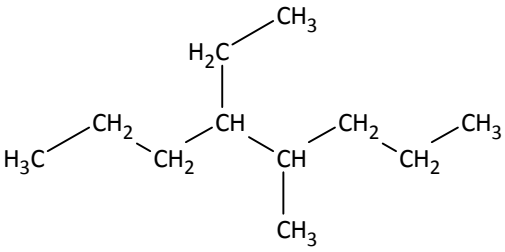


3-ethyl-2,2,5-trimethylheptane



4-ethyl-2,7-dimethyloctane

Remarque: Pour une molécule possédant deux numérotations identiques de la chaîne principale, on respecte l'ordre alphabétique des noms des groupes alkyles en choisissant le sens qui donne au premier l'indice le plus petit.



4-ethyl-5-methyloctane

III. Propriétés physico-chimiques

1. Caracteres physiques

Dans les conditions ordinaires, les quatre premiers alcanes sont gazeux ; à partir du pentane les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition de plus en plus élevé ; à partir de $C_{17}H_{36}$ ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 100°C. A masse molaire égale, le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est plus ramifiée.
Les alcanes sont insolubles dans l'eau et sont des solvants de nombreux composés organiques.

2. Reactivite

Les liaisons σ qui constituent les alcanes sont des liaisons fortes et leur rupture est donc très difficile, c'est pourquoi les alcanes manifestent une grande stabilité et sont peu réactifs.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

3. Reaction de combustion

a) Combustion complète

Lors d'une réaction de combustion, il y a destruction des liaisons C– H et C– C. La combustion est complète lorsqu'on est en excès d'oxygène.
En présence d'un excès de dioxygène, la combustion du méthane est complète et donne de l'eau et du dioxyde de carbone.

Alcane + dioxygène → dioxyde de carbone + eau

Écrivons l'équation-bilan de réaction.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_20$$

Généralisation

Lors d'une réaction complète, nous pouvons écrire l'équation-bilan suivante

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O$$

Application : écrire la réaction de combustion complète du propane et du butane.

b) Combustion incomplète

En présence d'un défaut de dioxygène, la combustion du méthane est incomplète et donne de l'eau et du carbone.

Alcane + dioxygène → carbone + eau

Écrivons l'équation-bilan de réaction.

$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2\ H_20$$

Équation générale :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{n+1}{2} O_2 \rightarrow n\ C + (n+1)\ H_2O$$

4. Les reactions de substitution

Elles consistent à remplacer un atome d'hydrogène dans la molécule d'un alcane par un autre atome ou par un groupe d'atomes.
Il y a rupture des liaisons C –H et remplacement progressif des atomes d'hydrogène par des atomes d'éléments halogènes : Chlore, Brome…
Les dérivés halogènes des alcanes sont des produits de base de nombreuses synthèses, ce sont aussi de bons solvants.

Exemples :

On part d'un mélange de 1 volume de méthane et 1 volume de dichlore dans une éprouvette renversée sur une cuve d'eau salée (le dichlore ne s'y dissout pas). A la lumière diffuse, l'eau salée monte dans le tube, la couleur jaune-verdâtre du dichlore disparaît et sur les parois se forment des gouttelettes d'aspect huileux, le pH de l'eau salée diminue.

(1) : $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ chlorométhane (gaz)

(2) : $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$ dichlorométhane (gaz)

(3) : $CH_3Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$ trichlorométhane ou chloroforme (liquide)

(4) : $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$ tétrachlorométhane (liquide) tétrachlorure de carbone

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

(1) : Synthèse des caoutchoucs, résines.
(3) et (4) : solvants, préparation des dérivés fluorés (les fréons), gaz propulseur, fluide caloporteur.

On a une réaction similaire avec le brome. Avec le fluor, on a une réaction de destruction, ainsi qu'avec l'iode elle est très lente voire chimiquement inerte. La réaction est catalysée par la lumière, elle est dite photochimique.

On peut résumer les équations par une équation générale de substitution:

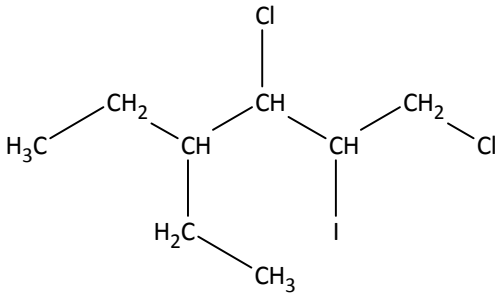
$$C_nH_{2n+2} + xCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+2-x}Cl_x + xHCl$$

où x est le degré de substitution.

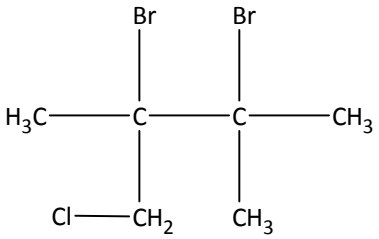
Nomenclature des dérivés halogénés:

halogène	substituant	préfixe
fluor	F-	fluor
chlore	Cℓ-	chloro
brome	Br-	bromo
iode	I-	iodo

Exemples:



1,3-dichloro-4-ethyl-2-iodohexane



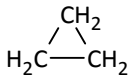
2,3-dibromo-1-chloro-2,3-dimethylbutane

IV. Alcanes cycliques

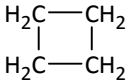
Il existe des hydrocarbures saturés dont la chaîne carbonée est un cycle fermé. On les appelle des cyclanes. La formule générale des cyclanes est C_nH_{2n}.

Même nom que les alcanes linéaires correspondant avec le préfixe **cyclo-** :

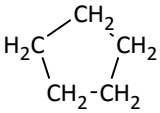
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



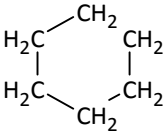
cyclopropane



cyclobutane

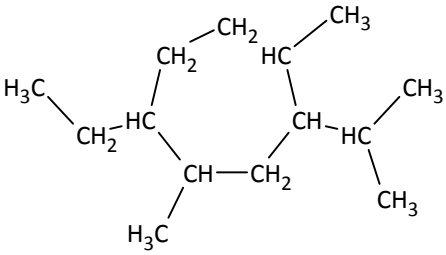


cyclopentane



cyclohexane

<u>Cycloalcanes substitués</u> : numérotation des atomes de carbone de telle façon que la position des substituants corresponde au chiffre le plus petit



1-ethyl-4-isopropyl-2,5-dimethylcycloheptane

Les propriétés chimiques des hydrocarbures cycliques sont pratiquement identiques à celles des hydrocarbures acycliques de même type.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Hydrocarbures insaturés: alcènes-alcynes

I. Généralités

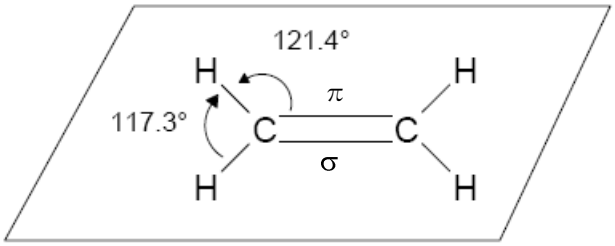
1. Definitions et formules generales

- On appelle *alcènes*, les hydrocarbures insaturés non cycliques de formule C_nH_{2n} dont la molécule comporte une liaison double C=C.
- Les alcynes sont les hydrocarbures linéaires de formule C_nH_{2n-2} dont la molécule comporte une liaison triple C≡C

2. Structures, nomenclature et isomeries des alcenes

a) Molécule d'éthylène

L'éthylène est le premier composé de la série des alcènes, sa formule brute est C_2H_4



On a: d(CC)=134 pm

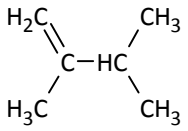
- Les six atomes de la molécule sont coplanaires: la molécule est plane
- La liaison π empêche la libre rotation autour de l'axe C-C des groupes CH_2.
- En remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'éthylène par un ou plusieurs groupements alkyles, on obtient une famille d'hydrocarbures présentant toutes une double liaison: ce sont les alcènes.

b) Nomenclature des alcènes

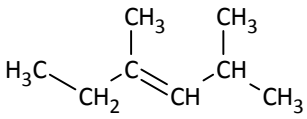
Le nom d'un alcène s'obtient à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison "ane" par "ène", précédé, entre tirets, de l'indice de position de la double liaison. La position de la double liaison est indiquée par le numéro de l'atome de carbone doublement lié qui possède l'indice le plus petit. La chaîne principale est celle la plus longue contenant la double liaison.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Exemples:



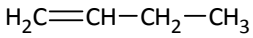
2,3-dimethylbut-1-ène



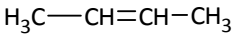
2,4-dimethylhex-3-ène

c) Isoméries des alcènes

Les alcènes possèdent deux types d'isomérie: l'isomérie de position (due à la position de la double liaison dans le squelette carboné) et les stéréo-isoméries (dues à la position dans l'espace des radicaux)



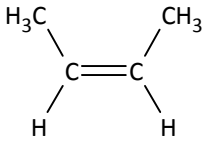
but-1-ène



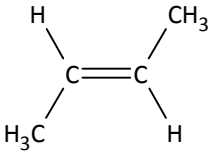
but-2-ène

Le but-2-ène et le but-1-ène sont des isomères de position.

Le but-2-ène lui-même se représente dans l'espace suivant deux configurations différentes qui sont des stéréo-isomères.



(*Z*)-but-2-ène



(*E*)-but-2-ène

Lorsque les deux atomes d'hydrogène sont de part et d'autre du plan de la double liaison C=C, nous avons la stéréo-isomérie de type (E) (Entgegen: opposés)

On obtient la stéréo-isomérie (Z) (Zusammen = ensemble) lorsque les groupes méthyle sont du même côté par rapport au plan de la double liaison.

3. Structures et nomenclature des alcynes

a) La molécule d'acétylène

L'acétylène est le premier composé de la série des alcynes, sa formule est C_2H_2.

$$H-C\equiv C-H$$

d(CC)=120 pm

Les noyaux des quatre atomes sont linéaires. La molécule d'acétylène possède:

- Une liaison "solide" de type sigma σ
- Deux liaisons "fragiles", donc réactives de types π

Les alcynes sont des hydrocarbures à chaîne ouverte dont la molécule comporte une triple liaison.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

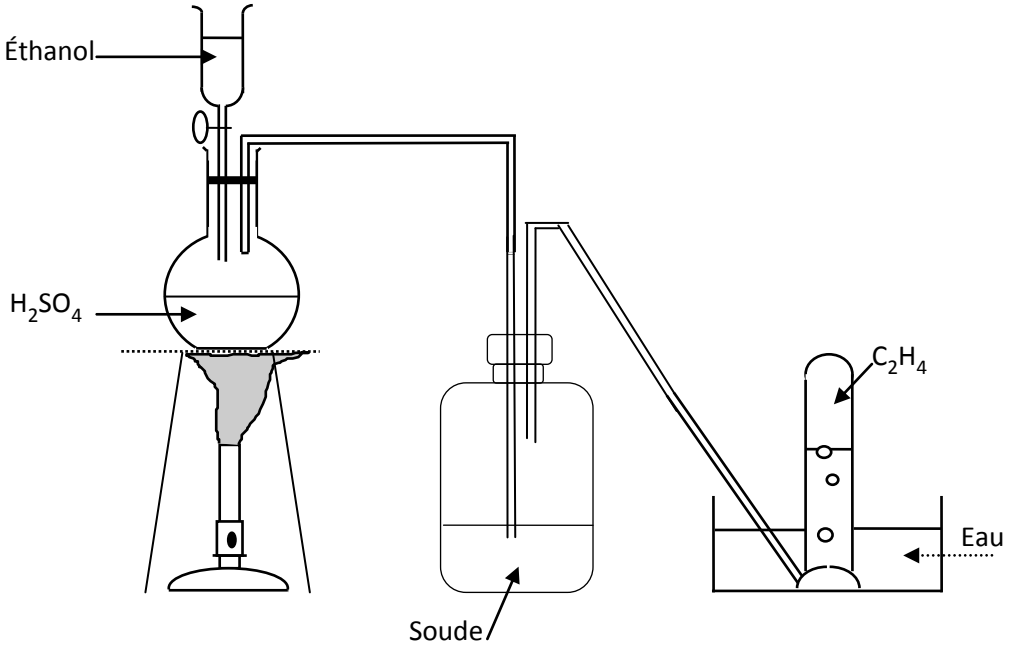
b) Nomenclature des alcynes

Même nomenclature que les alcènes. Pour les nommer, il faut remplacer le suffixe "ane" de l'alcane correspondant par le suffixe "yne".

$H-C\equiv C-H$	$H_3C-CH_2-C\equiv C-H$	$H_3C-CH_2-C\equiv C-H$	$H_3C-C\equiv C-CH_3$
Acétylène	Propyne	But-1-yne	But-2-yne

II. Préparations de l'éthylène et de l'acétylène

1. Preparation de l'ethylene



L'éthylène est un gaz incolore et inodore de densité d=0,96.

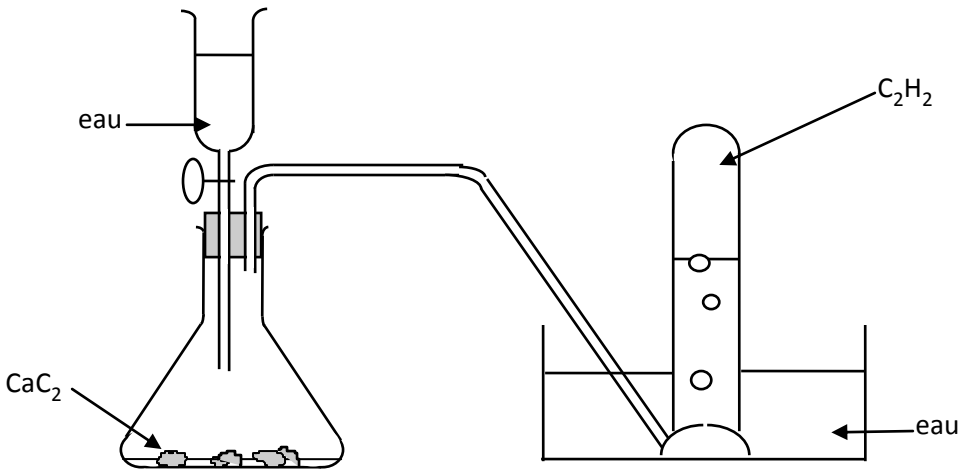
$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{chauffage}} C_2H_4 + H_2O$$

2. Preparation de l'acetylene

Cet hydrocarbure a été isolé par M. Berthelot en 1860. Sa synthèse à partir du carbure de calcium est due au chimiste français H. Moissan. Le carbure de calcium est obtenu par réduction de l'oxyde de calcium au four électrique. Cette réaction consomme une quantité importante d'énergie.

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



De nos jours, la préparation industrielle de l'acétylène est effectuée par déshydrogénation thermique du méthane ou de l'éthane à haute température.

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad ; \quad C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

Les exigences thermiques de ces réactions font de l'acétylène un composé de départ dans les synthèses industrielles beaucoup plus onéreux que l'acétylène.

III. Propriétés chimiques

1. Combustion dans le dioxygene

Les hydrocarbures donnent par une réaction de combustion complète du dioxyde de carbone et de l'eau.

