



CHIMIE 1^{ÈRE}

➤ MODULE 1 : CHIMIE ORGANIQUE

- o Leçon 1 : Les alcanes ;
- o Leçon 2 : Les alcènes et les alcynes ;
- o Leçon 3 : Les composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones)
- o Leçon 4 : Les composés aromatiques

➤ MODULE 2 : OXYDOREDUCTION

- o Leçon 5 : Généralités sur l'oxydo-réduction en solution aqueuse ;
- o Leçon 6 : Notion de couple oxydant-réducteur et classification électrochimique ;
- o Leçon 7 : Les piles ;
- o Leçon 8 : Généralisation de la notion d'oxydo-réduction ;
- o Leçon 9 : Oxydo-réduction par voie sèche.

MODULE 1 : UTILISATION DES COMPOSES ORGANIQUES

LECON 1 : LES ALCANES

Compétences à développer : L'élève doit être capable de :

- Représenter géométriquement les alcanes en utilisant des modèles moléculaires
- Réaliser les modèles moléculaires possibles des alcanes de formules brutes C_nH_{2n+2} avec $n \leq 5$
- Ecrire les formules semi développées et développées des alcanes et les nommer
- Réaliser la combustion d'alcane dans le dioxygène, dans le dichlore.
- Ecrire les équations des réactions de substitution d'un alcane par un halogène (dichlore ou dibrome).
- Décrire et schématiser le dispositif expérimental pour obtenir le méthane à partir du carbure d'aluminium

Situation problème

Après trois mois d'utilisation intense de la bouteille à gaz à la maison, votre petite sœur a son arrivé à la maison décide de faire du déjeuner. Malheureusement elle n'arrive pas à allumer la plaque à gaz et vous demande de l'aide.

1. Identifier le problème que pose ce texte
2. Après avoir identifié le gaz responsable de la combustion lors de l'utilisation de la plaque à gaz, donner sa formule chimique
3. Dans quelle catégorie d'hydrocarbure peut on classé ce gaz ? donner une de ces propriétés.

Prérequis : donner nous la définition des mots suivantes : la chimie organique, Hydrocarbure, formule brute, la pyrolyse, l'analyse quantitative (**rappel sur les formules pour déterminer les pourcentages**) et l'analyse qualitative.

I-Activité

On se propose de déterminer la formule exacte d'un composé organique oxygéné, de formule brute $C_xH_yO_z$. Pour cela on réalise sa combustion complète dans le dioxygène de l'air :

1. Ecrire l'équation bilan équilibrée de cette réaction de combustion

Déterminez la composition centésimale massique des molécules suivantes : C_2H_6O et $C_8H_{10}O_2N_3$

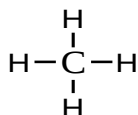
I-1 STRUCTURE DES ALCANES

I-1-1 Le méthane (CH_4).

C'est l'alcane le plus simple, constitué d'un atome de carbone et de 4 atomes d'hydrogènes. L'atome de carbone a pour structure électronique k^2L^4 , sa représentation de Lewis est donc :

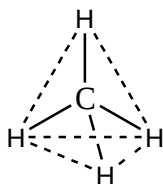


L'atome de carbone peut engager ses quatre électrons dans des liaisons covalentes, on dit qu'il est **tétravalent**. L'atome d'hydrogène de formule électronique k^1 ne peut former qu'une seule liaison covalente, il est **monovalent**, la formule développée du méthane est donc :



- La structure de la molécule montre qu'elle n'est pas plane. Les 4 atomes d'hydrogènes occupent les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de carbone.

Sa représentation en modèle éclaté est donc :

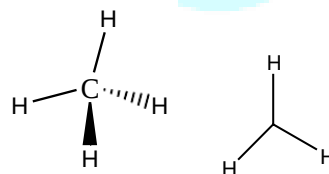


Les angles $\hat{H}CH$ sont tous égaux à **109°** et la distance C-H est de **110pm** ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$). L'atome de carbone étant lié à 4 atomes d'hydrogènes, on dit qu'il est **tétraédrique ou tétragonal**. (**C'est lorsqu'un atome de carbone est lié à quatre autres atomes**)

- **Représentation en perspective.**

La représentation en perspective d'une molécule permet de connaître la disposition spatiale des atomes constituant la molécule.

La représentation en perspective de la molécule de méthane est donc



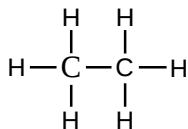
- **La représentation de Newman :**

Elle est obtenue en observant la molécule suivant l'axe carbone hydrogène,

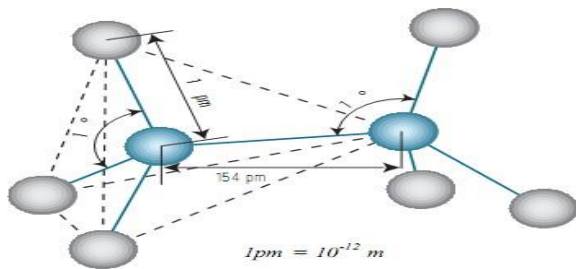
I-1-2- l'éthane

La molécule d'éthane possède deux atomes de carbones et 6 atomes d'hydrogènes, sa formule brute est donc C_2H_6 . Sa formule développée est :

Sa formule semi-développée : CH_3-CH_3 . **La distance C-C, celle C-H à 110pm et les valeurs des angles $\hat{H}CH$ égaux à 109° .**



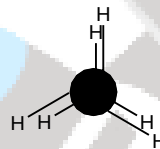
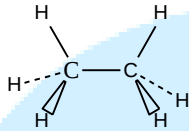
Les deux atomes de carbones sont tétraonaux. Ils occupent deux sommets d'un tétraèdre presque régulier, 3 sommets étant occupés par des atomes d'hydrogènes et le 4^{ème} sommet étant situé sur le segment joignant les atomes de carbones.



La liaison C-C possède une symétrie de révolution autour de l'axe carbone-carbone tel que chaque groupe méthyle(CH₃) peut pivoter indépendamment de l'autre : **C'est la libre rotation**. Cette molécule peut donc présenter une infinité de forme géométrique appelé **conformations**.

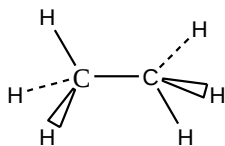
Les représentations par le modèle de Newman et en perspective des deux conformations de la molécule d'éthane sont :

➤ **conformation éclipsée :**

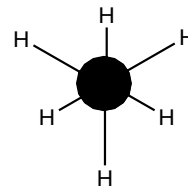


➤ **conformation décalée :**

Représentation en perspective



représentation de Newman

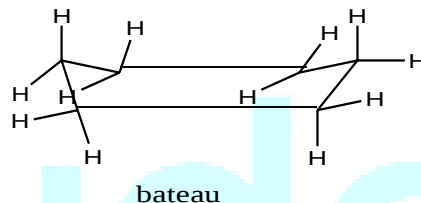
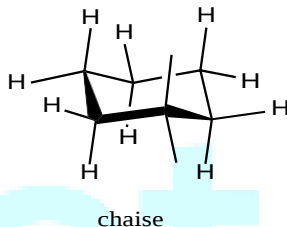
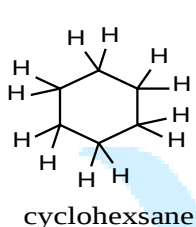


I-1-3-Généralisation : chaîne ca Représentation en perspective

I-1-3-1-Cas des cyclanes.

De formule générale **C_nH_{2n}** avec n≥3. Il existe des hydrocarbures possédant des atomes de carbones tétraédriques et dans lesquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons de covalence simples, mais dont la chaîne carbonée est fermée, on les appelle **les cyclanes**. Exemple le cyclohexane, cette molécule possède deux conformations : Chaise et bateau.

Le cyclohexane possède deux formes : chaise et bateau.



I-2 FORMULE GENERALE, FORMULES DEVELOPPEES ET SEMI -DEVELOPPEES, ISOMERIE ; REGLE DE NOMENCLATURE DES ALCANES.

I-2-1 Formule générale.

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule générale **C_nH_{2n+2}**, n ∈ N*.

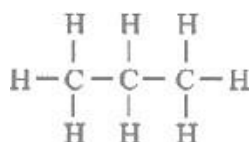
I-2-2 formules développées et semi-développées.

- **Formule développée :** la formule développée est la représentation géométrique aplatie d'une molécule où tous les éléments chimiques sont représentés par leurs symboles et où toutes les liaisons covalentes entre atomes sont représentées par des tirets entre les atomes concernés.
- **Formule semi développée :** comme la précédente (**formule développée**) sauf que les liaisons avec les atomes d'hydrogène (H) ne sont pas représentées.

- **Exemples** de quelques formules développées des molécules

Molécules
Eau(H₂O)
Propane (C₃H₈)

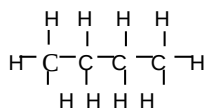
Formule développée
H-O-H



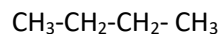
Formule semi-développée
H₂O

CH₃-CH₂-CH₃

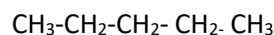
Butane (C₄H₁₀)



cas 1



Pentane (C₅H₁₂)



I-2-3 Isoméries

On appelle isomères, les molécules ayant la même formule brute mais des formules développées ou semi-développées différentes.

L'alcane de formule brute C₄H₁₀ possède deux formules semi-développées

CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (butane) et CH₃-CH-CH₃ (méthyl propane) ils sont des isomères de chaîne ou de constitution.

Le tableau ci-dessous donne les noms des dix premiers alcanes linéaires et leurs nombre d'isomère.

N	C _n H _{2n+2}	Préfixe	Nom	Nombre d'isomère
1	CH ₄	Méth	Méthane	1
2	C ₂ H ₆	Éth	Éthane	1
3	C ₃ H ₈	Prop	Propane	1
4	C ₄ H ₁₀	But	Butane	2
5	C ₅ H ₁₂	Pent	Pentane	3
6	C ₆ H ₁₄	Hex	Hexane	5
7	C ₇ H ₁₆	Hept	Heptane	9
8	C ₈ H ₁₈	Oct	Octane	18
9	C ₉ H ₂₀	Non	Nonane	35
10	C ₁₀ H ₂₂	Déc	Décane	75

I-2-4 Nomenclature

La nomenclature des composés chimique obéit à un ensemble de règles définie par l'union internationale de la chimie pure et appliquée (U.I.C.P.A). La nomenclature des alcanes sert de base à celle de toutes les fonctions en série aliphatique.

I-2-4-1 Les alcanes à chaîne linéaires

Les quatre premiers alcanes portent des noms consacrés par l'usage et appartenant à un système logique : méthane, éthane, propane, butane.

A partir du cinquième nom, ils reçoivent un nom formé d'un préfixe numéral (pent, hex, hept.....) indiquant le nombre d'atome de carbone et la terminaison « ane ».

I-2-4-2 Les alcanes à chaîne ramifiée

I-2-4-2-1-les groupes alkyles

Ce sont des groupes monovalents obtenus en retirant un atome d'hydrogène de l'alcane correspondant. La formule générale des alcanes étant C_nH_{2n+2}, celle des alkyles est C_nH_{2n+1}. On nomme un alkyle en remplaçant le suffixe « ane » de l'alcane dont il provient par « yle ». Exemple :

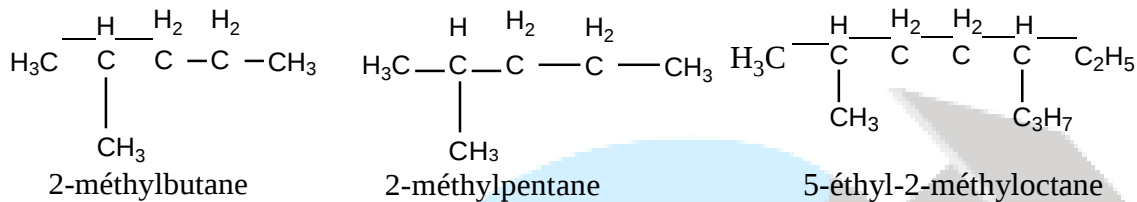
N	C _n H _{2n+1}	Nom
1	CH ₃	Méthyle
2	C ₂ H ₅	Éthyle
3	C ₃ H ₇	Propyle
4	C ₄ H ₉	Butyle

I-2-4-2-2 Règle de nomenclature.

Pour nommer un alcane à chaîne ramifiée :

- On cherche la chaîne carbonée la plus longue appelée **chaîne principale (son nombre de carbone donne le nom de l'alcane)**.
- On numérote les atomes de carbone de la chaîne principale (de droite à gauche ou inversement) de façon à ce que les groupements alkyles substitués aient les indices les plus petits possibles.
- Le nom de l'alcane ramifié correspond au nom de l'alcane de la chaîne principale, précédé des noms des groupes alkyles (classés par ordre alphabétique) dans lesquels on élude le « e » final, eux aussi précédé de leur indice de position.

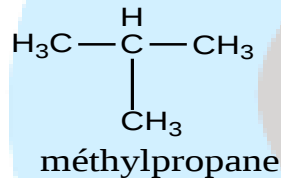
Exemple :



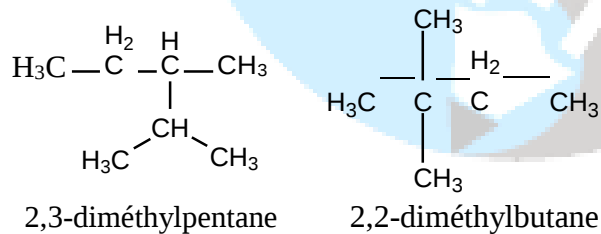
NB :

- On s'intéresse d'abord à l'ordre numérique des substituants avant l'ordre alphabétique (cas 3)
- Il est inutile d'indiquer la position du substituant lorsqu'il n'existe qu'une seule possibilité de position.

Exemple :

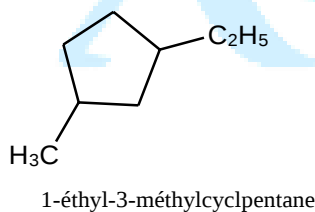
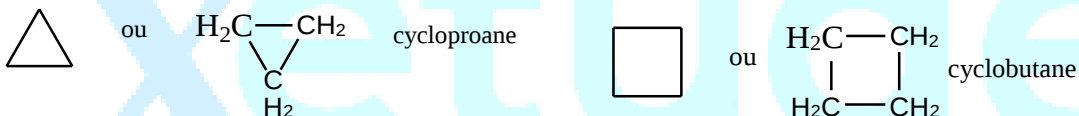


Lorsque plusieurs groupes alkyles sont identiques, on utilise les préfixes **di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octa** etc. qui indique leur nombre. **Exemples :**



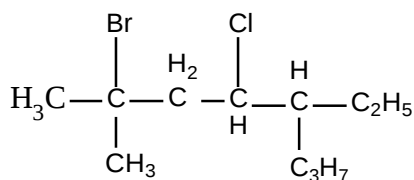
Pour nommer un cyclane, on utilise le nom de l'alcane possédant le même nombre d'atomes de carbone que lui, précédé du préfixe « **cyclo** ».

