ZOUNON

Enseignant de sciences physiques

au lycée de Kpodzi

Sommaire

CHAPITRE I : LA CHIMIE ORGANIQUE 6
GENERALITES 6
I- Généralités sur la chimie organique 6
II- L'analyse élémentaire d'une substance organique 6
III- Conditions normales, volume molaire, densités 7
EXERCICES D'APPLICATION 8
CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES SATURES 10
ALCANES ET CYCLANES 10
I- La chaîne carbonée des alcanes 10
II- Nomenclature des alcanes et des cyclanes 11
III- Les propriétés physiques des alcanes 13
IV- Les propriétés chimiques des alcanes 13
EXERCICES D'APPLICATION 15
CHAPITRE III : LES HYDROCARBURES INSATURES 17
ALCENES ET ALCYNES 17
I- Structure des alcènes et des alcynes 17
1- Les alcènes 17
2- Les alcynes 18
II- Combustion des alcènes et des alcynes 18
III- Réactions d'addition sur les alcènes et les alcynes 18
1- L'action du dihydrogène : hydrogénation. 18
2- L'addition des dihalogènes 19
3- L'addition du chlorure d'hydrogène 19
IV- Les réactions de polymérisation 21
1- Définition 21
2- Quelques exemples de polymères 21
EXERCICES D'APPLICATION 22
CHAPITRE IV : LES COMPOSES AROMATIQUES 24
I- Structure du benzène et des composés aromatiques 24
1- Structure du benzène 24
2- Des exemples de composés aromatiques 24

II- Les propriétés chimiques du benzène 25
1- Combustion du benzène 25
2- Réactions d'addition sur le benzène 25
3- Les réactions de substitution sur le benzène 26
EXERCICES D'APPLICATIONS 28
CHAPITRE V : LES COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES 30
I- Les alcools et les éther-oxydes 30
2- Les éther-oxydes 31
II- Aldéhydes et cétones 32
1- Les aldéhydes 32
2- Les cétones 32
III- Les acides carboxyliques et les esters 33
1- Les acides carboxyliques 33
2- Les esters 33
IV- Préparation de l'éthanol et de l'éthanal 34
1- Obtention de l'éthanol 34
V- Oxydation de l'éthanol 34
1- Combustion de l'éthanol 34
2- Oxydation ménagée de l'éthanol 34
VI. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse 36
1- La réaction d'estérification 36
3- Notion d'équilibre chimique estérification-hydrolyse 36
EXERCICES D'APPLICATIONS 38
CHAPITRE VI : OXYDATION – REDUCTION 41
COUPLES OXYDANT/OREDUCTEUR 41
I- Exemples de réactions d'oxydoréduction 41
1- Quelques définitions 41
2- Action d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique sur certains métaux 41
3- Réaction entre un ion métallique et un métal 42
4- Réaction d'oxydoréduction 43
II- Prévision des réactions d'oxydoréduction 43
1- Notion de couple oxydant/réducteur 43

2- Classification des couples oxydant/réducteur 44

3- Prévision des réactions d'oxydoréduction 44

EXERCICES D'APPLICATIONS..... 45

CHAPITRE VII : PILES ET POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION 48

I- Réaction d'oxydoréduction au sein d'une pile 48

1- Etude de la pile Daniell ou pile Zinc/Cuivre 48

2- Généralisation 49

II- Potentiel d'oxydoréduction 49

1- Classification électrochimique quantitative 49

2- Prévision des réactions naturelle pouvant se produire entre deux couples oxydant/réducteur donnés 49

EXERCICES D'APPLICATIONS..... 50

CHAPITRE VIII : ● GENERALISATION DE NOTION DE 52

COUPLE OXYDANT-REDUCTEUR. 52

- DOSAGE REDOX 52

I Généralisation de l'oxydoréduction en solution aqueuse 52

1-Le couple ion fer III –ion fer II 52

2-Le couple ion dichromate –ion chrome III 52

3-Le couple ion permanganate –ion manganèse II 53

4-Le couple dichlore –ion chlorure 53

5-Le couple diiode –ion iodure 53

6-Le couple ion tétrathionate –ion thiosulfate 53

7-Le couple ion tétrathionate –ion thiosulfate 54

II/ Dosage d'oxydoréduction 54

1. Généralités 54

2. La manganimétrie 54

3-Dosage d'une solution de diiode par une solution d'ions thiosulfate 55

EXERCICES D'APPLICATIONS..... 55

On donne les potentiels normaux : $ESn4 +/Sn2 + 0= 0{,}15V$; $EMnO4 -/Mn2 + 0 = 1{,}51$ V 57

CHAPITRE IX : GENERALISATION DE L'OXYDOREDUCTION 59

I- Quelques réactions d'oxydoréduction par voie sèche 59

1-Réactions où le transfert électronique est évident 59

2-Réactions où le transfert électronique n'est pas évident 59

II – Nombre d'oxydation d'un élément 60
1- L'électronégativité 60
2-Nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément 60
3- Définition de l'oxydo-réduction à partir du nombre d'oxydation (n.o.) 61
III- Applications industrielles de l'oxydoréduction par voie sèche 61
1- La sidérurgie 61
2- L'aluminothermie 61
3- La préparation de l'acide nitrique 62
4- La préparation de l'acide sulfurique 62
EXERCICES D'APPLICATIONS 62
CHAPITRE X : APPLICATION DE L'OXYDOREDUCTION 63
I-Electrolyse en solution aqueuse 63
1- Généralités 63
2- Etude de quelques électrolyses simples 63
a- Electrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 63
b- Electrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 64
3- Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain II acidifiée par l'acide chlorhydrique. 64
a- Etude expérimentale 65
b- Prévision des réactions aux électrodes avec les potentiels d'oxydoréduction 65
4- Electrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec anode en cuivre 65
II. PILES ELECTROCHIMIQUES 66
1- Constitution d'une pile 66
2. Caractéristiques électriques d'une pile 66
3. Pile Leclanché 66
4. Piles combustibles. 67
III/La corrosion des métaux 67
1-Définition 67
2-Protection des métaux. 68
EXERCICES D'APPLICATIONS 68

CHAPITRE I : LA CHIMIE ORGANIQUE

1. Objectifs pédagogiques

1. Définir les composés organiques
2. Donner les caractéristiques des composés organiques
3. Déterminer la formule d'un composé organique

I- Généralités sur la chimie organique

1- Définition

La chimie organique est la chimie des composés du carbone.

2- Les caractères particuliers de la chimie organique

Les composés organiques sont formés d'un nombre restreint d'éléments. Ils contiennent tous l'élément carbone et presque tous l'élément hydrogène.

● Les corps composés uniquement de carbone et d'hydrogène ont pour formule générale C_xH_y. Ce sont des **hydrocarbures**.

D'autres composés contiennent, en plus, l'élément oxygène. Leur formule est de la forme $C_xH_yO_z$. Ce sont des composés organiques oxygénés.

On rencontre fréquemment aussi l'élément azote et des éléments raricimes comme : le chlore, l'iode, le phosphore…

II- L'analyse élémentaire d'une substance organique

1- L'analyse qualitative

L'analyse qualitative d'une substance est la recherche des éléments constituants cette substance.
La recherche du carbone se fait par **pyrolyse** (décomposition par la chaleur) ou par **combustion** (complète ou incomplète). L'hydrogène présent dans la substance organique peut être transformé en eau lors d'une combustion ou d'une oxydation avec l'oxyde de cuivre II. L'azote peut être mise en évidence soit par dégagement de diazote, soit par dégagement d'ammoniac. L'oxygène est dosé par différence.

2- L'analyse quantitative d'une substance

L'analyse quantitative d'une substance consiste à la détermination des proportions relatives des différents éléments constituants cette substance.

a) Dosage du carbone et de l'hydrogène

Un échantillon de la substance, préalablement desséchée et pesée avec précision, est soumis à une réaction de combustion complète. Tout le carbone est oxydé en dioxyde de carbone et absorbé dans les tubes à potasse, tandis que tout l'hydrogène est transformé en eau et absorbée dans les tubes à ponce sulfurique.
Donc : m_{CO_2} = Augmentation de masse des tubes à potasse
m_{H_2O} = Augmentation de masse des tubes à ponce sulfurique

● **Masse de carbone et masse d'hydrogène contenus dans l'échantillon étudié :**

$$\mathbf{m_C = \frac{M_C}{M_{CO_2}} \cdot m_{CO_2} = \frac{3}{11} \cdot m_{CO_2}} \quad \text{et} \quad \mathbf{m_H = \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \cdot m_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{9}}$$

b) Dosage de l'élément azote et de l'élément oxygène dans la substance

● Deux méthodes sont utilisées pour déterminer la quantité d'azote contenue dans échantillon :

- L'oxydation de l'azote contenu dans l'échantillon conduit à un dégagement de diazote dont on mesure le volume V_{N_2}. La masse d'azote contenue dans l'échantillon s'obtient donc comme suit :

$$\frac{m_N}{M_N} = \frac{V_{N_2}}{V_m} \quad \Rightarrow \quad m_N = \frac{V_{N_2}}{V_m} \cdot M_N$$ avec V_m **est le volume molaire.**

- La substance est traitée de façon que l'azote passe à l'état d'ammoniac qui est ensuite dosé par un acide.

● Le dosage de l'oxygène se fait en général par différence ; les masses des autres éléments étant connues.

c) Composition centésimale massique d'un composé organique

La composition centésimale massique d'un composé organique est l'ensemble des pourcentages massique des éléments constituants ce composé.

$$\%C = \frac{m_C}{m} \cdot 100 = \frac{300 \cdot m_{CO_2}}{11 \cdot m} \qquad \%H = \frac{m_H}{m} \cdot 100 = \frac{100 \cdot m_{H_2O}}{9 \cdot m}$$

$$\%O = \frac{m_O}{m} \cdot 100 \qquad \%N = \frac{m_N}{m} \cdot 100$$

● On en déduit la relation suivante qui résume les relations précédentes.

$$\frac{m}{100} = \frac{m_C}{\%C} = \frac{m_H}{\%H} = \frac{m_O}{\%O} = \frac{m_N}{\%N} = \cdots$$

● Si le composé organique étudié ne contient que **du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène** on a :

$$m_O = m - (m_C + m_H) \quad \Rightarrow \quad \%O = 100 - (\%C + \%H)$$

2- Formule des composés organiques

a) Formule brute ou formule moléculaire

La formule brute d'un composé organique indique la nature et le nombre d'atomes qui constituent la molécule.

Exples : CH_4 ; C_2H_6O ; $C_4H_9O_2N$.

● Soit $C_xH_yO_zN_t$ la formule brute du composé étudié de masse molaire M. On trouve x, y, z et t en utilisant les formules suivantes :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100} \quad \text{ou} \quad \frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M}{m}$$

Soit : $x = \frac{M \cdot \%C}{1200} = \frac{M \cdot m_C}{12 \cdot m}$; $y = \frac{M \cdot \%H}{100} = \frac{M \cdot m_C}{m}$; $z = \frac{M \cdot \%O}{1600} = \frac{M \cdot m_O}{16 \cdot m}$ et $t = \frac{M \cdot \%N}{1400} = \frac{M \cdot m_N}{14 \cdot m}$

b) Formule développée ou structurale

Elle fait ressortir les différentes liaisons (liaison simple, liaison double et liaison triple) et les positions des atomes les uns par rapport aux autres. Etant trop encombrant les formules semi-développées seront utilisées à leur place.

● Les composés organiques qui ont la même formule brute mais des formules développées différentes sont appelées **isomères.**

III- Conditions normales, volume molaire, densités

1- Conditions normales de température et de pression

On dit qu'un système est dans **« les conditions normales de température et de pression (CNTP) »** lorsque sa température est **0°C** et sa pression de **1atm**.

$$\mathbf{CNTP}\left|\begin{array}{l}\mathbf{t = 0°C} \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{T = 273K}\\ \mathbf{p = 1atm = 1,013bar = 1,013.10^5Pa}\end{array}\right.$$

$$\mathbf{1bar = 10^5Pa} \quad \textbf{et} \quad \mathbf{1atm = 1,013.10^5Pa}$$

2- <u>Volume molaire</u>

Le volume molaire d'un composé noté souvent V_m est le volume occupé par une mole de cet composé. Il est donné par la formule :

$$\mathbf{m^3/mol} \longrightarrow \mathbf{V_m = R \cdot \frac{T \longleftarrow K}{p \longleftarrow Pa}}$$

avec $\mathbf{R = 8,31J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$: Constante des gaz

$\mathbf{T = t + 273}$

● **Dans les CNTP le volume molaire des gaz vaut : $\mathbf{V_m = 22,4\ell \cdot mol^{-1}}$.**

3- <u>Masse molaire et densité</u>

●La masse molaire M d'un composé est la masse occupée par une mole de ce composé. Connaissant la masse volumique ρ et le volume molaire V_m du composé, la masse molaire se calcule comme suit :

$$\mathbf{M = \rho \cdot V_m}$$

● Densité par rapport à l'eau : $\mathbf{d = \frac{\rho}{\rho_e}}$ $\left|\begin{array}{l}\boldsymbol{\rho} = \text{masse volumique du corps}\\ \boldsymbol{\rho_e} = \text{masse volumique de l'eau}\end{array}\right.$

● Densité de vapeur ou densité par rapport à l'air : $\mathbf{d = \frac{M}{29}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M = 29 \cdot d}$

avec M : masse molaire du composé.

<u>EXERCICES D'APPLICATION</u>

<u>Exercice 1</u>

La combustion complète de $m = 2,30g$ d'un liquide organique A produit une augmentation de masse de 4,40g pour les tubes à potasse et 2,70g pour tubes à ponce sulfurique.

1- montrer que cette substance n'est pas un hydrocarbure.

2- Déterminer la masse molaire M de ce liquide sachant que le volume molaire de ce liquide est $v_m = 58,23ml$ sa masse volumique étant $\mu = 790kg/m^3$.

3- Déterminer la composition centésimale massique du liquide A.

4- Déterminer la formule brute de A.

<u>Exercice 2</u>

On considère un composé organique A contenant uniquement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. L'analyse du composé A montre que pour 10,4g de A on a 6g de carbone, 1,2g d'hydrogène et 3,2g d'oxygène.

1- Exprimer x et y en fonction de z.
2- Trouver la formule brute la plus simple de A.
3- Trouver les formules semi-développées possibles de A.

Exercice 3

Un composé organique A contient du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène. La combustion de complète de $m = 1{,}85$g de A produit $v = 1{,}68l$ de dioxyde de carbone et nécessite un volume minimal $v' = 1{,}96l$ de dioxygène. Sa densité de vapeur est $d = 2{,}552$ et les volumes sont mesurés dans les dans les CNTP.

1- Déterminer la formule brute de A.
2- En déduire les formules semi-développées possibles de A.

Exercice 4

L'analyse d'un composé organique ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a fourni les résultats suivants :

L'oxydation totale de 0,7453g du corps donne 1,7534g de gaz carbonique et 0,9126g d'eau. D'autre part la substance étant vaporisée à 100°C sous la pression $p = 10^5 Pa$, on a trouvé que $v = 536{,}8ml$ de cette vapeur pèse 1,28g.

1- Déterminer la composition centésimale massique du composé.
2- Déterminer la formule brute du composé.

Exercice 5

L'acide acétylsalicylique contient en masse 60% de carbone et 35,5% d'oxygène. Ce composé est constitué uniquement de carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Dans une fiole jaugée de 100ml on dissout un comprimé de 0,5g d'aspirine et on complète à 100ml. La solution obtenue est dosée par une solution de soude de concentration $c = 0{,}1mol/l$. Il faut 27,8ml de soude pour que le dosage soit terminé. Sachant que la soude et l'acide acétylsalicylique réagisse mole à mole, déterminer :

1- La quantité d'aspirine contenue dans le comprimé.
2- La masse molaire de l'aspirine
3- La formule brute de l'aspirine.

CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES SATURES
ALCANES ET CYCLANES

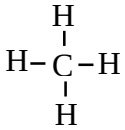
Objectifs pédagogiques

1. Ecrire la chaine carbonée d'un alcane et d'un cyclane ;
2. Nommer les alcanes et les cyclanes ;
3. Décrire quelques propriétés chimiques des alcanes.

I- La chaîne carbonée des alcanes

1- Le méthane : notion de carbone tétragonal.

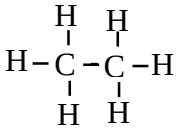
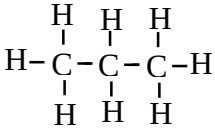
- Formule brute : $\mathbf{CH_4}$.
- Formule développée :



L'atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène.

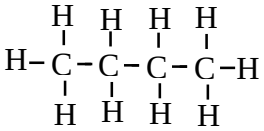
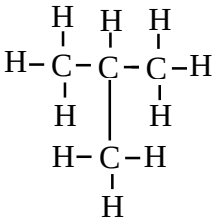
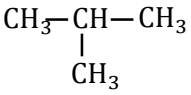
* L'atome de carbone échange quatre liaisons de covalence simple avec les quatre atomes d'hydrogène. On dit qu'il est **tétragonal** ou **tétraédrique**.

2- L'éthane et le propane : notion de chaîne carbonée.

Alcane	Formule brute	Formule développée	Formule semi-développée
Ethane	$\mathbf{C_2H_6}$		$CH_3 - CH_3$
Propane	$\mathbf{C_3H_8}$		$CH_3 - CH_2 - CH_3$

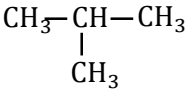
L'enchaînement des atomes de carbone constitue le squelette carboné ou la chaîne carbonée de la molécule.

3- Les alcanes possédant quatre atomes de carbone : notion d'isomérie.

Alcane	Formule brute	Formule développée	Formule semi-développée
Butane	$\mathbf{C_4H_{10}}$		$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
Isobutane	$\mathbf{C_4H_{10}}$		

Il existe deux alcanes répondant à la formule $\mathbf{C_4H_{10}}$ **:**

- un alcane à chaîne linéaire ou à chaîne droite qui a deux extrémités : $\mathbf{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3}$

- un alcane à chaîne ramifiée : 

Ces deux alcanes ayant la même formule brute ne diffèrent que par leurs formules semi-développées : ce sont donc des **isomères**.

4- <u>Les alcanes et les cyclanes.</u>

*** Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (ne possédant que des liaisons de covalence simple) à chaînes carbonées ouvertes.**

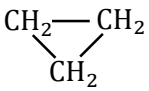
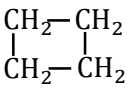
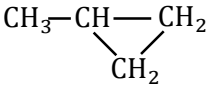
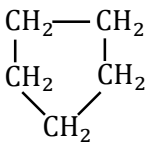
- Formule générale des cyclanes :

$\mathbf{C_nH_{2n+2}}$ avec $n \neq 0$

* **Les cyclanes sont des hydrocarbures saturés à chaîne carbonée cyclique.**

- Formule générale des alcanes :

$\mathbf{C_nH_{2n}}$ avec $n \geq 3$.

<u>Exples</u> :  ;  ;  ; 

II- Nomenclature des alcanes et des cyclanes

1- <u>Alcanes à chaîne linéaire</u>

Les quatre premiers alcanes ont un nom usuel :

CH_4 : Méthane ;

$CH_3 - CH_3$: Ethane;

$CH_3 - CH_2 - CH_3$: Propane ;

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$: Butane.

Pour les autres alcanes à chaîne linéaire, le nom est constitué d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne suivi du suffixe « ane ».

n	Formule	Préfixe	Nom
5	C_5H_{12}	Pent	Pentane
6	C_6H_{14}	Hex	Hexane
7	C_7H_{16}	Hept	Heptane
8	C_8H_{18}	Oct	Octane
9	C_9H_{20}	Non	Nonane
10	$C_{10}H_{22}$	Déc	Décane
11	$C_{11}H_{24}$	Undéc	Undécane
12	$C_{12}H_{26}$	Dodéc	Dodécane

2- <u>Les groupes alkyles</u>

Un groupe alkyle est un groupe monovalent d'atomes obtenu en retirant un atome d'hydrogène à un alcane. Le nom de ce groupe est obtenu en remplaçant, dans le nom de l'alcane, le suffixe **« ane »** par le suffixe « yle ».