Alcènes: $C_nH_n + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$

Alcynes: $C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$

2. Reactions d'addition

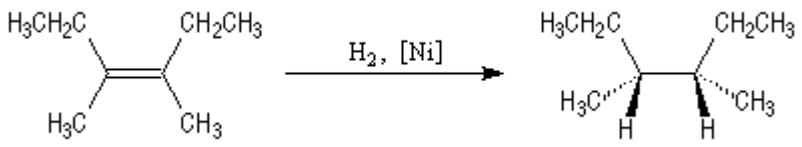
Les alcènes et les alcynes présentent des liaisons multiples (insaturation) qui peuvent fixer d'autres atomes ou groupes d'atomes.

a) Addition du dihydrogène ou hydrogénation

Cas des alcènes:

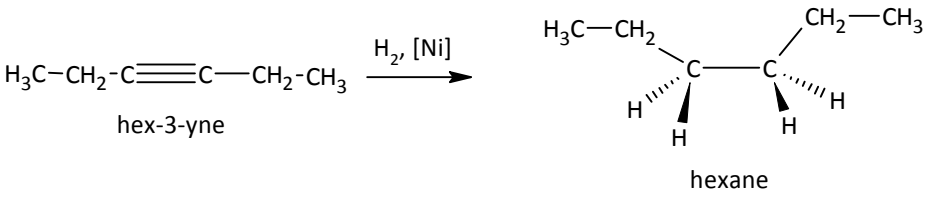
La réaction s'effectue en présence de nickel (Ni), de platine (Pt) ou de palladium (Pd) à 25°C et à la pression 1 bar

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

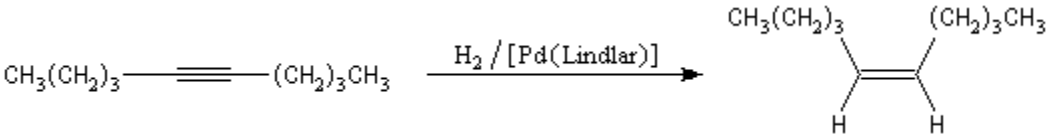


Cas des alcynes:

L'hydrogénation en présence de nickel de Raney (nickel réduit) conduit à l'alcane. On peut aussi utiliser le platine (Pt) ou le palladium (Pd).

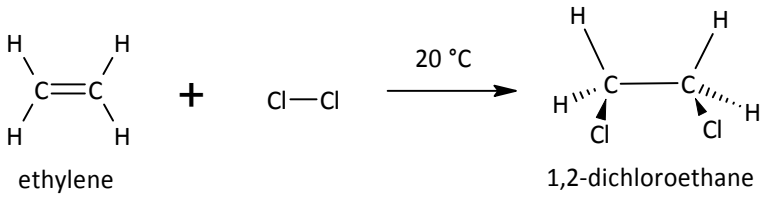


Pour arrêter la réaction au stade l'alcène, on utilise un catalyseur moins actif. Le catalyseur de Lindlar est constitué de palladium précipité sur un support de $BaSO_4$ puis empoisonné par de la quinoléine. Il permet l'hydrogénation des alcynes en alcènes mais n'est pas suffisamment actif pour hydrogéner ces derniers en alcanes. On parle parfois de palladium désactivé. (5 à 10 bar et 25°C)



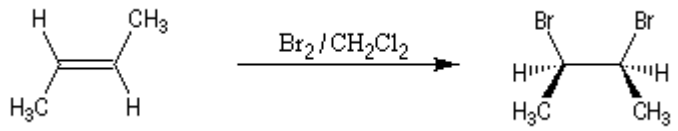
b) Halogénation ou addition d'halogène

L'une des premières synthèses industrielles du dichloroéthane, qui est un intermédiaire dans la synthèse du chlorure de vinyle, consistait en une réaction d'addition entre l'éthylène et le dichlore.



Les composés éthyléniques additionnent facilement Cl_2 et Br_2 pour conduire à des dérivés dihalogénés vicinaux. F_2 très oxydant détruit la molécule. Avec I_2 peu réactif, la réaction conduit à un équilibre défavorable au produit. La réaction s'effectue par union directe dans les conditions normales de température et de pression. Les solvants utilisés sont CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

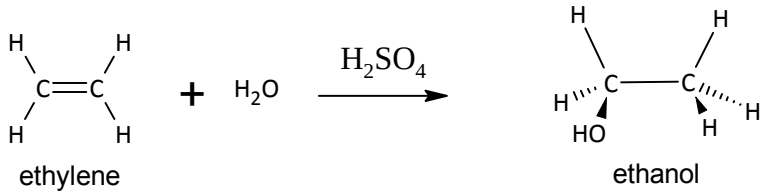
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



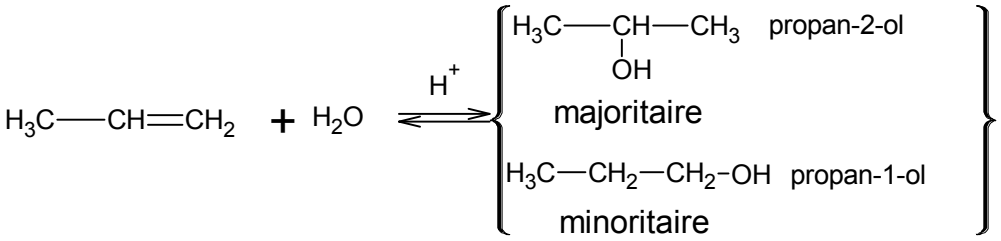
c) Hydratation ou addition d'eau

- **Cas des alcènes:**

L'addition d'eau sur un composé éthylénique s'appelle hydratation. Elle conduit à la formation d'un alcool. Avec les alcènes substitués, il suffit d'utiliser un acide dilué. L'ion H^+ est alors un *catalyseur* de la réaction :



Lorsque le substrat éthylénique est dissymétrique. La réaction est *fortement régiosélective*.



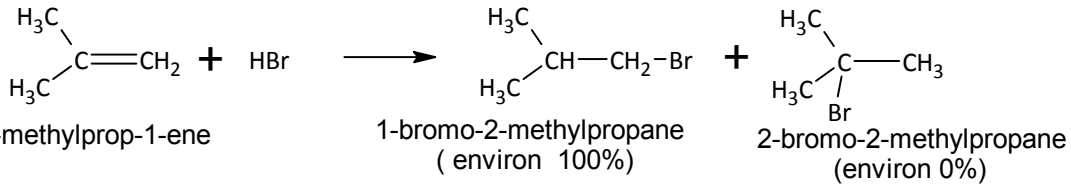
Règle de Markovnikov

Énoncé historique
Cette règle énoncée par le chimiste russe V. V. Markovnikov en 1868 constitue l'une des premières et des plus célèbres tentatives de rationalisation de résultats expérimentaux en chimie organique. Il s'agissait à l'origine d'une règle empirique qui concernait l'addition des hydracides halogénés sur les alcènes dissymétriques. Markovnikov avait reconnu le caractère très régiosélectif de cette addition. La règle permet de prévoir l'atome de carbone sur lequel se fixe l'hydrogène de l'hydracide :

> ***Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué (plus hydrogéné).***

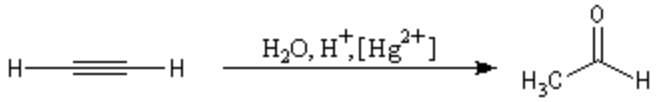
Examinons l'exemple de l'addition de HBr sur le méthylpropène. On obtient effectivement de façon quasi exclusive le 2-méthyl-2-bromopropane.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

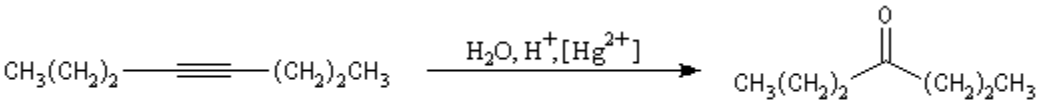


- **Cas des alcynes:**

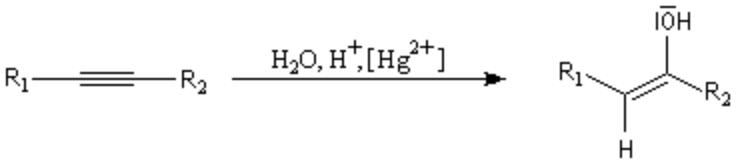
L'addition d'eau sur les alcynes est catalysée par les ions Hg^{2+}. A partir d'un alcyne terminal on obtient un aldéhyde. En particulier l'éthyne (acétylène) , conduit à l'éthanal. Cette réaction qui fut longtemps à la base du procédé industrielle de fabrication de l'éthanal n'est plus utilisée à cause du coût élevé de la production de l'acétylène. Actuellement, l'éthanal est synthétisé à partir de l'éthène grâce au procédé Wacker beaucoup plus économique.



Les alcynes disubstitués fournissent des cétones.



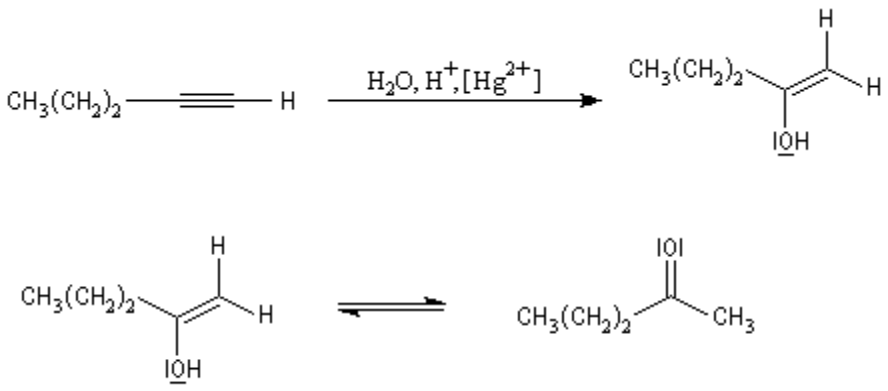
Le mécanisme de ces réactions fait intervenir la formation d'un énol.



L'équilibre de tautomérie est en faveur du composé carbonylé plus stable que l'énol.

Dans la formation de l'énol, la règle de Markovnikov est suivie. Il se forme de façon intermédiaire le carbocation le plus stable, c'est à dire le plus substitué.

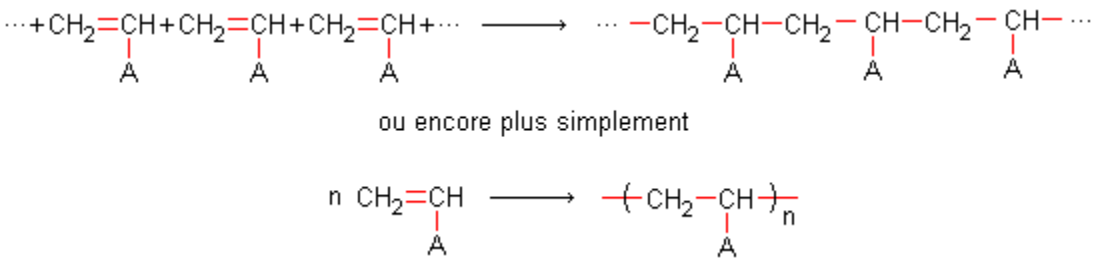
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



IV. La polymérisation

Cette technique consiste en une addition répétée (polyaddition) d'un très grand nombre de molécules insaturées identiques appelées monomères. Elle conduit à une macromolécule appelée polymère. Le monomère doit contenir au moins une liaison double C=C

Par exemple:



n est appelé indice ou degré de polymérisation et le groupe —CH_2—CHA— est appelé motif du polymère.

On a la relation suivante: $\boxed{n = \frac{M_{polymère}}{M_{monomère}}}$ (M: masse molaire en g/mol)

Voici quelques exemples de polymères et leurs principales applications:

Monomère	Polymère	Applications
Éthylène $CH_2{=}CH_2$	Polyéthylène (PE) $\left(CH_2-CH_2\right)_n$	Emballage d'aliments, films plastiques flacons, bidons...
Propène $CH_2{=}CH(CH_3)$	Polypropylène $\left(CH_2-CH(CH_3)\right)_n$	Objets moulés résistants, récipients valises, pare-choc...
Chlorure de vinyle $CH_2{=}CH(Cl)$	Polychlorure de vinyle (PVC) $\left(CH_2-CH(Cl)\right)_n$	Tuyau, canalisations, bouteilles Volets...
Styrène $CH_2{=}CH(C_6H_5)$	Polystyrène (PS) $\left(CH_2-CH(C_6H_5)\right)_n$	Casiers de réfrigérateurs, mobilier transparent, jouets...
Cyanure de vinyle $CH_2{=}CH(CN)$	Polyacrilonitrile (PAN) $\left(CH_2-CH(CN)\right)_n$	Fibres synthétiques, vêtements,...

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Les hydrocarbures aromatiques: Le benzène

Le benzène est un hydrocarbure de formule brute C_6H_6, liquide à la température ordinaire, facile à cristalliser à 5,5 °C, d'indice de réfraction élevé, voisin de celui du verre. Il a été isolé en 1825 par M. Faraday dans le gaz d'éclairage. En 1834 E. Mitscherlich l'a préparé en chauffant de l'acide benzoïque en présence de chaux et lui a donné son nom.

Le benzène est le composé le plus connu de la famille des composés aromatiques. A l'origine le terme aromatique désignait une famille de substances possédant une odeur caractéristique, souvent agréable.

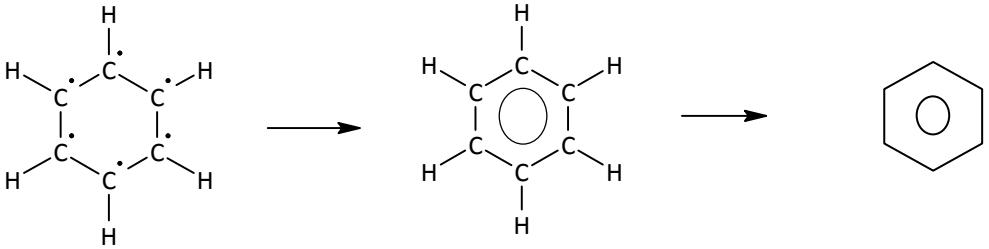
I. Structure de la molécule de benzène

1. Geometrie de la molecule

La structure du benzène a été déterminée en 1931 par diffraction des rayons X.

- Les 6 atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier.
- Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à 0,140 nm, intermédiaire entre une liaison simple (0,154 nm) et une liaison double (0,134 nm).
- Les 6 atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les 6 atomes de carbone.

2. Interpretation et representation schematique

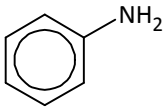
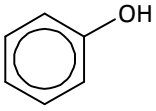
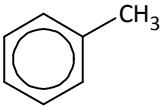
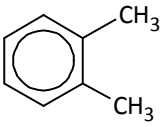
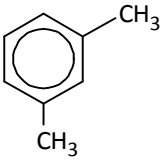
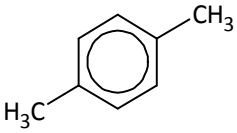


Les 6 électrons non engagés dans les liaisons simples forment un nuage électronique uniformément répartie sur l'ensemble du cycle carboné. Ils constituent ainsi une seule liaison "collective" entre les 6 atomes de carbone. La délocalisation électronique des électrons est schématisée par un cercle à l'intérieur du cycle.