Exemple :



Remarque :

Dans le cas où la molécule possède des substituant halogénés (**Cl, Br, F, I**) on les nomme en remplaçant le « e » final de leur nom par « o », ainsi on a : **Chloro, iodo, bromo, fluoro**.



4-chloro-2-bromo-5-éthyl-2-méthyl-octane

Exercice d'application : Écrire les formules semi-développées des composés :

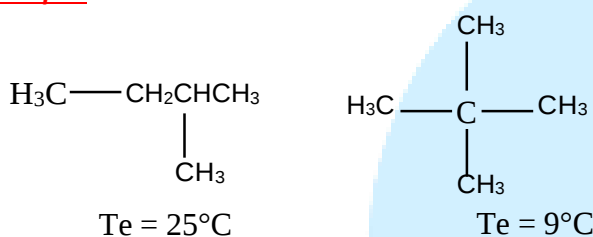
- 1,2-dichloro-3-éthylhexane.
- 3, 4, 5-triéthyl-octane
- 1,2-dibromo-1, 1, 2, 2-tétrachloroéthane.

I-3. Propriétés physiques des alcanes

Les alcanes sont moins denses que l'eau (ils y sont insolubles), ils sont solubles dans les solvants organiques. Ils sont gazeux pour les quatre premiers, liquides de C₅ à C₁₅ et solides de C₁₆ en montant.

La température d'ébullition des alcanes à chaînes ramifiées est inférieure à celle des alcanes à chaînes linéaires ayant le même nombre d'atome de carbone.

Exemple



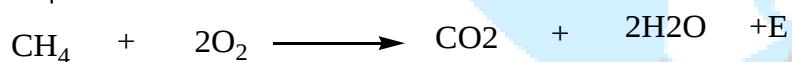
I-4. Propriétés chimiques des alcanes

I-4-1 La combustion des alcanes.

I-4-1-1 Cas du méthane.

Lorsqu'on enflamme du méthane dans un excès de dioxygène, il se dégage un gaz qui trouble l'eau de chaux : **Le dioxyde de carbone**.

L'équation de la réaction est :



Lorsque la quantité de dioxygène est insuffisante, il y a dépôt d'une substance noire : Du carbone tel que :



I-4-1-2 La combustion des autres alcanes.

La combustion des alcanes dégage beaucoup de chaleur, la réaction est dite exothermique. Suivant la quantité de dioxygène utilisée, on a des combustions complètes ou incomplètes:

- Équation de la combustion complète des alcanes
- Équations de la combustion incomplète des alcanes.

Remarque :

Lorsque la combustion est incomplète, il peut se former du monoxyde de carbone qui est un poison tuant à faible dose, il est donc conseillé d'effectuer les combustions à l'air libre ou dans un local aéré. **La réaction de combustion est une réaction de destruction** car elle **brise** la chaîne carbonée. Et est très exothermique.

I-4-1-3-Les réactions de substitution.

I-4-1-3-1-Définition.

Une réaction de substitution est une transformation au cours de laquelle les atomes d'hydrogènes d'un hydrocarbure sont remplacés par d'autres atomes ou groupes d'atomes.

Remarque :

- la réaction de substitution a lieu sur des molécules saturées.

La réaction de substitution ne modifie pas le squelette (chaîne carbonée) de la structure de la molécule initiale

I-4-1-3-2-Chloration du méthane.

- Expérience.



Réalisons un mélange de dichlore (couleur verdâtre) et de méthane à volume égaux dans une éprouvette et retournons le tout sur une cuve contenant de l'eau salée.

Dans l'obscurité, on n'observe aucun phénomène.

A la lumière, on observe les faits suivants :

- Le niveau d'eau monte dans l'éprouvette.
- La couleur verdâtre du dichlore disparaît progressivement
- Il y a apparition de gouttelettes huileuses sur les parois de l'éprouvette.
- Le papier pH introduit dans l'eau salée rougit, traduisant ainsi un milieu acide.

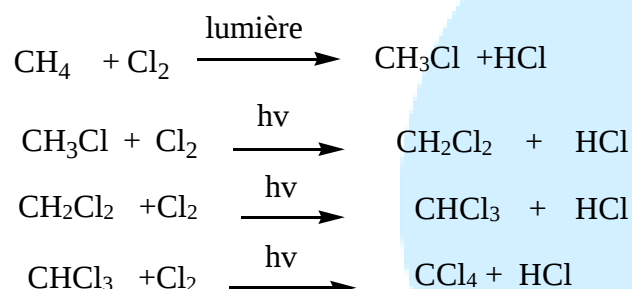
➤ Interprétation.

La disparition de la couleur verdâtre du dichlore, la formation des gouttelettes huileuses montre qu'il y'a eu une réaction entre le méthane et le dichlore.

L'analyse des gouttelettes huileuses montre qu'il s'agit de plusieurs produits :

Le monochlorométhane (CH_3Cl), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le trichlorométhane (CHCl_3) et le tétrachlorométhane (CCl_4).

Les équations traduisant la formation de ces produits sont :



I-4-1-3-3 - Importance de quelques dérivés halogénés des alcanes

-Le monochlorométhane (**gazeux**), est utilisé dans la synthèse des résines.

-Le dichlorométhane (**liquide**), est utilisé comme diluant des peintures et aussi pour extraire la caféine du café.

-Le trichlorométhane (**liquide**) ou chloroforme et le tétrachlorométhane (**liquide**) sont utilisés comme des solvants, des antiseptiques, et surtout dans la fabrication des fréons (dérivés chlorofluorés du méthane et de l'éthane).

Le caractère acide de l'eau provient de la dissolution du chlorure d'hydrogène formé, dans l'eau.

Remarque.

La réaction entre le dichlore et le méthane ayant lieu en présence de la lumière, on dit que c'est une **réaction photochimique**.

Les atomes d'hydrogènes ayant été remplacés par les atomes de chlore, cette réaction de substitution est appelée **chloration**.

Les fréons sont utilisés comme fluides réfrigérant cependant, ils sont dangereux pour la couche d'ozone.

I-5-Préparation du méthane au laboratoire.

Le méthane s'obtient au laboratoire par action de l'eau acidulée sur du carbure d'aluminium suivant la réaction :



Exercice d'application

I. ALI et NDO au retour des classes décident de réviser leurs leçons curieusement ils tombent sur un exercice à caractère expérimental en chimie curieux, ils se mettent à lire « On fait réagir le dichlore sur un alcane de masse molaire $44\text{g} / \text{mol}$. On obtient un composé de masse molaire moléculaire $115\text{g} / \text{mol}$ » Après avoir bien cerné l'expérience,

Tache 1 : Donner les formules brutes des deux composés.

Tache 2 : Donner les formules développées possibles pour le composé chloré.



LECON 2 : LES ALCENES ET LES ALCYNES

Compétences à développer :

A partir du vécu quotidien et des ressources exposées, l'élève doit être capable de :

- Représenter géométriquement les alcènes et les alcynes en utilisant des modèles moléculaires ;
- Ecrire les formules développées et sémi-développées des alcènes et des alcynes tout en les nommant ;
- Ecrire les différentes équations des réactions d'addition et de polymérisation ;
- Décrire et schématiser le dispositif expérimental pour obtenir l'acétylène au laboratoire.

Situation problème : SOFECAM, une société Camerounaise spécialisée dans la fabrication d'emballage plastique, utilise pour obtenir leur matière première (le chlorure de vinyle), de l'acétylène au lieu de l'éthylène. Pourquoi selon vous cette société utilise l'acétylène au lieu de l'éthylène alors que ces deux composés sont constitués uniquement de carbone et d'hydrogène ?

Prérequis : En se référant à la leçon de la classe de 2nd C intitulée « MOLECULE ET NOTION DE VOLUME MOLAIRE », répondre aux questions suivantes :

1-Qu'es ce qu'une liaison covalente ? Comment se forme-t-elle ?

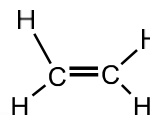
2-donner les représentations de Lewis des molécules : CO_2 , N_2 , O_2 et précisez dans chacun des cas, le nombre de liaisons covalentes au sein des molécules.

II-1 STRUCTURE DES ALCENES ET DES ALCYNES

II-1-1 Les alcènes : cas de l'éthylène

De formule brute C_2H_4 , l'éthylène est le plus simple des alcènes. Sa molécule procède deux atomes de carbone liés à trois autres atomes : c'est **un carbone trigonal**. Les liaisons dans la molécule d'éthylène sont telles qu'il existe une double liaison covalente entre les deux atomes de carbone, encore appelée **liaison éthylénique** comprenant **une liaison σ (sigma) solide**, donc difficile à rompre et **une liaison π (pi) fragile**, facile à rompre.

La représentation de Lewis de la molécule d'éthylène se présente comme suit :



Le tableau suivant donne la configuration spatiale, les longueurs des liaisons et les angles de valence dans la molécule d'éthylène :

Configuration spatiale	Angles de valence	Longueurs des liaisons
Plane	$\angle HCH = 120^\circ$	$d_{C-H} = 110pm$
		$d_{C=C} = 134pm$
		Avec $1pm = 10^{-12}m$

II-1-2 Les alcynes : cas de l'acétylène

L'acétylène est le plus simple des alcynes. Sa formule brute est C_2H_2 . Dans cette molécule, les deux atomes de carbones sont liés par **une triple liaison covalente** encore appelée **liaison acétylénique**. Cette liaison acétylénique est formée de deux liaisons de type **π (pi) fragiles**, et d'une liaison de type **σ (sigma) solide**. Vu que chaque atome de carbone ici est lié à deux autres atomes, il est appelé **carbone digonal**. La représentation de Lewis de la molécule d'acétylène est donnée par : $H-C \equiv C-H$

Le tableau suivant donne la configuration spatiale, les longueurs des liaisons et les angles de valence de la molécule d'acétylène :

Configuration spatiale linéaire	Angles de valence $\hat{H}H = \hat{H}C = 180^\circ$	Longueurs des liaisons $d_{C-H} = 110pm$ $d_{C=C} = 120pm$ Avec $1pm = 10^{-12}m$
---	--	--

II-2 FORMULES, NOMENCLATURE ET ISOMERIES DES ALCENES ET DES ALCYNES

II-2-1 Cas des alcènes

a) Formule

Un **alcène** est tout hydrocarbure à chaîne carbonée, possédant au moins une double liaison covalente C=C. Ce type de composé a pour formule générale C_nH_{2n} où n est un entier naturel supérieur ou égal à 2.

Exemples :

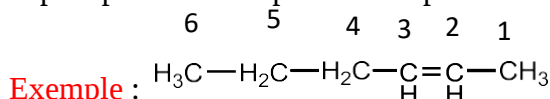
Valeur prise par n	Formule brute	nom	Formule semi-développée	Formule développée
$n=3$	C_3H_6	Propène	$H_2C=CH-CH_3$	

Remarque : les cyclanes et les alcènes ont la même formule brute C_nH_{2n} , à la seule différence que les cyclanes ont une chaîne carbonée fermée.

b) Nomenclature et isomérisation

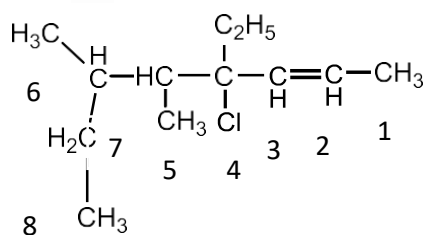
Le nom d'un alcène dérive de celui de l'alcane possédant le même nombre d'atome de carbone, auquel on remplace le suffixe « **ane** » de l'alcane par « **ène** » de l'alcène, précédé de l'indice indiquant la position de la double liaison C=C :

- Si la chaîne n'est pas ramifiée, elle sera numérotée du premier au dernier atome de carbone, en attribuant le plus petit numéro possible au premier carbone de la liaison C=C.



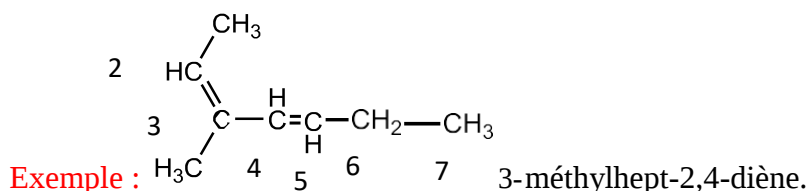
Dans cet exemple, le sens 1 est le sens correct de numérotation d'où le nom

- Si la chaîne carbonée est ramifiée, l'on repère la chaîne carbonée la plus longue contenant la double liaison et qui constituera la chaîne principale, puis l'on numérote en affectant le plus petit chiffre au premier carbone de la liaison C=C. Le nom de cette molécule sera écrit en classant par ordre alphabétique les noms des substituants avec leurs indice de position, et en terminant par le nom de la chaîne principale suivi de l'indice de la liaison C=C et du suffixe « ène ».



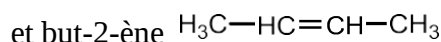
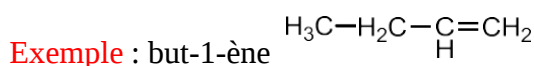
Exemple : 8 4-Chloro-4-méthyl-5,6-diméthyl-2-octène.

N.B : Il peut arriver qu'une molécule contienne plusieurs doubles liaisons C=C. Dans ce cas, on utilisera les préfixes **di**, **tri**, **tétra**.....si l'on a **deux**, **trois** ou **quatre** liaisons C=C.

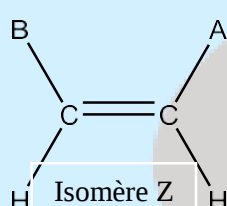
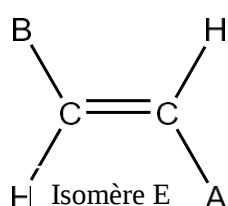


Lorsque pour une seule molécule, il existe plusieurs formules développées ou sémi-développées différentes, on parle d'**isomérisie**. Les types d'isomérisies possibles pour les alcènes sont :

- **L'isomérisie de position**, dans laquelle les formules diffèrent par la position de la double liaison $C=C$.

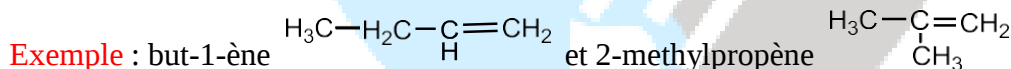


- **L'isomérisie de configuration** encore appelée **Isomérisie Z/E**, qui est une isomérisie dans laquelle la disposition des atomes dans l'espace diffère d'une formule développée à une autre. En considérant la molécule éthylénique $AHC=CHB$ avec $A \neq H$ et $B \neq H$, on a :



Z de l'allemand **Zusammen** qui signifie « Ensemble » car les deux gros groupes d'atome sont dans le même plan

- **L'isomérisie de chaîne** dans laquelle les molécules ont le même nombre de carbone et diffèrent par la nature de la chaîne carbonée (chaîne ramifiée et chaîne non ramifiée).



N.B : les isomères ont des propriétés différentes.

II-2-2 Cas des alcynes

a) Formule

Un **alcyne** est tout hydrocarbure à chaîne carbonée, possédant au moins une triple liaison covalente $C \equiv C$. La formule générale des alcynes est C_nH_{2n-2} avec **n**, un entier naturel supérieur ou égale à 2.