$CH_3 -$: Méthyle

$CH_3 - CH_2 -$ ou $C_2H_5 -$: Ethyle

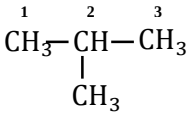
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$: Propyle

$CH_3 - CH(CH_3) -$: Isopropyle

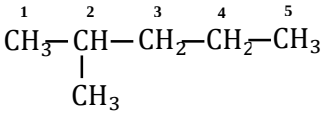
La formule générale d'un groupe alkyle est : $C_nH_{2n+1} -$

3- <u>Nomenclature des alcanes à chaîne ramifiée</u>

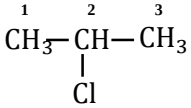
- On cherche la chaîne carbonée la plus longue, appelée **chaîne principale**. Le nombre d'atome de carbone de cette chaîne détermine le nom de l'alcane.
- On numérote la chaîne principale de sorte que les atomes de carbone porteurs de ramifications aient les plus petits numéros possibles.
- le nom de l'alcane ramifié s'obtient en écrivant le nom correspondant à la chaîne principale précédé des noms des groupes fixés sur cette chaîne, eux-mêmes précédés de leur indice de position.



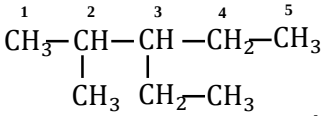
2-méthylpropane
ou Méthylpropane



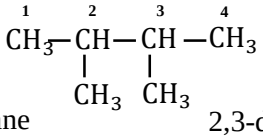
2-méthylpentane



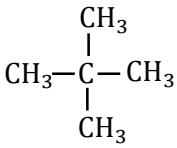
2-Chloropropane
ou Chloropropane



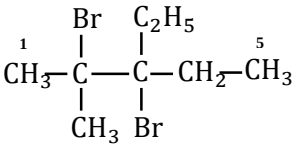
3-éthyl-2-méthylpentane



2,3-diméthylbutane



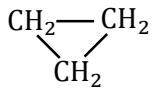
2,2-diméthylpropane



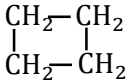
2,3-dibromo-3-éthyl-2-méthylpentane

3- Nomenclature des cyclanes

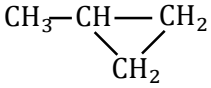
Pour nommer un cyclane on utilise le nom de l'alcane possédant même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe « cyclo ».



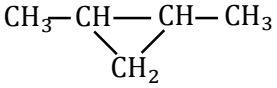
Cyclopropane



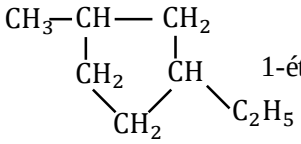
Cyclobutane



Méthylcyclopropane



1,2-diméthylcyclopropane



1-éthyl-3-méthylcyclopentane

III- Les propriétés physiques des alcanes

* Dans les conditions ordinaires de température et de pression, les **alcanes à chaîne linéaire** sont :

- **gazeux** pour les quatre premiers de la série ;
- **liquides** de C_5H_{12} à $C_{15}H_{32}$;
- **solides** à partir de $C_{16}H_{34}$.

Le tableau suivant donne les températures d'ébullition normale T_e de quelques alcanes :

alcane	T_e(°C)	alcane	T_e(°C)	alcane	T_e(°C)
Méthane	-162	Butane	-0,5	Heptane	98
Ethane	-87	Pentane	36	Octane	126
Propane	-42	Hexane	69	Méthylbutane	25

* Les alcanes sont insolubles dans l'eau, mais soluble dans de nombreux liquides organiques. Dans les pétroles, les alcanes gazeux et solides sont en solution dans des alcanes liquides.

* Les alcanes liquides sont moins denses que l'eau.

IV- Les propriétés chimiques des alcanes

1- La combustion des alcanes

a) Combustion complète

La combustion complète des alcanes donne du gaz carbonique et de l'eau.

$$\mathbf{C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O}$$

La réaction de combustion est une réaction de destruction de la chaîne carbonée.

Exples : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

b) Combustion incomplète

On parle de combustion incomplète lorsque le dioxygène est en défaut. On obtient souvent du carbone et de l'eau.

$$\mathbf{C_nH_{2n+2} + \left(\frac{n+1}{2}\right)O_2 \rightarrow nC + (n+1)H_2O}$$

Exples : $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$

$C_4H_{10} + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 4C + 5H_2O$

* Les réactions de combustion des alcanes sont exothermiques.

c) Importance de la combustion des alcanes

Les alcanes sont essentiellement utilisés comme combustibles de chauffage et comme carburants.

- Parmi les combustibles, citons le méthane, le propane, le butane, les fuels qui sont des mélanges d'alcanes.
- Parmi les carburants, les essences (ordinaire et super), le gas-oil, les kérosènes sont des mélanges d'alcanes.

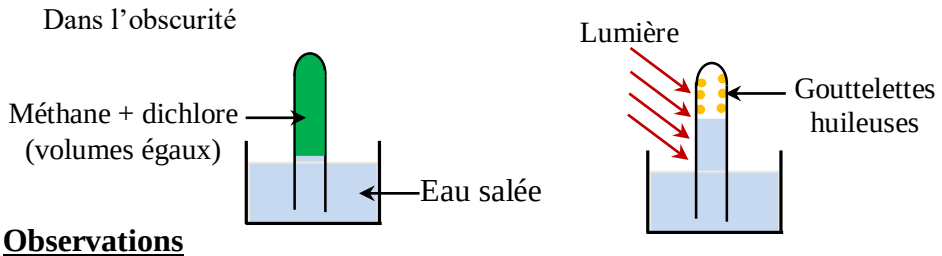
2- Réaction de substitution : halogénation des alcanes.

a) Définition

On appelle réaction de substitution une réaction au cours de laquelle un ou plusieurs atomes monovalents se substituent à un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'une molécule sans détruire sa structure.

b) La chloration du méthane

● **Expérience**



● **Observations**

* Si l'éprouvette est laissée **dans l'obscurité**, il ne se passe **rien**.
* En présence de lumière, on observe au bout de quelques minutes que :

- l'eau salée est montée dans l'éprouvette ;
- la couleur verte du dichlore a disparu ;
- des gouttelettes huileuses se sont formées ;
- l'eau de la cuve est devenue acide.

● **Interprétation**

* Il s'est donc produit une réaction chimique. Cette réaction nécessite de la lumière pour se produire. C'est une réaction photochimique.
* Au cours de cette réaction il se forme quatre produits : le **chlorométhane CH_3Cl**, composé gazeux ; le **dichlorométhane CH_2Cl_2,** le **trichlorométhane $CHCl_3$** et le **tétrachlorométhane CCl_4**,,

Composés liquides. Ces produits se forment au cours de réactions successives dont les équations-bilan peuvent s'écrire :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

***** Au de la réaction des atomes de chlore ont successivement remplacé des atomes d'hydrogène. De telles réactions sont appelées réactions de substitution (chloration).

c) D'autres exemples d'halogénation

A l'instar du chlore tous les autres halogènes donnent des réactions analogues avec les alcanes et forment des composés appelés **dérivés halogénés des alcanes**.

L'action du dibrome Br_2, liquide, sur les alcanes conduit à leur **bromation**.

Il existe aussi des **dérivés iodés et fluorés** des alcanes.

d) Importance des dérivés halogénés des alcanes

* Les dérivés halogénés des alcanes ont des applications industrielles importantes.

- Le chlorométhane CH_3Cl est utilisé dans la synthèse des résines silicones et du tétraméthyle de plomb.

- Le dichlorométhane CH_2Cl_2 est utilisé comme diluant en peinture et aussi pour extraire la caféine du café.
- le trichlorométhane $CHCl_3$ encore appelé chloroforme, et le tétrachlorométhane CCl_4 sont utilisés comme anesthésique, qui sont d'excellents solvants, et surtout utilisés dans la préparation des **fréons**.

* Les **fréons** sont des dérivés chlorofluorés du méthane ou de l'éthane : CCl_2F_2, CCl_3F, $CClF_2 - CClF_2$… Les fréons sont utilisés comme fluides réfrigérants dans les machines frigorifiques, comme gaz propulseurs des aérosols… Leur utilisation pose cependant problème : ils provoquent la destruction de la couche d'ozone (**effet de serre**).

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

1-a) Donner la formule brutes des alcanes de densité de vapeur $d = 2{,}483$.
b) Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères correspondant à cette formule brute.
2- a) Combien le pentane possède-t-il de dérivés monochlorés ? Donner leurs noms et leurs formules semi-développées. b) Il existe un isomère du pentane qui ne possède qu'un dérivé monochloré. Donner sa formule semi-développée et son nom ?

Exercice 2

Un mélange contenant n_1 moles de méthane et n_2 moles d'éthane produit, par combustion complète avec du dioxygène en excès, 30,8g de dioxyde de carbone et 21,6g d'eau.
1- Ecrire l'équation des réactions de combustion des deux alcanes.
2- Calculer les quantités de matière d'eau formée et de dioxyde de carbone produit
3- Exprimer les quantités de matière d'eau formée et de dioxyde de carbone en fonction de n_1 et de n_2. En déduire n_1 et n_2.
4- Calculer, dans le mélange initial d'alcanes, la composition en masse de chacun des deux composés.

Exercice 3

On procède à la microanalyse d'un composé A qui est un produit de substitution monochloré d'un alcane. Les pourcentages en masses trouvés pour les éléments C et Cl présents dans A sont : %C=45,86, %H=45,21.
1- Déterminer la formule brute C_xH_yCl du corps A.
2- Quelle est la formule semi-développée de A sachant que sa molécule possède deux groupes méthyle ? Quel est son nom ?
3- a) Proposer une méthode de synthèse de A à partir d'un alcane B.
b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. c) Quel est le nom de l'alcane B ?
d) En fait, cette synthèse produit simultanément un second dérivé monochloré A'. Quel est son nom ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui l'engendre.

Exercice 4

On introduit dans un eudiomètre 10ml d'un composé gazeux A et 60ml de dioxygène, puis on fait éclater l'étincelle qui déclenche la combustion du carbure d'hydrogène. Après retour aux conditions initiales de température et de pression, on constate que l'eudiomètre contient40ml d'un mélange gazeux, dont 30ml sont absorbables par la potasse ou la soude et le reste par le phosphore ou le pyrogallate de sodium qui absorbe du dioxygène.
1- Ecrire l'équation de la combustion complète en prenant C_xH_y pour la formule de l'hydrocarbure A.
2- Déterminer la formule moléculaire du composé A.
3- Calculer la masse d'eau condensée lors de cette combustion.

Exercice 5

On considère un hydrocarbure **A** contenant en masse **82,76%** de carbone.

1. Trouver une relation algébrique simple entre les nombres **x** d'atomes de carbone et **y** d'atomes d'hydrogène dans la molécule de **A**.
2. Sachant que **A** est deux fois plus dense que l'air, trouver sa formule brute ainsi que sa famille.
3. Ecrire et nommer les formules semi développées des isomères de **A**.
4. Un mélange **A** et du dihydrogène est introduit dans un eudiomètre avec **80cm^3** de dioxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement il reste **52,5 cm^3** d'un mélange dont 40cm^3 sont absorbable par la potasse et le reste par le phosphore. Déterminer la composition volumique du mélange initial.
5. L'hydrocarbure **A** réagit avec du dichlore en présence de la lumière ; on obtient alors un mélange de deux produits monochlorés isomères $\mathbf{B_1}$et $\mathbf{B_2}$ dont le plus symétrique $\mathbf{B_1}$ est en quantité inférieur. Identifier **A**, $\mathbf{B_1}$ et $\mathbf{B_2}$. existe-t-il d'autres isomères de $\mathbf{B_1}$? Si oui identifier-les.

On donne : densité de l'air =1, M(C)=12g.mol^{-1}, M (H) = 1g.mol^{-1}

<u>Exercice 6</u>

1- La combustion complète de **10g** d'un composé organique **A** donne **19,1g** de dioxyde de carbone et **11,7g** d'eau.

a) Ce composé **A** est-t-il un hydrocarbure ? Justifier votre réponse.

b) Quelle est la composition en masse de ce composé **A**.

c) En déduire la formule brute de **A.**

2- L'analyse élémentaire d'un composé organique **B** indique qu'il est formé en masse de **40%** de carbone, de **6,7%** d'hydrogène et de **53,3%** d'oxygène.

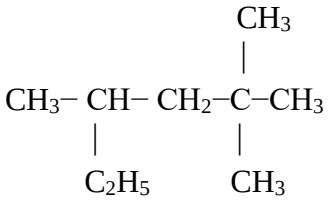
a) Ces données suffisent-elles pour trouver la formule brute de **B** ?

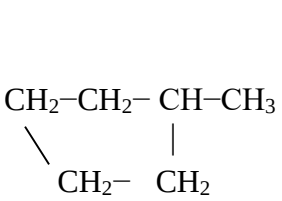
b) Exprimer x et y en fonction de z.

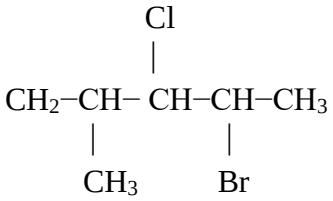
c) Quelle est la formule la plus simple de **B**.

d) La masse du composé **B** est voisine de **60g.mol^{-1}**, trouver sa formule brute.

3- Donner le nom des alcanes de formules semi-développées suivantes :

a) 

b) 

c) 

4- Donner les formules semi-développées des alcanes suivants :

a) diméthyl-2-3pentane b) 2-éthyl-3,3-hexane c) 4-éthyl-3-méthylheptane.

CHAPITRE III : LES HYDROCARBURES INSATURES

ALCENES ET ALCYNES

Objectifs pédagogiques

1. Ecrire la chaine carbonée d'un alcène et d'un alcyne ;
1. Nommer les alcènes et les alcynes ;
2. Décrire quelques propriétés chimiques des alcanes ;
3. Découvrir quelques applications pratiques

I- Structure des alcènes et des alcynes

1- Les alcènes

a) Définition

* Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés à chaîne carbonée ouverte comportant une liaison de covalence double entre deux atomes de carbone.

Exples : $CH_2{=}CH_2$; $CH_3{-}CH{=}CH_2$; $CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$

* La formule générale des alcènes est donc : $\mathbf{C_nH_{2n}}$ avec $n \geq 2$.

b) Nomenclature

Pour nommer un alcène on utilise le suffixe « ène ». La numérotation de la chaîne principale doit-être telle que les carbones portant la double liaison aient les plus petits numéros possibles.

$CH_2{=}CH_2$ Ethène ou Ethylène $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ But-1-ène $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ But-2-ène

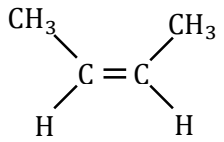
$CH_3{-}CH{=}CH_2$ Propène $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$ 3-méthylbut-1-ène $CH_3{-}CH(CH_3){-}C(C_2H_5){=}C(CH_3){-}CH_3$ 3-éthyl-2,4-diméthylpent-2-ène

c) La stéréoisomérie des alcènes ou l'isomérie Z/E

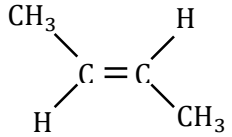
Une molécule présente l'isomérie géométrique ou l'isomérie Z/E lors chaque atome de carbone doublement lié porté deux groupes différents.

* Exple 1 : Cas du but-2-ène $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$

Il peut se présenter sous deux formes ou configurations :

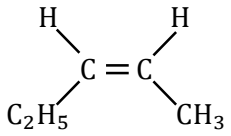


(Z) – but – 2 – ène

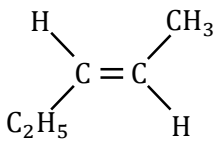


(E) – but – 2 – ène

* Exple 2 $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$ pent-2-ène



(Z) – pent – 2 – ène



(Z) – pent – 2 – ène

* Exple 3 : Cas de $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$ 3-méthylbut-1-ène

Le 2-méthylbut-2-ène ne pas d'isomérie géométrique car le carbone n°2 est lié à deux groupe méthyles (qui sont identiques)

2- Les alcynes

a) Définition

* Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés à chaîne carbonée ouverte comportant une liaison de covalence triple entre deux atomes de carbone.

Exples : $CH \equiv CH$; $CH_3-C \equiv CH$; $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C \equiv C-CH_3$

* La formule générale des alcynes est donc : $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$ avec $n \geq 2$.

b) Nomenclature

Pour nommer un alcyne on utilise le suffixe « yne ». La numérotation de la chaîne principale doit-être telle que les carbones portant la triple liaison aient les plus petits numéros possibles.

$CH \equiv CH$ Ethyne ou Acétylène

$CH_3-C \equiv CH$ Propyne

$CH_3-CH_2-C \equiv CH$ But-1-yne

$CH_3-C \equiv C-CH_3$ But-2-yne

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C \equiv C-CH_3$ 3-méthylpent-2-yne

II- Combustion des alcènes et des alcynes

Tout comme les alcanes, les alcènes et les alcynes brûlent dans le dioxygène. Lorsque la combustion est complète, il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau. Les équations-bilan peuvent s'écrire :

$$\mathbf{C_nH_{2n} + \left(\frac{3n}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O}$$

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + \left(\frac{3n-1}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O}$$

Ces réactions sont très exothermiques. Contrairement aux alcanes, les alcènes et les alcynes ne sont pas utilisés comme combustibles industriels et domestiques.

III- Réactions d'addition sur les alcènes et les alcynes

1- L'action du dihydrogène : hydrogénation.

a) Cas des alcènes

* En présence du nickel (Ni) ou du platine (Pt), l'hydrogénation de l'éthylène donne de l'éthane.

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni/Pt} CH_3 - CH_3}$$

* Plus généralement, l'hydrogénation d'un alcène conduit à un alcane.

$$\mathbf{C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{Ni/Pt} C_nH_{2n+2}}$$

b) Cas des alcynes

Selon le catalyseur employé, on obtient soit un alcène, soit un alcane.

* Avec le palladium désactivé, l'hydrogénation d'un alcyne conduit à un alcyne.

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + H_2 \xrightarrow{Pd*} C_nH_{2n}}$$

Exple : $\mathbf{CH \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd*} CH_2 = CH_2}$

* Avec le nickel ou le platine, on obtient un alcane.

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{Ni/Pt} C_nH_{2n+2}}$$

$$\mathbf{CH \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni/Pt} CH_3 - CH_3}$$

Exple :

* Ces réactions s'accompagnent de changements de structure : le carbone **digonal** devient **trigonal** puis **tétragonal**.

2- L'addition des dihalogènes

L'addition de dihalogènes sur les alcynes est très difficile à réaliser, le contact entre un alcyne et un dihalogène conduisant spontanément à la destruction de la molécule d'alcyne.

a) L'addition de dichlore sur l'éthylène

● **Expérience**

● **Observations**

- l'eau salée est montée dans l'éprouvette ;
- la couleur verte du dichlore a disparu ;
- des gouttelettes huileuses se sont formées.

● **Interprétation**

Le liquide huileux obtenu est le **1,2-dichloroéthane** de formule $\mathbf{CH_2Cl - CH_2Cl}$.

* Equation-bilan de la réaction

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl}$$

D'une manière générale la chloruration d'un alcène conduit à un dérivé dichloré d'alcane.

$$\mathbf{CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - CHCl - CH_2Cl}$$

b) L'addition de dibrome sur l'éthylène

L'analyse du mélange final indique la formation du 1,2-dibromoéthane de formule $\mathbf{CH_2Br - CH_2Br}$.

* Equation-bilan de la réaction

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br}$$

● **Le dibrome est le réactif des alcènes.**

3- L'addition du chlorure d'hydrogène

a) Cas des alcènes

L'addition du chlorure d'hydrogène HCl sur l'éthylène conduit au chloroéthane $CH_3 - CH_2Cl$.

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + HCl \xrightarrow[170°C]{AlCl_3} CH_3 - CH_2Cl}$$

* Dans le cas du propène on obtient :

$$CH_3 - CH = CH_2 + HCl \longrightarrow \begin{cases} CH_3 - CH_2 - CH_2Cl \\ 1-\text{chloropropane} \\ \text{ou} \\ CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 \quad 2-\text{chloropropane} \end{cases}$$

Dans la pratique on obtient majoritairement le 2-chloropropane pour lequel l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone, doublement lié, le plus hydrogéné.

b) <u>Cas des alcynes</u>

L'addition de chlorure d'hydrogène sur l'acétylène se fait en deux étapes et conduit successivement au chloroéthylène, appelé couramment chlorure de vinyle, puis au 1,1-dichloroéthane.