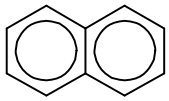
II. Quelques exemples de composés aromatiques

composé	formules	utilisation

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

l'aniline C_6H_5-NH_2		- synthèse d'une classe importante de matières plastiques : les *polyuréthanes* - la fabrication de colorants, de médicaments (par exemple, la sulfanilamide), d'explosifs et de nombreux produits chimiques synthétiques.
le phénol C_6H_5-OH		-utilisé dans la synthèse des résines, des matières plastiques, des insecticides, des explosifs, des colorants, des détergents et comme matière première dans la production de médicaments, tels que l'aspirine.
le toluène C_6H_5-CH_3		Le toluène est très utilisé comme solvant ; il remplace en général le benzène, beaucoup plus toxique
le xylène C_6H_4-$(CH_3)_2$	 orthoxylène ou 1,2-diméthylbenzène  métaxylène ou 1,3-diméthylbenzène  paraxylène ou 1,4-diméthylbenzène	compris les colorants, les médicaments, les explosifs, les arômes alimentaires, les parfums, les édulcorants de synthèse, les peintures, les agents conservateurs, les insecticides et les résines

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

le naphtalène $C_{10}H_8$		naphtalène, hydrocarbure cristallin blanc. C'est le composé qui donne son odeur aux boules de naphtaline. Provenant du goudron de houille, il est utilisé dans la fabrication des matières plastiques, des colorants, d'autres substances chimiques, et comme antiseptique et insecticide. Il est toxique à partir d'une certaine quantité absorbée.

III. Propriétés chimiques du benzène

1. Combustion dans le dioxygene

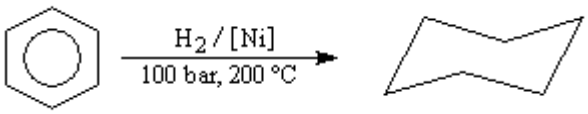
Le benzène est un hydrocarbure, sa combustion dans le dioxygène de l'air produit du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O.

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

2. Reaction d'addition

a) Hydrogénation

L'hydrogénation du benzène s'effectue en bloc et conduit au cyclohexane. Elle nécessite des conditions expérimentales assez vigoureuses et un catalyseur. On interprète la grande efficacité du nickel par le fait que le réseau cubique à faces centrées de ce métal est adapté à la géométrie hexagonale du benzène.

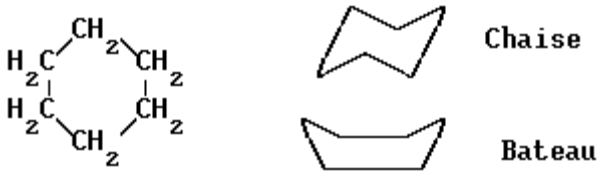


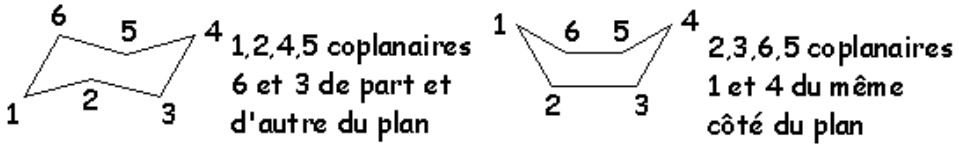
$$C_6H_6 + 3H_2 \dashrightarrow C_6H_{12}$$

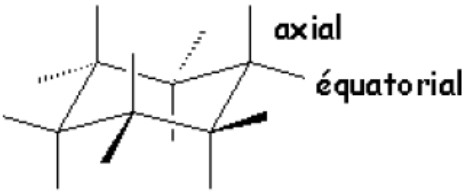
A température modérée, la transformation est totale dans le sens de la gauche vers la droite. A haute température elle se renverse.

Le cyclohexane peut être dans plusieurs configurations dont la configuration chaise (plus stable) et la configuration bateau.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

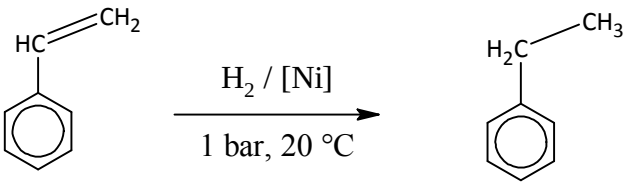






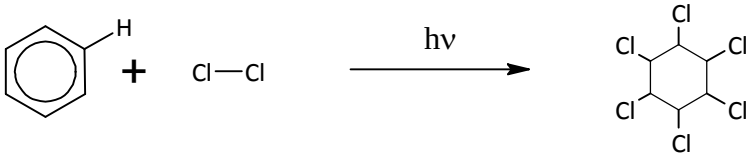
Application : hydrogénation sélective des chaînes latérales

Le cycle est thermodynamiquement stable et cinétiquement beaucoup moins réactif qu'une double liaison éthylénique. On peut donc hydrogéner sélectivement une double liaison éthylénique en opérant à température et pression ambiantes. L'exemple suivant concerne le styrène.



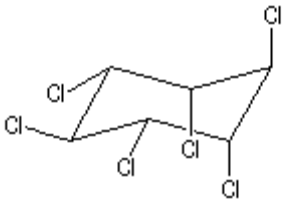
b) Addition de dichlore

L'addition du dichlore *s'effectue en bloc*. La réaction est initiée par un rayonnement UV. On obtient différents stéréo-isomères de 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane de formule $C_6H_6C\ell_6$.



Le stéréo-isomère représenté ci-dessous est appelé *gammexan* (ou γ-lindane). C'est un puissant insecticide.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



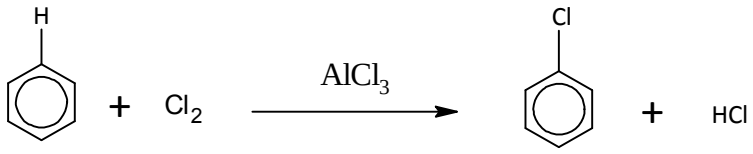
L'image de gauche représente le gammexan encore appelé γ-lindane en hommage à son découvreur, le chimiste Belge Van der Linden.

3. Reaction de substitution

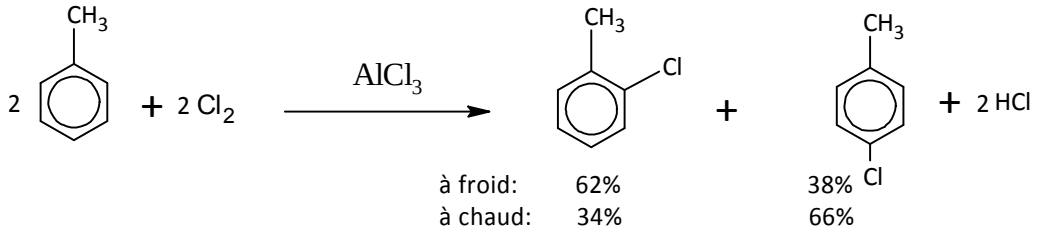
Le substrat est le composé aromatique. La réaction consiste en la substitution d'un atome d'hydrogène du substrat. Puisqu'il s'agit d'une substitution, le caractère aromatique du substrat se retrouve dans le produit final.

a) halogénation

La chloration et la bromation peuvent être effectuées par union directe entre le benzène ou l'hydrocarbure aromatique et les corps simples Cl_2 ou Br_2 à condition d'utiliser un acide de Lewis : $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$ comme catalyseur. Lorsqu'il s'agit de préparer un intermédiaire de synthèse, on préfère généralement la bromation car Br_2 présente l'avantage d'être liquide à la température ambiante.



Prenons l'exemple de l'halogénation du toluène



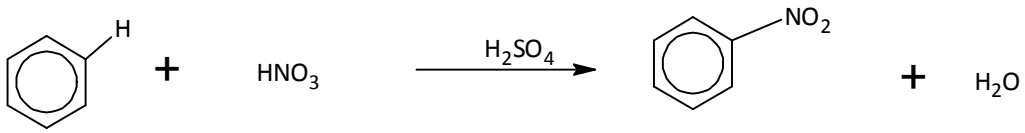
On peut obtenir plusieurs dérivés halogénés suivant l'équation générale:

$$C_6H_6 + xC\ell_2 \rightarrow C_6H_{(6-x)}C\ell_x + xHC\ell$$

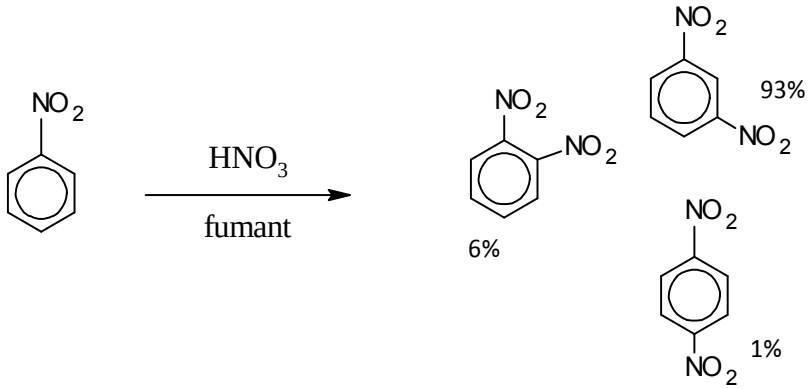
b) Réaction de nitration

La réaction de nitration du benzène peut être effectuée à la température ambiante en utilisant HNO_3 fumant (titrant 98 % en HNO_3) ou le mélange HNO_3, H_2SO_4 concentré. Elle conduit au mononitrobenzène. Ce dernier, plus dense que les réactifs, va au fond du réacteur.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

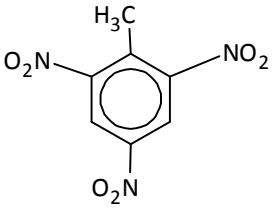


À l'ébullition du nitrobenzène, sa nitration donne les résultats suivants :



<u>Les dérivés nitrés en tant qu'explosifs</u>

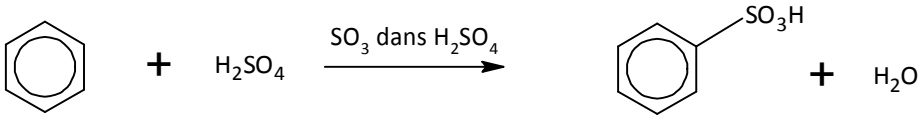
Les dérivés polynitrés, notamment le 2,4,6-trinitrotoluène, sont utilisés comme explosifs. On les obtient dans des conditions plus dures que les mononitrés. La réaction doit être effectuée à chaud et sous pression.



La molécule ci-dessus représente la molécule de trinitrotoluène plus connue sous le sigle TNT, encore appelée *tolite*. A la différence de la nitroglycérine, c'est un composé assez stable pour lequel la décomposition nécessite un explosif auxiliaire. Comme tous les explosifs nitrés, la réaction est une oxydoréduction interne qui provoque une grande libération de gaz. L'augmentation brutale de volume qui en résulte est à l'origine d'une onde de choc et du caractère brisant de l'explosif.

c) <u>Sulfonation</u>

La sulfonation du benzène peut être effectuée en portant à reflux un mélange de benzène et *d'oléum* (SO_3 dissous dans H_2SO_4 concentré).

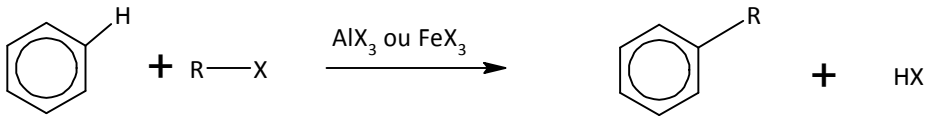


(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

d) Alkylation Friedel et Crafts

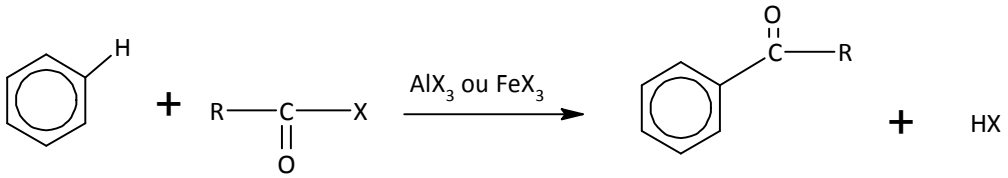
La réaction nécessite la plupart du temps l'emploi d'un acide de Lewis comme catalyseur afin d'exalter le caractère électrophile du réactif. On utilise $AlCl_3$ ou $AlBr_3$ avec les dérivés halogénés. H^+ avec les alcools et les éthyléniques.

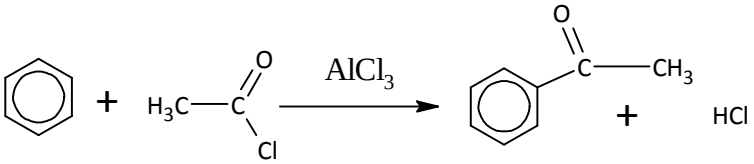
La réaction peut servir à greffer une chaîne alkyle sur un cycle benzénique.



e) Alcoylation de Friedel et Crafts

Il s'agit d'une synthèse de cétone aromatique. Le réactif acylant est un halogénure d'acyle ou un anhydride d'acide. La réaction nécessite l'utilisation d'un acide de Lewis comme $AlCl_3$ en tant que catalyseur.





IV. Aromaticité

On parle de composés aromatiques lorsqu'une molécule répond à certains critères. Chaque critère étant nécessaire mais pas suffisant. En effet, pour qu'un composé soit aromatique, il faut:

- Qu'il possède 4n+2 électrons π délocalisés (n=0, 1, 2, …). C'est la règle de Huckel
- Que tous les électrons π soient dans un même plan (molécule plane)

Si ces deux conditions sont respectées alors le composé est aromatique. Le benzène est un hydrocarbure aromatique qui correspond à la valeur n = 1.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

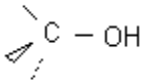
Les composés oxygénés

A. Composes organiques dont la molecule ne comporte qu'un seul atome d'oxygene

I. Les alcools

1. Définition et formule générale:

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



Les trois autres liaisons de l'atome de carbone se font avec des atomes H ou C

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

2. Classes d'un alcool :

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

- Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à un seul C, il est primaire. L'alcool est également primaire ou de classe I.
- Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à deux C, il est secondaire. L'alcool est également secondaire ou de classe II.
- Si cet atome de carbone fonctionnel est, par ailleurs, relié à trois C, il est tertiaire. L'alcool est également tertiaire ou classe III.

Remarque: dans le cas du méthanol CH_3OH, le carbone fonctionnel n'est relié à aucun atome C néanmoins il constitue une exception classée dans le groupe des alcools primaires.

3. Nomenclature des alcools:

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

Exemples :

Nommons et classons les alcools de formule brute $C_4H_{10}O$.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ est le butan-1-ol (alcool primaire)

$CH_3 - CH_2 - \overset{OH}{\overset{|}{C}}H - CH_3$ est le butan-2-ol (alcool secondaire)

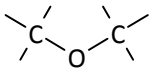
$CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - CHOH$ est le 2-méthyl propan-1-ol (alcool primaire)

$CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}OH - CH_3$ est le 2-méthyl propan-2-ol (alcool tertiaire)

II. LES ETHER-OXYDES

1. Définition

On appelle éther oxyde un composé organique dont la molécule contient un atome d'oxygène directement lié à deux atomes de carbone tétragonaux.

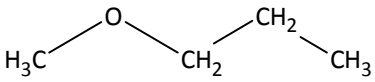


La formule générale des éther-oxydes est: R-O-R' ou $C_nH_{2n+2}O$

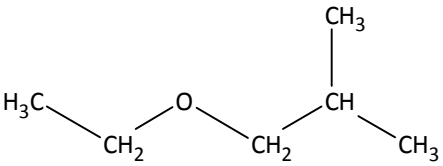
2. Nomenclature

Plusieurs possibilités admises par l'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)

- on fait précéder du mot oxyde les noms des deux radicaux R et R' qui entourent l'oxygène.
- si d'autres groupes fonctionnels sont présents, on préfère nomme l'éther RO comme substituant du nom de la chaîne principale.
- également admis, le nom des deux radicaux suivi de **éther**.