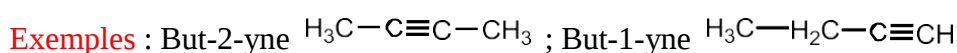
Exemple :

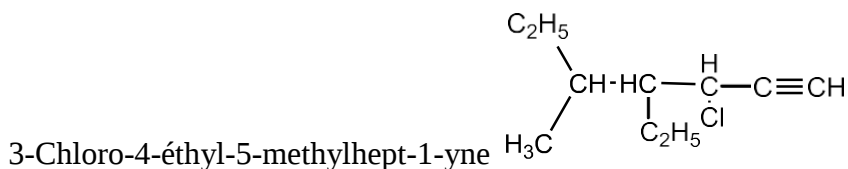
Valeur prise par n	Formule brute	nom	Formule semi-développée	Formule développée
n=3	C_3H_4	Propyne	$HC \equiv C-CH_3$	$H-C \equiv C-CH_3$

Remarque : les diènes (alcènes à deux doubles liaisons covalentes $C=C$) ont la même formule générale que les alcynes.

b) Nomenclature et isomérisie

Le nom d'un alcyne dérive de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atome de carbone, auquel le suffixe « **ane** » de l'alcane est remplacé par « **yne** » de l'alcyne, précédé de l'indice de position de la triple liaison $C \equiv C$.

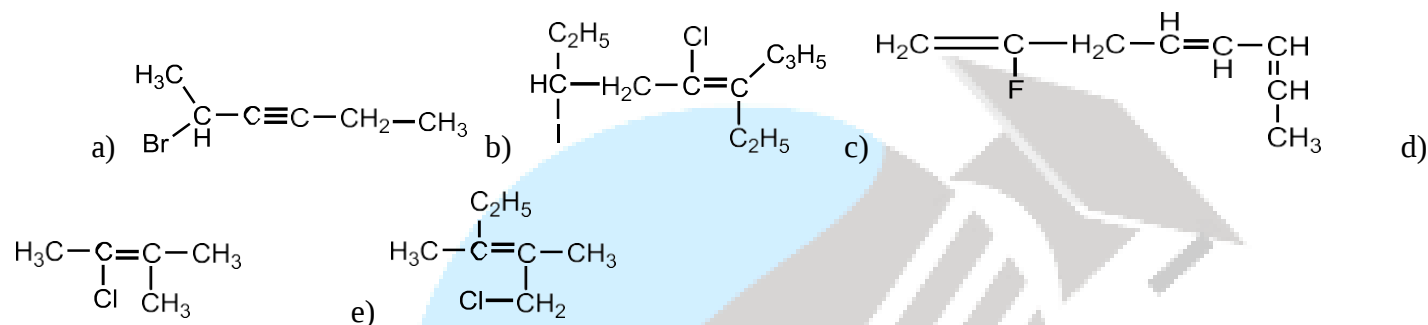




Dû au fait que, les alcynes restent des molécules linéaires quelques soit le nombre d'atomes de carbone que possède la chaînes carbonée, ils présentent uniquement des isoméries de position et de chaîne.

ACTIVITE :

1-Nommer les composés suivant tout en précisant la famille de chacun d'eux :



2- Donner les formules sémi-développées des composés suivant :

a) 4-bromo-3-méthylhex-2-ène ; b) 2-éthyl-4-méthylpent-1-yne ; c) (Z)-3-méthylbut-3-ène.

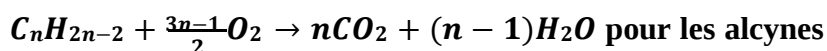
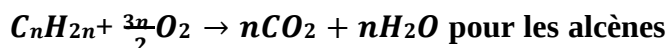
3-Soit la formule brute suivante C_6H_{12} . Ecrire tous les isomère possible de cette formule brute et nommer les.

II-3 PROPRIETES CHIMIQUES

II-3-1 Réactions de combustion

En présence du dioxygène, les alcènes et les alcynes donnent lieu à des réactions de combustion qui peuvent être :

- **Complètes**, si elles produisent du carbone suivant les équations :



- **Incomplètes**, si elles ne produisent pas de carbone.

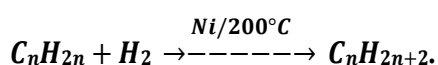
N.B : Les réactions de combustion sont très exothermiques.

Dans l'air, l'acétylène donne une combustion incomplète alors que celle de l'éthylène est complète.

II-3-2 Réactions d'addition

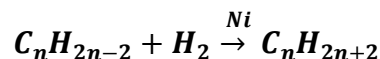
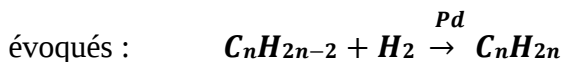
a) Hydrogénation

Encore appelée addition d'une molécule de dihydrogène, l'hydrogénation des alcènes conduit aux alcanes, avec une température de réaction avoisinant les 200°C. Les métaux tels que le Nickel Ni, le Platine Pt et le Palladium Pd servent de catalyseur suivant l'équation :



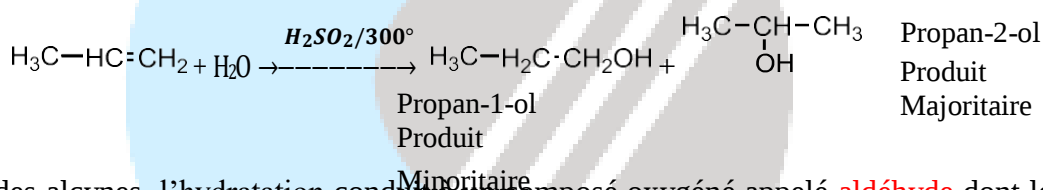
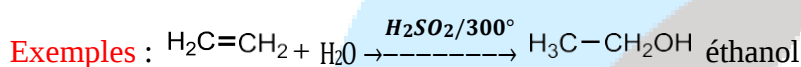
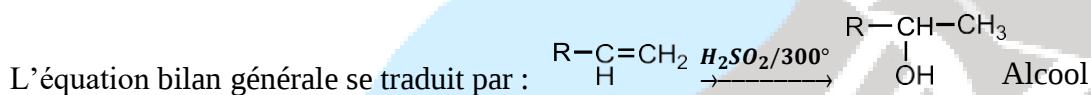
En ce qui concerne l'hydrogénation des alcynes, en présence des catalyseurs peu actifs comme le palladium Pd, elle conduit aux alcènes tandis qu'en présence des catalyseurs plus actifs comme le Nickel Ni, la

réaction se poursuit jusqu'à la formation des alcanes. Les équations suivantes traduisent les cas ci-dessus

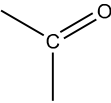


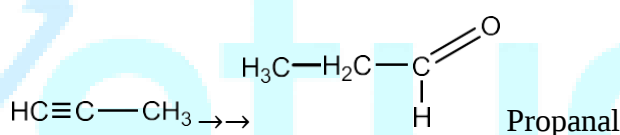
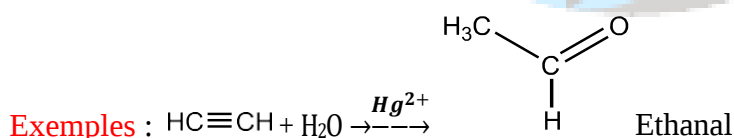
b) Hydratation

- Dans le cas des alcènes, l'addition de l'eau sur un alcène en présence d'acide (H_2SO_4 , H_3PO_4) comme catalyseurs, et à une température de $300^\circ C$ donne un composé oxygéné appelé **alcool**. Si l'alcène de départ est l'éthylène, on obtient un seul produit nommé éthanol, alors que si l'alcène de départ est dissymétrique, on obtient un mélange de deux alcools. Cette réaction d'addition est régie par la règle de **MARKOVNIKOV** qui stipule que : « **au cours de l'addition d'un composé hydrogéné sur un alcène dissymétrique, l'atome d'hydrogène se fixe de préférence sur le carbone le plus hydrogéné** ».



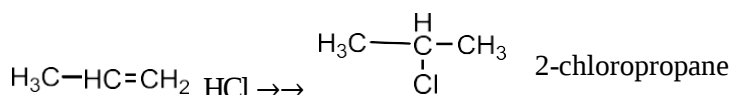
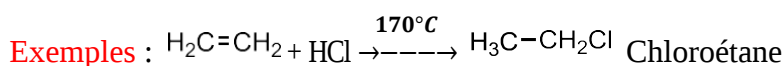
- Dans le cas des alcynes, l'hydratation conduit à un composé oxygéné appelé **aldéhyde** dont le groupe

fonctionnel est  . Ce composé oxygéné **rosit le réactif de schiff** et donne **un précipité jaune avec la 2,4-DNPH (2,4-DinitroPhenylHydrazine)**.

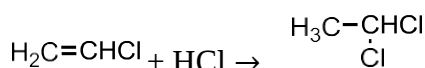
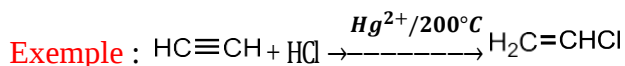


c) Halogénéation

- L'addition du chlorure d'hydrogène sur les alcènes donne un composé **mono chloré**. Si l'alcène est dissymétrique, on obtient majoritairement le produit qui satisfait la règle de **MARKOVNIKOV**.

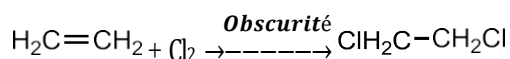


- Dans le cas des alcynes, l'addition du chlorure d'hydrogène se poursuit jusqu'à l'obtention d'un composé **dichloré** qui satisfait la règle de **MARKOVNIKOV**.

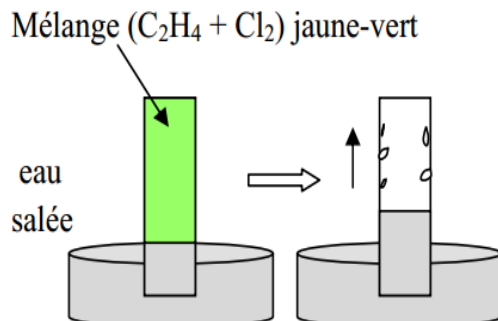


❖ Addition du dichlore

Encore appelée **Chloruration**, la réaction d'addition du dichlore se produit exclusivement en absence de lumière. L'expérience réalisée sur l'éthylène au laboratoire, donne le 1,2-dichloroéthane suivant l'équation :



Le schéma suivant représente le dispositif expérimental utilisé au laboratoire :



Sur ce schéma, on observe des gouttelettes huileuses sur la paroi interne de l'éprouvette : c'est le **1,2-dichloroéthane**

Remarque : la chloruration est l'inverse de l'addition du chlorure d'hydrogène car elle ne respecte pas la règle de **MARKOVNIKOV**.

❖ Addition du dibrome

En présence des alcènes, une solution de dibrome dont la coloration de départ est **orange** se **décolore** suivant l'équation générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$

Cette expérience qui peut être réalisée au laboratoire dans des tubes à essai est utilisée comme **test d'identification des doubles liaisons** dans les hydrocarbures.

e) Polymérisation

La **polymérisation** est l'addition les unes sur les autres, des molécules insaturées (**monomères**) identiques ou non, pour former une plus grosse molécule appelée **polymère**. Cette réaction trouve de nombreuses applications industrielles notamment :

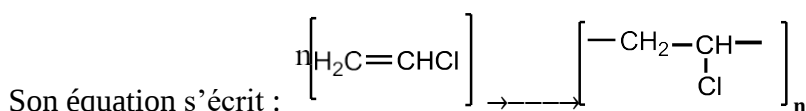
- ❖ Dans la fabrication du **polyéthylène** et de ses dérivés (le polyéthylène basse densité **PEBD**, obtenu sous haute pression; servant de matière première pour la fabrication des emballages souples (sachets, bouteilles, isolant électrique) et le polyéthylène haute densité **PEHD**, obtenu à basse pression, utilisé pour la fabrication d'emballages rigides tels que les casiers, les règles, les jouets. Cette polymérisation

transforme l'éthylène en polyéthylène suivant l'équation :

$$n \left[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \right] \xrightarrow{\text{polymérisation}} \left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$$

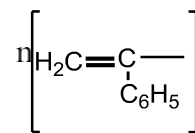
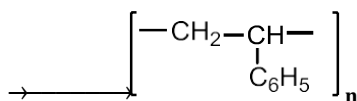
où n est l'indice de polymérisation

- ❖ Dans la fabrication du **polychlorure de vinyle (PVC)**, polymère ici du chlorure de vinyle et utilisé pour comme matière première des tuyaux, prises électriques et bouteilles plastiques.



Dans la synthèse **des polystyrènes** par polymérisation du styrène. Le polystyrène est un solide thermoplastique très dur utilisé non seulement pour l'emballage d'objets fragiles, mais aussi comme

isolants thermiques et phoniques. Son équation de polymérisation s'écrit :



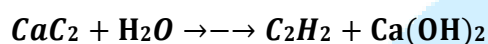
N.B : L'indice de polymérisation ou degré de polymérisation représente le nombre de monomères additionnés pour obtenir un polymère donné. Etant un nombre sans unité, l'indice de polymérisation se calcule à l'aide de la formule : $n = \frac{M_p}{M_m}$

M_m

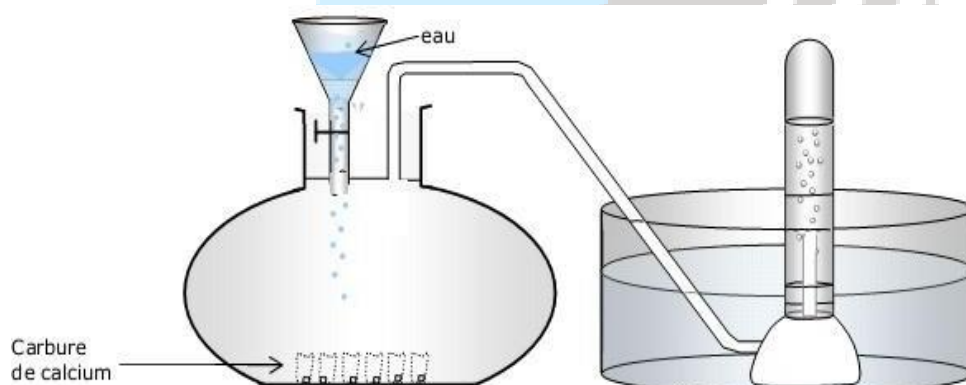
où M_p est la masse du polymérisation
et M_m la masse du monomère

II-4 Préparation de l'acétylène au laboratoire

Au laboratoire, l'acétylène est obtenu par hydratation du carbure de calcium, selon l'équation:



Le schéma expérimental de cette synthèse est :



ACTIVITE

Dans l'industrie, de nombreux composés chimiques sont utilisés comme matières premières notamment les dérivés halogénés. Par la synthèse de ces composés, M. ABENA dispose du but-1-yne, du chlorure d'hydrogène, du dichlore, du dihydrogène et de certains catalyseurs.

Consigne 1 : Sachant que la réaction entre le but-1-yne et le chlorure d'hydrogène donne d'abord un composé mono chloré puis un second composé di chloré, écrire les équations de ces réactions en précisant toutes les conditions opératoires et les noms des produits ainsi formés.