* 1ère étape

$$\mathbf{CH \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2 = CHCl}$$

Chloroéthylène

* 2e étape :

$$\mathbf{CH_2 = CHCl + HCl \longrightarrow CH_3 - CHCl_2}$$

1,1 – dichloroéthane

4- <u>L'addition de l'eau</u> : Hydratation.

a) <u>Cas des alcènes</u>

L'addition se fait en présence d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. Une des liaisons de la liaison de covalence double s'ouvre et, de manière aléatoire, un atome de carbone fixe un atome d'hydrogène, l'autre fixe le groupe hydroxyde OH.

***** Dans le cas de l'éthylène, nous obtenons **l'éthanol**, qui est un alcool.

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + H - OH} \xrightarrow[300°C]{H_2SO_4} \mathbf{CH_3 - CH_2OH}$$

Ethanol

* Dans le cas des **alcènes symétrique** comme le but-2-ène par exemple, on obtient **un seul alcool**, le **butan-2-ol**.

$$\mathbf{CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2O} \xrightarrow[300°C]{H_2SO_4} \mathbf{CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

Butan-2-ol

* Dans le cas des **alcènes dissymétriques** comme le propène par exemple, on obtient principalement le **propan-2-ol**

$$\mathbf{CH_3 - CH = CH_2 + H_2O} \xrightarrow[300°C]{H_2SO_4} \mathbf{CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

Propan-2-ol

On obtient aussi, mais en petite quantité, du **propan-1-ol** de formule : $\mathbf{CH_3 - CH_2 - CH_2OH}$**.**

- L'hydratation d'un alcène symétrique donne un seul alcool.
- L'hydratation d'un alcène dissymétrique donne un mélange de deux alcools.

b) <u>Cas des alcynes</u>

***** En faisant barboter l'acétylène dans de l'eau maintenue à 80°C et contenant du sulfate de mercure II et de l'acide sulfurique, il se forme de l'éthanal (aldéhyde) qui rosit le réactif de Schiff et donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

$$\mathbf{CH \equiv CH + H_2O} \xrightarrow[80°C]{H_2SO_4 + Hg^{2+}} \mathbf{CH_3{-}C(=O){-}H}$$

Ethanal

* L'hydratation des autres alcynes donne une cétone.

$$\mathbf{CH_3 - C \equiv CH + H_2O} \xrightarrow{H_2SO_4 + Hg^{2+}} \mathbf{CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3}$$

Propanone

IV- Les réactions de polymérisation

1- Définition

Les réactions de polymérisation sont des réactions d'addition de plusieurs molécules insaturées identiques. Le composé initial est le **monomère** (réactif). Le produit obtenu est le **polymère**.

2- Quelques exemples de polymères

a) Le polyéthylène (PE)

* Le monomère est l'éthylène ($\mathbf{CH_2 = CH_2}$).

L'équation-bilan de la réaction de polymérisation est :

$$\mathbf{n \cdot CH_2 = CH_2} \longrightarrow \mathbf{-(CH_2 - CH_2)_n-}$$

Ethylène — Polyéthylène

* Le polyéthylène (PE) est utilisé pour fabriquer des sacs d'emballage, des sacs poubelles et des récipients ménagés en plastique.

b) Polymérisation du polychlorure de vinyle (PVC)

* Le chlorure de vinyle $\mathbf{CH_2 = CHCl}$ possède une liaison de covalence double, comme l'éthylène. Il se polymérise en donnant le polychlorure de vinyle, connu sous le nom de PVC ou PCV.

L'équation-bilan de la réaction de polymérisation est :

$$\mathbf{n \cdot CH_2 = CHCl} \longrightarrow \mathbf{-(CH_2 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH})_n-}$$

Chlorure de vinyle — Polyclorure de vinyle

* Le polychlorure de vinyle es utilisé pour la fabrication des tuyaux pour l'évacuation d'eau, des tuyaux souples des gaz et des bouteilles d'eau minérale.

c) Polymérisation tétrafluoroéthylène (PTFE)

* Le monomère est le tétrafluoroéthylène de formule $\mathbf{CF_2 = CF_2}$.

L'équation-bilan de la réaction de polymérisation est :

$$\mathbf{n \cdot CF_2 = CF_2} \longrightarrow \mathbf{-(CF_2 - CF_2)_n-}$$

tétrafluoroéthylène — Polytétrafluoroéthylène

* Le polytétrafluoroéthylène encore appelé téflon permet de fabriquer des tuyaux de joints d'étanchéité et des revêtements anti-frottements.

d) Polymérisation du styrène (PS)

* Le monomère est le chloroéthylène ou le styrène de formule : $\mathbf{C_6H_5 - CH = CH_2}$

L'équation-bilan de la réaction de polymérisation est :

$$\mathbf{n \cdot C_6H_5 - CH = CH_2} \longrightarrow \mathbf{-(CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH})_n-}$$

Styrène — Polystyrène

* Le polystyrène sert à fabriquer des pots de yaourt, des gobelets à boisson, des pinces à linges. Il est aussi utilisé dans l'emballage des objets fragiles, d'autant plus qu'il est un isolant thermique.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

Un hydrocarbure A, à chaîne carbonée ouverte et de formule C_xH_y, contient en masse 85,7% de carbone.

1- Calculer le rapport y/x et en déduire à quelle famille ce composé appartient.

2- Indiquer les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de ce composé pour $x = 5$.

3- Déterminer la formule et le nom de A sachant que son hydratation donne principalement le 3-méthylbutan-2-ol.

Exercice 2

Un flacon contient du Pent-2-ène mélange des isomères E et Z.

1- Représenter ces deux stéréoisomères et les nommer.

2- On fixe du dichlore sur le Pent-2-ène. Quelle est la nature de la réaction ? Quel composé chloré obtient-on ? Nommer-le.

3- On réalise l'hydrogénation du Pent-2-ène. Quel catalyseur peut-on utiliser ? Quel produit obtient-on ? Nommer-le.

4- On utilise maintenant le 2-méthylpent-2-ène.

a) Quelle est sa formule semi-développée ? Présente-t-il l'isomérie géométrique ? Justifier.

b) On lui additionne du chlorure d'hydrogène. Quels composés peut-on à priori obtenir ? Nommer les.

5- On réalise l'hydratation de $m = 50g$ du 2-méthylpent-2-ène. Le rendement de la réaction est $r = 80\%$.

a) Donner la formule du produit obtenu majoritairement.

b) Quelle masse de produit obtient-on ?

Exercice 3

1- Par combustion complète, une certaine masse d'un alcyne A produit $m_1 = 5{,}5g$ de dioxyde de carbone et $m_2 = 1{,}8g$ d'eau.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion de A et en déduire sa formule brute.

b) Ecrire les formules semi-développées possibles de l'alcyne A et les nommer.

2- On désigne par B, l'isomère dont la chaine carbonée est ramifiée

a) Ecrire la formule la formule semi-développée et le nom de B.

b) En présence du palladium, l'hydrogénation de B donne C. Ecrire l'équation bilan de cette réaction et nommer C.

c) Quelle masse m_C de C obtient-on à partir de $m = 0{,}34g$ de B si le rendement de l'expérience est de 80% ?

3- A l'obscurité, l'action du dibrome sur C donne D.

a) Ecrire l'équation bilan de cette réaction en précisant le nom du produit D.

b) Quelle masse m' de dibrome devra-t-on utiliser si l'on veut faire disparaitre la masse de C calculé précédemment ?

Exercice 4

1- La combustion complète de $m = 3{,}6g$ d'un composé organique de formule C_xH_yO donne de l'eau et un volume $v = 4{,}48l$ de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de ce composé est $d = 2{,}48$.

a) L'équation de la création s'écrit : $C_xH_yO + n \cdot O_2 \rightarrow m \cdot CO_2 + p \cdot H_2O$

Déterminer n, m et p en fonction de x et/ou de y pour que l'équation soit équilibrée.

b) Calculer les valeurs de x, y, n, m et p. Quelle est la formule brute de ce composé ?

c) Quelle est sa composition centésimale ?

d) Calculer le volume d'oxygène utilisé.

2- a) L'analyse d'un polymère montre qu'il contient en masse 56,8% de chlore, 38,4% de carbone le reste étant de l'hydrogène. Déterminer le motif le plus simple répondant à cette composition ; identifier alors le polymère étudié.
b) Indiquer deux façons de préparer le monomère correspondant, en utilisant comme réactif soit de l'éthylène, soit de l'acétylène.

Exercice 5

L'addition complète du dichlore sur un alcyne A donne un composé tétrachloré B qui renferme en masse 72,44% de chlore.
1- Déterminer la formule brute de B et celle de A.
2- Donner les formules semi-développés et les noms des isomères possibles de A ainsi que ceux de B.
3-a) L'hydrogénation de A en présence du palladium avec du dihydrogène conduit à un hydrocarbure C. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et montrer que C possède 3 isomères. Donner leurs formules semi-développés et leur nom correspondant.
b) On fait agir du dibrome sur C. Quel genre de réaction pourra-t-on avoir ? Cette réaction conduite à un corps D dont la molécule est parfaitement symétrique. Déterminer à partir de ces renseignements lequel des isomères de A trouvés ci-dessous correspond réellement à A. En déduire la formule et le nom de D.
c) La polymérisation de C conduit à un composé E de masse molaire M = 32984 $g.mol^{-1}$. Donner le motif, le degré de polymérisation et la formule moléculaire de E.

CHAPITRE IV : LES COMPOSES AROMATIQUES

LE BENZENE

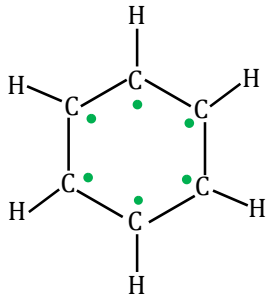
Objectifs pédagogiques

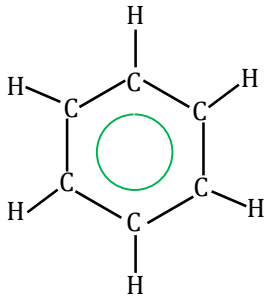
- Décrire le noyau benzénique ;
- Définir un composé aromatique et en donner quelques exemples ;
- Décrire quelques propriétés chimiques du benzène.

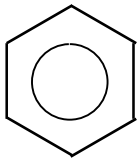
I- Structure du benzène et des composés aromatiques

1- Structure du benzène

Le benzène, de formule brute $\mathbf{C_6H_6}$, est un liquide à température ordinaire. C'est une molécule plane et cyclique avec des liaisons identiques. La chaîne carbonée forme un hexagone régulier.





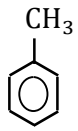


noyau benzénique

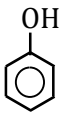
Les six électrons disponibles forment un nuage électronique délocalisé sur les six atomes de carbone constituant ainsi le **noyau benzénique**.

2- Des exemples de composés aromatiques

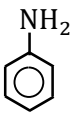
On appelle composé aromatique, tout composé organique comportant au moins un noyau benzénique.



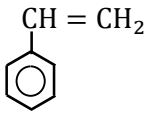
Toluène
ou méthylbenzène
C_7H_8



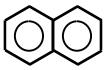
Phénol
C_6H_6O



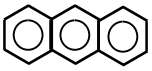
Aniline
C_6H_7N



Styrène
C_8H_8

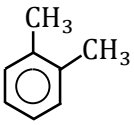


Naphtalène
$C_{10}H_8$

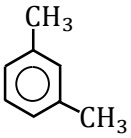


Antracène
$C_{14}H_{10}$

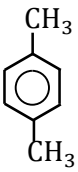
* Le xylène ou le diméthylbenzène de formule brute C_8H_{10} il existe sous trois formes isomères.



1,2 – diméthylbenzène
ou
Orthodiméthylbenzène



1,3 – diméthylbenzène
ou
Métadiméthylbenzène



1,4 – diméthylbenzène
ou
Paradiméthylbenzène

II- Les propriétés chimiques du benzène

1- Combustion du benzène

Le benzène est très inflammable. Enflammé dans l'air, Il brûle avec une flamme **fuligineuse**. Sa combustion est donc incomplète.

L'équation de la combustion complète du benzène est :

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

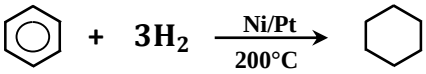
2- Réactions d'addition sur le benzène

Les réaction d'addition sont possibles sur la molécule de benzène, cette molécule étant insaturée. Elles sont cependant plus difficiles et moins nombreuses que chez les alcènes et les alcynes.

a) Addition de dihydrogène sur le benzène

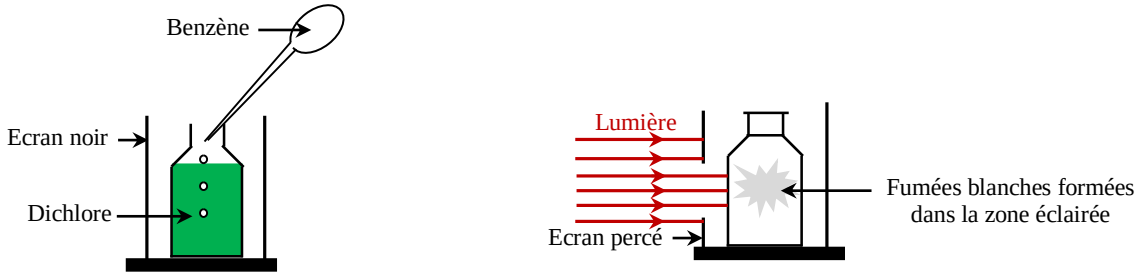
* L'hydrogénation du benzène se fait en présence du nickel (Ni) ou du platine (Pt) divisé, porté à 200°C et conduit au cyclohexane C_6H_{12}.

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[200°C]{Ni/Pt} C_6H_{12}$$

Ou 

* L'addition des trois molécules de dihydrogène sur la molécule de benzène ne se fait pas par étape mais en une seule fois. Elle s'accompagne de la disparition du noyau benzénique.

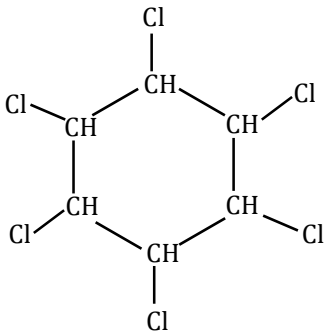
b) L'addition du dichlore sur le benzène



* La réaction qui se produit est une réaction photochimique.

Les cristaux blancs formés sont constitués de **l'hexachlorocyclohexane** de formule brute $C_6H_6Cl_6$.

* Formule semi-développée :



* Equation-bilan de la réaction observée :

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{Lumière} C_6H_6Cl_6$$

* L'addition des trois molécules de dichlore su la molécule de benzène se fait en une seule fois et s'accompagne de la disparition du noyau benzénique.

c) Conclusion

Les réactions d'addition sur le benzène sont rares et difficiles. Le benzène n'additionne ni l'eau ni le chlorure d'hydrogène, comme les alcènes et les alcynes. Il ne donne pas non plus de réactions de polymérisation.

Les réactions d'addition sur le benzène se font en une seule étape et conduit à la formation de molécules cycliques saturées, non planes. Au cours de ces réactions le noyau benzénique n'est pas conservé.

3- Les réactions de substitution sur le benzène

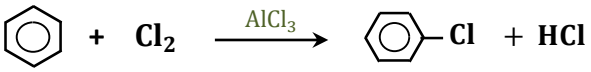
Les réactions de substitution sont nombreuses et facile à réaliser.

a) L'action du dichlore sur le benzène : chloration

* En l'absence de lumière vive et en présence de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ou du diiode (I_2), utilisé comme catalyseur, le dichlore agit sur le benzène pour donner du chlorobenzène $\mathbf{C_6H_5Cl}$.

$$\mathbf{C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl}$$

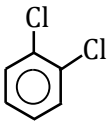
ou



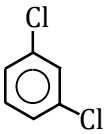
Chlorobenzène

* Suivant la quantité de dichlore, on peut obtenir des **composés polysbstitués** qui présentent des isomères suivant la position des atomes de chlore sur le noyau benzénique. **Le chlorobenzène est donc un composé aromatique.**

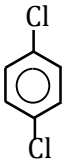
* Les isomères du dichlorobenzènes :



1,2 – dichlorobenzène
ou
Orthodichlorobenzène



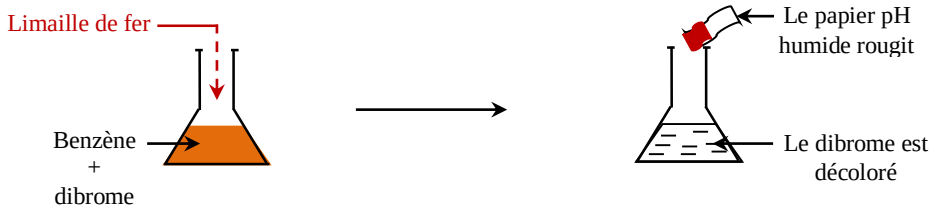
1,3 – dichlorobenzène
ou
Métadichlorobenzène



1,4 – dichlorobenzène
ou
Paradichlorobenzène

Le 1,4-dichlorobenzène est un antimite couramment utilisé. Il constitue les boules blanches que nous mettons dans notre linge.

b) L'action du dibrome sur le benzène

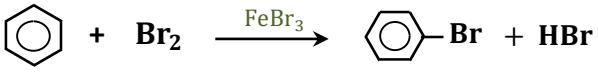


* La réaction ne se produit qu'en présence de la limaille de fer. Elle est, en fait, catalysée par le bromure de fer III, $FeBr_3$. Le dibrome se décolore et il se dégage un gaz, le bromure d'hydrogène HBr, qui fait rougir le papier pH humide.

Il se forme essentiellement du bromobenzène $\mathbf{C_6H_5Br}$, résultat de la substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène.

$$\mathbf{C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr}$$

ou

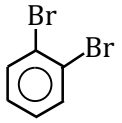


Bromobenzène

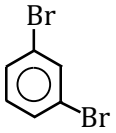
* Suivant la quantité de dibrome, on peut obtenir des **composés polysbstitués** qui présentent des isomères suivant la position des atomes de chlore sur le noyau benzénique. **Le bromobenzène est donc un composé aromatique.**

* Les isomères du dibromobenzènes de formule brute $\mathbf{C_6H_4Br_2}$.

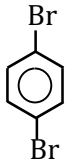
$$\mathbf{C_6H_6 + 2Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_4Br_2 + 2HBr}$$



1,2 – dibromobenzène
ou
Orthodibromobenzène



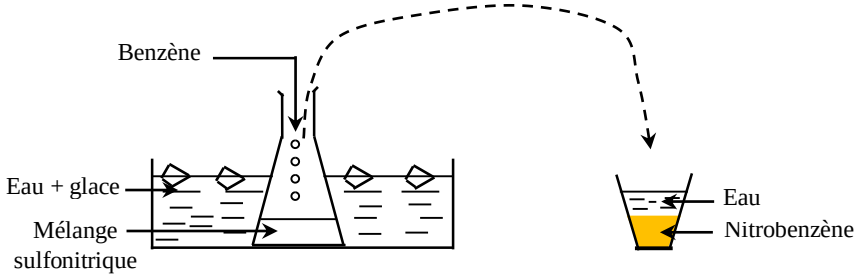
1,3 – dibromobenzène
ou
Métadibromobenzène



1,4 – dibromobenzène
ou
Paradibromobenzène

c) L'action de l'acide nitrique sur le benzène : Nitration

L'acide nitrique concentré HNO_3 réagit sur le benzène. Pour obtenir un meilleur rendement, on utilise l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 comme catalyseur et comme déshydratant. L'expérience sera donc réalisée avec un mélange de deux acides, appelé **mélange sulfonitrique**.

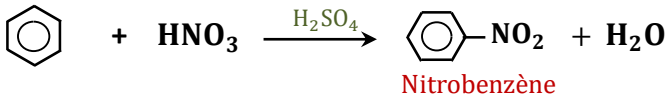


On verse le contenu de l'erlenmeyer dans un verre d'eau. On agite et on laisse reposer. On observe alors deux phases : la phase supérieure, incolore, et la phase inférieure, constituée d'un liquide jaune, à odeur d'amandes amères ; c'est le nitrobenzène $\mathbf{C_6H_5 - NO_2}$.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$\mathbf{C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5 - NO_2 + H_2O}$$

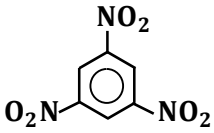
ou



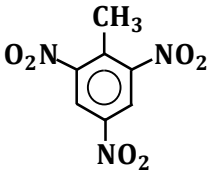
Un groupe nitro $-NO_2$ s'est substitué à un atome d'hydrogène. Le noyau benzénique est conservé.