Oxyde de méthyle et de propyle ou 1-méthoxypropane ou méthylpropyléther



1-ethoxy-2-methylpropane

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

III. LES COMPOSES CARBONYLES

1. Le groupe caractéristique carbonyle

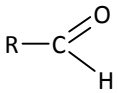
La molécule d'un composé carbonylé est caractérisée par la présence d'un groupe carbonyle formé d'un atome de carbone trigonal lié par une liaison de covalence double à un atome d'oxygène.

2. Les aldéhydes

a) *définition et formule générale*

La molécule d'un aldéhyde est caractérisée par la présence d'un groupe carbonyle lié à un atome d'hydrogène:

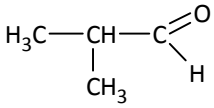
La formule générale d'un aldéhyde est soit $C_nH_{2n}O$



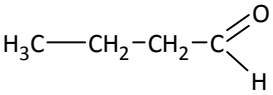
Remarque: pour simplifier, on écrit R-CHO et non R-COH.

b) *Nomenclature*

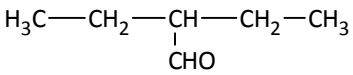
Le nom d'un aldéhyde s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison "al". La chaine est numérotée de façon que le carbone du groupe aldéhyde ait l'indice 1.



2-methylpropanal



butanal

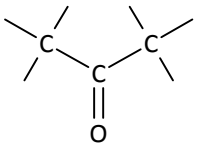


2-ethylbutanal

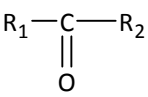
3. Les cétones

a) *Définition et formule générale*

La molécule d'une cétone est caractérisée par la présence d'un groupe carbonyle lié à deux atomes de carbone tétragonaux.

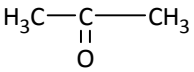


(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

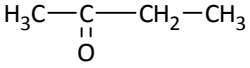
La formule générale d'une cétone R-CO-R'  est: soit $C_nH_{2n}O$. Pour simplifier l'écriture, on écrit:

b) Nomenclature

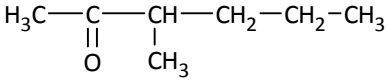
Le nom d'une cétone s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison "one", précédé, entre tirets, de l'indice de position du groupe carbonyle (celui-ci est le plus petit possible).



acetone ou propanone



butan-2-one

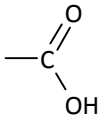


3-methylhexan-2-one

B. Composés organiques dont la molécule comporte deux atomes d'oxygène.

I. Les acides carboxyliques

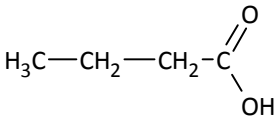
1. Définition et formule générale

La molécule d'un acide carboxylique est caractérisée par la présence d'un groupe carboxyle:  ou –COOH.

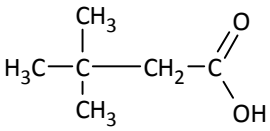
La formule générale d'un acide carboxylique est: ou R-COOH soit $C_nH_{2n}O_2$

2. Nomenclature

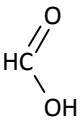
Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison "oïque", l'ensemble étant précédé du mot "acide". La chaine est numérotée de façon que le carbone du groupe carboxyle ait l'indice 1.



acide butanoïque



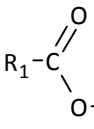
acide 3,3-dimethylbutanoïque



acide méthanoïque
ou acide formique

II. Les esters

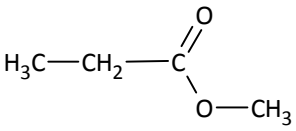
1. Définition et formule générale

Les esters sont des dérivés des acides carboxyliques, leur formule générale est:  soit $C_nH_{2n}O_2$

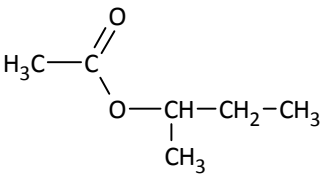
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. Nomenclature

Pour nommer un ester de formule générale R_1-COO-R_2, on remplace la terminaison "oïque" du nom de l'acide dont-il dérive par la terminaison "oate", ensuite on nomme le radicale R_2. Le terme acide sera supprimé du nom.



propanoate de méthyle



éthanoate de sec-butyle

C. Test d'identification des aldéhydes et cétones:

Réactifs	Expérience	Résultat du test	
		Cétone	Aldéhyde
DNPH	• Préparer deux tubes à essai contenant respectivement environ 1 mL de DNPH. • Ajouter dans le premier tube quelques gouttes de la solution d'éthanal. • Ajouter dans le second tube quelques gouttes de propanone. • Observer.	Précipité jaune orangé	Précipité jaune orangé
réactif de Shiff	• Préparer deux tubes à essai contenant respectivement environ 1 mL de réactif de Schiff. • Ajouter dans le premier tube quelques gouttes de la solution d'éthanal. • Ajouter dans le second tube quelques gouttes de propanone. • Observer.	-	La solution devient rose violacée
liqueur de Fehling	• Dans un tube à essai, verser environ 2 mL de liqueur de Fehling. Ajouter environ 1mL de la solution d'éthanal. • Tiédir légèrement à la flamme du bec Bunsen en maintenant le tube avec une pince en bois. • Observer.	-	Formation d'un précipité rouge brique
Réactif de	Ajouter environ 1 mL de la solution d'éthanal dans le tube contenant le réactif	-	Dépôt d'argent sur les parois du tube:

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Tollens	de Tollens et placer au bain marie une dizaine de minutes.		miroir d'argent

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

Notion de couple oxydant réducteur: ion métallique/métal

I. TEST DE RECONNAISSANCE DE CATIONS METALLIQUES

Pour identifier un ion métallique dans une solution on procède par des tests

1. *Mode opératoire.*

Dans un tube à essai, introduire 2 mL d'une solution d'un des cations suivants Ag^+, Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} ou Zn^{2+}.

- Verser une solution d'hydroxyde de sodium (Na^++ HO^-) goutte à goutte (agiter après chaque ajout).
- Observer l'évolution du contenu du tube.
- Partager le contenu du tube en deux fractions **a** et **b**. Dans **a**, ajouter un excès de soude et dans **b**, ajouter goutte à goutte une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 (NH_4^++HO^-).

2. *Observations*

Pour chacun des cations étudiés, notons dans un tableau:

- La couleur de la solution initiale,
- La couleur et l'aspect du précipité,
- Les modifications du précipité lorsqu'on le laisse reposer, lorsqu'on ajoute un excès d'hydroxyde de sodium, lorsqu'on ajoute une solution d'ammoniac.

Cation M^{n+} couleur	Hydroxyde $M(OH)_n$ aspect-couleur	Modification du précipité	
		Excès de HO^-	En présence de NH_3
Cu^{2+} bleu	$Cu(OH)_2$ Bleu, gélatineux	-	Soluble Bleu céleste
Al^{3+} incolore	$Al(OH)_3$ Précipité blanc	Soluble	Insoluble
Zn^{2+} incolore	$Zn(OH)_2$ Précipité blanc	Soluble	Soluble
Ag^+ incolore	AgOH (blanc) + Ag_2O (brun) Précipité (AgCl) qui noirci en à la lumière		Soluble

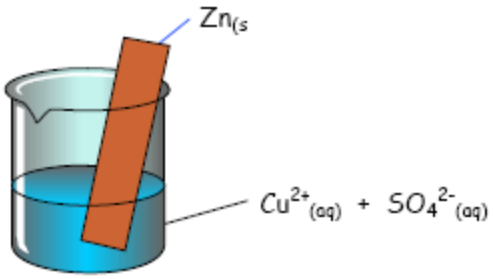
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Fe^{2+} vert pâle	$Fe(OH)_2$ Précipité verdâtre	Précipité qui rougit à l'air (Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+})
Fe^{3+} jaune à orangé	$Fe(OH)_3$ Précipité rouille	

II. REACTION D'OXYDOREDUCTION

1. Expérience 1

Plongeons une lame de Zn dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}+SO_4^{2-}) initialement bleue: présence d'ion Cu^{2+}.



- La solution bleue se décolore: les ions Cu^{2+} ont réagi.
- On observe un dépôt rougeâtre sur la lame de zinc: c'est du cuivre métal
- On filtre la solution et on ajoute des ions HO^- à la solution obtenue: on obtient un précipité blanc d'hydroxyde de zinc: donc la solution contenait des ions Zn^{2+}.

2. Conclusion

Les ions Cu^{2+} réagissent avec le zinc pour donner du cuivre métal et des ions Zn^{2+}.

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (1)$$

3. Interprétation

On peut décomposer cette équation en deux demi équations (théoriques) traduisant deux transformations simultanées.

a. Oxydation du zinc

Chaque atome de Zn perd deux électrons et se transforme en ion Zn^{2+}: on dit que le zinc est oxydé et cela se traduit par la demi équation électronique:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Oxydation = perte d'électron(s)

Toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons est un réducteur (exemple: Zn)

b. Réduction de l'ion cuivre II

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Chaque ion Cu^{2+} gagne deux électrons et se transforme en cuivre métal: on dit que les ions Cu^{2+} ont été réduits et cela se traduit par la demi équation électronique:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Réduction = gain d'électron(s)

Toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons est un oxydant (exemple: l'ion Cu^{2+}).

c. *Réaction d'oxydoréduction*

L'équation bilan (1) est la somme de ces deux demi équations électroniques mettant en évidence un transfert direct de deux électrons d'un atome de zinc à un ion cuivre II.

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

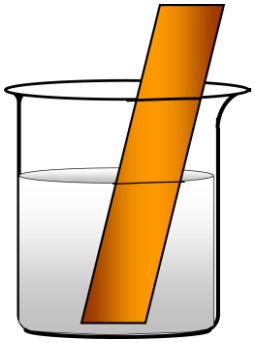
Une réaction d'oxydoréduction résulte d'un transfert d'électrons (s) entre l'oxydant et le réducteur. Le nombre d'électrons cédé au cours de l'oxydation est égal au nombre d'électrons captés au cours de la réduction.

L'oxydation et la réduction se déroule simultanément car il n'existe pas d'électron libre en solution.

III. NOTION DE COUPLE OXYDANT REDUCTEUR

1. *Expérience 2*

Plongeons une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. Attendons environs une heure.



- La partie immergée de la lame de cuivre se recouvre d'un dépôt noir, c'est un solide finement divisé (les métaux finement divisés ont l'aspect d'une poudre noire).
- Le dépôt s'épaissit et devient blanc brillant, c'est du métal argent Ag.
- La solution initialement incolore devient bleue, couleur caractéristique des ions Cu^{2+}.

CONCLUSION: le métal Cu réagit avec les ions Ag^+, il se forme des ions Cu^{2+} et du métal argent.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. Interprétation

a. Réaction d'oxydoréduction

La réaction entre le métal cuivre et l'ion Cu^{2+} résulte également d'un transfert d'électrons entre ces deux espèces: c'est une réaction d'oxydoréduction.

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

$$(Ag^+ + e^- \rightarrow Ag)\times 2$$

$$Cu + 2\,Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

b. Le couple Cu2+/Cu

- Dans l'expérience 1 les ions Cu^{2+} ont été réduits en Cu: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- Dans l'expérience 2 le cuivre métal est oxydé en ion Cu^{2+}: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

On résume les deux situations par une seule demi-équation électronique $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$: on dit que Cu^{2+} et Cu forme un couple oxydant réducteur noté Cu^{2+}/Cu.

c. Généralisation

Lorsqu'on peut passer:

- du métal M à l'ion métallique M^{n+} par une oxydation,
- de l'ion métallique M^{n+} au métal M par une réduction,

alors on dit que l'ion M^{n+} et M constitue un couple oxydant réducteur ou couple redox noté M^{n+}/M, auquel on associe la demi-équation électronique $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M$.

REMARQUE: l'oxydant et le réducteur sont dits conjugués.

EXEMPLES: Fe^{2+}/Fe, Pb^{2+}/Pb, Al^{3+}/Al

IV. LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Une réaction d'oxydoréduction (redox) est un transfert d'électron, du réducteur d'un couple sur l'oxydant d'un autre couple. Soient la réaction entre deux couples redox Oxyd1/Red1 et Oxyd2/Red2.

On a alors: $Oxyd1 + Red2 \rightarrow Oxyd2 + Red1$

EXEMPLE: $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

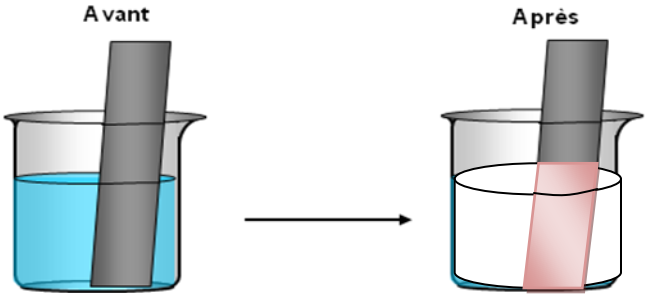
Classification qualitative des couples redox: ion métallique – métal

I. FORCE D'UN COUPLE OXYDANT REDUCTEUR

1. *Comparaison du Fer et du cuivre*

a. EXPERIENCE 1

Préparer dans un bécher une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Plonger une lame de fer dans la solution, attendre quelques instants, observer

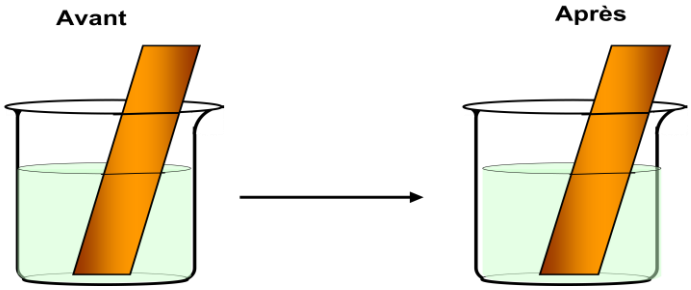


Observations: La solution bleue du sulfate de cuivre se décolore alors qu'on observe un dépôt métallique de cuivre sur la lame de fer.

Conclusion: Un atome de fer a cédé 2 électrons à un ion Cu^{2+}. Le fer a été oxydé par l'ion Cu^{2+}, de même l'ion Cu^{2+} a été réduit par le fer suivant l'équation: $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$

b. EXPERIENCE 2

Préparer dans un bécher une solution aqueuse de sulfate de fer $FeSO_4$. Plonger y la plaque de cuivre, attendre quelques instants, observer.

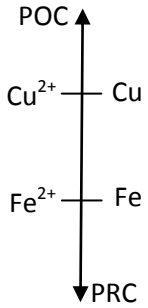


Observation: il ne se produit aucune réaction quelque soit la durée de l'expérience

Conclusion: Un atome de cuivre ne peut pas céder 2 électrons à un ion Fe^{2+}. Le cuivre ne peut pas être oxydé par les ions Cu^{2+}, de même les ions Cu^{2+} ne peuvent pas réduire le cuivre métal.

c. Conclusion de ces 2 expériences

Le fer est plus réducteur que le cuivre et que l'ion Cu^{2+} est plus oxydant de l'ion Fe^{2+}. On résume cette situation sur l'axe ci-dessous.