Consigne 2 : le butane est un alcane très utilisé comme gaz domestique pour la cuisson des aliments. A l'aide des réactifs dont dispose M. ABENA, proposez des équations avec les conditions opératoires permettant d'obtenir cet alcane.

Consigne 3 : M. ABENA se décide enfin à synthétiser 85Kg/mol d'un polymère dérivant du 2-chlorobut-1-ène. Ecrire l'équation de polymérisation et calculer l'indice n de polymérisation.

On donne les masses molaires en g/mol : H=1 ; C=12 ; Cl=35,5.

LEÇON 3 : LES COMPOSES OXYGENES

Compétences à développer :

A partir du vécu quotidien et des ressources exposées, l'élève doit être capable de :

- Nommer un alcool, un éther-oxyde, un aldéhyde, une cétone.
- Distinguer les trois classes d'alcools par leurs formules développées.
- Expliquer la relation entre les propriétés physiques (température de fusion, d'ébullition, solubilité,...) et la structure moléculaire des alcools.
- Distinguer les aldéhydes des cétones par des tests à la 2,4 DNPH, au réactif de Schiff et à la liqueur de Fehling.
- Ecrire les équation-bilans des réactions

Situation problème : sur la table se trouvent des flacons étiquetés flacon X, flacon Y, flacon Z. dans chacun d'eux se trouve un composé organique qui peut être un alcool, un aldéhyde ou une cétone. Vous devez enquêter pour trouver à quelle famille appartient le contenu de chaque flacon.

3.1- GENERALITES

3.1.1-Définition et formule générale

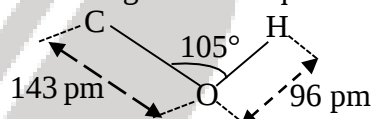
Un composé oxygéné est un corps pur organique dont la molécule comporte au moins un atome d'oxygène.

On appelle **groupe fonctionnel** un groupe d'atomes conférant une propriété particulière à une molécule. La nomenclature chimique utilise les fonctions contenues par une molécule pour déterminer son nom.

Composés	Alcool	Ether-oxyde	aldéhyde	cétone	Acide carboxylique	Ester
Formules générales	$R-OH$	$R-O-R$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$	$R-COOH$	$R-COOR'$

Un alcool est un composé organique contenant un atome de carbone tétragonal sur lequel est fixé un groupe hydroxyle.

Le groupe fonctionnel alcool a la forme de la lettre V

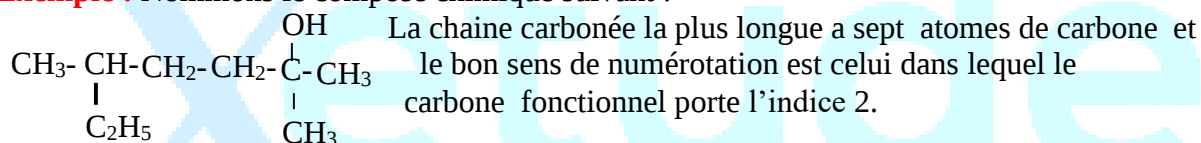


La formule générale des alcools aliphatiques (à chaîne carbonée saturée ne comportant pas de cycle.) est : $C_nH_{2n+2}O$.

3.1.2-Nomenclature des alcools

Le nom de l'alcool dérive de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone(de la chaîne carbonée la plus longue), par remplacement du « e » final de l'alcane par « ol » précédé de l'indice du carbone fonctionnel qui est le plus petit possible. Les substituants sont classés par ordre alphabétique, précédés de leur indice de position.

Exemple : Nommons le composé chimique suivant :



On obtient le nom : 2,5-diméthylheptan-2-ol

Certains alcools portent des noms usuels tel que :

- $C_6H_5-CH_2-OH$: l'alcool benzylique.

- $\begin{array}{c} OH \quad OH \quad OH \\ \mid \quad \mid \quad \mid \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$: glycérol ou glycérine ou propane-1,2,3-triol

3.1.3-La déshydratation intermoléculaire d'une molécule d'alcool conduit à la formation d'un éther-oxyde et d'une molécule d'eau. Elle est plus facile avec les alcools primaires.

Exemple : $CH_3-CH_2-OH + CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$

Al_2O_3 Ethoxyéthane

Pour nommer un éther-oxyde on identifie par rapport à l'oxygène central, la chaîne carbonée la plus longue. Cette chaîne est utilisée en suffixe et l'autre en préfixe de type **alcoxy**.

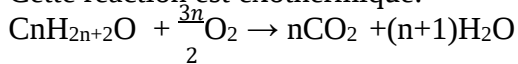
Exemples : méthoxypropane ($CH_3-O-C_3H_7$)

NB :Les alcools et les éthers-oxydes sont des isomères de fonction. Les alcools présentent l'isomérisie de position. Exemple :Le butan-1-ol et le butan-2-ol sont des isomères de position.

-Oxydation

-L'oxydation totale ou combustion dans l'air.

Elle conduit à la destruction de la chaîne carbonée et produit le dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Cette réaction est exothermique.



-L'oxydation ménagée

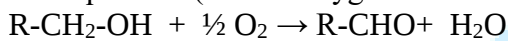
C'est celle qui s'effectue sans destruction de la chaîne carbonée.

Elle permet de différencier les trois classes d'alcool et conduit à des produits dont la nature dépend de la classe de l'alcool.

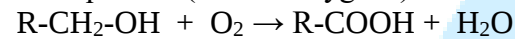
*En présence d'air et du cuivre incandescent

Les alcools primaires donnent des aldéhydes et ensuite des acides carboxyliques suivant les équations-bilans suivantes et en fonction des conditions expérimentales:

-Lorsque l'air (ou le dioxygène est en défaut) l'alcool primaire conduit à l'aldéhyde

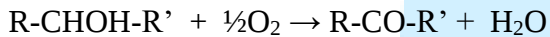


-Lorsque l'air(ou le dioxygène) est en excès, l'alcool primaire conduit à l'acide carboxylique



NB: Cette réaction est exothermique. La chaleur dégagée entretient l'incandescence du fil de cuivre dans l'expérience de la lampe sans flamme.

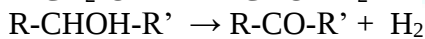
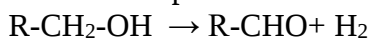
Les alcools secondaires conduisent aux cétones suivant l'équation-bilan :



Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

*En absence d'air et en présence du cuivre incandescent ou déshydrogénation catalytique

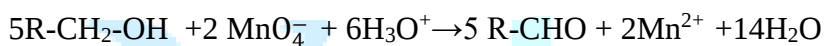
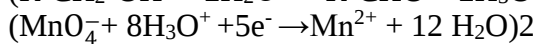
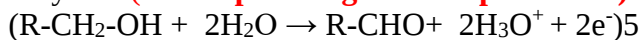
-Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes alors que les alcools secondaires conduisent aux cétones.



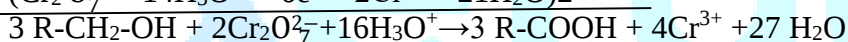
*En solution aqueuse et en présence des oxydants forts tels le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium

Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes lorsque l'oxydant est en défaut (oxydation très ménagée) et aux acides carboxyliques lorsqu'il est en excès suivant les équations-bilans :

-oxydant (**cas du permanganate de potassium**) en défaut :

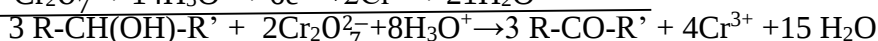
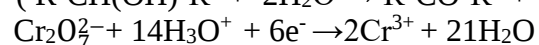
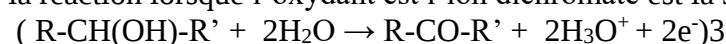


-oxydant (**cas du dichromate de potassium**) en excès:



N.B : Les aldéhydes sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -1-ol » par « al ». Les cétones sont nommées à partir du nom de l'alcool secondaire par remplacement de « ol » par « one ». Les acides carboxyliques sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -1-ol » par « oïque » et le nom précédé de « acide ».

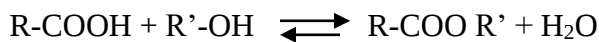
Les alcools secondaires conduisent aux cétones quelque soit la quantité de l'oxydant. L'équation-bilan de la réaction lorsque l'oxydant est l'ion dichromate est la suivante



Les alcools tertiaires ne subissent pas l'oxydation ménagée

-L'estérification

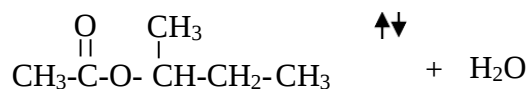
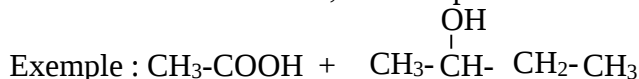
C'est l'action d'un acide carboxylique sur alcool conduisant à la formation d'un ester et de l'eau suivant l'équation-bilan :



Acide carboxylique

ester

Cette réaction est : -lente, -limitée par la réaction inverse qui est l'hydrolyse et athermique.



Ethanoate de 1-méthylpropyle

Pour améliorer le rendement de cette réaction, il faut :

-mettre l'un des réactifs en excès

-éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation

L'utilisation d'un catalyseur (acide sulfurique : H_2SO_4) et/ou le chauffage ne permet pas de rendre la réaction totale mais de l'accélérer ou d'augmenter sa vitesse afin d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

Le catalyseur et/ou le chauffage ne permet pas de rendre la réaction totale car il favorise de la même manière les deux réactions inverses : l'hydrolyse et l'estérification.



3.2- PROPRIETES PHYSIQUES DES ALCOOLS

Les alcools ont des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que celles des alcanes de même nombre d'atomes de carbone ou de masse molaire voisine à cause de la présence des liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'alcools et qui sont inexistantes entre molécules d'alcanes.

La solubilité des alcools diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et augmente avec le nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule.

3.3- TESTS DES ALDEHYDES ET CETONES

Tests Composés organiques	Réactif de Schiff	2,4-dinitrophénylhydrazine ou 2,4-D.N.P.H.	Papier p^H humide	Reactif de Tollens
Aldéhyde	Coloration rose(+)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)	Formation d'un miroir d'argent
Cétone	Incolore(-)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)	Rien

(-) : test négatif

(+) : test positif

EXERCICE D'APPLICATION.

Dans un laboratoire, on dispose de trois flacons contenant trois alcools : l'alcool benzylique, le propan-2-ol et le méthylpropan-2-ol dont on a perdu les étiquettes.

Une prise d'essai du premier flacon ne réagit pas une solution acidifiée de permanganate de potassium.

Une prise d'essai du deuxième flacon réagit avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès pour un donner un composé organique qui rougit le papier p^H humide.

Une prise d'essai du troisième flacon subit une déshydrogénation catalytique en présence de cuivre incandescent pour donner un composé organique qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et est sans action sur le réactif de Schiff.

Tache 1 : Identifier les différents alcools contenus dans chaque flacon

Tache 2 : Ecrire les équations-bilans des réactions qui ont eu lieu tout en donnant la nature et le nom des composés organiques formés.

LECON 4 : LES COMPOSES AROMATIQUES

Objectif :

Montrer la spécificité du noyau benzénique qui confère à la molécule des propriétés chimiques de molécules saturées et insaturées.

Situation-problème :

Votre frère cadet est en classe de 2^{nde} C et après une leçon de chimie sur les composés organiques, ce dernier a appris que les parfums sont faits à base de substances organiques, et se réfère à vous pour savoir quels types de substances organiques sont responsables de l'agréable odeur des parfums. Que lui répondez-vous ?

Prérequis :

- Définir : hydrocarbures ; alcènes
- Donner la formule développée des molécules d'éthylène et de cyclohexane

Activités :

Soient les composés de formules brute : C_6H_6 ; $C_{10}H_8$ et C_7H_8 . D'après vous, quelles peuvent être leurs structures ? sont-elles à chaîne ouverte ou cyclique ? possèdent-elles des liaisons multiples ?

Résumé :

INTRODUCTION

En chimie organique, les composés aromatiques sont des composés chimiques qui contiennent un système cyclique, dont la molécule insaturée possède des propriétés particulières. Ils sont caractérisés d'aromatiques en raison de leur très forte odeur souvent agréable. Ces composés se prêtent non seulement à des réactions d'addition, mais surtout à des réactions de substitution malgré leur insaturation.

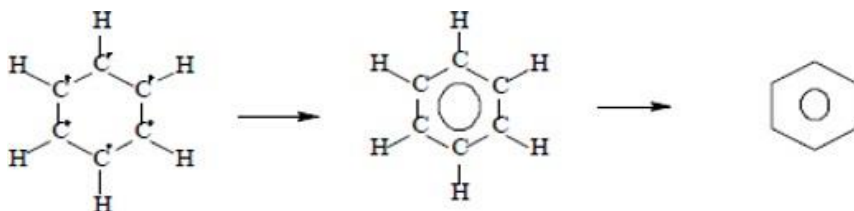
1- STRUCTURE DES COMPOSES AROMATIQUES.

1.1- Le benzène

Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène (de formule brute C_6H_6) dont les caractéristiques géométriques sont:

- Les centres des noyaux de ses atomes sont situés dans un même plan: La molécule est donc plane.
- La chaîne carbonée est un hexagone régulier, et les longueurs entre deux Carbones voisins sont toutes égales à 140 pm.
- Tous les angles sont égaux à 120°

Remarque : les liaisons $C = C$ dans le benzène ne sont ni des simples liaisons, ni des doubles liaisons. Dans le benzène, six électrons ne sont pas engagés dans des liaisons covalentes, mais tournent autour des six atomes de carbone et forment ainsi un nuage électronique qui s'étend sur l'ensemble de la chaîne carbonée: On dit que ces six électrons sont délocalisés et forment le noyau aromatique.



1.2- Exemples de composés aromatiques

Les composés aromatiques ou arènes sont des molécules possédant au moins un noyau benzénique, et sont considérés comme des dérivés du benzène. Quelques exemples sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Composés	Formules	Utilisations
L'aniline $C_6H_5-NH_2$		- synthèse d'une classe importante de matières plastiques : les <i>polyuréthanes</i> - la fabrication de colorants, de médicaments (par exemple, la sulfanilamide), d'explosifs et de nombreux produits chimiques synthétiques.
Le phénol C_6H_5-OH		utilisé dans la synthèse des résines, des matières plastiques, des insecticides, des explosifs, des colorants, des détergents et comme matière première dans la production de médicaments, tels que l'aspirine.
Le toluène $C_6H_5-CH_3$		Le toluène est très utilisé comme solvant ; il remplace en général le benzène, beaucoup plus toxique

II. PROPRIETES CHIMIQUES DU BENZENE

1) Réaction de combustion.

Dans un excès de dioxygène, le benzène brûle et produit du dioxyde de carbone et de l'eau



C'est une réaction très exothermique. Le pouvoir calorifique du benzène est très élevé.

Note : la réaction de combustion du benzène est également obtenue dans le dichlore.

2) Réaction d'addition.