Si on augmente la température du milieu réactionnel, on obtient le 1,3-dinitrobenzène et le 1,3,5-trinitrobenzène, qui est un explosif.

Dans les mêmes conditions, on peut obtenir le 1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène ou trinitritoluène, explosif connu généralement sous le nom de T.N.T.



1,3,5 – trinitrobenzène



1 – méthyl – 2,4,6 –
trinitrobenzène ou trinitrotoluène

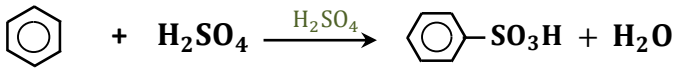
d) L'action de l'acide sulfurique sur le benzène : sulfonation

L'acide sulfurique concentré réagit sur le benzène à 80°C en donnant l'acide benzènesulfonique, par substitution d'un groupe $-\mathbf{SO_3H}$ à un atome d'hydrogène :

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5 - SO_3H + H_2O$$

ou



Pour obtenir un meilleur rendement, on utilise un oléum, mélange d'acide sulfurique concentré et du trioxyde de soufre.

L'acide benzène est utilisé dans la préparation du phénol.

e) L'alkylation du benzène

Cette réaction, appelée réaction de Friedel et Crafts, consiste à substituer un groupe alkyle à un atome d'hydrogène. Elle permet la synthèse de nombreux dérivés du benzène.

Par exemple, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur, le chlorométhane réagit sur le benzène et donne du **toluène** :

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 - CH_3 + HCl$$

EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice 1

L'analyse de m=11,6mg d'un composé aromatique A, de masse molaire M=93g/mol, donne 33,0mg de dioxyde de carbone et 7,9mg d'eau. Une méthode appropriée permet de transformer l'azote qu'il contient en ammoniac. L'ammoniac dégagé à partir de 13,7mg du composé A réagit sur $v_a = 5{,}90\text{ml}$ d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $c_a = 0{,}025\text{mol/l}$.

1- Déterminer la composition centésimale massique du composé A. En déduire que A n'est constitué que de carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

2- Déterminer la formule brute du composé A.

3- Trouver la formule semi-développée de A. Donner son nom.

Exercice 2

1- Un hydrocarbure A de masse moléculaire $M = 92\text{g/mol}$ contient 91,3% de carbone.

a) Déterminer la formule brute de A.

b) Montrer que A n'est ni un alcane, ni un alcène, ni un alcyne.

c) Une analyse a montré que la molécule A contient un noyau benzénique. Donner la formule semi-développée et le nom de A.

2- Dans un ballon on place une masse $m = 2{,}75\text{g}$ du composé A, du dibrome et de la poudre de fer. Une réaction chimique se produit sur le noyau benzénique. On observe un dégagement gazeux qui fait rougir un papier pH et la formation d'un seul produit B de masse $m' = 5{,}13\text{g}$.

a) Quelle est la nature de la réaction qui s'est produite ? Justifier la réponse.

b) Calculer la masse molaire de B et en déduire sa formule brute.

c) Ecrire les formules semi-développées possible de B. Les nommer.

Exercice 3

1- L'action du mélange sulfonitrique sur le phénol $C_6H_5 - OH$ conduit à un dérivé trinitré.

a) Ecrire la formule de ce dérivé.

b) Calculer sa masse si on a traité $m = 18{,}8\text{g}$ de phénol avec un rendement $r = 80\%$.

2- Suivant les conditions de température et de pression, le styrène $C_6H_5 - CH = CH_2$ peut fixer deux (2) ou huit (8) atomes d'hydrogène. Donner, dans chaque cas, la formule semi-développée et le nom du composé obtenu.

Exercice 4

On considère un hydrocarbure aromatique A de densité de vapeur $d = 3{,}655$ dont on veut étudier la structure et les propriétés chimiques.

1- La combustion complète d'une masse $m = 0{,}875g$ de l'hydrocarbure A produit $m' = 2{,}91g$ de dioxyde de carbone.

a) Déterminer la composition centésimale massique de l'hydrocarbure A.

b) Déterminer la formule brute de l'hydrocarbure A.

c) Sachant que A est un isomère du xylène ou du diméthylbenzène, écrire les formules semi-développées possibles de A. Les nommer.

2- A 200°C et en présence du chlorure de fer(III), $FeCl_3$, le propène fixe une molécule de chlorure d'hydrogène HCl.

a) Quelles sont les formule semi-développées des deux produits que l'on peut obtenir à priori ?

b) En fait, on obtient un seul corps noté B : le plus symétrique des deux. Donner sa formule et son nom.

3- On traite le métaxylène par le composé B en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Il se produit donc une réaction de substitution au cours de laquelle un groupe isopropyle $(CH_3)_2CH-$ remplace un atome d'hydrogène du noyau benzénique.

a) Ecrire les formules semi-développées des isomères que l'on peut obtenir.

b) Compte tenu de « l'encombrement » du groupe isopropyle quel sera l'isomère le plus abondant ?

4- La nitration cet isomère conduit à un produit C dont la composition centésimale massique est la suivante : $\%C = 46{,}6$; $\%H = 4{,}6$; $\%N = 14{,}8$ et $\%O = 33{,}9$.

a) Déterminer la formule brute de C.

b) Déterminer la masse molaire et la formule semi-développée du produit C.

On donne en g/mol les masses atomiques molaires : $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $N = 14$.

CHAPITRE V : LES COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

Objectifs pédagogiques

- Définir les alcools, les éther-oxydes, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les esters.
- Nommer les alcools, les éther-oxydes, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les esters.
- Etudier l'oxydation ménagée de l'éthanol.
- Définir la réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse :
- Ecrire les équations-bilan de la réaction d'estérification et de la réaction d'hydrolyse ;
- Décrire l'équilibre chimique estérification-hydrolyse ;
- Citer les paramètres influençant la limite de l'équilibre estérification-hydrolyse.

I- Les alcools et les éther-oxydes

1- Les alcools

a) Définition

On appelle **alcool**, un composé organique oxygéné possédant un **groupe hydroxyl ($-\mathbf{OH}$)** porté par un **atome de carbone tétragonal**. Le carbone qui porte le groupe hydroxyl ($-\mathbf{OH}$) est appelé **carbone fonctionnel.**

La formule générale des alcools est : $\mathbf{R-OH}$

Exples : CH_3-OH ; CH_3-CH_2-OH ; $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$; $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$;

La chaîne carbonée portant le groupe hydroxyle peut être saturée ou non, linéaire ou ramifiée. Elle peut aussi comporter des cycles.

La formule brute des alcools saturés ne comportant pas de cycle est : $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$

b) Nomenclature

Le d'un alcool dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison « e » par le suffixe « ol » précédé du numéro de position du carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne principale doit accorder au carbone fonctionnel le plus petit numéro possible.

CH_3-OH : Méthanol

CH_3-CH_2-OH : Ethanol

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$: Propan-1-ol;

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$: Butan-1-ol

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$

2-méthylpropan-1-ol

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ Butan-2-ol

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ Propan-2-ol

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$

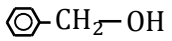
2-méthylpropan-2-ol

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH}{|}}{C}}-CH_2-OH$

2,2-diméthylpropan-1-ol

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}-CH_2-OH$

2-éthyl-2-méthylpropan-1-ol



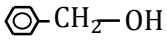
Phénylméthanol

c) La classification des alcools

On définit la classe d'un alcool en fonction du nombre de groupes alkyles porté par le carbone fonctionnel. Ainsi distingue-t-on :

- **Les alcools primaires :** Le carbone fonctionnel est directement lié à un seul atome de carbone.

$$\mathbf{R - CH_2 - OH}$$

Exples : $CH_3 - OH$; $CH_3 - CH_2 - OH$; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$; $CH_3-C(CH_3)(C_2H_5)-CH_2-OH$; 

- **Les alcools secondaires :** Le carbone fonctionnel est directement lié à deux atomes de carbone.

$$\mathbf{R - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - R'}$$

Exples : $CH_3-CH(OH)-CH_3$; $CH_3-C(CH_3)(C_2H_5)-CH(OH)-CH_3$

- Les alcools tertiaires : Le carbone fonctionnel est directement lié à trois atomes de carbone.

$$\mathbf{R - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}} - R''}$$

Exples : $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3$

2- Les éther-oxydes

a) Définition

Un éther-oxyde est un composé organique contenant un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone tétragonaux.

La formule générale des éther-oxydes est : $\mathbf{R - O - R'}$

* La formule brute des éther-oxydes saturés est de la forme : $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$

Exples : $CH_3 - O - CH_3$; $CH_3 - O - CH_2 - CH_3$.

b) Nomenclature

Le nom d'un éther-oxyde peut être formé de deux manières :

- Soit en faisant suivre « Oxyde de » des noms des deux groupes alkyles liés à l'atome d'oxygène.
- Soit en remplaçant la terminaison « yle » du nom du plus groupe alkyle par « oxy » suivie du nom de l'alcane correspondant à l'autre groupe alkyle.

$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$: Oxyde d'éthyle et de méthyle ou Méthoxyéthane

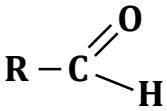
$CH_3 - O - CH_3$: Oxyde de diméthyle ou Méthoxyméthane

$CH_3-CH(CH_3)-O-CH_3$ Oxyde d'isopropyle et méthyle
Ou Méthoxy-1-méthyléthane

II- Aldéhydes et cétones

1- Les aldéhydes

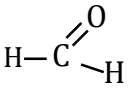
a) Définition

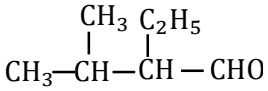
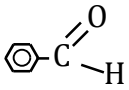
Un aldéhyde est un composé organique de formule générale $\mathbf{R - CHO}$ ou 

* La formule brute des aldéhydes saturés est de la forme : $\mathbf{C_nH_{2n}O}$

b) Nomenclature

Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné par remplacement de la terminaison **« e »** par le suffixe **« al »**.

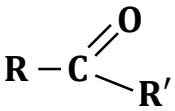
 Méthanal $CH_3 - CHO$: Ethanal ; $CH_3 - CH_2 - CHO$: Propanal

 2-éthyl-3-méthylbutanal  Phénylméthanal

Remarque :
Les aldéhydes colorent en rose le réactif de Schiff. C'est un réactif qui caractérise la présence d'un aldéhyde dans un milieu.

2- Les cétones

a) Définition

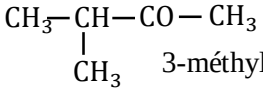
Une cétone est un composé organique de formule générale $\mathbf{R - CO - R'}$ ou 

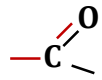
* La formule brute des cétones saturées est de la forme : $\mathbf{C_nH_{2n}O}$

b) Nomenclature

Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné par remplacement de la terminaison **« e »** par le suffixe **« one »** précédé du numéro du carbone fonctionnel.

$CH_3 - CO - CH_3$: Propanone; $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$: Butanone;
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$: Pentan-2-one ; $CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$: Pentan-3-one

 3-méthylbutanone

Remarque :
Les aldéhydes et les cétones possèdent le **groupe**  appelé groupe carbonyle. Ils sont donc appelés **composés carbonylés**.

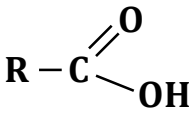
Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) donnent un **précipité jaune ou orangé** avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine).

	DNPH	Réactif de Schiff	Liqueur de Fehling	Réactif de Tollens
Aldéhydes	+ Formation d'un précipité jaune	+ Obtention d'une coloration rose	+ Formation d'un précipité rouge brique	+ Dépôt d'argent métallique
Cétones	+ Formation d'un précipité jaune	-	-	-

III- Les acides carboxyliques et les esters

1- Les acides carboxyliques

a) Définition

Un acide carboxylique est un composé de formule générale $\mathbf{R-COOH}$ ou 

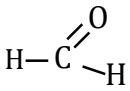
L'atome de carbone contenu dans le **groupe carboxyle** $-\overset{\overset{\mathbf{O}}{/\!/}}{\mathbf{C}}-\mathbf{OH}$ ou $-\mathbf{COOH}$ est appelé carbone fonctionnel.

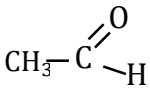
* La formule brute des acides carboxyliques saturés est de la forme :

$$\mathbf{C_nH_{2n+1}-COOH} \quad \text{ou} \quad \mathbf{C_nH_{2n}O_2}$$

b) Nomenclature

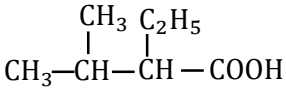
Le nom d'un acide carboxylique dérive de celui de l'alcane de même chaîne carboné par remplacement de la terminaison **« e »** par le suffixe **« oïque »** le tout précédé du mot **« acide »**.


Acide méthanoïque


Acide éthanoïque

CH_3-CH_2-COOH
Acide propanoïque

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
Acide butanoïque

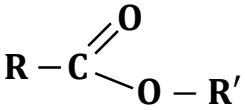

Acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque

Acide benzoïque

* Les acides carboxyliques colorent au rouge le papier pH.

2- Les esters

a) Définition

Un ester est un composé organique de formule générale $\mathbf{R-COOR'}$ ou 

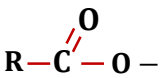
L'atome de carbone contenu dans le **groupe ester** $-\overset{\overset{\mathbf{O}}{/\!/}}{\mathbf{C}}-\mathbf{O-R'}$ ou $-\mathbf{COOR'}$ est appelé carbone fonctionnel. L'atome de R' lié à l'atome d'oxygène doit être un atome de carbone.

* La formule brute des esters saturés est de la forme : $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$

b) Nomenclature

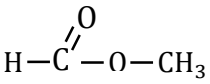
Le d'un ester $R-COOR'$ est obtenu à partir du nom l'acide carboxylique $R-COOH$ correspondant en supprimant le mot acide, en remplaçant la terminaison **« oïque »** par le suffixe **« oate »**, en ajoutant la préposition de et en suivre du nom du groupe R'.

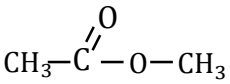
Nom de l'ester = Alcanoate d'alkyle

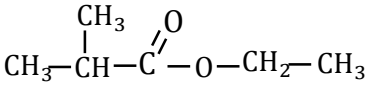


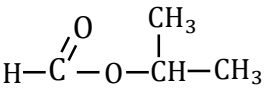
$\mathbf{R'}$

Alcanoate : Alkyle


Méthanoate de méthyle


Ethanoate de méthyle


2-méthylpropanoate d'éthyle


Méthanoate d'isopropyle

IV- Préparation de l'éthanol et de l'éthanal

1- Obtention de l'éthanol

L'éthanol peut être préparé à partir de l'hydratation de l'éthylène.

$$\underset{\textbf{Ethylène}}{\mathbf{CH_2 = CH_2}} + \mathbf{H - OH} \xrightarrow[300°C]{H_2SO_4} \underset{\textbf{Ethanol}}{\mathbf{CH_3 - CH_2OH}}$$

2- Obtention de l'éthanal

* L'éthanal peut s'obtenir à partir de l'hydratation de l'acétylène.

$$\underset{\textbf{Ethyne}}{\mathbf{CH \equiv CH}} + \mathbf{H_2O} \xrightarrow[80°C]{H_2SO_4 + Hg^{2+}} \underset{\textbf{Ethanal}}{\mathbf{CH_3-C(=O)H}}$$

* Dans l'industrie l'éthanal se prépare à partir de l'éthylène par oxydation : c'est la réaction de Wacker.

$$\underset{\textbf{Ethylène}}{\mathbf{CH_2 = CH_2}} + \mathbf{\frac{1}{2}O_2} \xrightarrow{CuCl_2 + PdCl_2} \underset{\textbf{Ethanal}}{\mathbf{CH_3-C(=O)-H}}$$

V- Oxydation de l'éthanol

1- Combustion de l'éthanol

La combustion complète de l'éthanol par le dioxygène de l'air conduit au gaz carbonique et à l'eau :

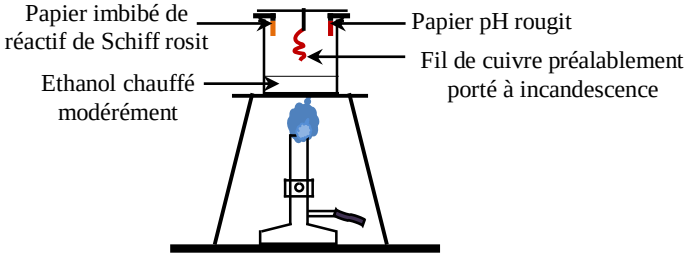
$$\mathbf{CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O}$$

Le squelette carboné est détruit. C'est une **oxydation brutale**.
Cette réaction qui libère 1300kJ/mol est très exothermique.

2- Oxydation ménagée de l'éthanol

a) Oxydation catalytique par le dioxygène

Cette opération est réalisable au laboratoire : il s'agit de **l'expérience de la lampe sans flamme**.



Le fil de cuivre reste incandescent, la réaction dégageant suffisamment de chaleur : **cette réaction est exothermique.**

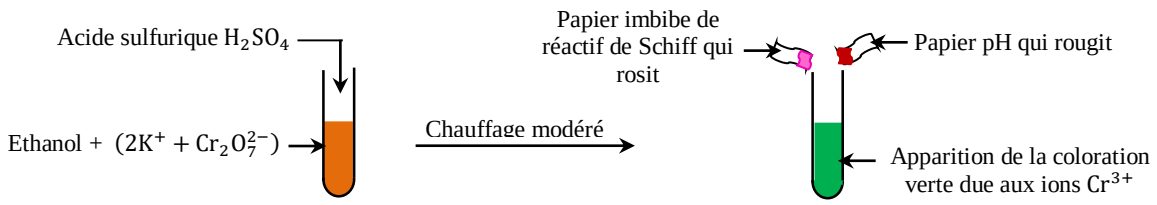
Il se forme **l'éthanal** de formule $CH_3 - CHO$ qui rosit le papier imbibé de réactif de Schiff et de **l'acide éthanoïque** de formule $CH_3 - COOH$ qui rougit le papier pH.

*** Equations-bilan des réactions :**

$$\mathbf{CH_3 - CH_2 - OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{Cu ou Pt}} CH_3 - CHO + H_2O}$$

b) $$\mathbf{CH_3 - CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{Cu ou Pt}} CH_3 - COOH}$$

*** Par une solution aqueuse de dichromate de potassium $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$ en milieu acide.**



Nous constatons :

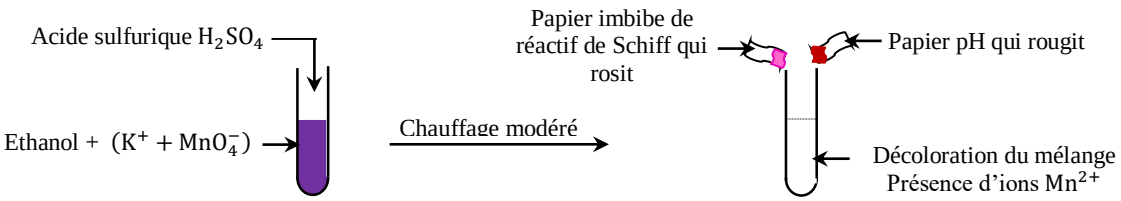
- qu'un papier imbibé de réactif de Schiff rosit indiquant ainsi la formation de l'éthanal ;
- que le papier pH rougit indiquant la formation de l'acide éthanoïque.

Les ions dichromates $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide ont oxydé l'éthanol en éthanal, puis en acide éthanoïque. Au cours de cette réaction ces ions ce sont transformés en ions Cr^{3+}.

$$\mathbf{3CH_3CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ \rightarrow 3CH_3CHO + 2Cr^{3+} + 15H_2O}$$

$$\mathbf{3CH_3CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H_3O^+ \rightarrow 3CH_3CHO + 4Cr^{3+} + 27H_2O}$$

*** Par une solution aqueuse de permanganate de potassium $(K^+ + MnO_4^-)$ en milieu acide.**



Nous constatons :

- qu'un papier imbibé de réactif de Schiff rosit indiquant ainsi la formation de l'éthanal ;
- que le papier pH rougit indiquant la formation de l'acide éthanoïque.