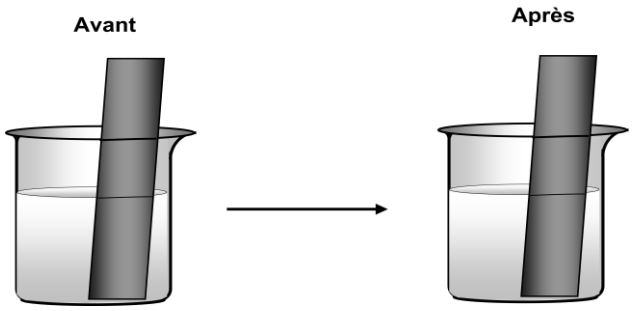


POC: pouvoir oxydant croissant; PRC: pouvoir réducteur croissant.

2. *Comparaison du Fer et du Zinc*

a. Experience 3

Préparer dans un bécher une solution aqueuse de sulfate de zinc $ZnSO_4$.
Plonger y une lame de fer. Attendre quelques instants, observer.

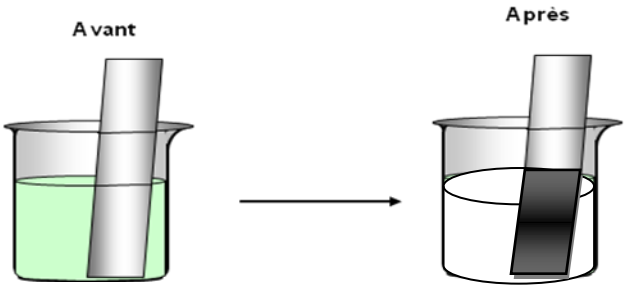


Observations: Aucune réaction ne se déroule.

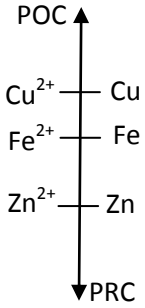
Conclusion: Le fer ne peut pas réduire l'ion Zn^{2+}, de même l'ion Zn^{2+} ne peut pas oxyder le fer.

b. Experience 4

Plonger dans le bécher contenant une solution de sulfate de fer $FeSO_4$ une lame de zinc, et attendre quelques minutes, observer.



Observation: La coloration vert pâle due à la présence d'ion Fe^{2+} devient incolore et on observe un dépôt métallique de Fer sur la lame de Zinc.



Conclusion: Un atome de Zinc cède 2 électrons à l'ion Fe^{2+}. Le Zinc a réduit l'ion Fe^{2+}, de même l'ion Fe^{2+} a oxydé l'atome Zn selon l'équation bilan:

$$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

c. CONCLUSION DE CES 2 EXPERIENCES

Le zinc est plus réducteur que le fer et que l'ion Fe^{2+} est plus oxydant de l'ion Zn^{2+}. On résume cette situation sur l'axe ci-contre.

3. Généralisation

Par l'approche précédente, on peut classer qualitativement les couples rédox. Des expériences précises ont permis la classification électrochimique de quelques couples rédox ion métallique/métal (figure 1).

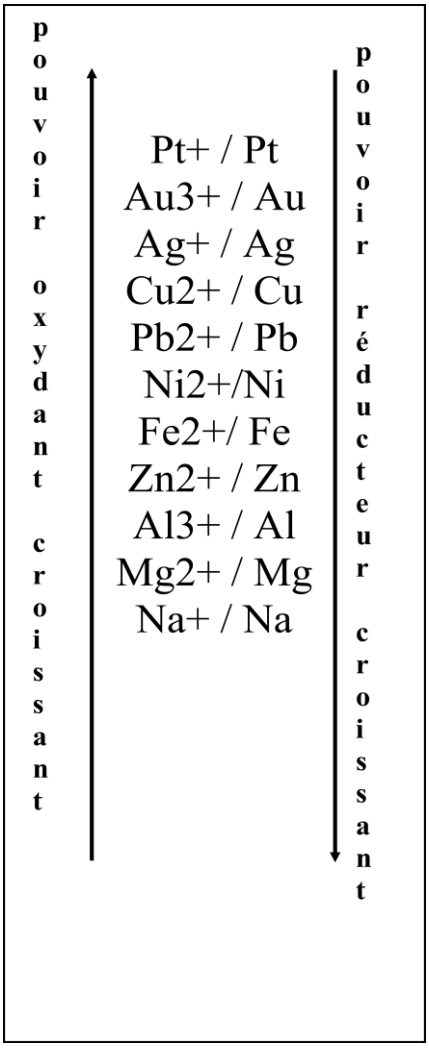


Figure 1: tableau de classification des quelques couples rédox M^{n+}/M

4. Couple H_3O^+/H_2

- Les ions hydronium H^+ ou H_3O^+ réagissent avec le fer pour donner les ions Fe^{2+} et un dégagement de d'hydrogène H_2 selon l'équation:

$$\begin{array}{c} Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ \hline Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \end{array}$$

- En barbotant du dihydrogène dans une solution de chlorure de palladium (jaune orangée), celle-ci se décolore et un solide noir apparaît en suspension: c'est du palladium métal finement divisée. L'équation de la réaction est:

$$\begin{array}{c} H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e^- \\ Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd \\ \hline Pd^{2+} + H_2 \rightarrow Pd + 2H^+ \end{array}$$

- Ces expériences montrent qu'on peut passer de H^+ à H_2 et inversement selon la demi équation électronique:
  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ ou $2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2H_2O$ associée au couple oxydant réducteur H^+/H_2 ou H_3O^+/H_2.

5. Place du couple H_3O^+/H_2 dans la classification

- L'ion hydronium oxyde certains métaux comme Pb, Ni, Fe, Zn, Al, Mg, etc. L'ion H_3O^+ est un oxydant plus fort que les ions métalliques: Pb^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, etc.

- En revanche, d'autres métaux comme Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au, etc., ne sont pas oxydés par les ions H_3O^+. Le dihydrogène est un réducteur plus fort que les métaux: Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au, etc.

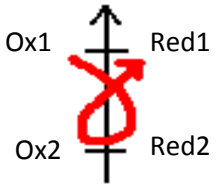
- Le classement général des couples M^{n+}/M permet de situer le couple H^+/H_2 au-dessus de tous les couples dont le métal est oxydable par l'ion hydronium. (tableau)

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

II. PREVISION DES REACTIONS

1. Règle du "gamma"

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible. Si on peut former un γ en reliant les deux réactifs (Ox1 et Red2) aux deux produits (Ox2 er Red1) alors la réaction est possible.



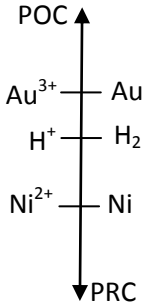
2. Application

Soient les couples H^+/H_2, Ni^{2+}/Ni et Au^{3+}/Au.

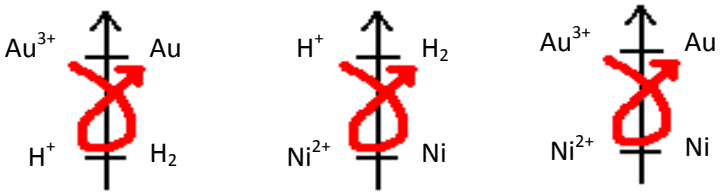
- Dire quelles sont, a priori, toutes les réactions d'oxydoréduction possibles.
- Équilibrer chacune de ces réactions.

Une solution:

- La position relative des couples dans la classification générale est:



En associant les couples deux à deux, on peut prévoir trois réactions d'oxydoréduction:



(a) (b) (c)

- Écriture des équations:

Réaction (a)

$$(Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au)\times 2$$

$$(H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-)\times 3$$

$$2Au^{3+} + 3H_2 \rightarrow 2Au + 6H^+$$

Réaction (b)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$$

$$2H^+ + Ni \rightarrow H_2 + Ni^{2+}$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Réaction (c)

$$(Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au)\times 2$$

$$(Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-)\times 3$$

$$2Au^{3+} + 3Ni \rightarrow 2Au + 3Ni^{2+}$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

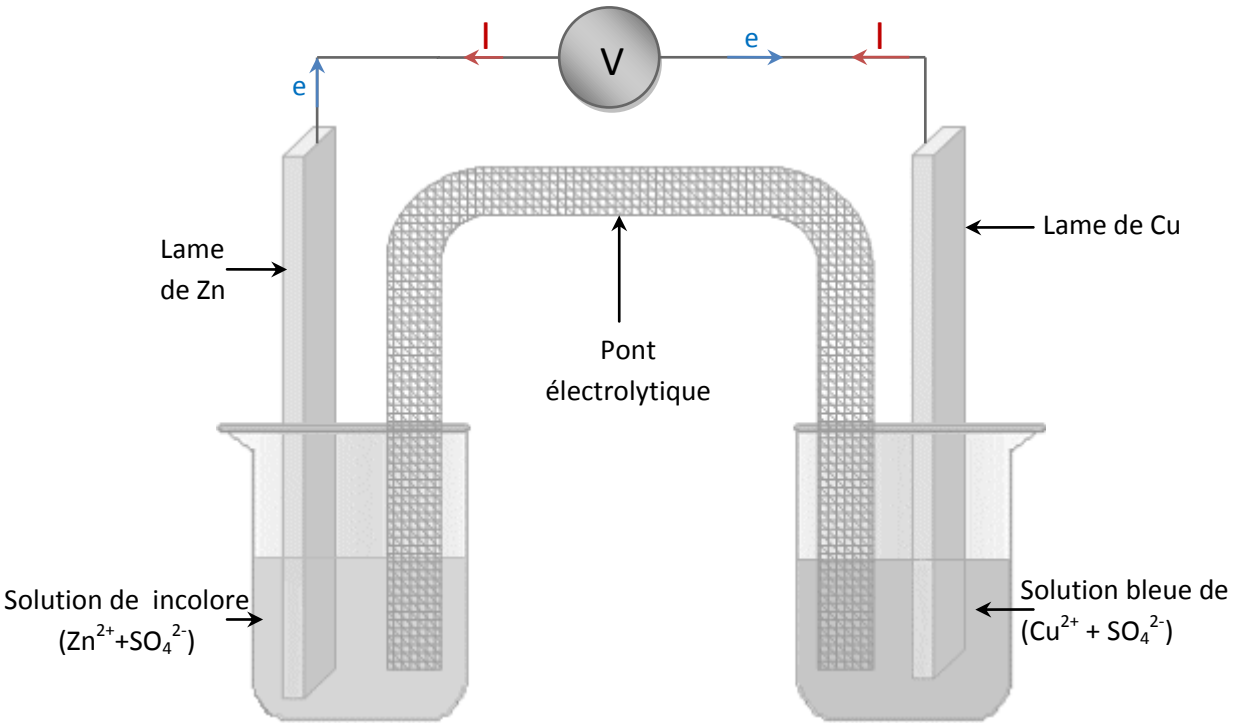
Classification quantitative des couples redox M^{n+}/M

La classification qualitative permet de prévoir le sens d'une réaction possible mais elle ne dit pas si la réaction est totale ou non. La classification quantitative, basée sur la variation d'une grandeur physique appelée *potentiel d'oxydoréduction,* permet de lever ces équivoques.

I. Étude d'une pile: la pile de Danielle

1. FONCTIONNEMENT

a. EXPERIENCE



Le pont électrolytique (colonne contenant du coton imbibé d'une solution électrolyte de KCl) permet la migration des ions d'un compartiment à l'autre. Chaque compartiment représente une demi-pile.

b. OBSERVATIONS :

- l'aiguille du voltmètre est déviée, donc un courant circule à l'extérieur de la pile de l'électrode de cuivre (positive) vers l'électrode de zinc (négative). La tension mesurée est appelée f.é.m.(force électromotrice) de la pile, on la note E
- A l'intérieur de la pile, le courant circule de l'électrode de zinc vers celle de cuivre
- Si on laisse la pile débiter assez longtemps, nous observons une augmentation de masse de l'électrode de cuivre tandis que l'électrode de zinc s'amincit.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. INTERPRETATION:

a. REACTIONS AUX ELECTRODES

i. *Au pôle négatif*

Les électrons qui entrent dans le circuit extérieur sont fournis par l'électrode de zinc qui est le siège d'une oxydation suivant la demi-équation électronique :

$$Zn_{(\text{venant de l'électrode})} \rightarrow Zn^{2+}_{(\text{qui passe dans la solution})} + 2e^{-}_{(\text{passent dans le circuit extérieur})}$$

Le pôle négatif d'une pile est toujours le siège d'une réaction d'oxydation.

ii. *Au pôle positif*

Les électrons, lorsqu'ils arrivent à l'électrode de cuivre, sont consommés par la réaction de réduction des ions Cu^{2+} suivant la demi-équation

$$Cu^{2+}_{(\text{venant de la solution})} + 2e^{-}_{(\text{venant du circuit extérieur})} \rightarrow Cu_{(\text{qui se dépose sur l'électrode})}$$

Le pôle positif d'une pile est toujours le siège d'une réaction de réduction

Remarque: le bilan de fonctionnement de la pile se traduit par une réaction d'oxydoréduction:

$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$$

b. CIRCULATION DES IONS

Lorsque la pile fonctionne, les réactions aux électrodes entrainent:

- Une augmentation des ions Zn^{2+} dans le compartiment cathodique
- Une diminution des ions Cu^{2+} dans le compartiment anodique
- Pour assurer la neutralité électrique des solutions, les cations (K^{+}) se déplacent vers l'électrode de cuivre et les anions (Cl^{-}) vers l'électrode de zinc à travers le pont salin.

c. REPRESENTATION SYMBOLIQUE DE LA PILE ZINC-CUIVRE

On représente symboliquement la pile de Danielle par le schéma conventionnel suivant :

$$^{(-)}Zn(s) / Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) / Cu(s)^{(+)}$$

"/" : Symbolise la jonction entre l'électrode et la solution

" ‖ ":Symbolise la jonction entre les deux demi-piles par le pont électrolytique (salin).

Remarque: le pôle négatif est toujours placé à gauche.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

3. FACTEURS INFLUENÇANT LA F.E.M. DE LA PILE

- Température: la f.é.m. d'une pile varie très peut avec la température. Cette variation est de l'ordre de 10^{-3} volts par degré. Les valeurs de f.é.m. figurant sur les documents sont généralement données à 25°C.
- La concentration des cations métalliques: des mesures précises de la f.é.m. de la pile zinc-cuivre, pour des concentrations variables en cations métalliques, donnent les résultats du tableau suivant:

$[Zn^{2+}]$ mol/L	$[Cu^{2+}]$ mol/L	E(V) à 25°C
1,00	1,00	1,10
1,50	0,50	1,09
1,90	0,10	1,06
1,99	0,01	1,03

Lorsque la pile débite, la concentration en ions zinc augmente et celle en ion cuivre diminue, dans les proportions indiquée par l'équation bilan. D'après le tableau, cette variation de concentration entraine une diminution de la f.é.m.