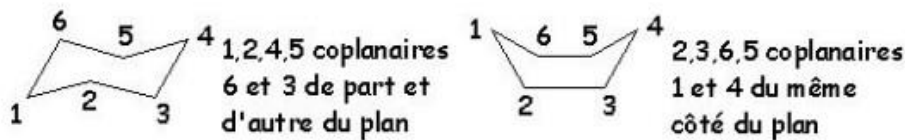
2-1) Hydrogénation.

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



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

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

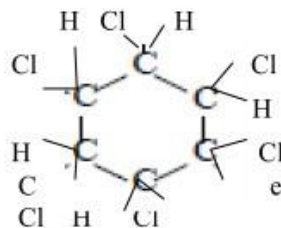


2-2) Addition du dichlore.

L'addition du dichlore s'effectue en bloc. La réaction est initiée par un rayonnement UV. On obtient différents stéréo-isomères de 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane de formule $C_6H_6Cl_6$.



Ce produit a pour formule développée :



c'est une molécule cyclique saturée et non plane.

l'hexachlorocyclohexane est un insecticide.

Le benzène a un caractère toxique et cancérigène, il doit être manipulé en petite quantité et sous une hotte (qui va aspirer et évacuer le benzène qui s'échappe pendant la manipulation)

2-3) Réaction de substitution

2-3-1) Halogénéation :

a) Action du dibrome :

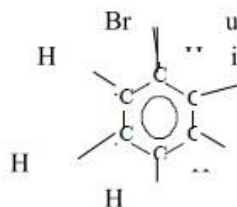
Sous une hotte aspirante, on verse goutte à goutte du dibrome dans une éprouvette contenant du benzène. On y ajoute un peu de limaille de fer. Il se produit une réaction vive avec effervescence et dégagement d'un gaz qui rougit un papier pH humide : c'est du bromure d'hydrogène HBr.

En présence du bromure de fer III comme catalyseur, le dibrome réagit sur le benzène et on obtient un mélange de produits en majorité constitué de monobromobenzène et de dérivés polysubstitués.

L'équation-bilan de la première substitution est :



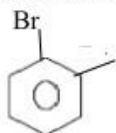
La forme développée du monobromobenzène est le suivant :



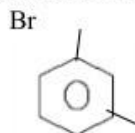
un atome H du benzène a été remplacé par un atome Br.
il y a conservation du noyau benzénique

L'équation-bilan de la deuxième substitution est : $C_6H_5Br + Br_2 \longrightarrow C_6H_4Br_2 + HBr$

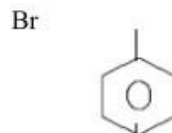
On obtient du dibromobenzène qui a trois isomères :



1,2 dibromobenzène ou
Orthodibromobenzène



1,3 dibromobenzène ou
méthadibromobenzène

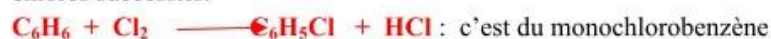


1,4 dibromobenzène. ou
paradibromobenzène.

Note: il existe trois isomères du tribromobenzène et trois du tétrabromobenzène, suivant l'augmentation de la quantité de dibrome. La réaction de substitution peut se poursuivre jusqu'à la formation de l'hexabromobenzène C_6Br_6 .

b) Action du dichlore (chloration)

En présence d'un catalyseur (I_2 , $AlCl_3$ ou $FeCl_3$) le dichlore agit sur le benzène et on obtient des dérivés chlorés successifs.



La réaction peut se poursuivre jusqu'à la formation de l'hexachlorobenzène C_6Cl_6 .

2-3-2) La nitration :

Sous une hotte aspirante, on fait tomber goutte à goutte du benzène dans de l'acide nitrique fumant refroidi à l'eau glacée.

Le mélange est ensuite versé dans un bœcher d'eau glacée, il se forme deux phases non miscibles :

- Une phase supérieure incolore : de l'eau
- Une phase inférieure contenant un liquide huileux et jaune : le mononitrobenzène

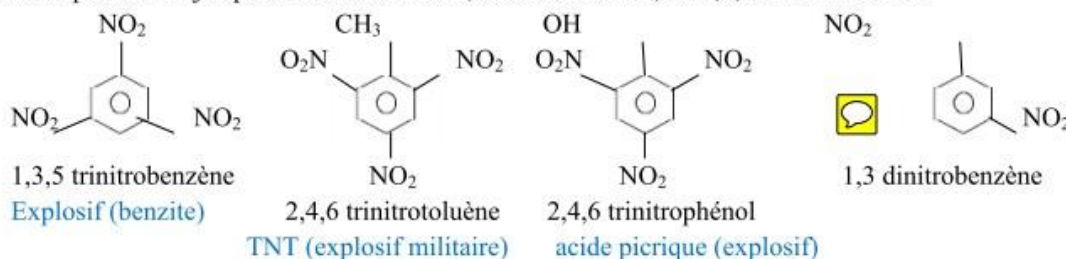
L'équation-bilan de la réaction est la suivante :



La formule développée du composé est :



Si on élève la température et on utilise le mélange sulfonitrique à la place de l'acide nitrique, la nitration peut se poursuivre jusqu'à la formation du 1,3 dinitrobenzène, du 1,3,5 trinitrobenzène.

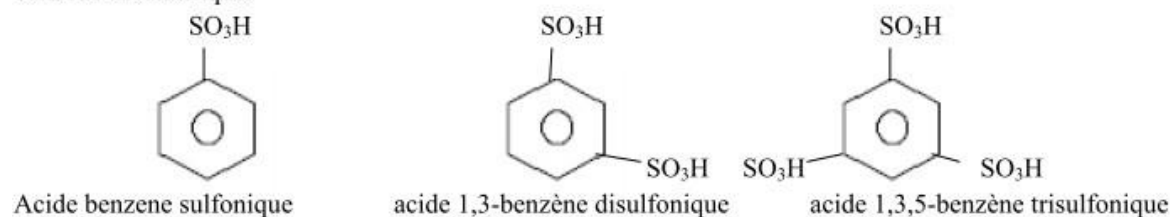


2-3-3) Sulfonation :

A $80^\circ C$, l'acide sulfurique très concentré réagit avec le benzène pour donner l'acide benzène sulfonique.



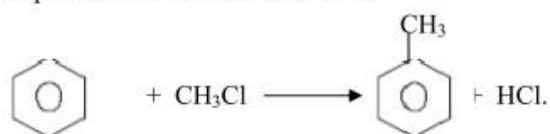
La sulfonation peut se poursuivre jusqu'à l'obtention de l'acide 1,3-benzène disulfonique et de l'acide 1,3,5-benzène trisulfonique.



2-3-4) Réaction de Friedel et Crafts (alkylation)

En présence du chlorure d'aluminium $AlCl_3$, le monochlorobenzène réagit sur le benzène pour donner méthylbenzène (toluène) $C_6H_5-CH_3$

L'équation-bilan de la réaction est :



Il y a substitution d'un atome H du benzène par le groupe méthyl $-CH_3$

Une alkylation est la réaction d'un chlorure d'alkyle $R-Cl$ sur le benzène.

Module 2 : OXYDORÉDUCTION

LEÇON 5 : GÉNÉRALITES SUR L'OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

Compétences à développer :

- Définir les expressions suivantes : Oxydation, Réduction, Oxydant, Réducteur et Oxydo-réduction

- Réaliser la réduction d'un ion métallique

- Réaliser l'oxydation d'un métal

Situation problème 1 : lors des travaux de construction de leur maison , le père de Franck achète des fils de fer , des tôles en aluminium et des fils de cuivre qu'il laisse sur la cour à l'air libre pendant plusieurs jours en attendant la fin des pluies qui sont acides dans cette localité. Des semaines plus tard il revient et constate un changement de couleur sur les fils de fer tandis que les tôles en aluminium et les fils de cuivre sont intacts. Intrigué , il fait appel à vous pour des explications.

Situation problème 2 : lors d'une séance de travaux pratiques en classe de 1^{ère} C&D , l'enseignant constitue des groupes de manipulation et met à la disposition des apprenants plusieurs fioles jaugées dans lesquelles ils introduiront quelques cristaux de sulfate de cuivre anhydre de couleur blanche contenant de l'eau au préalable.

- Qu'observe-t-on dans chacune des fioles lors de la dissolution du CuSO_4 par l'eau ?

- La coloration bleue observée dans chacune des fioles jaugées caractérise quel ion métallique ?

1) Rappels sur les ions en solution aqueuse

On appelle solution tout mélange homogène d'une substance (en faible quantité) appelé soluté avec une autre substance (en grande quantité) appelée solvant.

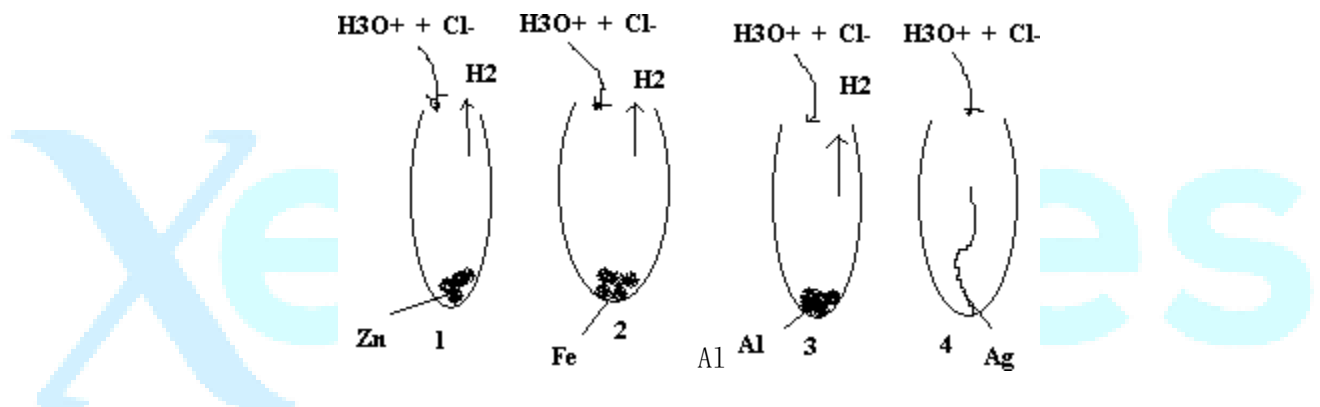
Remarques :

- Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau
- Une solution ionique est une solution contenant des ions et qui conduit le courant électrique
- Toute solution aqueuse est électriquement neutre car elle renferme autant d'ion négatifs que d'ions positifs

2) Action d'une solution d'acide sur un métal

2.1) Expérience

Introduisons dans 4 tubes à essais de la poudre de zinc (1), de la limaille de fer (2), de la poudre d'aluminium (3) et un fil d'argent (4) dans lesquels nous versons avec précautions une solution d'acide chlorhydrique.



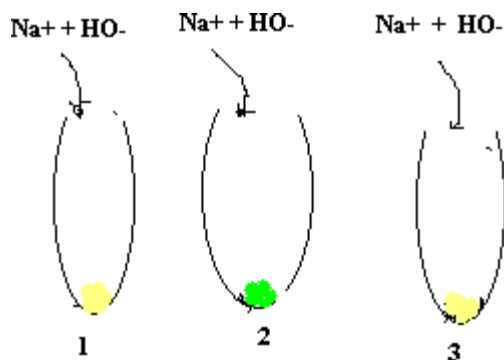
2.2) Observation

Dans les tubes 1, 2 et 3 , il y'a dégagement d'un gaz qui détonne à l'approche d'une buchette d'allumette : c'est le dihydrogène. Par contre dans le tube 4 on n'observe rien

Conclusion partielle :

L'acide attaque certains métaux avec dégagement du dihydrogène et pas d'autres

Prélevons une petite quantité de solution dans chacun des trois premiers tubes et, ajoutons-y quelques gouttes d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).



Observation :

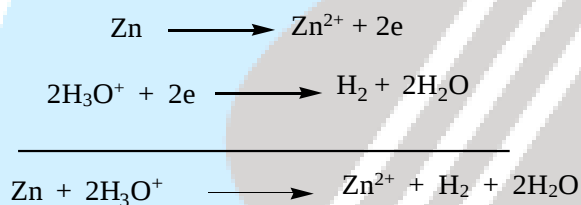
Dans le premier tube, il y a formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui se dissout dans un excès de soude, il met en évidence l'ion Zn^{2+} .

Dans le second tube, il y a formation d'un précipité vert d'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mettant en évidence les ions Fe^{2+} .

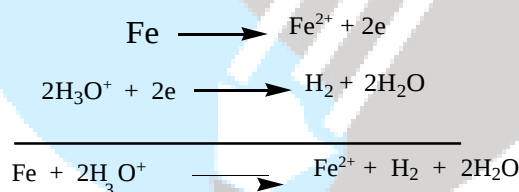
Dans le troisième tube, on obtient un précipité blanc qui se dissout dans un excès de soude, l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui met en évidence l'ion Al^{3+} .

Le transfert d'électron se faisant directement du métal à l'ion hydronium, les équations bilans qui ont lieu dans chacun des tubes sont :

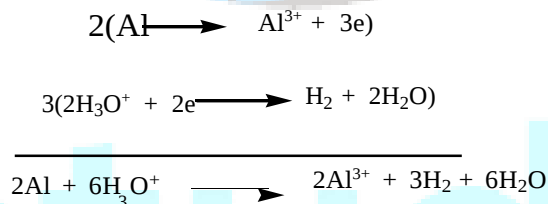
Tube 1 : pour le métal zinc



Tube 2 : pour le métal fer



Tube 3 : pour le métal aluminium



Remarque :

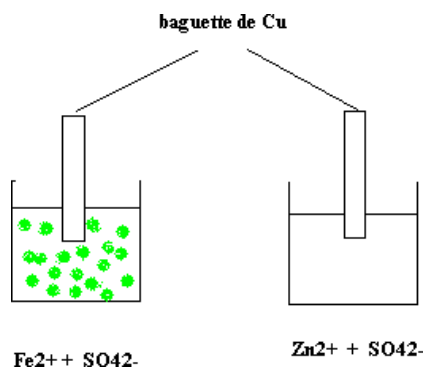
Ce résultat peut être obtenu avec l'acide sulfurique ($2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) dilué. Les ions Cl^- et SO_4^{2-} n'intervenant dans l'équation bilan, ils sont dits spectateurs ou indifférents.

3. L'action d'un ion métallique sur un métal.

Un ion métallique est un ion provenant d'un métal exemple, Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} etc.

3.1 Expérience 1.

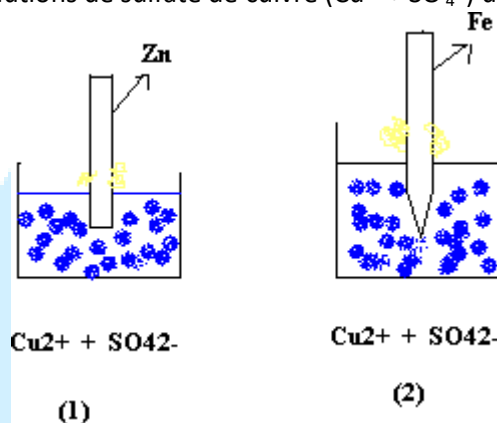
Dans deux tubes à essais contenant respectivement une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) et une solution de sulfate de fer ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), introduisons une baquette de cuivre.