Les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide ont oxydé l'éthanol en éthanal, puis en acide éthanoïque. Au cours de cette réaction ces ions ce sont transformés en ions Mn^{2+}.

$$\mathbf{5CH_3CH_2OH + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 5CH_3CHO + 2Mn^{2+} + 14H_2O}$$

$$\mathbf{5CH_3CH_2OH + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 5CH_3CHO + 2Mn^{2+} + 9H_2O}$$

c) Généralisation

L'oxydation ménagée de tout :
- alcool primaire conduit à un aldéhyde, puis à un acide carboxylique ;
- alcool secondaire conduit à une cétone ;
- alcool tertiaire ne donne rien.

VI. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

1- La réaction d'estérification

a) Définition

L'estérification est la réaction qui se produit entre un acide carboxylique et un alcool. On obtient un ester et de l'eau.

$$\underset{\text{Acide}}{R-C(=O)-OH} + \underset{\text{Alcool}}{R'-OH} \longrightarrow \underset{\text{Ester}}{R-C(=O)-O-R'} + \underset{\text{Eau}}{H_2O}$$

Exple : réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol

$$HCOOH + CH_3CH_2OH \rightarrow HCOO-CH_2CH_3 + H_2O$$

$HCOO\text{-}CH_2CH_3$: Méthanoate d'éthyle

b) Caractéristiques de la réaction d'estérification

- La réaction d'estérification est lente.
- La réaction d'estérification est limitée
- La réaction d'estérification est athermique.

2- La réaction d'hydrolyse

a) Définition

L'hydrolyse est la réaction qui se produit entre un ester et l'eau. On obtient un acide carboxylique et un alcool.

$$\underset{\text{Ester}}{R-C(=O)-O-R'} + \underset{\text{Eau}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acide}}{R-C(=O)-OH} + \underset{\text{Alcool}}{R'-OH}$$

Exple : réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de propyle.

$$CH_3COO-CH_2CH_2CH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2OH$$

b) Caractéristiques de la réaction d'hydrolyse

- La réaction d'hydrolyse d'un ester est lente.
- La réaction d'hydrolyse d'un ester est limitée
- La réaction d'hydrolyse d'un ester est athermique.

3- Notion d'équilibre chimique estérification-hydrolyse

a) L'Equilibre chimique

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse se font simultanément. Elles conduisent à un équilibre chimique.

Lorsque la limite est atteinte, l'alcool, l'acide carboxylique, l'ester et l'eau restent en quantités constantes dans le mélange réactionnel. L'estérification est donc limitée par l'hydrolyse et l'hydrolyse est limitée par l'estérification.

Le symbole ⇄ signifie que les deux réactions se produisent simultanément, il est absolument obligatoire.

b) Paramètres influençant la limite de l'équilibre

On peut augmenter le rendement d'une réaction d'estérification ou d'une réaction d'hydrolyse d'un ester. Pour ce faire, on peut :

- Utiliser un des réactifs en excès ;
- Séparer au fur et mesure de leur formation les produits de la réaction.

Par ailleurs, la limite de l'équilibre chimique estérification-hydrolyse dépend aussi de la nature de l'alcool utilisé.

Enfin, l'élévation de la température et l'utilisation d'un catalyseur, les ions H_3O^+, accélèrent simultanément l'estérification et l'hydrolyse mais ne changent pas leur limite.

Exercice 1

On considère les formules brutes suivantes : $C_nH_{2n+2}O$; $C_nH_{2n}O$ et $C_nH_{2n}O_2$

On considère les familles suivantes des composés organiques : - acide carboxylique ; - cétone ; - alcool ; - aldéhyde ; - éther-oxyde et ester.

1-Quelle est la formule générale des composés organiques cités ci-dessus ?

2-Donner un exemple dans chaque cas.

3-Quel est le groupement fonctionnel qui caractérise les composés appartenant à chaque famille ?

4-Attribuer à chaque famille une formule brute.

Exercice 2

A : $CH_3 – CO – CH_3$; B : $CH_3 – CH_2 – COO – CH_2 – CH_3$ C : $CH_3 – CH_2 – CH_2 – OH$ D : $CH_3 – CH_2 –O – CH_2 – CH_3$

1-Indiquer la fonction caractéristique de chacun de ces corps et les nommer.

2-Le corps C est l'un des produits de l'hydratation d'un alcène en milieu acide. De quel alcène s'agit – il ? Écrire l'équation de la réaction.

3-On fait réagir 25 g de C avec une solution de dichromate de potassium acidifiée. Le composé organique E obtenu donne un test positif avec le réactif de schiff. Par contre quand on fait réagir 10 g de C avec le dichromate de potassium, on obtient un composé organique F sur lequel la liqueur de Fehling est sans action.

a) Indiquer les formules semi-développées et les noms des composés E et F.

b) Dans le cas des réactions supposées totales ; calculer les masses de E et de F obtenus.

Exercice 3

On veut identifier un monoacide carboxylique A, à chaine carbonée saturée. On prend 3,11 g de cet acide et on le dissout dans un litre d'eau pure. On prélève 20 cm^3 de cette qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 5.10^{-2}$ mol/L. L'équivalence acido-basique a lieu quand on a ajoute 16,8 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium.

1-Déterminer la masse molaire ; la formule brute ; la formule semi-développée ainsi que le nom de l'acide A.

2-Proposer des étapes permettant d'obtenir A à partir d'un alcène. Les nommer.

Exercice 4

Il existe deux façons d'écrire la formule générale d'un ester.

1-On écrit la formule d'un ester sous la forme $C_xH_yO_2$, puisque sa molécule contient deux atomes d'oxygène. En déduire la formule de l'ester pour lequel la composition centésimale en carbone et hydrogène vaut : %C = 58,82 ; %H= 9,80

2-a. Pour un ester saturé R–COOR' , les groupes R– et R'– sont des groupes alkyles. En prenant pour R– le groupe alkyle à n atomes de carbone et pour R'– celui qui en contient n', écrire en fonction d'un seul paramètre m, que l'on exprimera en fonction de n et n', la formule générale d'un ester.

b) En déduire sa masse molaire M en fonction de m.

3-Quelle est la formule brute d'un ester dont la masse molaire vaut $102 g.mol^{-1}$

Écrire les FSD possibles, les nommer.

Exercice 5

On introduit dans un ballon 57,5 g d'éthanol et 75 g d'acide éthanoïque.

On chauffe à reflux pendant quelques heures. On reffroidit et on dilue le contenu du ballon dans un litre d'eau.

On prélève alors 20 cm^3 de la solution et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2 $mol.L^{-1}$. Le volume de solution d'hydroxyde nécéssaire pour obtenir l'équivalence est de 10 cm^3.

1) Écrire l'équation-bian de la réaction qui se produit dans le ballon. Quel nom donne-t-on à ce type de réaction ? nommer le produit obtenu.

2) Quelle est la quantité de matière d'acide éthanoïque restant ?

3) Quelle masse d'ester a-t-on formé ? Quel est le pourcentage d'acide estérifié ?

4) Quelles sont alors les caractéristiques de cette réaction ?

5) Si l'on avait catalysé la réaction avec une faible quantité d'acide sulfurique concentré, quelle masse d'ester aurait-on pu espérer obtenir ? pourquoi ?

Exercice 6

Le méthanoate d'éthyle ou formate d'éthyle est un ester à odeur de rhum. Il est synthétisé par l'action de l'éthanol sur l'acide méthanoïque ou l'acide formique.

1) Éthanol

1. Écrire la F S D de l'éthanol et préciser sa fonction chimique.
2. Par quelle réaction chimique peut-on préparer l'éthanol au laboratoire à partir de l'éthylène ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

2) Synthèse de l'ester.

On ajoute au mélange (acide méthanoïque et éthanol) un peu d'acide sulfurique concentré puis on réalise un chauffage au reflux.

1. Donner un nom à l'action de l'éthanol sur l'acide méthanoïque.

2. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

3. Quelles sont les principales caractéristiques de cette réaction ?

4. Quel est le rôle de : - l'acide sulfurique ? – du chauffage ?

5. Citer deux méthodes permettant d'augmenter le rendement de cette réaction.

3) On fait réagir de la soude (NaOH) sur le formate d'éthyle à chaud.

1. Nommer cette réaction .

2. Écrire l'équation-bilan de cette réaction en nommant les produits obtenus.

Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?

CHAPITRE VI : OXYDATION – REDUCTION

COUPLES OXYDANT/REDUCTEUR

Objectifs pédagogiques

1. Définir : un oxydant, un réducteur, une oxydation, une réduction et une réaction d'oxydoréduction.
2. Ecrire une réaction d'oxydation, une réaction de réduction et une réaction d'oxydoréduction.
3. Expliquer l'action de solution d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique sur certains métaux et pas sur d'autres.
4. Prévoir la réaction entre un oxydant et un réducteur.

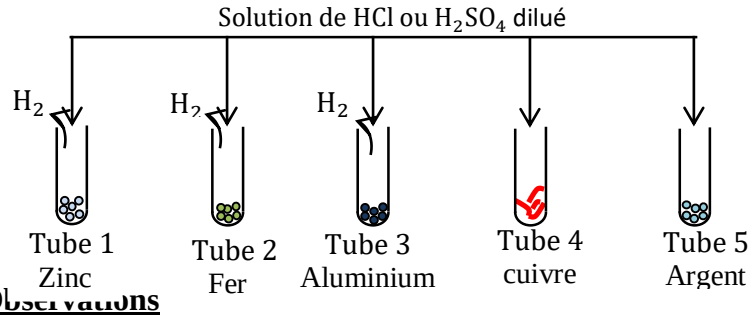
I- Exemples de réactions d'oxydoréduction

1- Quelques définitions

* Un oxydant est une espèce chimique qui gagne (capte) un ou plusieurs électrons.
* Un réducteur est une espèce chimique qui cède (perd) un ou plusieurs électrons.
* Une oxydation est une perte d'électrons par un réducteur.
* Une réduction est un gain d'électrons par un oxydant.
* Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur. Au cours de cette réaction, il y a simultanément oxydation et réduction.

2- Action d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique sur certains métaux

a) Expérience



b) Observations

* Les solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide sulfuriques (H_2SO_4) dilué sont sans action sur le cuivre et l'argent.
* Par contre ces solution réagissent avec les métaux comme le zinc, le fer, l'aluminium… en produisant un dégagement de dihydrogène et formation de cations métalliques Zn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}…

c) Interprétations

Les métaux Zn, Fe et Al subissent chacun une oxydation et passent à l'état d'ions métalliques Zn^{2+}, Fe^{2+}et Al^{3+}. Les demi-équations électroniques sont :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

Les électrons cédés sont captés par les ions hydroniums H_3O^+ de la solution acide en se réduisant en dihydrogène selon les demi-équations électroniques :

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

On en déduit donc les équations bilans des réactions observées dans les tubes :

* <u>Tube 1</u>

$$\begin{array}{r|l} 1 & Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ 1 & 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \\ \hline & Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O \end{array}$$

*<u>Tube 2</u>

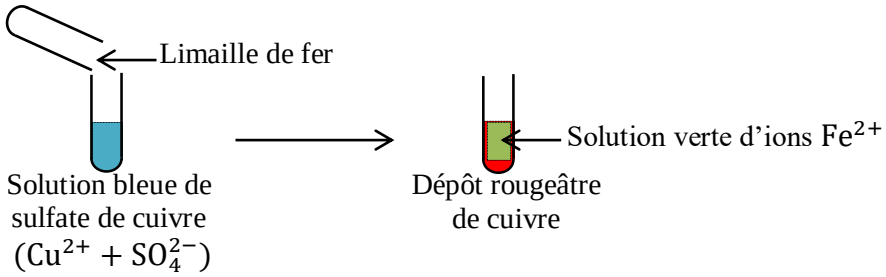
$$\begin{array}{r|l} 1 & Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ 1 & 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \\ \hline & Fe + 2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O \end{array}$$

* <u>Tube 3</u>

$$\begin{array}{r|l} 2 & Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \\ 3 & 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \\ \hline & 2Al + 6H_3O^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2 + 6H_2O \end{array}$$

3- <u>Réaction entre un ion métallique et un métal</u>

a) <u>Actions des ions cuivre II sur le métal fer</u>



<u>Demi-équations électroniques</u>

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

<u>Equation bilan de réaction</u>

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

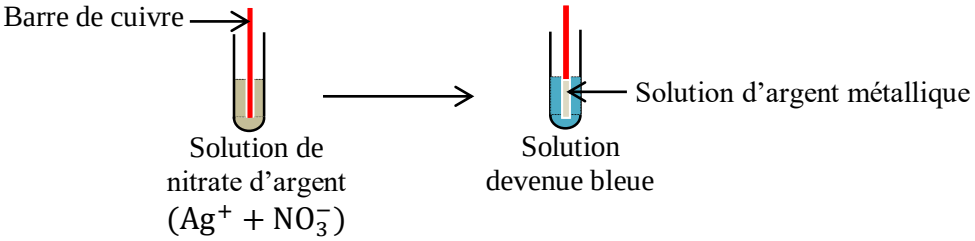
On peut mettre en évidence la formation d'ions Fe^{2+} avec la soude par formation d'un précipité verdâtre d'hydroxyde de fer II de formule $Fe(OH)_2$.

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

NB : La réaction entre les ions Fe^{2+} le métal Cu est impossible.

$$Fe^{2+} + Cu \rightarrow \text{impossible}$$

b) <u>Action des ions</u> <u>Ag^+ sur le métal cuivre</u>



Demi-équations électroniques

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

Equation bilan de la réaction

$$\begin{array}{c|l} 1 & Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \\ 2 & Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \\ \hline & Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag \end{array}$$

La couleur bleue de la solution témoigne de la présence des ions Cu^{2+} qui donnent un précipité bleue d'hydroxyde de cuivre avec la soude.

NB : Les ions Cu^{2+} sont sans action sur le métal argent.

$$Cu^{2+} + Ag \rightarrow \text{ impossible}$$

4- Réaction d'oxydoréduction

Lors d'une réaction d'oxydoréduction il y a réduction de l'oxydant par le réducteur et oxydation du réducteur l'oxydant.

$$2Ag^+ + Cu \longrightarrow 2Ag + Cu^{2+}$$

Oxydation

Réduction

II- Prévision des réactions d'oxydoréduction

1- **Notion de couple oxydant/réducteur**

- Dans certaines conditions les ions Cu^{2+} peuvent se transformer en cuivre métallique Cu.
- Dans d'autres conditions le métal cuivre peut s'oxyder en ion cuivre Cu^{2+}.

Les deux espèces Cu^{2+} et le Cu forment un couple oxydant/réducteur ou couple redox noté Cu^{2+}/Cu qui s'écrit :

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

Autres exemples de couples redox

$$Ag^+/Ag \Rightarrow Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$$
$$Zn^{2+}/Zn \Rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$$
$$Fe^{2+}/Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$$
$$Pb^{2+}/Pb \Rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$$
$$Al^{3+}/Al \Rightarrow Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al$$
$$H_3O^+/H_2 \Rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2H_2O$$
$$NO_3^-/NO \Rightarrow NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 6H_2O$$

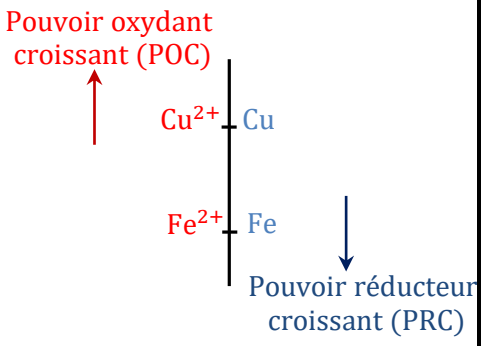
2- Classification des couples oxydant/réducteur

a) Classification des couples Cu^{2+}/Cu, Ag^{+}/Ag et Fe^{2+}/Fe

Classification des couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe

L'action des ions Cu^{2+} sur le fer se traduit par l'équation bilan :

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



La réaction inverse étant impossible on en déduit que :

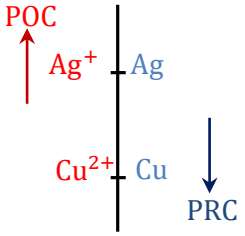
* Cu^{2+} est plus oxydant que Fe^{2+} ;
* Fe est plus réducteur que Cu ;

D'où la classification :

Classification des couples Cu^{2+}/Cu et Ag^{+}/Ag

L'action d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $(Ag^{+} + NO_3^{-})$ sur le métal cuivre se traduit par l'équation bilan :

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

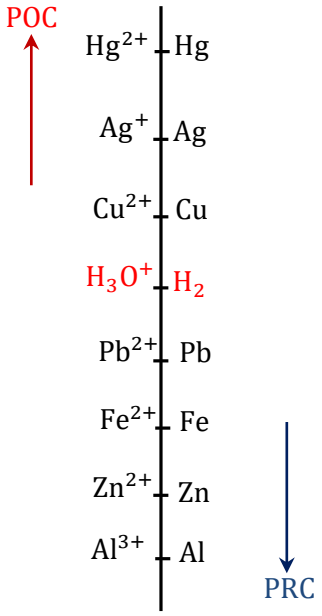


La réaction inverse étant impossible on en déduit que :

* Ag^{+} est plus oxydant que Cu^{2+} ;
* Ag est plus réducteur que Cu ;

D'où la classification :

b) Généralisation

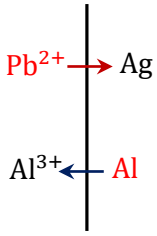


3- Prévision des réactions d'oxydoréduction

* Entre deux couples redox la réaction naturelle est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.

Exples : Couples Pb^{2+}/Pb et Al^{3+}/Al.

$$\begin{array}{r|l} 3 & Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb \\ 2 & Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \\ \hline & 3Pb^{2+} + 2Al \rightarrow 3Pb + 2Al^{3+} \end{array}$$



* Les métaux des couples situés au-dessous du couple H_3O^+/H_2 sont oxydés par l'ion hydronium H_3O^+ avec dégagement du dihydrogène H_2. Ces métaux peuvent donc réagir naturellement avec des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.
Par contre les métaux des couples situés au-dessus du couple H_3O^+/H_2 sont inattaquables par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice 1

Un clou en fer de masse m = 500 mg est plongé dans 50 mL d'acide chlorhydrique à 1,0 $mol.L^{-1}$.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

2. Calculer le volume de dihydrogène dégagé ,mesuré dans les condition normales de température et de pression ,lorsque tout le clou a été oxydé.

3. Calculere la concentration des ions Fe^{2+} et Cl^- présentent dans la solution en fin de réaction. Masse atomique molaire de fer :M(Fe) = 56 $g.mol^{-1}$

Exercice 2

20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique sont mis en présence de 0,1 g de zinc. On recueille en fin de réaction, 11,4 cm^3 de dihydrogène gazeux, mésurés dans les CNTP, puis on sépare le zinc restant de la solution.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Calculer la masse du zinc restant.

3. Calculer la concentration des ions Zn^{2+} dans la solution.

4. Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 $mol.L^{-1}$ serait nécessaire pour transformer tous les ions Zn^{2+} en précipité d'hydroxyde de zinc ?

5. Que se passe-t-il si on ajoute encore de l'hydroxyde de sodium ?

Masse atomique molaire du zinc :M(Zn) = 65,4 $g.mol^{-1}$

Exercice 3

50 g d'un mélange de poudre de cuivre et de zinc sont mis en présence d'acide chlorhydrique en excès. On recueille 11,2 L de dihydrogène mesuré dans les conditions normales.

1. Écrire les demi-équations électroniques et l'équation-bilan de la réaction. Seul le zinc est plus réducteur que le dihydrogène.

2. Lorsque la réaction s'arrête, y a-t-il un résidu solide ? quel est-il ?

3. Quelle est la masse du résidu solide ? quelle est la composition en masse du mélange ?

Exercice 4

10 g d'un mélange d'aluminium et de fer en poudre sont oxydés par une solution d'acide chlorhydrique de volume v = 250 mL.

1. Écrire les demi-équations électroniques et les équations-bilan des réactions.

2. Sachant que la concentration des ions Al^{3+} et Fe^{2+} en solution sont égales lorsque l'acide a totalement oxydé les deux métaux, calculer la masse de chaque métal dans l'échantillon.

3. En déduire le volume de dihydrogène dégagé et la quantité minimale d'acide chlorhydrique utilisé.

4. Quelle est la concentration minimale de l'acide utilisé ?

Masses atomiques molaires de fer en $g.mol^{-1}$: M(Fe) = 56 ; M(Al) = 27.

Exercice 5

10 g d'un mélange de poudre de cuivre, d'aluminium et de fer sont oxydés par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.

1. Quelles sont les réactions qui se produisent ?

2. On recueille 6,38 L de dihydrogène et un résidu solide de 2,5 g. Calculer la masse de chaque métal dans l'échantillon. M(Cu)=63,5 ; M(Al)=27 ;M(Fe)=56 .