II. Classification quantitative des couples redox

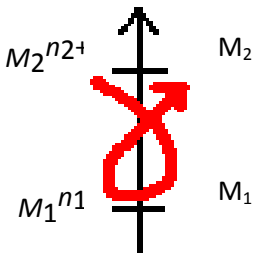
1. COMPARAISON DE DEUX COUPLES

a. PRINCIPE

- Pour comparer deux couples $M_1^{n_1+}/M_1$ et $M_2^{n_2+}/M_2$, on constitue une pile électrochimique en associant les deux demi-piles : $M_1/\ M_1^{n_1+}\ \|$ et : $M_2/\ M_2^{n_2+}\ \|$.
- Si l'électrode M_1 est le pôle négatif de la pile: $^{(-)}\ M_1/\ M_1^{n_1+}\ \|\ M_2^{n_2+}/M_2{}^{(+)}$
- L'équation bilan de la réaction qui se déroule lorsque la pile débite est:

$$n_2M_1 + n_1M_2^{n_2+} \rightarrow n_2\,M_2{}^{n_2+} + n_1M_2$$

- Le pôle négatif de la pile est constitué par le métal réducteur le plus fort d'où la classification suivante:



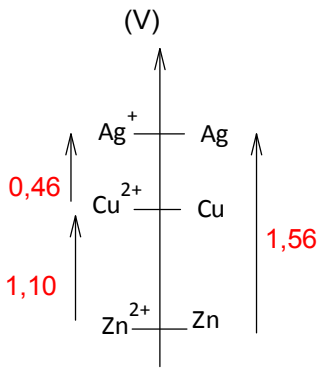
b. EXEMPLE DE CLASSIFICATION DE TROIS COUPLES

En mesurant la f.é.m. de quelques piles, on obtient le tableau suivant:

Couples comparés	Pôle (-)	E(V)
Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu	Zn	1,10
Cu^{2+}/Cu et Ag^{+}/Ag	Cu	0,46
Zn^{2+}/Zn et Ag^{+}/Ag	Zn	1,56

Par rapport au couple Cu^{2+}/Cu pris comme référence, nous pouvons classer les couples Zn^{2+}/Zn, Cu^{2+}/Cu et Ag^{+}/Ag sur un axe gradué en volts suivant les tensions ou f.é.m. des piles.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



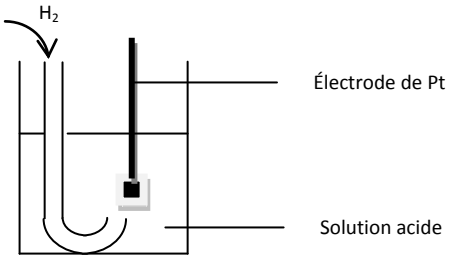
La tension mesurée aux bornes d'une pile donne la d.d.p entre les deux demi-piles. Pour obtenir une classification universelle et déterminer le potentiel d'une demi-pile il faut nécessairement choisir un de référence. Par convention internationale le couple de référence est: H_3O^+/H_2 et $V_{H3O^+/H2}=0$

III. Potentiel normal d'oxydoréduction d'un couple M^{n+}/M

1. Électrode Standard d'hydrogene (E.S.H)

Le couple H^+/H_2 pris dans les conditions standard (pH=0; pression: P=1 bar. = 10^5 Pa) est le couple de référence. L'électrode normale à hydrogène est la demi pile de référence, son potentiel est choisi nul à toute température; on la note: $E_{H+/H2}=0$.

$$2\ H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O$$



2. Potentiel standard d'oxydoreduction

a. Potentiel d'oxydoreduction d'un couple M^{N+}/M

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple M^{n+}/M est le potentiel de l'électrode M mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène dans la demi-pile obtenue en associant la demi pile M/M^{n+} ‖ à l'E.S.H. On la note $E(M^{n+}/M)$.

La f.é.m. d'une pile est égale à la d.d.p. entre les bornes des deux demi-piles : $E = Vo^+ - Vo^-$. On distingue deux cas possibles:

- E.S.H est le pôle négatif de la pile: $^{(-)}$E.S.H ‖ $M^{n+}/M^{(+)}$
  M est un réducteur plus faible que H_2; M^{n+} est un oxydant plus fort que H^+. La f.é.m. de la pile est: $\boxed{E=V_M - V_{pt} = V_M}$.
- E.S.H est le pôle positif de la pile: $^{(-)}M/M^{n+}$ ‖ E.S.H$^{(+)}$.
  M est un réducteur plus fort que H_2; M^{n+} est un oxydant plus faible que H^+. La f.é.m. de la pile est: $\boxed{E=V_{pt} - V_M=- V_M}$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

b. POTENTIEL STANDARD

Le potentiel d'une demi-pile est appelé **potentiel redox** du couple redox. Le potentiel redox standard est celui qu'il prend dans les conditions standards :

- Concentration des espèces chimiques en solution : 1mol L^{-1} ;
- Pression des espèces gazeuses : 1 bar ;
- Température : 25°C.

Les potentiels standards sont notés par : E^0

Classification des couples suivant les potentiels standards: (document annexe)

3. QUELQUES REMARQUES

- le pôle positif d'une pile est constitué par le métal du couple de potentiel standard le plus élevé.
- Une réaction d'oxydoréduction est totale si la différence en valeur absolu des potentiels standards des couples est supérieure à 0,3 V.

IV. Applications

1. CALCUL DE LA F.E.M. D'UNE PILE

La f.é.m. d'une pile fonctionnant dans les conditions standards est égale à la différence entre le potentiel standard du couple dont l'électrode constitue le pôle positif et le potentiel standard du couple dont l'électrode constitue le pôle négatif.

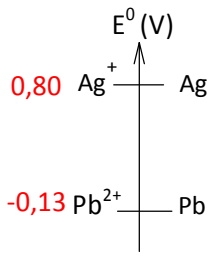
$$\boxed{E = E^0(+) - E^0(-)}$$

2. PREVISION DES REACTIONS

Une réaction d'oxydoréduction est possible si elle se produit entre l'oxydant du couple dont le potentiel standard est plus grand et le réducteur dont le potentiel standard est le plus petit.

$$\text{Si } E_1^0 > E_2^0, \text{ alors: } Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$$

Exemple: considérons la pile plomb-argent constituée, dans les conditions standard, par les couples Pb^{2+}/Pb et Ag^+/Ag. Nous lisons dans le tableau:



Le métal recteur le plus fort est le plomb, il constitue le pôle négatif de la pile:
$^{(-)}$ Pb / Pb^{2+} ‖ Ag^+ / $Ag^{(+)}$. La f.é.m. de cette pile est $E=E^0(Ag^+/Ag) - E^0(Pb^{2+}/Pb)=0,80-(-0,13)=0,93$ V

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

3. Exercice d'application

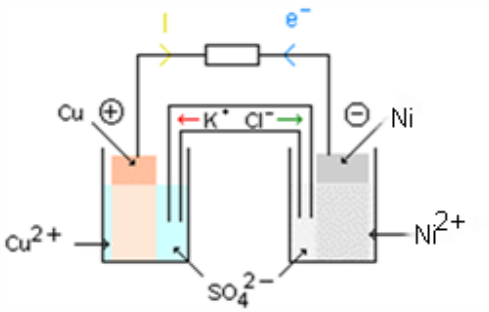
a) Comment constituer une pile faisant intervenir les couples Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni.

b) Quel est le pôle positif de la pile ainsi que sa f.é.m. On donne: $E^0(Cu^{2+}/Cu)=0,3V$ et $E^0(Ni^{2+}/Ni)=-0,23V$.

c) Comment la masse de l'électrode négative varie-t-elle lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant 2h?
On donne: M(Ni)=58,7 g/mol; M(Cu)=63,5 g/mol et $\mathcal{N} = 6,02.10^{23}$; $e = -1,6.10^{-19}C$

Solution

a) On donne le schéma de la pile à réaliser dans les conditions standards.



b) Le pôle positif est le métal du couple de potentiel standard le plus élevé: c'est le cuivre.
$E= E(Cu^{2+}/Cu) - E(Ni^{2+}/Ni) =0,34 - (-0,23) = 0,57$ V.

c) La quantité d'électricité $q = It = 10^{-2}\times 2\times 3600 = 72$ C. l'électrode négatif est le siège de la réaction de réduction: $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$

$$n = \frac{q}{\mathcal{N}|e|} = \frac{72}{6,02.10^{23}\times 1,6.10^{-19}} = 7,48.10^{-4} \text{ mol.}$$

Le passage de n moles d'électrons correspond à l'oxydation de $\frac{n}{2}$ moles d'atomes de Ni, soit une diminution en masse de $\Delta m(Ni) = -\frac{n}{2}M(Ni) = -\frac{7,48}{2}\times 58,7 = -22$ mg.

Quelques concepts sur les piles. (Hors programme)

La capacité $\mathcal{C}$ d'une pile est la valeur est la valeur absolue de la charge électrique totale qu'elle peut fournir. On l'exprime en ampèreheure (Ah) ou milliampère heure (mAh).

$\boxed{\mathcal{C} = It}$ avec $\mathcal{C}$: capacité en Ah; I: intensité en A et t: durée totale du fonctionnement en h

1 Ah = 3600 C.

L'énergie disponible W_{el} est égale au produit de la capacité par la force électromotrice de la pile. On l'exprime en wattheure (Wh)

$\boxed{W_{el}=\mathcal{C}E}$ avec W_{el}: énergie disponible en Wh; $\mathcal{C}$: capacité en Ah et E: f.é.m. en V

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Généralisation de l'oxydoréduction en solution aqueuse – dosage redox

I. Généralisation: théorie des oxydants et des réducteurs.

1. Definitions et exemples.

a) Les réducteurs.

Un réducteur est une espèce susceptible de donner un ou plusieurs électron(s).

Par exemple:

- Le zinc est un réducteur car il est capable de donner deux électrons en donnant l'ion zinc (II).

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

- L'ion fer (II) est un réducteur car il est capable de donner un électron en donnant l'ion fer (III).

$$Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$$

b) Les oxydants.

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électron(s).

Par exemple:

- L'ion tétrathionate ($S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$) est un oxydant car il est capable de capter deux électrons en donnant l'ion thiosulfate ($S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$).

$$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$$

- L'ion permanganate ($MnO_4^-{}_{(aq)}$) est un oxydant en milieu acide car il est capable de capter cinq électrons en donnant l'ion manganèse (II) ($Mn^{2+}_{(aq)}$).

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

c) Remarques.

- Les écritures précédentes sont appelées demi-équations d'oxydoréduction (ou demi-équations redox).
- L'écriture correcte de ces demi-équations rédox est fondée sur les lois de conservation des éléments d'une part et de la charge électrique d'autre part. La méthode est donnée ci-dessous (Paragraphe II.1).

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. Couple oxydant / reducteur ou couple redox.

a) *définition.*

Un couple oxydant / réducteur est l'ensemble formé par un oxydant et un réducteur qui se correspondent dans la même demi-équation rédox.

$$\text{Oxydant} + ne^- \leftrightarrow \text{réducteur}$$

b) *Exemples.*

Les exemples suivants sont à connaître.

Couple	Oxydant	Réducteur	Demi-équation rédox
$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$	ion hydrogène (aq)	dihydrogène	$2H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$
$M^{n+}_{(aq)} / M_{(s)}$	cation métallique	métal	$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \leftrightarrow M_{(s)}$
$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$	ion fer (III)	ion fer (II)	$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$
$MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$	ion permanganate	ion manganèse (II)	$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5e^- + 8H^+(aq) \leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$
$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$	diiode (aq)	ion iodure	$I_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2I^-_{(aq)}$
$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	ion tétrathionate	ion thiosulfate	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	ion dichromate	ion chrome	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

II. Réaction d'oxydoréduction (ou réaction rédox)

1. Demi-equations d'oxydoreduction.

L'écriture des demi-équations rédox est fondée sur les lois de conservation des éléments et des charges électriques.

- La conservation de la charge électrique est assurée par les électrons.
- La conservation des éléments nécessite, le cas échéant, l'intervention de l'oxygène (on le trouve dans l'eau pour les solutions aqueuses) et/ou des ions $H^+_{(aq)}$ ou H_3O^+(pour certaines réactions qui ont lieu en milieu acide).

a) *Premier exemple.*

On considère le couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ et l'on veut écrire la demi-équation redox correspondante.

On écrit: $Fe^{3+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$

Les éléments sont équilibrés. Il faut équilibrer les charges. On utilise les électrons.

$$\boxed{Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}}$$

b) *Deuxième exemple.*

On considère le couple $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$ et l'on veut écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

On écrit: $MnO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)}$

L'élément manganèse est équilibré.
Il faut équilibrer l'élément oxygène.
En milieu aqueux cela se fait avec l'eau.

$MnO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O$

Il faut équilibrer l'élément hydrogène introduit par l'eau.
En milieu acide on utilise $H^+(aq)$ (ou H_3O^+)

$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O$

Il reste à équilibrer les charges électriques.
On utilise pour cela les électrons.

$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+(aq) + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O$

2. Les reactions d'oxydoreduction.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox. Elle consiste en un transfert d'un ou plusieurs électron(s) du réducteur de l'un des couples à l'oxydant de l'autre couple.

Tous les électrons cédés par le réducteur du premier couple sont captés par l'oxydant du deuxième couple. Par conséquent il n'apparaît aucun électron dans l'équation de la réaction.

On écrira:

réducteur 1	$\leftrightarrow$	oxydant 1 + n_1e^-	(x n_2)
oxydant 2 + n_2e^-	$\leftrightarrow$	réducteur 2	(x n_1)
n_2.réducteur1 + n_1.oxydant 2	$\longrightarrow$	n_2.oxydant 1 + n_1.réducteur 2	

Par exemple on veut écrire l'équation de l'oxydation des ions fer (II) par les ions permanganate en milieu acide. On écrira:

$Fe^{2+}{}_{(aq)}$	$\leftrightarrow$	$Fe^{3+}{}_{(aq)} + e^-$	(x 5)
$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+(aq) + 5e^-$	$\leftrightarrow$	$Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O$	(x 1)
$5Fe^{2+}{}_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+(aq)$	$\longrightarrow$	$5Fe^{3+}{}_{(aq)} + Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O$	

III. Dosages rédox

1. Generalites

a) Définition.

- Doser ou titrer une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- Cela revient aussi à déterminer la quantité de matière de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution.

b) Dosages directs

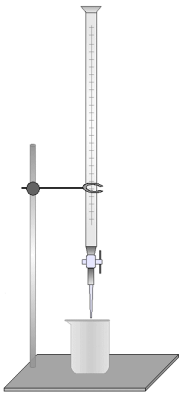
Elles consistent à faire réagir la solution à doser contenant le réactif à titrer avec une solution contenant le réactif titrant (réactif dont on connaît la concentration).

Le choix d'une réaction de dosage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être:

- univoque (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents),
- totale (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence),
- rapide (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).

2. Étude d'un exemple: Dosage des ions fer (II) par une solution contenant des ions permanganate en milieu acide.

a) Dispositif



Un volume connu (prélevé à la pipette jaugée) de la solution contenant l'espèce à titrer (solution contenant les ions Fe^{2+}) est, en général, placé dans un bécher.

La solution titrante (solution de permanganate de potassium acidifiée) est, en général, placée dans la burette graduée (burette de **Mohr**).

b) Tableau d'avancement de la réaction de dosage.

Ce tableau est dressé en supposant que nous avons placé un volume V_1 de solution d'ion fer (II) à la concentration cherchée C_1. Et, à l'aide de la burette graduée, nous avons versé un volume V_2 de solution titrante acidifiée d'ions permanganate, de concentration connue C_2.

Dans ce tableau d'avancement nous ne faisons figurer que l'espèce titrante MnO_4^- et l'espèce titrée Fe^{2+}. Nous n'avons plus fait figurer la mention (aq) qui surcharge les écritures. Il n'en reste pas moins que les espèces sont en solution, donc hydratées.

Équation de la réaction	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	
État initial (mol)	$n(MnO_4^-)_0=C_2\,V_2$	$n(Fe^{2+})_0=C_1\,V_1$
État à la date t l'avancement est x	$n(MnO_4^-)=n(MnO_4^-)_0-x$	$n(Fe^{2+})=n(Fe^{2+})_0-5x$
État final (mol) l'avancement est x_{max}	$n(MnO_4^-)_f=n(MnO_4^-)_0-x_{max}$	$n(Fe^{2+})_f=n(Fe^{2+})_0-5x_{max}$

c) Notion d'équivalence.