On n'observe rien même après un temps assez long.

3.2 Expérience 2 :

Maintenant, plongeons dans deux solutions de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) une baguette de zinc et un clou de fer.



Observation :

Dans le tube (1), on constate qu'il y'a disparition progressive de la couleur bleue dû aux ions Cu^{2+} , alors que la partie émergée du zinc se recouvre d'un dépôt pulvérulent de cuivre.

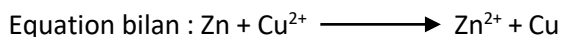
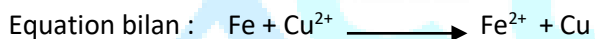
Prélevons une petite quantité de solution et ajoutons y de la soude, on observe la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc mettant en évidence les ions Zn^{2+} .

Dans le tube (2), le clou se recouvre de cuivre et la solution passe progressivement de la coloration bleue à celle verte, en y ajoutant un peu de soude, on observe la formation d'un précipité vert d'hydroxyde fer II, mettant en évidence les ions Fe^{2+} .

Interprétation

La première expérience montre que le cuivre ne réagit pas avec les ions métalliques contenus dans les solutions de ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) et ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$).

Dans la seconde expérience, les métaux perdent des électrons qui sont captés par les ions Cu^{2+} tel que :



4) Quelques définitions

Au cours des expériences précédentes, le zinc, le fer et l'aluminium perdent des électrons, on dit qu'ils s'oxydent ou qu'ils subissent une oxydation.

Une **oxydation** est une transformation chimique au cours de laquelle une espèce chimique perd des électrons.

De plus, les ions H_3O^+ et Cu^{2+} ont capté des électrons, ils subissent une réduction.

Une **réduction** est une transformation chimique au cours de laquelle une espèce chimique gagne des électrons.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de perdre des électrons.

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter des électrons.

Une **réaction d'oxydoréduction** est une transformation au cours de laquelle il y a oxydation du réducteur et réduction de l'oxydant.

EXERCICE D'APPLICATION :

Mamadou réalise une réaction entre une masse de zinc $m = 50\text{g}$ et une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 0,5\text{ mol/L}$

- 1) Ecrire les demi-équations électroniques de cette réaction
- 2) Identifier l'oxydant et le réducteur de cette réaction
- 3) En déduire l'équation bilan de cette réaction
- 4) Déterminer le volume initial de la solution d'acide sulfurique sachant que la réaction s'arrête alors que le zinc est à moitié oxydé.

LEÇON 7 : LES PILES

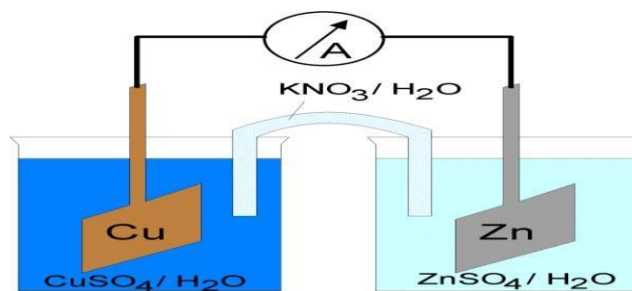
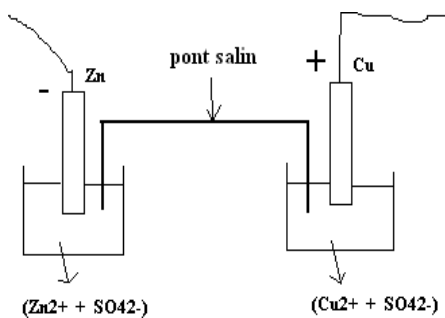
ETABLISSEMENT :	ENSEIGNANTS DU DEPARTEMENT :		MATIERE : CHIMIE
MODULE II : OXYDOREDUCTION LECON VII : Les piles	CLASSE : 1 ^{ère} C, D	EFFECTIF :	DUREE :
COMPETENCES ATTENDUS AU TERME DE LA LEÇON : - A partir de la classification des couples, prévoir les réactions et déterminer la polarité et la f.é.m. d'une pile. -Ecrire les équations aux électrodes et l'équation-bilan de fonctionnement de la pile. -Réaliser une pile et déterminer expérimentalement ses pôles et sa f.é.m. -Écrire les demi-équations électroniques et les équations-bilan d'oxydoréduction avec les couples : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, NO_3^-/NO , $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cl_2/Cl^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; I_2/I^- -Identifier ces couples dans la classification			
PREREQUIS		MATERIELS, DOCUMENTS, PRODUITS	
- Connaître La notion de couple Redox - Connaître l'importance d'une équation bilan - Maitrisé la Classification électrochimique		Livre « Excellences », livre-programme, craies, stylos, crayons, piles plates et rondes.	

SITUATION DE VIE : Monsieur **Talla** voudrait rendre visite à ses grands-parents au village **Mbougam** où le seul moyen d'éclairage nocturne est le feu de bois et la lampe tempête. La mobilité dans la nuit dans ce village pour besoin de sels et d'urines expose tout le monde à plusieurs risques tels que les morsures de reptiles car une seule lampe disponible et le plus souvent manque de pétrole et de mèches. Plusieurs moyens d'éclairages mobiles existent sur nos marchés pour pallier à ces manquements, certains sont même combinés avec des radios pour permettre aux grands-parents de s'informer : identifiez-les ainsi que les sources d'énergies. Pouvez-vous aider monsieur Talla à faire non seulement un bon choix, mais réserver aussi un bon paquet de source d'énergie pour améliorer la condition de vie au village ?

I- la pile Daniell.

I.1- description

Elle a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes. La pile électrique Daniell est constituée de deux pôles : une anode constituée de la lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc et une cathode constituée de la lame de cuivre plongée dans une solution du sulfate de cuivre. Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium KCl ou de nitrate de potassium KNO_3) qui sert à équilibrer les charges entre les deux compartiments de la pile. Chaque compartiment représente une demi-pile (M^{n+}/M)



Où

Schéma normalisé de la pile Daniell.

Si nous relierons les deux électrodes par un ampèremètre, on constate que le courant y circule de l'électrode positive (Cathode) à l'électrode négative (Anode). La pile zinc-cuivre est encore appelée : **pile Daniell**

I.2- Etude des Demi-piles

a- demi-pile de zinc

C'est l'électrode négative de la pile constituée du couple : Zn^{2+}/Zn . L'électrode de zinc (métal le plus réducteur) fournit les électrons dans le circuit extérieur suivant l'équation d'oxydation : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Demi-équation électronique d'oxydation.

b- demi-pile de cuivre

C'est l'électrode positive de la pile constituée du couple : Cu^{2+}/Cu .

Ici, les ions Cu^{2+} captent les électrons fournis par l'électrode de Zinc suivant l'équation de réduction suivante :



On a les demi-piles Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

Le bilan de fonctionnement de la pile Daniell se traduit par une réaction d'oxydoréduction entre les deux couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . Soit : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

N.B : Lorsque la pile fonctionne,

- il y'a toujours réaction d'oxydation à l'anode et réduction à la cathode. On dit que la pile fonctionne en générateur.

Les réactions aux électrodes entraînent :

- une diminution de masse à l'anode et une augmentation à la cathode,
- Une augmentation des ions Zn^{2+} à la cathode,
- Une diminution des ions Cu^{2+} à l'anode.
- Pour assurer la neutralité électrique des solutions, les ions K^+ se déplacent vers l'électrode de cuivre et les anions Cl^- se déplacent vers l'électrode de zinc à travers le pont salin.

La représentation conventionnelle de la pile Daniell est :



Le pôle négatif est toujours placé à gauche dans la représentation conventionnelle de la pile.

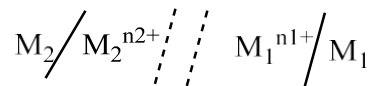
Remarque :

La borne positive placée à droite, remplaçons l'ampèremètre par un voltmètre de très grande résistance, il indiquera la d.d.p entre les deux électrodes. $V_{Cu} - V_{Zn}$ qui est pratiquement la force électromotrice de la pile notée $E_{Zn-Cu} \approx 1,10V$ lorsque $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1mol/L$.

- **Détermination de la polarité et de la f.e.m d'une pile.**

Considérons deux couples M_1^{n1+}/M_1 et M_2^{n2+}/M_2 de potentiels connus constituant une pile, avec $E^\circ(M_1^{n1+}/M_1) > E^\circ(M_2^{n2+}/M_2)$.

- Le pôle positif est M_1 et le pôle négatif est M_2 , d'où le schéma de la pile :



- La f.e.m de la pile est la ddp des deux potentiels. $E_{M2-M1} = E^\circ(M_1^{n1+}/M_1) - E^\circ(M_2^{n2+}/M_2)$.

I.3- Généralisation

On peut former d'autres piles en utilisant d'autre couple redox. **Une pile** est un ensemble formé de 02 demi-pile relié par un pont salin. Une demi-pile est une plaque M plongeant dans une solution d'ion métallique M^{n+} .

Le pôle négatif d'une pile est toujours constitué du métal le plus réducteur. L'équation-bilan de fonctionnement d'une pile est la même que l'équation-bilan de la réaction spontanée entre les 2 couples redox mis en jeu.

Exemple : La pile cuivre-argent

L'électrode d'argent est le pôle positif de cette pile et l'électrode de cuivre (métal le plus réducteur) son pôle négatif.

Sa représentation conventionnelle est :

$$\ominus \text{ Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag} \oplus$$

Son équation-bilan de fonctionnement est $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

Pour $c=1mol/L$, la f.e.m. est $E_{Cu-Ag} = V_{Ag} - V_{Cu} = 0,46V$

I.4- Demi-pile de référence (demi-pile à hydrogène)

C'est une électrode formée d'une lame de platine (inattaquable) plongeant dans l'acide chlorhydrique dans lequel barbote du dihydrogène. Les conditions standards sont celles pour lesquelles le $pH = 0$ et $P_{H_2} = 1bar = 10^5 Pa \approx 1 atm$. Dans ces conditions, la demi pile à hydrogène est appelée **électrode standard à l'hydrogène (E.S.H)**. Le potentiel standard noté $E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0 V$ à toute température.

E.S.H est délicate à réaliser, c'est pourquoi on utilise plutôt une demi-pile de référence secondaire tel que la demi-pile au cuivre. $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$.

Activité 1: L'ion argent Ag^+ est l'oxydant de la pile Nickel-Argent mettant en jeu les couples Ag^+/Ag et Ni^{2+}/Ni .

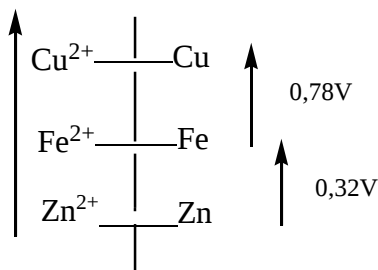
1. Décrire en s'aidant d'un schéma annoté la réalisation d'une telle pile.
2. Ecrire les demi-équations des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la réaction bilan du fonctionnement de la pile.
3. Sur le schéma, indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charges.

*Solutions mises en jeu : sulfate de nickel ($Ni^{2+} + SO_4^{2-}$); nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$)

II. Classification quantitative des couples M^{n+}/M .

Les solutions étant à 1 mol/L, considérons la pile formée de deux demi-pile (Zn^{2+}/Zn) et (Fe^{2+}/Fe), on trouve après mesure de E que $E_{\text{Zn-Fe}} = V_{\text{Fe}} - V_{\text{Zn}} = 0,32\text{V}$.

On a vu plus haut que $E_{\text{Zn-Cu}} = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = 1,10\text{V}$, on a alors :



On retrouve la classification qualitative.

On peut conclure que la connaissance des forces électromotrices permet de classer quantitativement les couples redox.

II.1 Potentiel d'oxydoréduction.

La force électromotrice d'une pile est égale à la ddp entre l'électrode positive et l'électrode négative. Chaque demi-pile est caractérisée par un potentiel dont la détermination nécessite qu'on dispose d'une électrode de référence dont le potentiel serait arbitrairement égal à 0.

II.2. Potentiel d'oxydoréduction d'un couple M^{n+}/M .

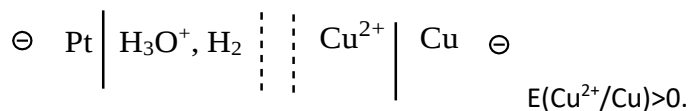
II.2.1- Détermination

On réalise une pile constituée d'une demi-pile à hydrogène et une demi-pile M^{n+}/M , les deux reliées par un pont salin. Le potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M est égal à la d.d.p en circuit ouvert entre l'électrode de M et l'électrode à hydrogène. $E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = V_{\text{M}} - V_{\text{ESH}}$.

Si $[\text{M}^{n+}] = 1\text{mol/L}$, on parle du potentiel standard d'oxydoréduction noté $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$.

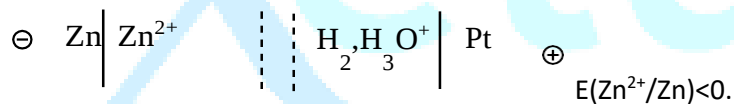
- Si le métal M constitue le pôle positif de la pile, $E(\text{M}^{n+}/\text{M}) > 0$.

Exemple :



- Si le métal constitue le pôle négatif, $E(\text{M}^{n+}/\text{M}) < 0$.

Exemple :



Nous pouvons alors dresser une classification quantitative des potentiels standards de quelques couples oxydants réducteurs à 25°C .

		$E^\circ(M^{n+}/M)$
POC ↑	Au ³⁺ — Au	1,50
	Hg ²⁺ — Hg	0,86
	Ag ⁺ — Ag	0,80
	Cu ²⁺ — Cu	0,34
	H ₃ O ⁺ — H ₂	0,00
	Pb ²⁺ — Pb	-0,13
	Sn ²⁺ — Sn	-0,14
	Ni ²⁺ — Ni	-0,23
	Fe ²⁺ — Fe	-0,44
	Zn ²⁺ — Zn	-0,76
	Al ³⁺ — Al	-1,66
	Mg ²⁺ — Mg	-2,37
	Na ⁺ — Na	-2,71
		PRC ↓



Un oxydant va oxyder un réducteur si le potentiel standard du couple de l'oxydant est supérieur à celui du couple du réducteur.

Exemple : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V} > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$ donc, Pb^{2+} oxyde le fer.

Remarque :

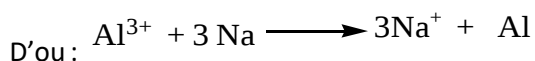
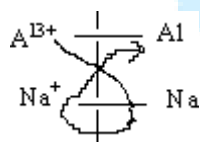
Dans la pratique, on utilise très souvent la demi-pile au cuivre (demi-pile de référence secondaire) au lieu de la demi-pile à hydrogène. $V_M - V_{\text{Cu}} = (V_M - V_{\text{ESH}}) + (V_{\text{ESH}} - V_{\text{Cu}}) = E^\circ(M_{n+}/M) - E^\circ(\text{Cu}_{2+}/\text{Cu})$ alors, $E^\circ(M_{n+}/M) = V_M - V_{\text{Cu}} + E^\circ(\text{Cu}_{2+}/\text{Cu})$. $V_M - V_{\text{Cu}}$ étant donné par le voltmètre.