Exercice 6

Le zamak-5 est un alliage de zinc, d'aluminium (4%), de cuivre (1%) et de magnésium (0,05%). Les pourcentages sont donnés en masse. On oxyde un échantillon de 1 g de zamak avec de l'acide sulfurique dilué dont l'équation de son action avec l'eau s'écrit :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2\ H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

1. Écrire les demi-équations électroniques de toutes les réactions d'oxydation et de réduction, ainsi que les équations-bilan.

2. Calculer la masse de chaque métal dans l'échantillon.

3. Quelle est la quantité de matière minimale d'acide sulfurique nécessaire pour oxyder les métaux de l'échantillon ? y-a-il un résidu solide ?

4. Quel est le volume de dihydrogène dégagé, mesuré dans les conditions normales ?

5. Le volume de la solution est de 1 litre. Calculer la concentration des ions métalliques qu'elle renferme. M(Mg) = 24 ;M(Zn)= 65 ;M(Al)=27 et M(Cu)=63,5

Exercice 7

L'étain Sn réduit les ions Cu^{2+} par une réaction totale. 2,00 g de poudre d'étain sont mis en présence de 50 cm^3 d'une solution de sulfate de cuivre à 0,2 $mol.L^{-1}$ L'étain donne l'ion Sn^{2+}.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

2. Calculer la concentration de la solution en ions Sn^{2+} en fin de réaction.

3. On filtre la solution. Quelle est la masse du solide recueilli ?

4. Ce solide est mis en présence d'acide chlorhydrique. Écrire les équations des réactions qui ont lieu.

6. Calculer le volume de dihydrogène dégagé en supposant que la quantité d'acide est suffisante pour que les réactions soient totales. On donne : M(Sn) = 118,7 et M(Cu)=63,5.

Exercice 8

On dispose d'une solution de chlorure d'or $AuCl_3$ contenant 3,045 g de ce composé par litre de solution. On introduit dans 500 mL de cette solution, une masse m d'argent.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction produite. Identifier l'oxydant, le réducteur, l'oxydation puis la réduction.

2. Calculer la masse minimale d'argent qui libère, à l'état de métal, tout l'or contenu dans les 500 mL de solution.

3. Quelle est alors la masse d'or obtenue ?

4. S'agit-il de la fameuse transmutation d'un métal en or des alchimistes ?

5. Quelles est la concentration des ions Ag^+ dans la solution obtenue ?

On donne M(Cl) = 35,5 ;M(Ag) = 108 et M(Au) = 207 (en $g.mol^{-1}$)

CHAPITRE VII : PILES ET POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION

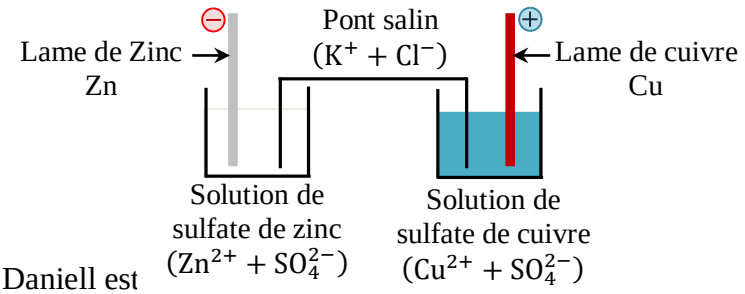
● **Objectifs pédagogiques**

1. Description et fonctionnement d'une pile.
2. Définir le potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant/réducteur.
3. Prévoir la réaction naturelle pouvant se produire entre deux couples oxydant/réducteur donnés à partir des potentiels standards.
4. Déterminer la polarité et la force électromotrice d'une pile à partir des potentiels standards.

I- Réaction d'oxydoréduction au sein d'une pile

1- Etude de la pile Daniell ou pile Zinc/Cuivre

a) Schéma et description de la pile Daniell



La pile Daniell est

* Un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de zinc $(Zn^{2+} + SO_4^{2-})$ dans laquelle plonge une lame de zinc. L'ensemble constitue **la demi-pile Zn^{2+}/Zn**.

* Un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de cuire II $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ dans laquelle plonge une lame de cuivre. L'ensemble constitue **la demi-pile Cu^{2+}/Cu**.

* Les deux lames métalliques constituent **les électrodes** de la pile. Les couples redox mis en jeu sont : Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu.

NB : Le pont salin contient une solution de chlorure de potassium $(K^+ + Cl^-)$. Il assure **le contact électrique** entre les deux solutions.

b) Caractéristiques de la pile

* Pôle positif : Electrode de cuivre.

* Pôle négatif : Electrode de zinc.

* Force électromotrice f.e.m. de la pile : $\mathbf{E = V_{Cu} - V_{Zn} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} \Rightarrow E = E_{Zn/cu} = 1,10V.}$

c) Fonctionnement de la pile Daniell

* Les réactions aux électrodes lorsque la pile fonctionne sont :

- Au pôle négatif, il y a oxydation du métal zinc en ions Zn^{2+}.

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

Il se produit donc une diminution de la masse de l'électrode de zinc alors que la concentration des ions Zn^{2+} augmente

- Au pôle positif, il y a réduction des ions Cu^{2+} en cuivre.

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

Il se produit une augmentation de la masse de l'électrode de cuivre alors que la concentration des ions Cu^{2+} diminue.

* Le bilan de fonctionnement de la pile Daniell se traduit par l'équation-bilan suivante :

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

* Par convention, on représente la pile Daniell de la facon suivante :

$$Zn \mid Zn^{2+} :: Cu^{2+} \mid Cu$$

NB : Le pont salin permet grâce à un double courant ionique d'assurer la neutralité électrique dans chaque demi-pile. Il envoie des cations dans le bécher du pôle positif et des anions dans le bécher du pôle négatif.

2- Généralisation

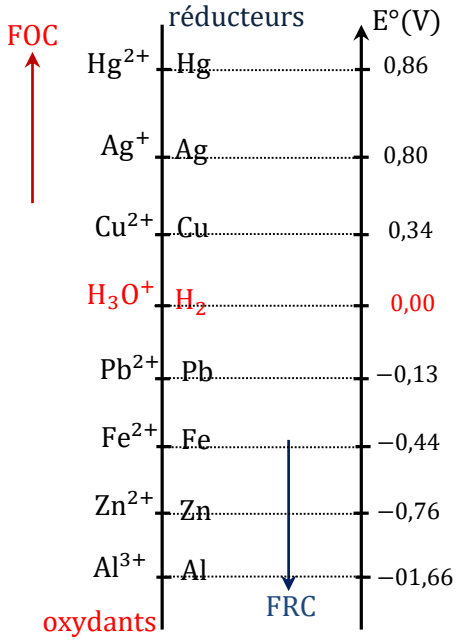
On peut faire fonctionner des piles de type Daniell avec d'autres couples oxydant/réducteur. Dans tous les cas :

- Le pôle positif de la pile est constitué du métal le moins réducteur.

- Le pôle négatif de la pile est constitué du métal le plus réducteur.

- Lorsque la pile fonctionne en générateur, il se produit une réduction au pôle positif et une oxydation au pôle négatif.

- Lorsque la pile fonctionne en générateur, il se produit une augmentation de masse de l'électrode se trouvant au pôle positif et une diminution de masse de l'électrode se trouvant au pôle négatif.



II- Potentiel d'oxydoréduction

1- Classification électrochimique quantitative

* Chaque couple oxydant/réducteur Ox/red donné est caractérisé par son potentiel noté $E^{\circ}_{ox/red}$ et qui s'exprime en volt (V).

* Plus un oxydant est fort plus le potentiel redox du couple auquel il appartient est élevé.

* Plus un réducteur est fort plus le potentiel redox du couple auquel il appartient est faible.

2- Prévision des réactions naturelle pouvant se produire entre deux couples oxydant/réducteur donnés

* **La seule réaction naturelle possible entre deux couples oxydant/réducteur est celle de l'oxydant appartenant au couple de potentiel le plus élevé et du réducteur appartenant au couple de potentiel le plus bas.**

* Une réaction d'oxydoréduction peut être considérer comme totale si la différence des potentiels d'oxydoréduction des deux couples intervenant dans la réaction est supérieure ou égale à 0,3V.

3- Détermination de la polarité et de la force électromotrice d'une pile

* **Le pôle positif de la pile est constitué par l'électrode du couple de plus haut potentiel, le pôle négatif par l'électrode du couple de plus bas potentiel.**

* La force électromotrice E de la pile est égale à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du couple intervenant au pôle positif et le potentiel d'oxydoréduction du couple intervenant au pôle négatif.

$$E = E^{\circ}_{(couple\ borne\ +)} - E^{\circ}_{(couple\ borne-)}$$

Exercice 1

1. Donner la description de la pile Daniell. Schéma-équation-bilan-électrodes.

2. Lorsqu'une pile débite dans un circuit, y a-t-il oxydation ou bien réduction au niveau de l'électrode positive ?

3. Quel est le rôle du pont électrolytique dans la confession d'une pile ?

4. Décrire l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.). Quel couple met-on en jeu ?

5. On donne les potentiels normaux : $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -$ O,76 V et : $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -$ 0,40V Prévoir si une réaction s'effectue :

a) Quand on met du Cadnium métal dans une solution de sulfate de zinc.

b) Quand on met du zinc métal dans une solution de sulfate de cadnium.

c) Quand on mélange des solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cadnium.

Exercice 2

1. Comment constituer une pile faisant intervenir les couples Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni ? (Faire le schéma)

2. Quel est le pôle positif de la pile ? Que vaut sa f.é.m. ?

3. Comment la masse de l'électrode négative varie-t-elle lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant 2 heures ?

Données :$E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0,34 V ; $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -$ 0,23V ; $N = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} ; $-$ e = $-1{,}6.10^{-19}$ C.

Masses atomiques molaires en $g.mol^{-1}$: M(Ni) = 58,7 ; M(Cu) = 63,5 ;

Exercice 3

On place 50 mg de cuivre dans 100 mL d'une solution de chlorure d'or $AuCl_3$ à 10^{-2} $mol.L^{-1}$; on agite jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

1. En vous reportant aux potentiels normaux, prévoir la réaction qui s'éffectue.

2. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Est-elle totale ?

3. Calculer en fin de réaction :

a) La masse du dépôt métallique ;

b) La concentration de chacun des ions métalliques en solution.

Données : $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0,34 V et $E^0_{Au^{3+}/Au}$ =1,50V

Masses atomiques molaires en $g.mol^{-1}$: M(Au) = 197 ; M(Cu) = 63,5

Exercice 4

On donne les potentiels normaux : $E^{\circ}_{Ag^+/Ag}$ = 0,80 V ; $E^{0}_{Au^{3+}/Au}$ = 1,50V

On réalise la pile théorique : $Au/Au^{3+}(1mol.L^{-1})$ ⁝⁝ $Ag^{+}(1mol.L^{-1})/Ag$.

1. Faire son schéma et indiqué :

2. a) Sa polarité ; b) sa f.é.m ; c) les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui s'éffectue dans la pile lorsqu'elle débite.

3. On laisse la pile fonctionner pendant 3h et on constate que la masse d'une électrode a augmenté de 98,5mg.

a) De quelle électrode s'agit-il ?

b) calculer la diminution de masse de l'autre électrode puis

c) l'intensité du courant supposée constante, qui a circulé.

Données : M(Au) =197 ; M(Ag)=108 ; 1**F** = 96500C

CHAPITRE VIII : • GENERALISATION DE NOTION DE COUPLE OXYDANT-REDUCTEUR.

● **Objectifs pédagogiques**

1. Savoir équilibrer toutes les équations d'oxydoréduction
2. Définir le dosage redox
3. Savoir doser par manganimétrie et iodométrie

I Généralisation de l'oxydoréduction en solution aqueuse

1-Le couple ion fer III –ion fer II (Fe^{3+}/Fe^{2+})

►La demi-équation liée au couple (Fe^{3+}/Fe^{2+})

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

►La réaction spontanée entre le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) *et le couple Cu^{2+}/Cu*

$E^0_{Cu^{2+}/Cu}$= 0,34V et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$= 0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de Cu par Fe^{3+}

$$\begin{array}{l} 2\times\left\{\begin{array}{l} Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \end{array}\right. \\ \hline \quad 2Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+} \end{array}$$

2-Le couple ion dichromate –ion chrome III ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)

►La demi-équation liée au couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)

Les ions $Cr_2O_7^{2-}$ont une couleur jaune orangé en solution et les ions Cr^{3+} une couleur verte.
Pour établir la demi-équation électronique du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$**,** on suit une procédure qui sera valable pour toutes les oxydoréductions en milieu acide.

–1ère étape : On écrit les deux partenaires du couple en équilibrant les atomes autres que H et O

$$Cr_2O_7^{2-} \rightleftarrows 2Cr^{3+}$$

– 2ème étape : On équilibre les atomes O en utilisant les molécules d'eau. Comme il y a 7 atomes de O à gauche, il faut donc ajouter 7 H_2O à droite.

$$Cr_2O_7^{2-} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

– 3ème étape : On équilibre les atomes H en utilisant les ions H^+. Comme il y a 14 atomes H à droite il faut donc ajouter $14H^+$ à gauche

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

–4ème étape : On transforme les H+ en ion H_3O^+ en utilisant les molécules H_2O. Comme il y a 14H+ à gauche, il faut ajouter donc 14 H_2O à droite.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

–5ème étape : On équilibre les charges en ajoutant les e–. Comme il y a 12 charges + à gauche et 6 charges + à droite, il faut donc ajouter 6 e– à gauche pour équilibrer les charges.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

►La réaction spontanée entre le couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) *et le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+})*

$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$=1,33V et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$=0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$**.**

$$\begin{array}{l} 6\times\left\{\begin{array}{l} Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O \\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \end{array}\right. \\ \hline \quad Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 21H_2O \end{array}$$

►La réaction spontanée entre le couple $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ *et le couple* (CH_3-CHO/CH_3-CH_2OH)

$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$=1,33V et $E^0_{CH_3-CHO/CH_3-CH_2OH}$=0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de CH_3-CH_2OH par $Cr_2O_7^{2-}$.

$$3x\begin{cases} Cr_2O_7^{2-}+14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}+21H_2O \\ CH_3CH_2OH + 2H_2O \rightarrow CH_3CHO + 2H_3O^+ + 2e^- \end{cases}$$

$$Cr_2O_7^{2-}+3CH_3CH_2OH+8H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+3CH_3CHO+15H_2O$$

3-Le couple ion permanganate –ion manganèse II (MnO_4^-/Mn^{2+})

► La demi-équation liée au couple (MnO_4^-/Mn^{2+})

L'ion MnO_4^- à une couleur violette en solution alors que l'ion Mn^{2+} est incolore en solution.

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$$

►La réaction spontanée entre le couple (MnO_4^-/Mn^{2+}) *et le couple* (Fe^{3+}/Fe^{2+})

$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$=1,51V et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$=0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de Fe^{2+} par MnO_4^-.

$$5x\begin{cases} MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \end{cases}$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$$

4-Le couple dichlore –ion chlorure (Cl_2/Cl^-)

►La demi-équation liée au couple (Cl_2/Cl^-)

Le dichlore est un gaz de couleur verdâtre.

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

► La réaction spontanée entre le couple (Cl_2/Cl^-) *et le couple* (Fe^{3+}/Fe^{2+})

$E^0_{Cl_2/Cl^-}$=1,36V et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$=0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de Fe^{2+} par Cl_2.

$$2x\begin{cases} Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \end{cases}$$

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

5-Le couple diiode –ion iodure (I_2/I^-)

►La demi-équation liée au couple (I_2/I^-)

Le diode a une couleur brune en solution mais l'ion iodure est incolore.

$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$$

►La réaction spontanée entre le couple (I_2/I^-) *et le couple* (Fe^{3+}/Fe^{2+})

$E^0_{I_2/I^-}$=0,53V et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$=0,77V La réaction naturelle entre les deux couples est la réduction de Fe^{3+} par I^-

$$2x\begin{cases} Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \\ 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \end{cases}$$

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

6-Le couple ion tétrathionate –ion thiosulfate $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$

► La demi-équation liée au couple $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$

$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$$

►La réaction spontanée entre le couple (I_2/I^-) *et le couple* ($S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$)

$E^0_{I_2/I^-}$=0,53V et $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}$=0,08V La réaction naturelle entre les deux couples est la réduction de I_2 par $S_4O_6^{2-}$

$$\begin{cases} 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^- \\ I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \end{cases}$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

7-<u>Le couple ion tétrathionate –ion thiosulfate</u> *(NO_3^-/NO)*

► La demi-équation liée au couple *(NO_3^-/NO)*

$$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 6H_2O$$

►La réaction spontanée entre le couple *(NO_3^-/NO) et le couple Cu^{2+}/Cu*

$E^0_{Cu^{2+}/Cu}$=0,34V et $E^0_{NO_3^-/NO}$=0,96V La réaction naturelle entre les deux couples est l'oxydation de Cu par Fe^{3+}

$$\begin{cases} 2x\ NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow NO + 6H_2O \\ 3x\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \end{cases}$$

$$2NO_3^- + 8H_3O^+ + 3Cu \rightarrow 2NO + 12H_2O + 3Cu^{2+}$$

Le monoxyde d'azote NO est un gaz incolore qui s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote NO_2 en contact de l'air

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2$$

II/ Dosage d'oxydoréduction

1. <u>Généralités</u>

a) <u>Définition</u>.

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

<u>b) Dosages directs</u>

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),

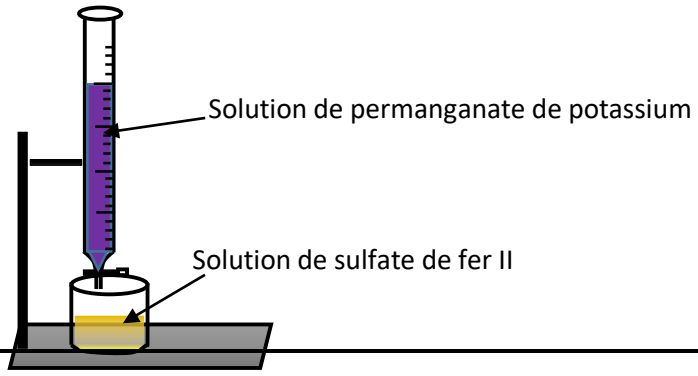
–rapide (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).

2. <u>La manganimétrie</u>

<u>a) Définition</u>

La manganimétrie consiste à doser une solution réductrice par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire connue.

<u>b) Dosages de l'ion fer II par le permanganate de potassium</u>



Dans un bécher on verse, à l'aide d'une pipette graduée, un volume V_{red} de solution de sulfate de fer II de concentration molaire C_{red} inconnue. On y ajoute un peu d'acide sulfurique concentré. On fait couler goutte à goutte une solution de permanganate de concentration molaire Cox connue placée dans une burette graduée. Le milieu réactionnel a une couleur jaune clair tant qu'il reste encore des ions fer II. Lorsque ce milieu devient rose violacé, pour un certain volume Vox de solution versée, c'est qu'on a atteint l'équivalence. L'équation de la réaction est la suivante :

$$\boldsymbol{MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O}$$

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

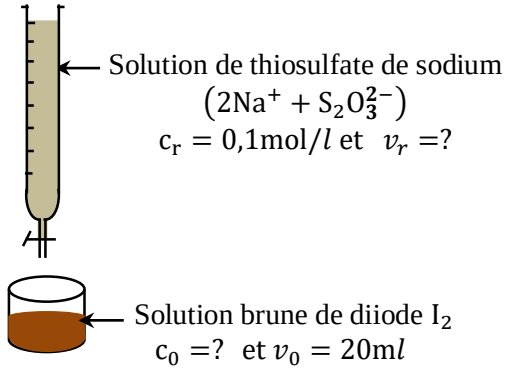
$$\frac{C_{red}V_{red}}{5} = \frac{C_{ox}V_{ox}}{1} \Longrightarrow C_{red} = 5\frac{C_{ox}V_{ox}}{V_{red}}$$

3-<u>Dosage d'une solution de diiode par une solution d'ions thiosulfate $\mathbf{S_2O_3^{2-}}$</u>

● L'équivalence est obtenue (le diiode a été entièrement consommé) lorsque la solution contenue dans le bécher devient incolore.

● Les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette réaction sont :

- I_2/I^- : $E^\circ_{I_2/I^-} = +0{,}54V$;
- $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $E^\circ_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = +0{,}08V$.