L'examen de l'état final dans le tableau d'avancement permet de dégager trois situations différentes.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- Les ions permanganates constituent le réactif limitant (alors: $n(MnO_4^-)_f=0$).

$n(MnO_4^-)_0 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow x_{max} = C_2 V_2$

et $n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} > 0 \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5n(MnO_4^-)_0$

- Les ions fer (II) constituent le réactif limitant (alors: $n(Fe^{2+})_f=0$).

$$n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} = 0 \Rightarrow 5x_{max} = n(Fe^{2+})_0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n(Fe^{2+})_0}{5}$$

et $n(MnO_4^-)_0 - x_{max} > 0 \Rightarrow n(MnO_4^-)_0 > x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 < 5n(MnO_4^-)_0$

- L'espèce titrante et l'espèce titrée ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques.

Il s'agit de la situation très particulière qui nous permet de déterminer la concentration C_1 recherchée. Cette situation est appelée: équivalence.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques.

D'après ce qui précède, à l'équivalence, il y a changement de l'espèce limitante. Avant l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrante. Après l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrée.

L'équivalence se traduit donc par:

$$\begin{cases} n(MnO_4^-)_0 - x_{éq} = 0 \\ n(Fe^{2+})_0 - 5x_{éq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n(MnO_4^-)_0 = x_{éq} \\ n(Fe^{2+})_0 = 5x_{éq} \end{cases} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0$$

A partir de cette dernière relation traduisant l'équivalence on en déduira la concentration cherchée:

$$\boxed{n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow C_1 V_1 = 5\, C_2 V_{2éq} \Rightarrow C_1 = \frac{5\, C_2 V_{2éq}}{V_1}}$$

où $V_{2éq}$ représente le volume de la solution titrante versé à l'équivalence.

d) Repérage de l'équivalence.

Le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur de la solution contenue dans le bécher.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- Avant l'équivalence: Le réactif limitant est la solution titrante. Ce réactif limitant disparaît totalement et sa couleur (violet) disparaît donc aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrée (vert pâle) à laquelle s'ajoute la couleur des espèces produites (rouille très pâle pour Fe^{3+} et quasi incolore pour Mn^{2+}). La solution dans le bécher est pratiquement rouille très pâle.
- Après l'équivalence: Le réactif limitant est la solution titrée. Ce réactif a totalement disparu et sa couleur (vert pâle) aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrante (violet). Les couleurs des espèces produites sont beaucoup moins intenses que le violet.
- L'équivalence est donc repérée, à une goutte près, par l'apparition de la teinte violet persistant de la solution titrante.

IV. Exercices d'application: dosage en retour d'un jus de citron

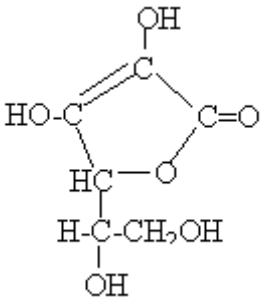
Un citron contient du glucose $C_6H_{12}O_6$ et de l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ (masse molaire 176 g /mol)

Potentiel redox en volt : E°(I_2 / I^-)= 0,62V ; E°($C_6H_6O_6$ / $C_6H_8O_6$)= 0,39V; E°($S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$)= 0,09 V

$$E°(C_6H_{12}O_7 / C_6H_{12}O_6) = -0{,}24V$$

L'oxydation du glucose par le diiode s'effectue à pH>7 et à pH<3 cette réaction est très lente.

Indiquer deux fonctions chimiques oxygénées différentes présentes dans cette molécule.



On presse un citron et on filtre le jus obtenu. On verse dans le filtrat un peu d'acide phosphorique et on ajoute de l'eau distillée, afin d'obtenir 100 mL de solution notée S dont le pH est voisin de 2.

On prélève 10 mL de S que l'on place dans un erlenmeyer, on y ajoute 20 mL d'une solution aqueuse de diiode à 3,5 10^{-3} mol.L^{-1}. On laisse agir quelques minutes : on réalise ainsi l'oxydation de l'acide ascorbique par le diiode. Le mélange garde une teinte brune.

A l'aide d'une burette, on verse dans l'erlenmeyer une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 5 10^{-3} mol L^{-1}. Quand la coloration brune commence à pâlir, on ajoute au contenu de l'erlenmeyer quelques gouttes d'empois d'amidon, la solution devient bleue puisqu'il reste du diiode en solution. On continue à verser la solution aqueuse de thiosulfate de sodium jusqu' à décoloration de la solution contenue dans l'erlenmeyer. Le volume ajouté est 11,2 mL.

1. Quelles sont les réactions qui peuvent se produire ?
2. Quelle est la réaction se produisant entre le diiode et le jus de citron ? Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Faire un schéma annoté du dosage.

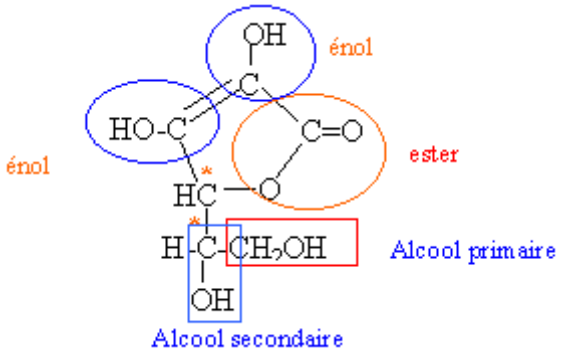
(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

3. Quel renseignement peut-on déduire du fait que le mélange réalisé entre la solution de diiode et S garde une couleur brune.

Exploitation des résultats

1. Pourquoi nomme-t-on ce dosage, dosage en retour ou dosage par différence?
2. Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples mis en jeu. Ecrire les deux équations bilan
3. Calculer la quantité de diiode ayant réagi avec les ions thiosulfates et celle introduite au début de l'expérience.
4. En déduire la masse d'acide ascorbique contenue dans le jus de citron.

Corrigé



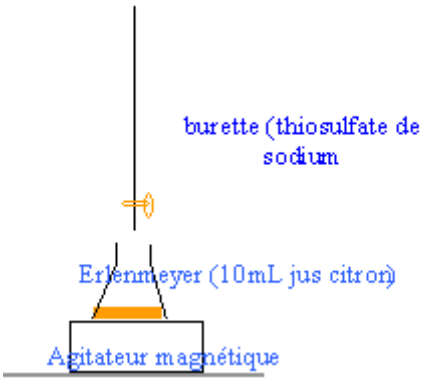
Le diiode oxyde l'acide ascorbique. A pH=2, l'oxydation du glucose est très lente

$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$ réduction

$C_6H_8O_6 \leftrightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$ oxydation

$C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2I^-$ **(1)**.

L'empois d'amidon joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.



La couleur brune indique un excès de diiode.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Ce dosage s'effectue en 2 étapes

(1) oxydation acide ascorbique par un excès de diiode

(2) dosage de I_2 en excès par le thiosulfate de sodium

$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$ réduction

$2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ oxydation

$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ **(2)**.

Quantité de matière I_2 :

Initiale : 20 * 3,5 = 70 mmol

Ayant réagi avec le thiosulfate :

11,2*5 = 56 mmol thiosulfate donc 28 m mol I_2 en excès.

diiode ayant réagi avec l'acide ascorbique : 70-28 = 42 m mol

donc d'après (1) : 42 m mol d'acide ascorbique dans 10 mL de jus

[acide ascorbique] = 42 10^{-3}/10 = 4,2 0^{-3} mol/L

masse molaire acide ascorbique : 12*6+8+6*16= 176 g/mol

masse d'acide ascorbique par litre de jus : 4,2 10^{-3} *176 = 0,74 g /L

ou 74 mg dans 100mL issu du jus de citron

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Électrolyse – Bilan quantitative

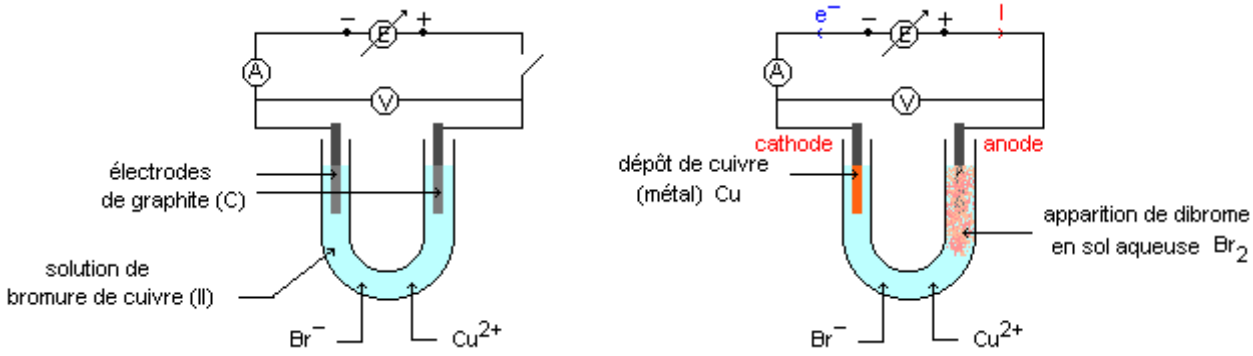
L'électrolyse constitue un mode de fabrication de nombreux produits chimiques: des métaux comme l'aluminium ou le zinc, des gaz comme le dihydrogène ou le dichlore, des composés comme l'hydroxyde de sodium (soude).
La grande diversité des réactions d'oxydoréduction laisse prévoir des applications nombreuses dans ce domaine de la chimie.

I. Généralités: quelques définitions

- Électrolyse: son sens originel est la composition par l'électricité; actuellement on donne le nom d'électrolyse aux phénomènes qui accompagnent le passage du courant électrique à travers un conducteur à l'état liquide (électrolyte). On observe des réactions chimiques au niveau des électrodes, dont le bilan peut être la décomposition du corps mis en solution ou du solvant, l'eau par exemple.
- Électrolyte: solution aqueuse ionique (solution d'un acide, d'une base ou d'un solide ionique) qui est conductrice du courant électrique. Les solides ioniques fondus sont également des électrolytes.
- Électrolyseur: (ou voltamètre) appareil constitué de deux électrodes (le plus souvent métalliques) dans lequel on place l'électrolyte. Un générateur de f.é.m. suffisamment grande, fait circuler un courant dans le circuit.
- Anode: électrode reliée au pôle (+) du générateur; sur l'anode se produit une réaction d'oxydation, l'oxydation anodique.
- Cathode: électrode reliée au pôle (-) du générateur; sur la cathode, il s'effectue une réaction de réduction, la réduction cathodique.

II. Réactions rédox dans un électrolyseur

1. Experience



Le symbole du générateur barré d'une flèche représente un générateur de tension continue réglable.

Lorsque la tension appliquée est trop faible (<1,2V) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à 1,2V, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. INTERPRETATION

A la cathode négative : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, gain d'électrons, c'est une réduction.

A l'anode positive : $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$, perte d'électrons c'est une oxydation.

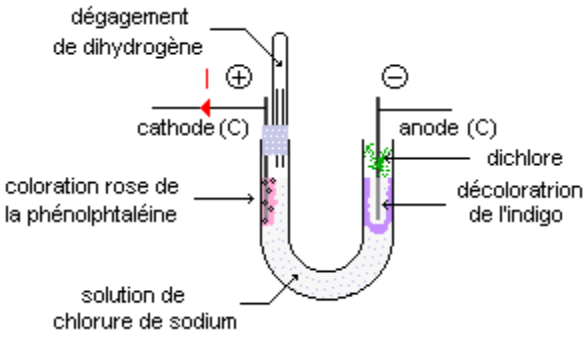
Bilan : $Cu^{2+} + 2Br^- \rightarrow Cu + Br_2$

Ce bilan est l'inverse de celui correspondant à l'évolution spontanée.

Cette transformation forcée est appelée électrolyse. En consommant de l'énergie électrique, l'électrolyseur est le siège d'une réaction rédox provoquée, inverse de la réaction spontanée correspondante. Il se comporte donc comme un récepteur.

III. Loi de l'électrolyse

1. ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM



L'électrode à laquelle se produit une oxydation est appelée anode (électrode par laquelle le courant entre dans l'électrolyseur).

L'électrode à laquelle se produit une réduction est appelée cathode (électrode par laquelle le courant sort de l'électrolyseur).

- Inventaire des espèces chimiques présentes et pouvant intervenir :

Le solvant (H_2O), les ions sodium (Na^+) et les ions chlorure (Cl^-) (le carbone (C) des électrodes ne jouent pas de rôle ici, les électrodes sont dites inertes).

- Espèce pouvant donner lieu à une oxydation à l'anode :

Les ions chlorure, réducteur du couple Cl_2 / Cl^- et l'eau, réducteur du couple O_2 / H_2O. La décoloration de l'indigo au voisinage de l'anode indique qu'il y a apparition de dichlore:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- Espèces pouvant donner lieu à une réduction à la cathode :

Les ions sodium, oxydant du couple Na^+/ Na et l'eau, oxydant du couple H_2O / H_2. La coloration de la phénolphtaléine au voisinage de la cathode indique qu'il y a apparition d'ions hydroxyde HO^-. L'identification du dihydrogène dans le tube à essais se fait grâce à l'aboiement en présence d'une flamme.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-.$$

- Au total :

$$2\ H_2O + 2\ Cl^-\ (aq) \rightarrow H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq) + Cl_2\ (g)$$

La réaction de gauche à droite peut se poursuivre très longtemps grâce à l'apport d'énergie fournie par le générateur. Elle n'est pas spontanée mais forcée.

Remarque : Parmi les différentes oxydations et réductions pouvant se faire à l'anode et à la cathode (elles peuvent faire intervenir non seulement les ions dissous mais également le solvant et les électrodes), c'est l'interprétation des observations expérimentales qui permet de voir les réactions qui ont effectivement lieu.

2. PREVISION DES REACTIONS AUX ELECTRODES

- On sait que la réaction qui s'effectue à la cathode est une réduction et l'oxydation à l'anode.

Plusieurs oxydants et réducteurs peuvent être présents dans la solution; quel est alors l'oxydant qui va être réduit à la cathode et quel est le réducteur qui va être oxydé à l'anode?

Il faut prendre en considération toutes les espèces présentes, y compris l'eau de la solution et le métal des électrodes.

- En général c'est l'oxydant le plus facile à réduire c'est-à-dire l'oxydant le plus fort qui est réduit à la cathode et c'est le réducteur le plus facile à oxyder, le réducteur le plus fort, qui est oxydé à l'anode.
- Les valeurs des potentiels standards ou normaux permettent de déterminer cet oxydant et ce réducteur: c'est l'oxydant du couple de plus haut potentiel standard qui subit la réduction et c'est le réducteur du couple de plus bas potentiel standard qui s'oxyde.

Remarque: en réalité la classification utilisant les potentiels standards n'est en général pas suffisante; il faut en effet faire intervenir le potentiel réel dépendant des concentrations et du pH (Formule de Nernst : Oxd +ne$^-$ $\rightarrow$ Red $\Rightarrow E = E° + \frac{0,059}{n}\log\left(\frac{[Oxd]}{[Red]}\right)$). Cette formule est donnée à titre indicatif.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

IV. Autres électrolyses en solution

1. Chlorure d'etain en solution aqueuse

Les électrodes en graphique plongent dans une solution en milieu acide de chlorure d'étain, $SnC\ell_2$. A la cathode apparaît de l'étain métallique, Sn. A l'anode, un gaz se dégage caractérisé par une odeur piquante, et par une coloration bleu foncé qui apparaît sur un papier imbibé d'iodure de potassium et d'emplois d'amidon (les ions I^- sont oxydés en I_2 qui colore l'amidon): c'est du dichlore $C\ell_2$.