II.2.2- Utilisation des potentiels standards.

La règle de gamma.

C'est une règle utilisée pour prévoir une réaction d'oxydoréduction entre deux couples. Pour cela, on écrit les deux couples suivant la classification électrochimique (le couple de plus grand potentiel standard du dessus) et on trace la lettre grecque gamma (γ) passant par les quatre entités.

Exemple : Prévoir la réaction naturelle entre les couples Al^{3+}/Al et Na^+/Na .



Une réaction d'oxydoréduction est totale si la d.d.p standard des deux couples intervenants dans la réaction est $\geq 0,3\text{V}$. $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1,66 + 2,71 = 1,05 > 0,3$ alors la réaction est totale.

Activité 2 : On considère les piles p_1 et p_2 décrites comme suit :

P_1 : $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ $E_1 = 2,71\text{V}$.

P_2 : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} // \text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$ $E_2 = 0,66\text{V}$.

- Déterminer les potentiels standards des couples Mg^{2+}/Mg et Pt^{2+}/Pt , sachant que celui du couple Cu^{2+}/Cu est de 0,34V.
- Écrire l'équation des réactions aux électrodes puis l'équation bilan de la réaction de la pile p_1 . Donner sa représentation conventionnelle.

III. Application à l'étude de quelques couples oxydants réducteurs.

III.1- Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

• Expériences :

- Réaction entre les ions fer(III) et le fer métallique.

Dans un tube à essais contenant quelques ml de chlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$), on ajoute de la limaille de fer et on agite. On observe une disparition de la limaille de fer et la solution devient verte progressivement.

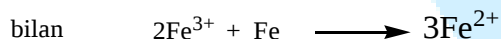
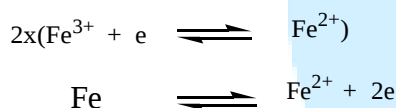
- Quelles sont les espèces chimiques en début d'expérience ?
- Quelles sont les espèces chimiques responsables de la couleur verte de la solution ? d'où proviennent-elles ?
- Écrire les demi-équations des équations qui ont lieu puis l'équation bilan de la réaction ?

• Interprétation.

Réponses.

- Les espèces chimiques en début sont : Fe^{3+} , Cl^- , H_2O , Fe .
- Fe^{2+} est responsable de la couleur verte. Cet ion provient de l'oxydation du métal fer et de la réduction des ions fer III.

c)



- Réaction entre les ions fer II et les ions argent (Ag^+)

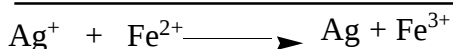
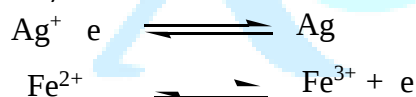
Dans un tube à essais contenant une solution de sulfate de fer II ($\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+}$), on verse progressivement une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). On observe une décoloration de la solution de sulfate de fer II et un dépôt d'argent métallique.

- Quelle est la couleur initiale de la solution de sulfate de fer II ?
- Que traduit la décoloration de cette solution ?
- Écrire les demi-équations des réactions qui ont lieu puis l'équation bilan de la réaction.

Réponses.

- Couleur verte.
- La décoloration traduit la disparition des ions fer II dans la solution.

c)

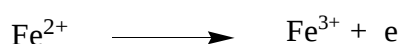


Conclusion

Dans certaines conditions, les ions Fe^{3+} peuvent se réduire en ion Fe^{2+} tel que :

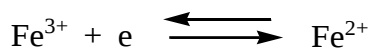


Par ailleurs, les ions Fe^{2+} peuvent s'oxyder en Fe^{3+} tel que :



On peut donc écrire la demi-équation caractéristique de ce couple dont le potentiel est

$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,72\text{V}$ tel que :



III.2- Le couple Cl_2/Cl^- .

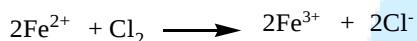
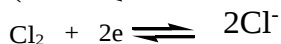
- **Expérience :**

Dans un tube à essais contenant une solution de sulfate de fer, ajoutons de l'eau de chlore. On observe une décoloration de la solution. Si on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent

($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$), il y'a formation d'un précipité blanc de chlore d'argent qui noircit à la lumière.

Écrire les demi-équations des réactions qui ont lieu puis l'équation bilan de la réaction ?

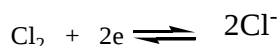
- **Interprétation.**



De même, on montre en électrolyse que :



On met donc en évidence le couple Cl_2/Cl^- de potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39\text{V}$ et de demi-équation électronique :



III.3- Le couple I_2/I^- .

- **Expérience.**

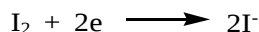
Dans un tube à essais contenant une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) incolore, introduisons une solution de chlorure de fer III. Le contenu du tube prend une couleur **brune**, caractéristique du diiode.

- **Interprétation.**

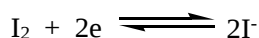
Les demi-équations des couples mis en évidence et l'équation bilan de la réaction sont :



Le diiode peut aussi dans certaines conditions être réduit à l'état d'ion iodure I^- tel que :



On met donc en évidence le couple I_2/I^- de potentiel standard $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$ et de demi-équation électronique :



III.4- le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

- **Expérience :**

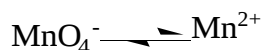
Dans un tube à essais contenant une solution de sulfate de fer II et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, versons quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium

($K^+ + MnO_4^-$), de couleur violette. On observe une décoloration des ions permanganates MnO_4^- . Si on ajoute dans cette solution quelques gouttes d'hydroxydes de sodium, il y a formation d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer III $Fe(OH)_3$.

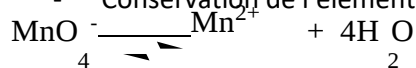
- **Interprétation :**

Les ions permanganates sont réduits en ions manganèses Mn^{2+} (incolore en solution). La demi-équation du couple MnO_4^-/Mn^{2+} s'obtient par les étapes :

- Conservation de l'élément subissant la réduction :



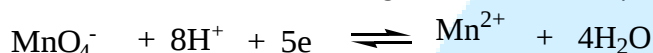
- Conservation de l'élément oxygène : Elle est assurée par les molécules d'eau.



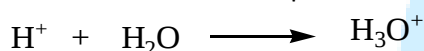
- Conservation de l'élément hydrogène : En milieu acide, elle est assurée par les protons H^+ .



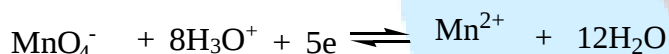
- Conservation de la charge : elle est assurée par les électrons.



- Solvatation des protons : En solution aqueuse H^+ est hydraté tel que :

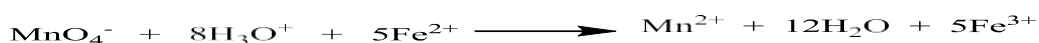
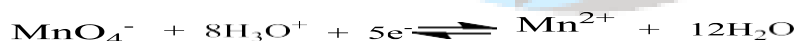


La demi-équation du couple MnO_4^-/Mn^{2+} est donc :



Son potentiel standard est $E^\circ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$.

L'équation bilan entre les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+} est donc :

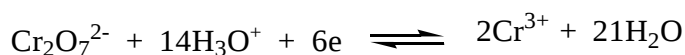


NB :

- La méthode ci-dessus décrite permet d'équilibrer les demi-équations électroniques de tous les couples oxydant-réducteur autres que les formes métalliques.
- En milieu basique, la demi-équation se déduit en ajoutant de part et d'autre de la double flèche autant d'ion OH^- qu'il y a d'ion H_3O^+ .

III.5- le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

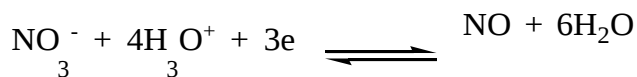
L'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) est un oxydant de couleur orangée caractéristique en milieu acide. Il peut être réduit en ion chrome III (Cr^{3+}) de couleur verte en solution. Les deux espèces forment le couple oxydant-réducteur $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ de potentiel standard redox $E^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33V$ et de demi-équation électronique :



III.6- Le couple NO_3^-/NO .

En versant quelques ml d'acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$) dans un tube à essais contenant de la tournure de cuivre, il y a dégagement de vapeurs rousses et la solution devient bleue, ce qui traduit la formation des ions Cu^{2+} et du monoxyde d'azote (NO) gaz incolore.

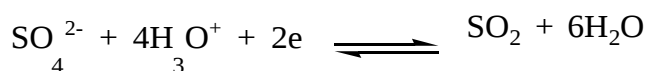
Le NO peut aussi se transformer en NO_3^- ainsi les deux espèces chimiques constituent le couple oxydant-réducteur NO_3^-/NO de potentiel redox standard $E^\circ (NO_3^-/NO) = 0,92V$ et de demi-équation électronique :



L'équation ci-dessus confirme l'appellation d'acide à anion oxydant donné à $\text{HNO}_{3\text{aq}}$.

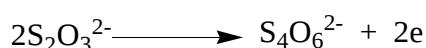
III.7- Le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$.

En milieu acide, le dioxyde de soufre décolore une solution de permanganate de potassium avec formation des ions sulfate SO_4^{2-} et l'ion manganèse Mn^{2+} . Les espèces chimiques SO_2 et SO_4^{2-} forment donc le couple oxydant-réducteur $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ de potentiel standard $E^\circ (\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17\text{V}$ et de demi-équation électronique :



III.8- Le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

En présence d'une solution d'iodure de potassium, l'ion thiosulfate est oxydé en ion tétrathionate suivant l'équation :



Il est possible de réduire les ions tétrathionate en ion thiosulfate d'où le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de potentiel redox standard $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09\text{V}$ et de demi-équation électronique :

Activité 3.

1 Définir : Couple oxydant/réducteur :

Soient les couples oxydant/réducteur suivants repérés par les lettres A, B, C, D, E, F, G et H :

A	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}$	E	$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$
B	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}$	F	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$
C	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}$	G	$\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
D	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	H	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

2	Ecrire au dos de la feuille, la méthode pour équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction
3	Ecrire la demi-équation du couple repérée par la lettre A
4	Ecrire la demi-équation du couple repérée par la lettre C
5	Ecrire l'équation-bilan entre le réducteur du couple A et l'oxydant du couple C
6	Ecrire la demi-équation repérée du couple repérée par la lettre E
7	Ecrire l'équation-bilan entre l'oxydant du couple C et le réducteur du couple E

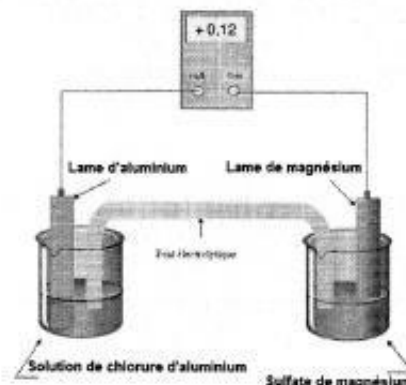
8	La demi-équation du couple repérée par la lettre H est : $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Ecrire l'équation-bilan entre l'oxydant du couple A et le réducteur du couple H
9	Donner la relation entre la quantité de matière n , la concentration C et le volume V d'une solution et préciser les unités de chaque grandeur.

Activité 4 :

Pile Aluminium/Magnésium

On considère la pile Aluminium/Magnésium représentée ci-contre. L'ampèremètre indique + 0,12 mA.

Lors du fonctionnement de la pile, il se forme un dépôt d'aluminium sur l'électrode d'aluminium, et la concentration en ions magnésium augmente dans le béccher de la demi-pile de magnésium.



Données :

L'intensité est positive lorsque le courant entre par la borne mA et ressort par COM.

Formule des solutions aqueuses : chlorure d'aluminium ($\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^{-}(\text{aq})$) ; sulfate de magnésium ($\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$)

1. D'après les indications fournies par l'ampèremètre, indiquer le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile et la polarité des électrodes en le justifiant.
2. En déduire le sens de déplacement des électrons.
3. Ecrire les demi-équations qui traduisent les observations aux électrodes et le sens de déplacement des électrons dans le circuit.
4. En déduire les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu.
5. Ecrire l'équation de fonctionnement de la pile.
6. Une des lames peut-être remplacée par une électrode de graphite (conductrice). Laquelle ? Justifier.

Activité 5:

Une pile est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium). La première demi-pile est constituée d'une lame d'aluminium de masse $m_1 = 1,0$ g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate d'aluminium ($2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration en ion aluminium $[\text{Al}^{3+}(\text{aq})] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La seconde est constituée d'une lame de cuivre de masse $m_2 = 8,9$ g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série.

1. Réaliser le schéma annoté de la pile.
2. L'ampèremètre indique que le courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque d'aluminium à l'extérieur de la pile. Préciser, en le justifiant, la polarité de la pile. Compléter votre schéma en indiquant cette polarité.

3. L'équation d'oxydoreduction de fonctionnement de la pile est : $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}$

Ecrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode.

4. Etude de la pile en fonctionnement

4.1- Déterminer les quantités de matières initiales en moles des réactifs de l'équation

Chimique précédente puis, déduire la masse du cuivre formé.

4.2- calculer la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile

Leçon 9 : Oxydoréduction par voie sèche.

Objectifs pédagogiques : à la fin de cette leçon je dois être capable de :

Appliquer les règles conventionnelles à la détermination du nombre d'oxydation des éléments ;

Utiliser les nombres d'oxydation pour montrer qu'une réaction est une réaction d'oxydoréduction ;

Utiliser les nombres d'oxydation pour équilibrer une réaction redox ;

Ecrire les équation-bilan des réactions intervenant dans la préparation de l'acide sulfurique et nitrique.

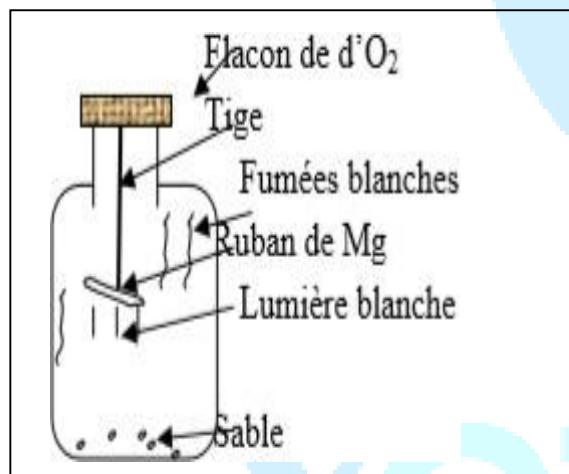
Motivation : Dans les usines de fabrications de Fer, Aluminium, et de leurs alliages ; plusieurs réactions chimiques (Réaction en absence de solution aqueuse) sont mises en évidence afin d'obtenir le produit final qui nous sert pour les fins de constructions et bien d'autres applications dans la vie courante. Il est donc question pour d'étudier les notions fondamentales (nombre d'oxydation) qui nous permettent d'obtenir ces produits afin de pouvoir mieux nous outiller.

Situation Problème : Nous avons étudié des réactions chimiques qui se déroulent en présence de l'eau ou d'autres solvants. Mais ce pendant ils existent d'autres réactions gaz-gaz ; gaz-solide et solide-solide. Ainsi de ce fait équilibrer écrire l'équation entre l'oxyde de cuivre et le dihydrogène.