● Equation-bilan de la réaction de dosage

$$\begin{array}{l|l} 1 & 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^- \\ 1 & I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \\ \hline & I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \end{array}$$

● Calcul de la concentration c_0 de la solution de dichromate de potassium.

A l'équivalence on a : $\frac{\mathbf{n}_{I_2}}{\mathbf{1}} = \frac{\mathbf{n}_{S_2O_3^{2-}}}{\mathbf{2}} \Rightarrow \mathbf{2n}_{I_2} = \mathbf{n}_{S_2O_3^{2-}}$

Or, $n_{I_2} = c_0 \cdot v_0$ et $n_{S_2O_3^{2-}} = c_r \cdot v_r$ donc $\mathbf{2c_0 \cdot v_0 = c_r \cdot v_r}$ d'où $\mathbf{c_0 = \frac{1}{2} c_r \cdot \frac{v_r}{v_0}}$

AN : $v_r = 8ml$ donc $c_0 = \frac{1}{2} \cdot 0{,}1 \cdot \frac{8}{20} \Rightarrow c_0 = 0{,}02 mol/l$.

<u>NB</u> : **Le diiode est très utilisé dans les dosages d'oxydoréduction : c'est l'iodométrie.**

EXERCICES D'APPLICATIONS

<u>Exercice 1</u>

1. Écrire les demi-équations électroniques des couples :
a) Fe^{3+}/Fe^{2+} ; b) Cl_2/Cl^- ; c) MnO_4^- d) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$; e) $S_4O_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$ quels sont les noms de ces ions ?
2. Écrire l'équation-bilan de la réduction des ions MnO_4^- par les ions Fe^{2+} en milieu acide.

3. L'éthanol peut être oxydé en éthanal qui peut être oxydé à son tour en acide éthanoïque. Écrire les demi-équations électroniques.
4. Écrire l'équation-bilan d'oxydation d'éthanol en éthanal par uns solution acidifiée de dichromate de potassium.
5. Écrire l'équation-bilan d'oxydation d'éthanal en acide éthanoïque par une solution acidifiée de permaganate de potassium.

Exercice 2

On dissout 10 g de sulfate de fer III $Fe_2(SO_4)_3$ dans 100 mL d'eau.
1. Calculer la concentration en ions Fe^{3+} et SO_4^{2-} de la solution.
2. On introduit de la limaille de fer en excès. Montrer que le fer est oxydé et écrire l'équation-bilan de la réaction.
3. Déterminer la variation de la masse du fer métallique lorsque tous les ions Fe^{3+} ont été réduits.
4. Calculer la concentration des ions Fe^{2+}.($M_{Fe} = 56$; $M_S = 32$ et $M_O = 16$).

Exercice 3

On introduit lentement dans 50 g de propan-1-ol une solution acide contenant 80 g de dichromate de potassium. On sépare, par distillation le propanal au fur et à mésure de sa formation.
1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
2. Quel est, de l'ion dichromate ou du propan-1-ol, le réactif en excès au cours de la réaction ? pourquoi ?
3. Calculer la masse de propanal obtenu si la réaction est totale.
4. En réalité on obtient que 21,3 g de propanal ; calculer le rendement de la réaction. ($M_H=1$; $M_C=6$; $M_K = 39$; $M_{Cr} = 52$ et $M_O = 16$)

Exercice 4

Le sulfate de fer II cristallisé est hydraté : $FeSO_4,xH_2O$. Afin de déterminer x, on pèse 3 g de ce produit que l'on dissout dans la quantité d'eau nécéssaire à l'obtention de 100 mL de solution. Puis on prélève 10 mL de laa solution obtenue que l'on dose en milieu acide par une solution de permaganate de potassium $KMnO_4$ à 0,02 mol.L^{-1}. La coloration violette persiste lorsqu'on a versé 10,8 mL de la solution de $KMnO_4$.

1. Écrire les demi-équations électroniques et l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2. Calculer la concentration de la solution de sulfate de fer II.

3. En déduire x. ($M_H = 1$; $M_{Fe} = 56$; $M_S = 32$ et $M_O = 16$).

Exercice 5

Afin de doser une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, on fabrique une solution titrée de sulfate de fer II $FeSO_4$ à 0,02 mol.L^{-1}.

1. Écrire les demi-équations électroniques des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu acide et l'équation-bilan de la réaction. Que peut-on dire de cette réaction ? $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33$ V

2. Il n'est pas possible de procéder à un dosage simple, car les ion $Cr_2O_7^{2-}$ sont jaune orange, Cr^{3+} verts et Fe^{3+} rouille. On ne verrait aucun changement de couleur à l'équivalence. On procède alors de la façon suivante :

Dans 50 mL de la solution titrée de sulfate de fer II $FeSO_4$, on verse 10 mL de la solution de dichromate de potassium. On admettra que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions $Cr_2O_7^{2-}$.

Il suffit alors de doser les ions Fe^{2+} restant par le permaganate de potassium $KMnO_4$. Pour cela on utilise une solution à 0,01 mol.L^{-1} de permaganate de potassium. La teinte violette persiste pour un volume versé de 12 cm^3.

a) Calculer la quantité de matière d'ions permaganate MnO_4^- versés à l'équivalence.

b) Calculer la quantié de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions MnO_4^-.

c) Calculer la quantité de matière d'ions Fe^{2+} contenus dans les 50 mL du prélèvement initial.

d) Quelle est la quantité de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions $Cr_2O_7^{2-}$?

e) Quelle est la quantité de matière d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ qui ont réagit ?

f) Montrer que la concentration de la solution de dichromate de potassium étudié est $6{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Exercice 6

On donne les potentiels normaux : $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$= 0,15V ; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ = 1,51 V

1)Écrire les demi-équations électroniques correspondant à ces deux couples.

2) L'ion Sn^{4+} peut-il oxyder l'ion Mn^{2+} ou l'ion MnO_4^- peut-il oxyder l'ion Sn^{2+} ?

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue. Est – elle totale ?

3)On considère une solution de chlorure d'étain II $SnCl_2$ à 19 g par litre. On prélève 200ml.

a) Calculer la quantité de matière d'ion Sn^{2+} contenu dans la solution prélevée.

b) A partir de l'exploitation des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan, calculer la masse de permanganate de potassium $KMnO_4$ qu'il faut faire réagir en milieu acide pour oxyder tous les ions Sn^{2+} en ions étain IV Sn^{4+}.

4)On constitue la pile théorique (conditions standard) :Pt/Sn^{4+} , Sn^{2+} ⁝⁝ MnO_4^- , Mn^{2+}/Pt

Déterminer a) Sa polarité b) Sa f.é.m. ;

c)Les réactions aux électrodes

Masses atomiques molaires en g.mol^{-1} M_H=1 ; M_C=12 ; M_{Cl}=35,5 M_K=39 ; M_{Mn}=55 ; M_{Sn}=118,7.

Exercice 7

On désir doser une solution de diiode de concentration voisine de 5.10^{-2} mol/L par une solution de thiosulfate de sodium que l'on prépare. Les cristaux de thiosulfate de sodium ont pour formule $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$.

1) Quelle masse de thiosulfate de sodium doit-on dissoudre pour obtenir V = 100 cm^3 de solution réductrice de concentration 0,1 mol/L ?

2) Le prélèvement de solution de diiode placé dans le bêcher à un volume de 20 cm^3. L'équivalence est obtenue pour un volume versé de solution de thiosulfate égal è 18,6 cm^3. Quelle est la concentration de la solution de diiode ?

CHAPITRE IX : GENERALISATION DE L'OXYDOREDUCTION

● **Objectifs pédagogiques**

1. Définir nombre d'oxydation.
2. Utiliser les nombres d'oxydation pour l'identification d'une réaction d'oxydoréduction.
3. Utiliser les nombres d'oxydation pour l'équilibrage d'une réaction.
4. Définir une réaction d'oxydoréduction par voie sèche.

I- Quelques réactions d'oxydoréduction par voie sèche

Toutes les réactions d'oxydoréduction ne se passent pas en solution aqueuse.
De très nombreuses étapes de la métallurgie des métaux (fer, cuivre, plomb, aluminium, …) sont en effet des réactions d'oxydoréduction par voie sèche et il y en a de nombreuses autres. De telles réactions ont lieu en absence d'eau, directement entre solides, entre solide et gaz, entre gaz ou en milieu fondu.

1-Réactions où le transfert électronique est évident

a-Combustion du sodium dans le dichlore

L'équation-bilan de la combustion du sodium dans le dichlore est : $Na + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow NaCl$
Le chlorure de sodium solide est constitué par un réseau régulier d'ions Na+ et chlorure Cl- ; Dans cette réaction :
–Le sodium Na a été oxydé en Na^+ : $Na \rightarrow Na^+ + e^-$
–Le dichlore a été réduit en ion Cl^- : $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$
La réaction est une réaction d'oxydo-réduction : il y a transfert d'électrons entre le sodium et le dichlore.

b-Combustion du sodium dans le dichlore

L'équation-bilan de la combustion du sodium dans le dichlore est : $Na + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Na_2O$
L'oxyde de sodium est un solide ionique constitué d'ions Na+ et d'ions oxygène O^{2-}. Dans cette réaction :
–Le sodium Na a été oxydé en Na^+ : $Na \rightarrow Na^+ + e^-$
–Le dichlore a été réduit en ion Cl^- : $\frac{1}{4}O_2 + e^- \rightarrow \frac{1}{2}O^{2-}$
La réaction est donc une réaction d'oxydo-réduction.

c- Réaction du dichlore Cl_2 avec l'ion Br- :

Le dichore Cl_2 (gaz) réagit avec le bromure de potassium KBr (solide formé d'ions potassium K^+ et bromure Br^-) ; il se forme du dibrome Br_2 :
–le dibrome provient de l'oxydation des ions bromure Br- : $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$
–le dichlore a été réduit en ions chlorure Cl^- : $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
L'équation-bilan est une réaction d'oxydoréduction : $2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$

2-Réactions où le transfert électronique n'est pas évident

a- Réaction entre le dihydrogène et le dioxygène

La combustion du dihydrogène dans le dioxygène forme de l'eau : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$
L'hydrogène a été oxydé mais on ne peut pas, ici, parler de transfert d'électron. Si tel était le cas :
– les atomes H auraient perdu leur électron pour donner des protons H^+,
– l'atome d'oxygène, par capture d'électrons, aurait donné l'ion O^{2-}.
Or, l'eau est un composé covalent (aucun ion n'est créé dans l'opération).

b- Réaction entre le dioxyde de soufre et le dioxygène

Le dioxyde de soufre SO_2 donne naissance, en présence de dioxygène au trioxyde de soufre SO_3 :

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

Là encore, au sens premier du terme de l'oxydation (oxydation = fixation d'oxygène), la réaction est une réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3. Mais, on est incapable de l'expliquer par un transfert électronique.

c- Réduction de l'oxyde CuO par le dihydrogène

La réaction entre l'oxyde cuivre CuO et le dihydrogène H_2 fait apparaître du cuivre métal et de l'eau.
L'équation-bilan de cette réaction est : $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$
Aucun de ces corps n'est composé d'ions.
Même l'oxyde de cuivre CuO n'est pas ionique : sa structure est complexe mais on peut affirmer que les liaisons entre Cu et O y sont de nature covalente.
On ne peut donc pas parler de transfert d'électrons, pourtant :
–le dihydrogène est devenu un oxyde (l'eau): le dihydrogène a été oxydé au sens premier du terme (oxydation = fixation d'oxygène) ;
–l'oxyde de cuivre a été réduit en cuivre, au sens ancien du terme (réduction = enlèvement d'oxygène).

d. Conclusion

Si nous voulons pouvoir encore employer les termes d'oxydation et de réduction dans les cas étudiés ci-dessus, les définitions que nous avons données de ces termes (transfert d'électrons) sont insuffisantes.
La notion de nombre d'oxydation va nous permettre de résoudre ce problème.

II – Nombre d'oxydation d'un élément

1- L'électronégativité

On appelle électronégativité d'un élément la mesure de son aptitude à attirer les électrons.
Dans le tableau de classification périodique on constate que :
–Dans une ligne l'électronégativité augmente de gauche à droite ;
–Dans une colonne l'électronégativité diminue en descendant ;
–Les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut et à droite de la classification périodique, l'élément le plus électronégatif est le fluor (F)
–Les éléments les mois électronégatifs sont situés en bas et à gauche de la classification périodique, l'élément le mois électronégatif est le césium (C).

2-Nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément

Un nombre d'oxydation est toujours attribué à un élément dans une espèce chimique déterminée. Il est noté en chiffre romain

a). Cas d'un atome

le nombre d'oxydation d'un élément à l'état atomique est nul.
exemple : n.o (Na)=0 ; n.o(Fe)=0

b)**Cas d'un ion monoatomique**

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.
Exemple : n.o(Cl^-)= –I ; n.o(Cu^{2+})=+II

c)**Cas d'un élément dans une molécule**

L'attribut d'un n.o. à chaque élément d'une molécule résulte de la convention suivante.
– lorsque deux atomes sont liés par une liaison de covalence, le doublet de liaison est attribué en totalité à l'élément le plus électronégatif ; il en résulte une structure ionique fictive ;
– le nombre d'oxydation de chaque atome est égal à la charge fictive qu'il porte.

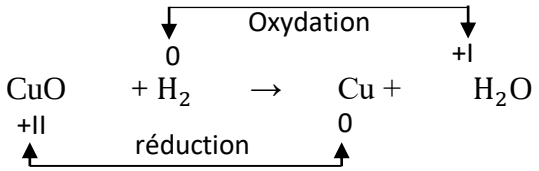
– Dans une molécule composée le nombre d'oxydation de l'élément oxygène est souvent –II et celui de l'hydrogène +I
–Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple sont nul.
–La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est nulle .

Exemple :NH_3 : n.o(N) +3 n.o(H)=0 ⟹ n.o(N)= -3n.o(H) ⟹ n.o (N)=-3x(+I) ⟹ n.o(N)=-III
N_2 : n.o (N)=0

<u>d) Cas d'un élément dans un ion polyatomique</u> :
Dans un ion polyatomique, la somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments est égale à la charge réelle de l'ion.
Exemple :NO_3^- : n.o(N) +3 n.o(O)= –I ⟹ n.o(N) +3x (-II)= –I ⟹ n.o(N)= +V

3- <u>Définition de l'oxydo-réduction à partir du nombre d'oxydation (n.o.)</u>

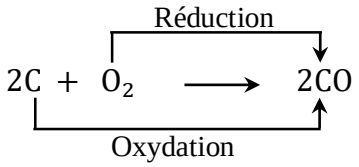
–Lorsque le n.o d'un élément augmente, il y a oxydation.
–Lorsque le n.o d'un élément diminue, il y a réduction.
–Une espèce chimique qui comprend un élément dont le n.o peut augmenter est un réducteur.
– Une espèce chimique qui comprend un élément dont le n.o peut diminuer est un oxydant.
–Si au cours d'une réaction chimique les n.o de tous les éléments restent constants, cette réaction n'est pas une oxydo-réduction.



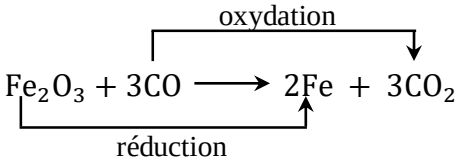
III- Applications industrielles de l'oxydoréduction par voie sèche

1- <u>La sidérurgie</u>

* La sidérurgie est la métallurgie du fer. Elle consiste à produire du fer et des alliages de fer (fontes et aciers) à partir d'un minerai qui contient principalement de **l'oxyde de fer III**, **Fe_2O_3,** qu'il faut réduire. Le réducteur utilisé est le **monoxyde de carbone CO**.
* Le minerai est introduit dans un haut fourneau avec du coke (carbone presque pur).
- Formation du monoxyde de carbone CO par oxydation du carbone.



- Réduction du fer III par le monoxyde de carbone CO.



* *Remarque*
La température étant très élevée, le carbone s'allie au fer et on obtient de la fonte.

2- <u>L'aluminothermie</u>

*** L'aluminothermie est la réduction par l'aluminium des oxydes de métaux moins réducteurs que l'aluminium.**

* L'aluminium réduit par exemple l'oxyde de fer III :

$$Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

oxydation

réduction

Cette réaction étant très exothermique, le fer obtenu est à l'état liquide. On utilise cette réaction pour souder, par exemple, les rails de chemin de fer.

3- La préparation de l'acide nitrique

* L'acide nitrique est préparé par oxydation de l'ammoniac. La préparation comporte trois étapes :
- Oxydation catalytique de l'ammoniac en monoxyde d'azote en présence du platine (Pt) :

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 2NO + 6H_2O$$

réduction

oxydation

- Oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Réduction

Oxydation

- Oxydation et hydratation du dioxyde d'azote :

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3$$

réduction

oxydation

* L'acide nitrique est un important produit industriel. Il sert à la préparation d'engrais et d'explosifs.

4- La préparation de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est obtenu industriellement à partir du soufre.
- Combustion du soufre dans l'air :

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

- Oxydation catalytique du dioxyde de soufre avec le $\mathbf{V_2O_5}$ comme catalyseur :

$$SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

- Hydratation du trioxyde de soufre

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

La dissolution du trioxyde de soufre dans l'eau est très exothermique. Au lieu de le dissoudre dans l'eau, on le dissout dans une solution concentrée d'acide sulfurique. On obtient alors des solutions de trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique appelées **oléums**.

EXERCICES D'APPLICATIONS

1-Que vaut le nombre d'oxydation :
a) du fer dans Fe ? b) du phosphore dans P_4 ? c) du soufre dans S_8 ?
d) de carbone dans CH_4 ? e) du carbone dans CO_2 ? f) du chlore dans $HClO_4$?
g) du carbone dans CO_3^{2-}? h) du phosphore dans PO_4^{3-} ? i) de l'oxygène dans H_2O_2 ?
2-Que vaut le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces chimiques suivantes :
N_2O_5 ;N_2 ;NH_3 ; K_3N ; $LiNO_2$

a) Dans lesquelles l'azote est-il complètement oxydé ? b) Dans lesquelles l'azote est-il complètement réduit ?
c) Dans lesquelles l'azote peut-il jouer le rôle d'oxydant ? d) Dans lesquelles l'azote peut-il jouer le rôle de réducteur ?
3-Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :
a) $2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$ b) $SO_2 + 2\,H_2S \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$

CHAPITRE X : APPLICATION DE L'OXYDOREDUCTION

I-Electrolyse en solution aqueuse

1- Généralités

*** L'électrolyse est le passage du courant électrique dans une solution. Elle s'accompagne de réactions chimiques aux électrodes.**

* Une électrolyse ne peut se produire que si on applique aux bornes de l'électrolyseur une **tension supérieure** à sa **force contre-électromotrice**.

* En règle générale, au cours d'une électrolyse se produisent :
- une oxydation à l'**anode** ;
- une réduction à la **cathode**.

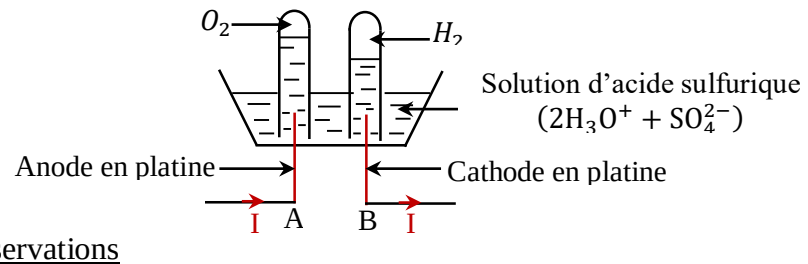
* Les espèces pouvant participer aux réactions au cours d'une électrolyse sont :
- les ions et les molécules d'eau de l'électrolyte ;
- le métal de l'anode.

Remarque :
- A l'**anode** c'est **le réducteur** le **plus fort qui s'oxyde** ;
- A la **cathode** c'est **l'oxydant** le **plus fort qui se réduit**.