Interprétation:

Cathode: $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$

Anode: $2C\ell^- \rightarrow C\ell_2 + 2e^-$

Bilan: $Sn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Sn + Cl_2$

2. Sulfate de cuivre en solution aqueuse

L'électrolyseur comporte une anode en cuivre et une cathode en graphite plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$ de couleur bleue.

Aucun dégagement de gaz n'est observé; à la cathode un dépôt rouge de cuivre métal apparaît.

Interprétation:

Trois réducteurs sont présents: SO_4^{2-} , H_2O et Cu, le cuivre de l'anode. C'est celui-ci qui est le réducteur le plus fort et qui s'oxyde en ions cuivre (II).

L'oxydant le plus fort est Cu^{2+} qui est réduit en cuivre métal à la cathode.

Anode: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Cathode: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Bilan: $Cu^{2+} + Cu \rightarrow Cu + Cu^{2+}$

Tout ce passe comme si le cuivre de l'anode était transporté sur la cathode; la concentration restant inchangée. On a une électrode à anode soluble, puisque l'anode disparaît progressivement. Une électrolyse à anode soluble réalise le transport du métal de l'anode sur la cathode.

V. Bilan quantitatif

Le bilan quantitatif se traitera sous forme d'exercice.

Application: electrolyse d'une solution de nitrate de plomb

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb (II) $Pb^{2+} + 2\ NO_3^-$ en branchant un générateur de tension continue entre une cathode de plomb et une anode de graphite.

1. Quel est le type de réaction qui se produit à la cathode ? A quelle borne du générateur est reliée la cathode ?

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

2. Écrire l'équation des réactions qui se produisent sur les électrodes. (il se produit un dégagement gazeux sur l'une des électrodes)
3. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'électrolyse.
4. A la fin de l'expérience, la masse de l'électrode de plomb a augmenté de 2 g.
   - Quelle est la quantité d'électricité qui a traversée la cuve à électrolyse.
   - Quel est le volume de gaz recueilli ?
   - Quelle est la durée de l'expérience si l'intensité est restée constante I= 0,2 A.

Les ions nitrate et le graphite ne participent pas aux réactions électrochimiques ; V_m= 25 L/mol ; Pb : 207,2 g/mol

Corrigé

La cathode négative, reliée à la borne négative du générateur est le siège d'une réduction

Cathode : $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ (s)

Anode : oxydation de l'eau $H_2O = ½O_2 + 2H^+ + 2e^-$.

Bilan de l'électrolyse : $Pb^{2+} + H_2O = ½O_2 + 2H^+ + Pb(s)$

Quantité de matière de plomb (mol) = masse (g) / masse molaire (g/mol)= 2/207,2 = 9,65 10^{-3} mol

Or $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ (s) d'où Qté de matière d'électrons (mol) = 2*9,65 10^{-3}= 1,93 10^{-2} mol

La charge d'une mole d'électrons est en valeur absolue égale à 96 500 C

Qté d'électricité : 96 500*1,93 10^{-2} = 1863 C.

D'après l'équation bilan de l'électrolyse : Qté de matière O_2 = ½ n (Pb) = 0,5 * 9,65 10^{-3} = 4,82 10^{-3} mol.

Volume dioxygène (L) = Qté de matière (mol) * volume molaire (L/mol) = 4,82 10^{-3} *25 = 0,12 L.

Qté d'électricité (C) = intensité (A) * durée (s) soit t= 1863 / 0,2 = 9315 s

VI. Quelques applications de l'électrolyse.

- Préparation ou purification de certains métaux: le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes. Le cuivre est purifié par électrolyse à anode soluble.
- Préparation de substances non métalliques : le dichlore (ainsi que petite proportion de dihydrogène) et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).
- Dépôts de métaux sur un support métallique : ils se font par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte contient les cations du métal à déposer. La cathode est constituée de l'objet (métallisé) à recouvrir. La galvanoplastie a pour but de reproduire un objet et de le protéger.
- Les accumulateurs ou les piles rechargeables font intervenir l'électrolyse lors de la phase de recharge.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Exercices de recherche

Dans ces exercices, on utilisera les données suivantes (certaines sont inutiles):

$M(Br)=80g.mol^{-1}$;	$M(H)=1g.mol^{-1}$;	$M(O)=16g.mol^{-1}$;	$M(Fe)=55,8g.mol^{-1}$;	$M(Ni)=58,7g.mol^{-1}$;
$E°(H_2O/H_2)=0V$;	$E°(O_2/H_2O)=1,23V$;	$E°(Br_2/Br^-)=1,08V$	$E°(Ni^{2+}/Ni)=-0,23V$	$E°(Cu^{2+}/Cu)=0,34V$

Exercice 1: Électrolyse du bromure de cuivre:

Dans une cuve à électrolyse comportant des électrodes en graphite, on réalise l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II) en solution aqueuse. La solution initiale a un volume de 200 cm^3 et une concentration de 1 $mol.L^{-1}$.

1. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur et prévoir les réactions qui peuvent se produire à chacune des électrodes?
   Établir le bilan de l'électrolyse.

2. Déterminer la d.d.p. théorique minimale qu'il faut appliquer pour réaliser cette électrolyse.

3. Déterminer les concentrations des espèces en solution au bout d'une heure de fonctionnement sachant que le courant qui traverse la cuve est de 1,5A.

4. Quelle est la masse m de produit obtenu à l'anode?

Exercice 2: Nickelage:

On désire réaliser un dépôt métallique de nickel sur un objet en fer. Pour cela, on réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (II). L'objet à recouvrir constitue l'une des électrodes. L'autre électrode est inattaquable: on y observe un dégagement gazeux de dioxygène.

1. L'objet en fer doit-il constituer la cathode ou l'anode? Représenter sur un schéma les branchements à réaliser.

2. Écrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.

3. Quelle est la masse de nickel déposée sur l'objet en fer après 45 minutes d'électrolyse sous une intensité de 1,8A?

4. Quelle est alors la masse de dioxygène produite?

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Oxydoréduction par voie sèche

I. Présentation

1. Exemple : combustion du sodium

Du sodium, chauffé, brûle dans le dioxygène sec avec une flamme jaune. Il se forme une poudre blanche, de l'oxyde de sodium Na_20, solide à structure ionique, constitué d'ions sodium Na^+ et d'ions oxygène O^{2-}. On peut donc écrire :

$$4\{Na \rightarrow Na^+ + e^-\}$$
$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$
$$4Na + O_2 \rightarrow 2(2Na^+ + O^{2-})$$

La demi-équation indique l'oxydation du sodium, et la deuxième la réduction du dioxygène : il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, qui s'effectue en absence d'eau, donc par **voie sèche**.

2. Generalisation

- Le dioxygène oxyde de nombreux métaux, suivant des réactions analogues à celle que nous venons d'écrire. Pour cette raison, on appelle : **oxydation, la combustion d'un corps dans le dioxygène**.
- Le carbone brûle aussi dans le dioxygène, suivant l'équation bilan :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Cependant, le dioxyde de carbone ou gaz carbonique, composé moléculaire, ne permet pas d'interpréter cette réaction par un transfert d'électrons. Par comparaison avec la combustion du sodium, nous dirons qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, dans laquelle le carbone, qui prend l'oxygène, est le réducteur, et le dioxygène l'oxydant :

Réducteur : corps qui prend de l'oxygène
Oxydant : corps qui donne de l'oxygène

3. Application a la siderurgie

Les minerais de fer sont surtout constitués d'oxydes. Dans le haut-fourneau, à température élevée, le monoxyde de carbone CO réagit sur l'oxyde ferreux FeO selon la réaction :

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Le monoxyde de carbone qui prend l'oxygène de l'oxyde ferreux est un réducteur : il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction par voie sèche, au cours de laquelle **l'oxyde ferreux est réduit par le monoxyde de carbone**.

II. Corrosion des métaux

1. Definition

Les pierres et les métaux sont altérés par le milieu qui les entoure.
L'ensemble des actions physico-chimiques qui produit la détérioration de ces matériaux porte le nom de **corrosion**.
Il s'agit d'un problème économique très important : la corrosion impose la réfection des façades des monuments historiques, la réparation des coques de navires, le remplacement des conduites enterrées, etc…

Remarques

Les métaux ne résistent pas de la même façon à la corrosion :

- Les métaux "nobles" (or, platine) y sont pratiquement insensibles.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- Certains métaux (aluminium, zinc...) sont protégés par une mince couche d'oxyde imperméable à la plupart des agents extérieurs, car ces métaux ne s'oxydent qu'en surface.
- Sous l'action de l'air humide, le fer **rouille**. Cette réaction forme une couche poreuse, qui ne protège donc pas le métal : l'attaque continue en profondeur, jusqu'à la destruction totale de la pièce.

2. Causes de la corrosion

a) *Corrosion chimique*

Elle est due à l'action directe des liquides et des gaz sur les parois du récipient qui les contient.
Le stockage et le transport des produits "agressifs" nécessitent l'utilisation de matériaux spéciaux (verre, matières plastiques, aciers inoxydables...) qui évitent ce type de corrosion.

b) *Corrosion électrochimique*

La vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère, se condense à la surface froide des métaux. Les gaz et les poussières, véhiculés par l'air, se dissolvent dans cette eau : le métal se recouvre d'une solution ionique.
S'il existe deux couples oxydo-réducteurs différents, il y aura formation d'une **pile électrochimique**, avec dissolution, à la borne négative, du métal le plus réducteur (voir cours de Première: oxydoréduction en solution aqueuse).
Ce type de corrosion s'applique en particulier au fer et à ses alliages, qui sont des matériaux de construction très importants et très utilisés.
Il suffit d'une petite impureté (ou **inclusion**) à la surface pour que l'attaque commence.

Premier exemple :

L'inclusion est constituée d'un métal moins réducteur que le fer, comme le cuivre. Nous avons en présence les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe ; le fer, plus réducteur, est oxydé :

$$\begin{array}{c} Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \\ \hline Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu \end{array}$$

Il y a dissolution du fer à la surface de contact, donc corrosion.

Deuxième exemple :

L'inclusion est constituée d'un métal plus réducteur que le fer, comme le zinc.
Couples oxydo-réducteurs : Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn ; le zinc, plus réducteur, est oxydé :

$$\begin{array}{c} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \\ \hline Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+} \end{array}$$

Le fer est protégé à la surface de contact, donc pas de corrosion.

III. Protection contre la corrosion

A chaque type de corrosion, il faut trouver la solution la plus simple et la plus économique. Citons quelques méthodes.

1. Aciers speciaux et aciers inoxydables

Par addition de chrome, de nickel, de titane, de molybdène, etc..., on obtient des produits présentant une bonne résistance à la corrosion, mais hélas assez coûteux.

2. Modification chimique de la surface a proteger

On plonge la pièce dans un bain, de façon à former une pellicule imperméable, c'est :

- la passivation par l'acide nitrique ;

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

- la parkérisation par l'acide phosphorique (pour les carrosseries d'automobiles).

Définition de parkérisation : procédé de protection des pièces métalliques par phosphatation superficielle de l'acier, destinée à ralentir le processus de corrosion.

3. Recouvrement de la surface a proteger

On utilise des peintures, des vernis, des laques, des résines, des matières plastiques, de l'émail, pour isoler la surface métallique de l'atmosphère oxydante.

4. Immersion de la piece dans un metal fondu

La pièce à protéger est plongée dans un métal liquide, plus réducteur que le fer, qui recouvre la surface. Il se forme une pile électrochimique, qui entraîne la dissolution de ce métal (voir le deuxième exemple du paragraphe II.3.b)). On utilise soit du zinc (fer galvanisé) ou de l'étain (fer blanc).

Remarque :

Avec du cuivre, métal moins réducteur que le fer, la protection n'est pas efficace (voir le premier exemple du paragraphe II.3.b)).

5. Recouvrement electrolytique

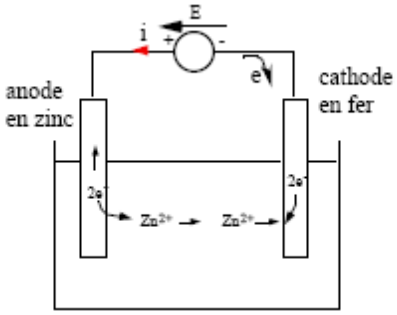
Le dépôt protecteur de métal peut aussi être obtenu par une électrolyse, dite à **anode soluble**.

Exemple : le zincage ;

À l'anode : oxydation du zinc $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

À la cathode : réduction de Zn^{2+}: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

Ce zinc se dépose sur la pièce à protéger.

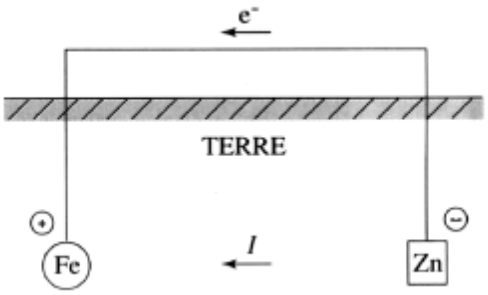


6. Protection cathodique

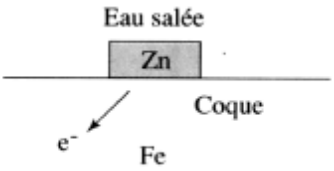
On réalise une pile électrochimique, dans laquelle la cathode est la pièce en fer à protéger, et dont l'anode (en zinc, en aluminium...) sera sacrifiée.

Premier exemple : protection d'une canalisation enterrée (ou d'un rail, d'un pylône...). L'anode, qui se dissout, protège le fer.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com



Deuxième exemple : protection d'une coque de navire. Le zinc est oxydé, comme dans le deuxième exemple du paragraphe II.3.b).



7. Conclusion

Suivant le mode de corrosion à combattre et les contraintes économiques, on choisit le mode de protection le mieux adapté.

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION (E^0) à 25°C

Oxydants de plus en plus forts

oxydant	réducteur	E^0 (V)
F_2	F^-	2,87
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
PbO_2	$PbSO_4$	1,69
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
Cl_2	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
O_2	H_2O	1,23
Br_2	Br^-	1,08
NO_3^-	NO	0,96
Hg^{2+}	Hg	0,85
NO_3^-	NO_2^-	0,84
Ag^+	Ag	0,80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
O_2	H_2O_2	0,68
I_2	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
CH_3CHO	CH_3CH_2OH	0,19
SO_4^{2-}	SO_2	0,17
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,08
H^+	H_2	0,00
CH_3COOH	CH_3CHO	-0,12
Pb^{2+}	Pb	-0,13
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Ni^{2+}	Ni	-0,23
Co^{2+}	Co	-0,29
$PbSO_4$	Pb	-0,36
Cd^{2+}	Cd	-0,40
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Al^{3+}	Al	-1,66
AlO_2^-	Al	-2,35
Mg^{2+}	Mg	-2,37
Na^+	Na	-2,71
K^+	K	-2,92
Cs^+	Cs	-3,02

Réducteurs de plus en plus forts

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com

Serigne Abdou Wahab Diop
Professeur au lycée de Bambey

Ce document comporte des notes de mes cours en classe de Terminales S_1 & S_2 au lycée de Bambey à l'attention de mes élèves et collègues.

Notes de cours PREMIERES S

(C) Wahab Diop Ce document a été télécharger sur le site: http://physiquechimie.sharepoint.com