Prérequis : Connaître les notions la notion des ions poly atomiques ; des molécules ; de l'équilibre des réactions chimiques et de la représentation de lewis.

I. EXEMPLES DES REACTIONS DE COMBUSTION

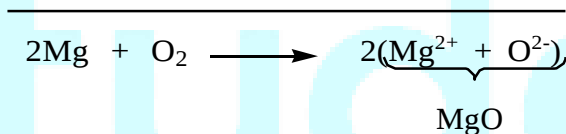
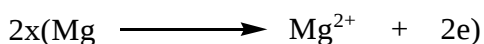
1) Combustion avec transfert d'électrons



Le magnésium brûle dans le dioxygène de l'air en donnant des fumées blanches constituées de microcristaux d'oxyde de magnésium MgO (composé ionique) suivant la réaction :



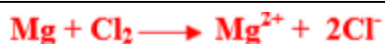
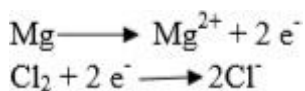
➤ Interprétation électronique :



Il y'a au cours de cette réaction un transfert d'électrons du magnésium au d'oxygène et la réaction a lieu en l'absence de l'eau. C'est donc une oxydoréduction par voie sèche.

Exemple : De même, si on fait réagir le magnésium en présence du dichlore (Cl_2), on obtient un solide blanc ionique de chlorure de magnésium (MgCl_2) En effet :

Soit donc : y'a donc transfert d'électrons entre l'atome de magnésium à la molécule du dichlore. Equation de la réaction :



2) Combustion sans transfert d'électrons.

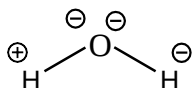
a) Réaction entre le dihydrogène et le dioxygène

Le dihydrogène brûle dans du dioxygène pour donner de l'eau. La réaction est très exothermique. L'équation bilan est la suivante :

$$2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

Le produit de la réaction est un composé moléculaire (H₂O). C'est une réaction redox qui ne fait pas intervenir les électrons.

Dans l'eau (composé moléculaire), les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Par ailleurs, l'atome d'oxygène est un élément **électronégatif** (qui attire vers lui le nuage électronique d'un autre élément), il porte donc une charge partielle négative (δ⁻). L'atome d'hydrogène possède un déficit de charge négative, il est **électropositif**, donc porte une charge partielle positive (δ⁺) la liaison H-O est polarisée et on a dans le cas de la molécule d'eau :



b) La réaction entre le dihydrogène et le dichlore.

Le produit obtenu est le chlorure d'hydrogène HCl, un composé moléculaire

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. Il en est de même du chlore d'hydrogène (HCl) tel que :



c) Réaction entre le carbone et le dioxygène.

L'équation bilan de la réaction qui se produit est : $\text{C (sol)} + \text{O}_2 \text{ (gaz)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (gaz)}$. Le CO₂ est un composé

moléculaire. $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$

Au cours de cette réaction, l'atome de carbone est partiellement dépouillé de ses électrons par les deux atomes d'oxygène auxquels il est lié. La charge électrique de l'atome de carbone passe de 0 à 4δ⁺ : on dit que le carbone est oxydé. La charge électrique de l'atome d'oxygène passe de 0 à 2δ⁻ : on dit que l'oxygène est réduit. La réaction entre le carbone et le dioxygène est une réaction d'oxydoréduction bien que le transfert d'électrons entre le carbone et l'oxygène ne soit partiel. Il n'est pas toujours facile de reconnaître une réaction d'oxydoréduction surtout si celle-ci ne peut mettre en évidence un transfert d'électrons d'où la nécessité d'introduire un nouveau concept qui puisse permettre d'interpréter de telle réaction : le nombre d'oxydation.

II. Nombres d'oxydation ou degré d'oxydation.

C'est le nombre d'électron perdu ou gagné par un atome ou, susceptible d'être gagné ou perdu suite à une rupture hétérolytique d'une liaison covalente. La notion de nombre d'oxydation est purement conventionnelle. On caractérise le degré d'oxydation d'un élément en lui attribuant un nombre appelé nombre d'oxydation (n.o), c'est un entier algébrique qui s'écrit en chiffre romain exemple (I, II, -III, -IV).

1) Détermination.

A) Cas d'un corps simple et d'un ion monoatomique.

La détermination du nombre d'oxydation obéit à un ensemble de règles bien précises :

- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple ou d'un atome isolé est nul.
- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal au nombre de charge de cet ion.

Espèce chimique	Corps simples			Anions			Cations		
	Cuivre	Carbone	Dichlore	Cl ⁻	O ²⁻	N ³⁻	Na ⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Élément	Cu	C	Cl	Cl	O	N	Na	Cu	Fe
Nombre d'oxydation	0	0	0	-I	-II	-III	+I	+II	+III

B) Cas d'une

molécule et d'un ion polyatomique

- ❖ Dans une molécule, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à la charge fictive que porte l'atome de cet élément. Dans HCl, n.o (H)= +I et n.o (Cl)= -I Dans H₂O, n.o (H)= +I et n.o (O)= -II

Note : Dans une molécule, la somme des nombres d'oxydation de tous les éléments est égale à 0 Dans H₂O, 2n.o (H) + n.o (O)=0 Dans HNO₃, n.o (H) + n.o (N) + 3n.o (O)=0.

- ❖ Dans un ion polyatomique, la somme des nombres d'oxydation de tous les éléments est égale à la charge de l'ion. Dans SO₄²⁻, n.o(S) + 4n.o(O)= -2 Dans H₃O⁺, 3n.o (H) + n.o (O)=+1

Note : un même élément peut avoir des nombres d'oxydation différents dans les espèces chimiques différentes.

Dans MnO₄⁻, n.o (Mn) = VII. En effet : n.o (Mn) + 4n.o (O)=-1 d'où n.o (Mn)= -1 + 8= +7.

Dans MnO₂⁻, n.o (Mn) = 0. En effet, n.o (Mn) + n.o (O) = -2 d'où n.o (Mn)=-2 + 2 = 0

Dans MnO₂, n.o (Mn) = IV. En effet, n.o (Mn) + 2n.o (O) =0 d'où n.o (Mn) = 0 +4=4.

2. Utilisation des nombres d'oxydations.

Le nombre d'oxydation peut être utilisé dans l'identification d'une réaction d'oxydoréduction, dans l'équilibrage d'une réaction redox et parfois dans la nomenclature de certains composés.

2.1. Identification d'une réaction redox.

Lors de la synthèse de l'eau, le dihydrogène est oxydé alors que le dioxygène est réduit, déterminons les n.o des différents éléments avant et après la réaction :

Conclusion : Réaction redox.

Remarque : Définition généralisée.

Lorsqu'un élément est oxydé, son n.o augmente ;

Lorsqu'un élément est réduit, son n.o diminue ;

L'espèce qui possède l'élément dont le n.o augmente est appelé réducteur, c'est le cas de H₂.

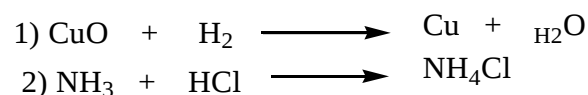
L'espèce qui possède l'élément dont le n.o diminue est l'oxydant, c'est le cas de O₂.

La dismutation est une réaction au cours de laquelle le même élément s'oxyde et se réduit exemple :



Ici, l'élément S s'oxyde et se réduit.

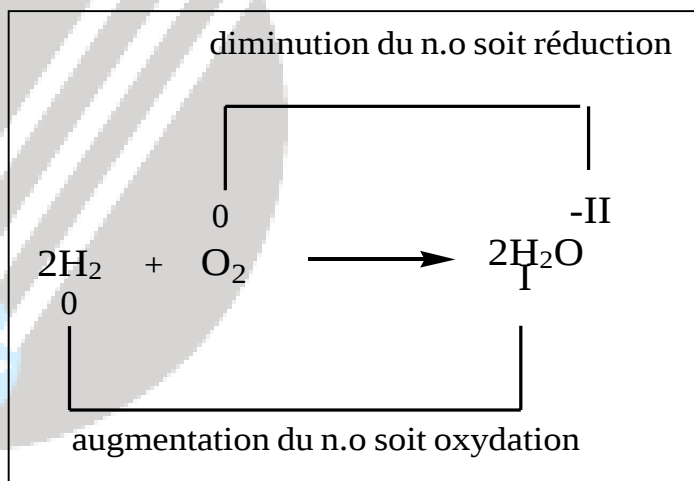
Exercice d'application : Les réactions ci-dessous sont-elles des réactions redox ? dans l'affirmative, préciser l'oxydant et le réducteur.



2.2. Équilibrage d'une équation bilan.

Règle :

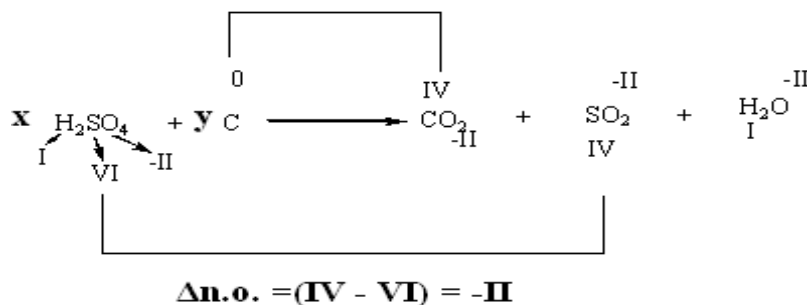
- ❖ Ecrire les formules des réactifs et des produits
- ❖ Calculer le n.o de chaque élément
- ❖ Calculer la Δn.o de chaque élément
- ❖ Introduire les coefficients stoechiométriques x et y de façon que la somme totale des variations des n.o soit nulle.



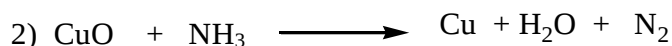
A blue, rounded square character with large eyes, black-rimmed glasses, and a black bow tie. It is holding a large, open book above its head. The book's pages are white with thick black horizontal lines, and the edges of the pages are colored in blue, yellow, and orange.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

- $$\Delta'n.o = (IV-0) = IV$$


$$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

- Le chiffre 2 devant H_2O s'obtient par la méthode classique.
- Il faut toujours tenir compte du nombre d'atome d'un élément dans le calcul de la somme des variations des n.o.

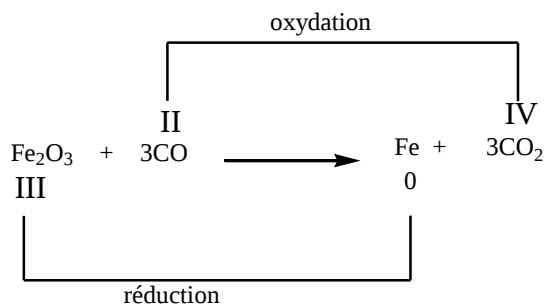
$$1) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$$


1. La sidérurgie.

Diagram illustrating the redox reaction for the combustion of carbon:

$$2\overset{0}{\text{C}} + \overset{0}{\text{O}_2} \longrightarrow 2\overset{-II}{\text{CO}}$$

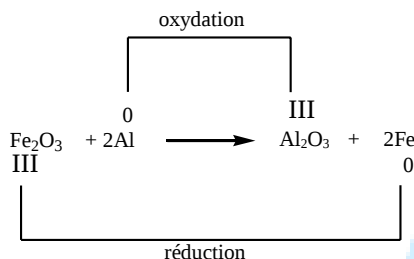
The reaction is labeled with "réduction" (reduction) above the arrow and "oxydation" (oxidation) below the arrow.



2. L'aluminothermie

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

Exemple :

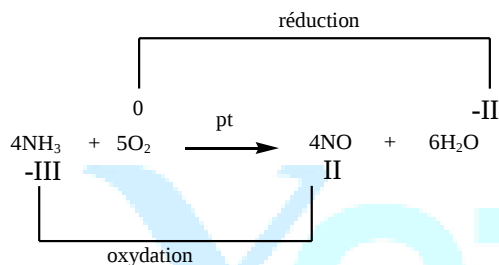


Cette réaction étant très exothermique, le fer formé est à l'état liquide. On utilise cette réaction pour souder par exemple les rails des chemins de fer.

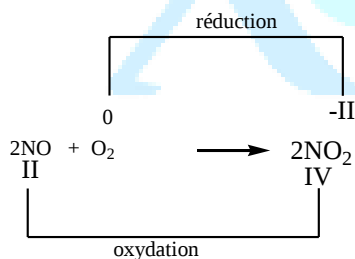
L'oxydoréduction par voie sèche est également utilisée dans la préparation de l'acide nitrique, produit très utilisé dans la préparation des engrais, des explosifs et dans la préparation de l'acide nitrique.

3) Préparation de l'acide nitrique

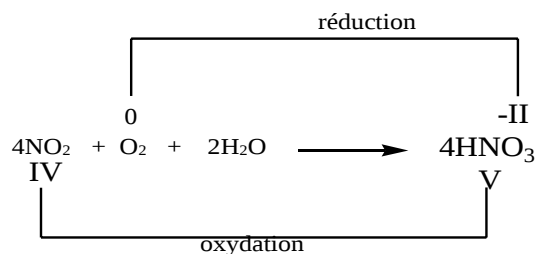
1^{ère} étape : Oxydation catalytique de l'ammoniac en monoxyde d'azote.



2^{ème} étape : Oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :



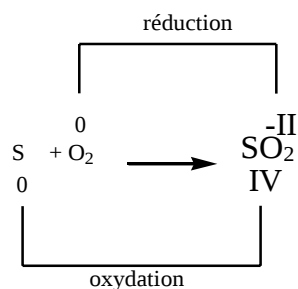
3^{ème} étape : Oxydation et hydratation du dioxyde d'azote.



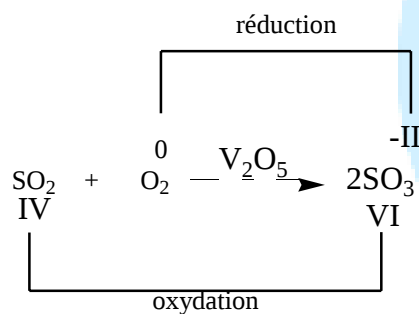
4) Préparation de l'acide sulfurique.

Elle a lieu également en trois étapes :

1^{ère} étape : combustion du soufre dans l'air.



2^{ème} étape : Oxydation catalytique du dioxyde de soufre.



3^{ème} étape : Hydratation du trioxyde de soufre.



Remarque : Le mélange acide sulfurique, eau et trioxyde de soufre est appelé oléum, qui est un déshydratant.

Exercice d'application1.

L'aluminium réduit l'oxyde de chrome Cr_2O_3 à l'état de chrome.

1. Écrire l'équation de cette réaction puis équilibrer là en utilisant les n.o.
2. Quelle masse de chrome obtient-on à partir de 30g de dioxyde de chrome en supposant la réaction totale.
3. Quelle masse d'aluminium est nécessaire à cette réduction.

Retrouvez des fiches d'exercices sur ce cours et leurs corrigés sur

www.xetudes.com