2- Etude de quelques électrolyses simples

a- Electrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique

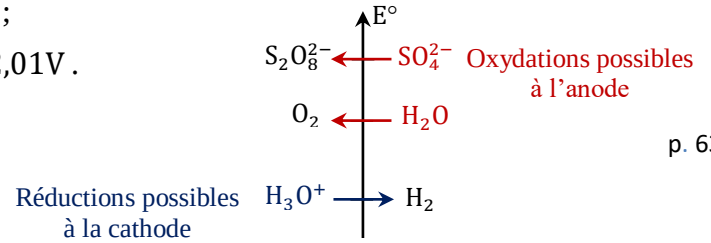
a₁) Etude expérimentale



* Observations
- Anode : dégagement de dioxygène ;
- Cathode : dégagement de dihydrogène.

a₂) Etude théorique de l'électrolyse

* Espèces chimiques présentes en solution :
- H_2O du couple O_2/H_2O : $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23V$;
- H_3O^+ du couple H_3O^+/H_2 : $E^\circ_{H_3O^+/H_2} = 0{,}00V$;
- SO_4^{2-} du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$: $E^\circ_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2{,}01V$.



* Réactions possibles aux électrodes

- Oxydations possibles à l'anode :

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$$
$$3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$$

- Réductions possibles à la cathode :

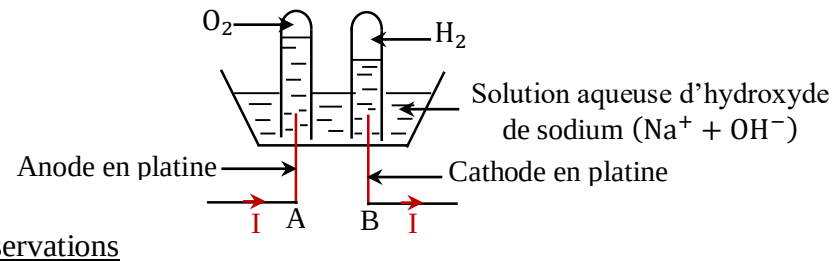
$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

* Réactions attendues

- A l'anode : $3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$
- A la cathode : $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$
- Bilan de l'électrolyse : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$

b- Electrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

b₁) Etude expérimentale



* Observations

- Anode : dégagement de dioxygène ;
- Cathode : dégagement de dihydrogène.

b₂) Etude théorique de l'électrolyse

* Espèces chimiques présentes en solution :

- H_2O du couple H_2O/H_2 : $E^\circ_{H_2O/H_2} = -0{,}00V$;
- OH^- du couple O_2/OH^- : $E^\circ_{O_2/OH^-} = 1{,}23V$;
- Na^+ du couple Na^+/Na : $E^\circ_{Na^+/Na} = -2{,}71V$.

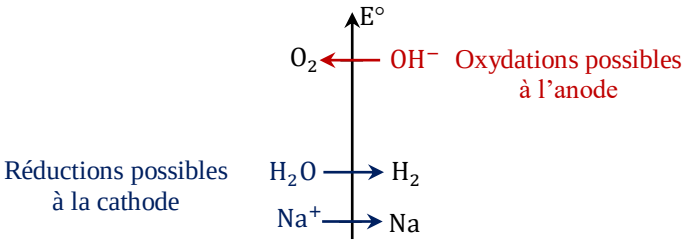
* Réactions possibles aux électrodes :

- Oxydations possibles à l'anode :

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$$

- Réductions possibles à la cathode :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

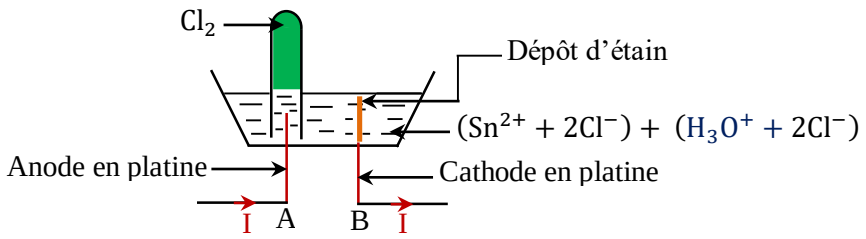


* Réactions attendues

- A l'anode : $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$
- A la cathode : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- Bilan de l'électrolyse : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$

3- Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain II acidifiée par l'acide chlorhydrique.

a- Etude expérimentale



- Anode : dégagement de dichlore Cl_2 selon la demi-équation électronique :

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

- Cathode : dépôt d'étain métallique selon la demi-équation électronique :

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

- Bilan de l'électrolyse : $\mathbf{Sn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Sn + Cl_2}$.

b- Prévision des réactions aux électrodes avec les potentiels d'oxydoréduction

* Espèces chimiques en solution :

- Sn^{2+} du couple Sn^{2+}/Sn : $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14V$;
- Cl^- du couple Cl_2/Cl^- : $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36V$;
- H_2O du couple O_2/H_2O : $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23V$;
- H_3O^+ du couple H_3O^+/H_2 : $E^\circ_{H_3O^+/H_2} = 0{,}00V$.

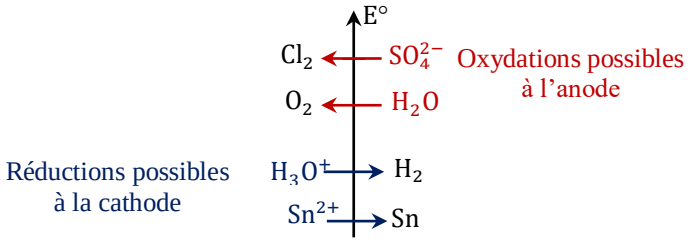
* Réactions possibles aux électrodes :

- Oxydations possibles à l'anode :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$$

- Réductions possibles à la cathode :

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$$
$$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$$



* Réactions attendues

- A l'anode : $3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$
- A la cathode : $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$
- Bilan de l'électrolyse : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$

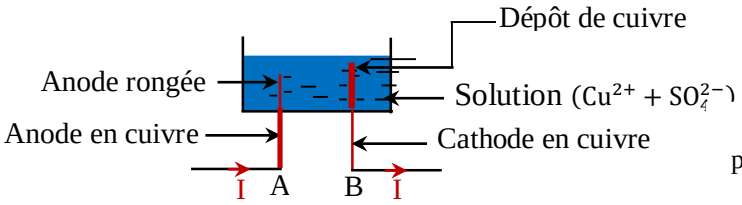
On devrait observer un dégagement de dioxygène à l'anode et un dégagement de dihydrogène à la cathode.

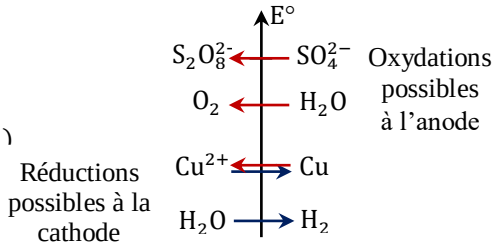
* Confrontation avec l'expérience

Les réactions observées au cours de l'expérience sont en contradiction avec celle prévue par la théorie. En fait les réactions qui se produisent au cours de l'électrolyse (expérience) sont plus rapides, alors que celles prévues sont lentes.

Cette électrolyse est **complexe**. Si on augmente la tension entre les électrodes, il se dégage un mélange de dioxygène et de dichlore à l'anode et un dégagement de dihydrogène à la cathode en plus du dépôt d'étain.

4- Electrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec anode en cuivre





* Réactions aux électrodes :

- Oxydations du cuivre à l'anode :

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

- Réductions des ions Cu^{2+} à la cathode :

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

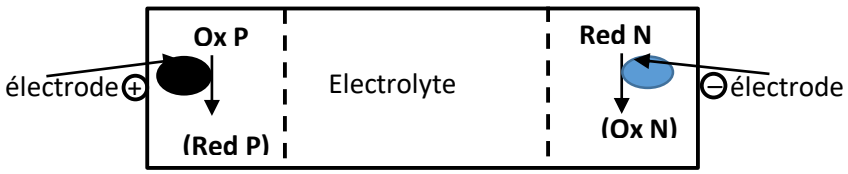
* Cette électrolyse, connue sous le nom d'électrolyse à anode soluble, se traduit par un transport de cuivre de l'anode à la cathode.

II. PILES ELECTROCHIMIQUES

Un grand nombre d'appareils électriques fonctionnent avec des piles. Elles convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydoréduction. Ces piles sont salines, alcalines ou encore à combustible. Il existe aussi des piles rechargeables : les accumulateurs.

1- Constitution d'une pile

On réalise une pile en associant deux demi-piles.
Une demi-pile est constituée d'une lame conductrice (métal ou graphite), appelée électrode, plongeant dans une solution aqueuse qui contient des ions (un électrolyte).
Le courant électrique circulant dans le circuit correspond au déplacement des électrons dans les électrodes et les fils de conduction et au déplacement des ions dans les solutions aqueuses et le pont salin.
Toutes les piles électrochimiques comprennent la chaine conductrice, électriquement dissymétrique.



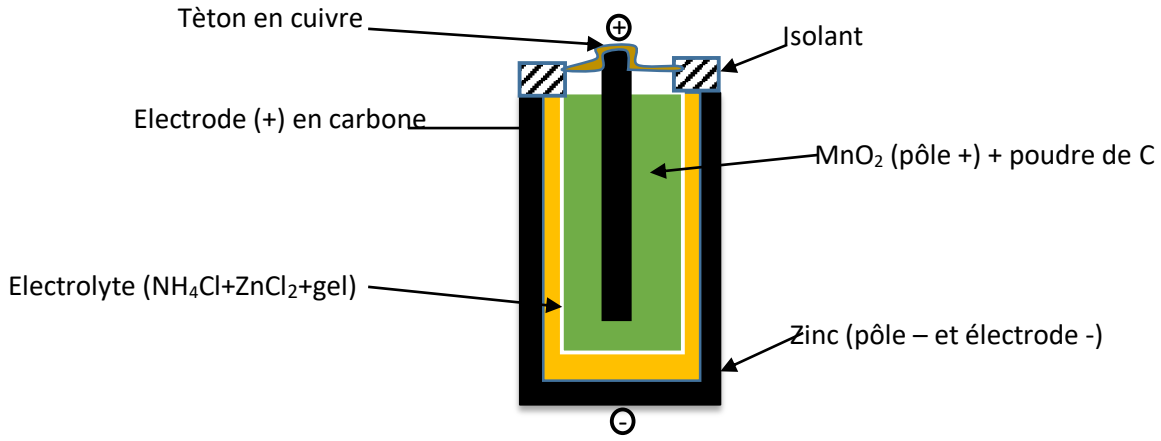
–Le réducteur le plus fort, Red N, envoie (éventuellement par l'intermédiaire de l'électrode -) des électrons dans le circuit extérieur : Red N constitue le pole (–) de la pile.
Au cours du fonctionnement Red N s'oxyde en devenant Ox N.
–L'oxydant le plus fort, Ox P, capte par l'intermédiaire de l'électrode (+) des électrons venant du circuit extérieur : Ox P constitue le pôle (+) de la pile.
Au cours du fonctionnement Ox p se réduit en devenant Red P.

2. Caractéristiques électriques d'une pile

Les couples Ox P/ Red P et Ox N/ Red N ne sont pas souvent dans les conditions nécessaires pour definir les potentiels normaux.
– la f.é.m de la pile est alors $E=E_{+} - E_{-}$. Cette f.é.m n'est pas rigoureusement constante au cours du fonctionnement, elle diminue légèrement au fur et à mesure de l'usure de la pile.
–La résistance interne de la pile dépend de la chaine conductrice interne qui relie les deux électrodes

3. Pile Leclanché

a) Coupe d'une pile saline ronde



b). Description.

–Le pôle négatif est constitué par le zinc métallique Zn qui est en contact avec du chlorure de zinc en solution aqueuse gélifiée $Zn^{2+} + 2Cl^{-}$. Cet ensemble met en jeu le couple Zn^{2+} / Zn.

– L'électrolyte est une solution acide et gélifiée de chlorure d'ammonium NH_4^+ + Cl-.

–Le pôle positif est un bâton de graphite (carbone). C'est une électrode inerte (ne participe pas à la réaction). Cette électrode est au contact du dioxyde de manganèse qui est l'oxydant du couple MnO_2 / MnO(OH).

– Le graphite en poudre assure une meilleure conduction.

–Cette pile est dite "sèche" car elle ne contient pas de solution aqueuse mais un gel qui évite à la pile de couler.

–L'électrolyte qui assure le passage du courant est un sel (produit de l'action d'un acide sur une base), c'est Pour cette raison que la pile est dite "pile saline". Dans les "piles alcalines" l'électrolyte est basique (alcalin).

c). Les demi-équations rédox aux électrodes et le bilan électrochimique.

•Pôle(-) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

•Pôle(+) : $MnO_2 + e^{-} + H^{+} \rightarrow MnO(OH)$ (x2)

•Bilan :$Zn + 2MnO_2 + 2H^{+} \rightarrow 2\,Zn^{2+} + 2\,MnO(OH)$

Cette pile a une force électromotrice voisine de 1,5V. Le réactif en défaut est le dioxyde de manganèse

4. Piles combustibles.

a) Constitution d'une pile combustible

–L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de concentration telle que le pH soit nul

– A la borne positive une électrode en platine baigne dans un courant de gaz de dioxygène (pression 1 bar)

– A la borne positive une électrode en platine baigne dans un courant de gaz de dihydrogène (pression 1 bar)

b) Les demi-équations rédox aux électrodes et le bilan électrochimique

•Pôle(-) : $H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$ (x2)

•Pôle(+) : $O_2 + 4e^{-} + 4H^{+} \rightarrow 2H_2O$

•Bilan : $H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Cette pile a une force électromotrice voisine de 1,23V.

III/La corrosion des métaux

1-Définition

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

On distingue la corrosion par voie sèche et la corrosion humide.

– la corrosion par voie sèche : Il s'agit ici d'une corrosion des métaux par le dioxygène gazeux
– On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique).

2-Protection des métaux.

a) Protections de surfaces.

►Protection par revêtement non métallique.

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre O_2, l'eau et le métal, ce qu'on réalise par: peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.

►Protection par revêtement métallique.

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé :
– soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage ,…),
– soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc)

•Si le dépôt est plus réducteur que le métal M, c'est le dépôt qui sera oxydé en cas de rayure, protégeant ainsi le métal M.
•Si le dépôt est moins réducteur que M, c'est le métal M qui subira le premier la corrosion.

►Protection chimique superficielle.

Le but est toujours d'isoler le fer de l'air humide, mais désormais la couche protectrice est créée par une réaction chimique. Citons :
–la phosphatation (ou parkérisation) des aciers, obtenue en immergeant les pièces dans des bains d'acide phosphorique H_3PO_4 utilisée pour les carrosseries automobiles,
–l'utilisation de l'aluminium anodisé (dans le BTP: fenêtres, devantures, …), ou celle des aciers bichromatés (dans la visserie, la boulonnerie et la construction automobile).

b) Protection anodique du métal par passivation.

Il s'agit ici de placer le métal dans sa zone de passivation, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal.

EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice 1

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre II entre des électrodes de graphite.
Le passage du courant dans la solution s'accompagne d'un dépôt métallique sur l'une des électrodes et d'un dégagement gazeux sur l'autre.
1. Quelles sont les réactions pouvant se dérouler à chaque électrode ?
2. Identifier les produits formés et établir l'équation-bilan de l'électrolyse.
3. Déterminer la d.d.p théorique minimale à appliquer pour observer l'électrolyse.
4. On effectue l'électrolyse pendant 60min, l'intensité du courant étant fixée à 0,16A.
a)- Quelle est la masse du dépôt obtenu ?
b)- Quelle est la quantité d'eau consommée ?
c)- Quel est le volume correspondant ?
5. L'électrolyseur contenait initialement 100mL d'une solution de concentration initiale C = 0,5 mol.L^{-1}.
a) – Quelles sont après 60min, d'électrolyse les quantités de matière des espèces Cu^{2+} et SO_4^{2-} présentes en solution ?
b) – Calculer les concentrations correspondantes.
Données: $E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}$=2,01 V ; $E^0_{O_2/H_2O}$=1,23 V ; $E^0_{H_2O/H_2}$= 0,00V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$= 0,34 V
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; O = 16 ; S = 32, ; Cu = 63,5.
Nombre d'Avogadro : 6,02.10^{23} mol^{-1} ; Charge élémentaire : e = 1,6.10^{-19} C.

Exercice 2

1. Quel est l'intérêt industriel de l'électrolyse de l'eau ? Quel électrolyte utilise-t-on en pratique ?
2. Citer quelques utilisations importantes de l'électrolyse en solution aqueuse.
3. Définir le faraday (**F**)

4. Rappeler les règles qui permettent de déterminer, dans une électrolyse, les réactions aux électrodes ?
5. Les couples succeptibles d'intervenir dans l'électrolyse d'une solution neutre de sulfate de sodium sont :
Na^+/Na : E°= -2,71V ; H_2O/H_2 E° = 0,00 V ; O_2/H_2O : E° = 1,23 V ; $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$: E° = 2,01 V.
Déterminer les reactions qui se produisent effectivement et l'évolution du pH de la solution au voisinage de chaque electrode.

6. Quels sont les produits de l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium ? Écrire les équations des réactions aux électrodes. Sont-elles conformes aux règles générales ?

Exercice 3:

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre II entre des électrodes de graphite.
Le passage du courant dans la solution s'accompagne d'un dépôt métallique sur l'une des électrodes et d'un dégagement gazeux sur l'autre.
1. Quelles sont les réactions pouvant se dérouler à chaque électrode ?
2. Identifier les produits formés et établir l'équation-bilan de l'électrolyse.
3. Déterminer la d.d.p théorique minimale à appliquer pour observer l'électrolyse.
4. On effectue l'électrolyse pendant 60min, l'intensité du courant étant fixée à 0,16A.
a) Quelle est la masse du dépôt obtenu ?
b) Quelle est la quantité d'eau consommée ?
c) Quel est le volume correspondant ?
5. L'électrolyseur contenait initialement 100mL d'une solution de concentration initiale C = 0,5 $mol.L^{-1}$.
a) Quelles sont après 60min, d'électrolyse les quantités de matière des espèces Cu^{2+} et SO_4^{2-} présentes en solution ?
b) Calculer les concentrations correspondantes.
Données: $E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}$=2,01 V ; $E^0_{O_2/H_2O}$=1,23 V ; $E^0_{H_2O/H_2}$= 0,00V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$= 0,34 V
Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H = 1 ; O = 16 ; S = 32, ; Cu = 63,5.
Nombre d'Avogadro : $6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} ; Charge élémentaire : e = $1{,}6.10^{-19}$ C.

Exercice 4

A- Dans cette pile l'électrolyte est un gel contenant du chlorure d'ammonium NH_4Cl.

1. L'ion ammonium est acide. Quelle est sa base conjuguée ? Ecrire la demi-équation correspondante.
- Cette pile est-elle saline ou alcaline ? Justifier.

B- La pile Leclanché peut aussi impliquer les couples Zn^{2+}/Zn (E°= -0,76 V) et MnO_2/MnO_2H (E°= 1,5 V).

2. Ecrire les deux demi-équations électroniques des couples oxydant / réducteur précédents en milieu basique pour le couple avec MnO_2.
- En fonction des potentiels, en déduire la polarité de chaque électrode (dont vous préciserez le nom) et écrire la réaction de fonctionnement de la pile.

3. On met en contact une masse m_1 = 20 g de zinc et une masse m_2 = 0,97 g d'oxyde de manganèse.
Déterminer la composition de l'état final.

4. Combien d'électrons ont-ils été échangés au cours de la réaction ?

5. Cette pile débite un courant de 50 mA pendant 1 h 30 min. Calculer la quantité d'électricité parcourant le circuit, en coulomb et en ampèreheure (Ah).
- En déduire la diminution de la masse de l'électrode de zinc. *(150 mA dans le texte original, valeur imcompatible avec 0,97 g MnO_2 ou 1h 30)*
- En déduire le temps de fonctionnement de la pile.

e = 1,6 10^{-19} C ; N_A= 6,02 10^{23} mol^{-1} ; 1F= 96500 C mol^{-1} ; Zn : 65,4 ;Mn : 54,9 ; O : 16 ; H: 1 g/mol

Exercice 5

Un morceau de fer Fe réagit avec le dioxygène selon la réaction chimique suivante :

$$2\ Fe + O_2 \longrightarrow 2\ FeO$$

1- Quelle est la nature de cette réaction chimique ?

2- Citer un moyen permettant d'éviter que cette réaction continue jusqu'à la destruction totale du fer.

3- Dans un haut fourneau, à température élevée, le monoxyde de carbone CO réagit sur l'oxyde de fer FeO pour donner le fer Fe et le dioxyde carbone CO_2.
Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction chimique et préciser, parmi les réactifs lequel est l'oxydant et lequel est le réducteur.