

### CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR L'OXYDOREDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

#### OBJECTIF :

Introduire l'oxydoréduction comme un transfert d'électrons.

#### I. RAPPELS

##### 1) Définitions :

**Une solution** est un mélange homogène de soluté et de solvant.

**Une solution aqueuse** est celle pour laquelle le solvant est l'eau. Exemple : eau salée

**Une solution ionique** est celle qui contient des ions et conduit de ce fait le courant électrique. Tous les ions en solution sont hydratés. On distingue parmi les ions les cations (ions positifs) exemple  $\text{Cu}^{2+}$  et les anions (ions négatifs) exemple  $\text{Cl}^-$

Toutes les solutions aqueuses sont électriquement neutres : elles contiennent autant de charges positives que de charges négatives.

##### 2) Tests d'identification de quelques ions (métalliques)

###### a) Mode opératoire

Dans un tube à essai, introduire 2ml d'une solution d'un ion métallique suivant :  $\text{Ag}^+$  ;  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  ; ou  $\text{Zn}^{2+}$

- Verser une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) goutte à goutte (agiter après chaque ajout)
- Observer l'évolution du contenu du tube.
- Partager le contenu du tube en deux fractions A et B. Dans A, ajouter un excès de soude et dans B, ajouter goutte à goutte une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ )

###### b) Observations

Pour chacun des cations étudiés, notons dans un tableau :

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

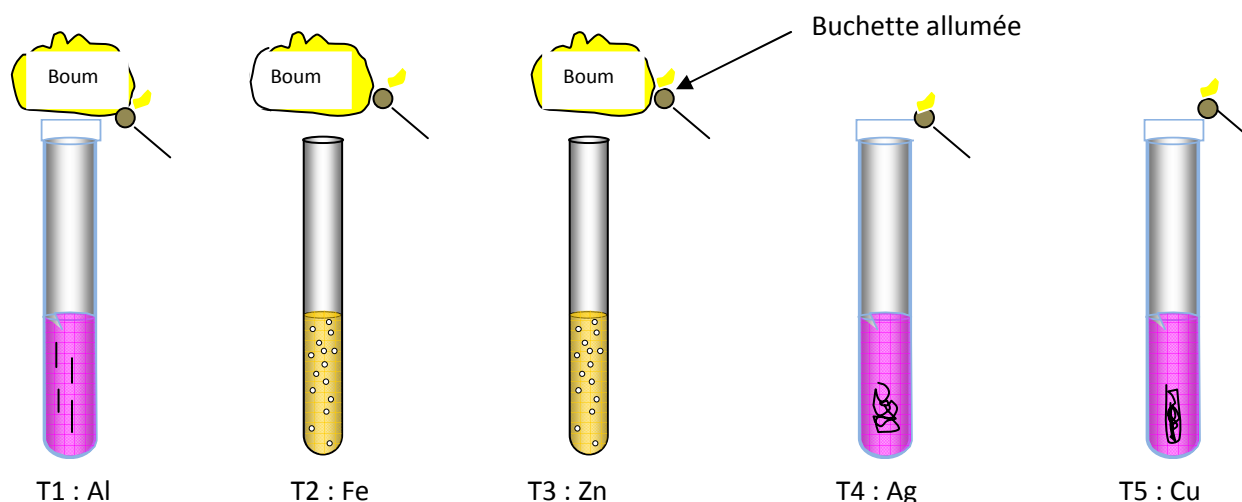
Cations $M^{n+}$ Couleur initial	Hydroxyde $M(OH)_n$ Aspect - couleur	Modification du précipité	
		Excès de $HO^-$	En présence de $NH_3$
$Cu^{2+}$ Bleu	$Cu(OH)_2$ Bleu, gélatineux		Soluble Bleu céleste
$Al^{3+}$ Incolore	$Al(OH)_3$ Précipité blanc	Soluble	Insoluble
$Zn^{2+}$ Incolore	$Zn(OH)_2$ Précipité blanc	Soluble	Soluble
$Ag^+$ Incolore	$AgOH$ (blanc) + $Ag_2O$ (brun) Précipité blanc de de chlorure d'argent ( $AgCl$ ) qui noircit à la lumière		Soluble
$Fe^{2+}$ Vert pâle	$Fe(OH)_2$ Précipité verdâtre	Précipité qui rougit à l'aire ( $Fe^{2+}$ s'oxyde en $Fe^{3+}$ )	
$Fe^{3+}$ Jaune à orangé	$Fe(OH)_3$ Précipité rouille		

## II. ACTION D'UNE SOLUTION ACIDE SUR UN METAL.

### 1) Expérience

Dans cinq tubes à essai contenant : la poudre d'aluminium (T1) ; de la limaille de fer (T2) ; la poudre de zinc (T3) ; un morceau d'argent (T4) et une petite lame de cuivre (T5).

Versons quelques gouttes d'une solution molaire d'acide chlorhydrique dans chaque tube.



Dans les trois premiers tubes, il ya dégagement d'un gaz qui provoque une petite détonation à l'approche d'une buchette allumée : c'est du dihydrogène. On observe également une effervescence dans ces tubes : les réactions qui s'y sont produites sont exothermiques.

Dans les tubes 4 et 5, on n'observe rien.

Prélevons une petite quantité de solution dans chacun des trois premiers tubes et ajoutez-y quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ )

#### Observations :

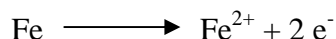
T1 : on observe un précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui se redissout dans un excès d'hydroxyde de sodium mais reste insoluble dans l'ammoniac. Il met en évidence la présence de l'ion aluminium  $Al^{3+}$

T2 : il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer II  $Fe(OH)_2$  mettant en évidence les ions  $Fe^{2+}$  en solution.

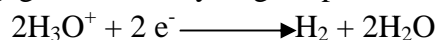
T3 : il se forme un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  qui se redissout dans un excès d'hydroxyde de sodium et dans l'ammoniac. Il met en évidence la présence des ions  $Zn^{2+}$  en solution.

## 2) Interprétation

Dans les trois tubes à essai, les métaux Al, Fe et Zn se sont transformés en ions métalliques en libérant des électrons (perte d'électrons) qui vont être captés par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  suivant les équations :

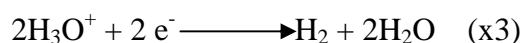


La dégagement de l'hydrogène provient de la transformation de l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  suivant l'équation :

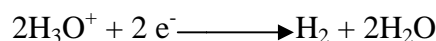


Le transfert d'électrons se fait directement du métal à l'ion hydronium suivant les équations bilan :

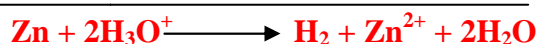
**Pour l'aluminium :**



**Pour le fer :**



**Pour le zinc :**



Remarque : les mêmes résultats peuvent être obtenus avec de l'acide sulfurique ( $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) dilué. Les ions chlorures et sulfates n'interviennent pas dans les réactions : ils sont dits spectateurs ou indifférents.

## 3) Conclusion

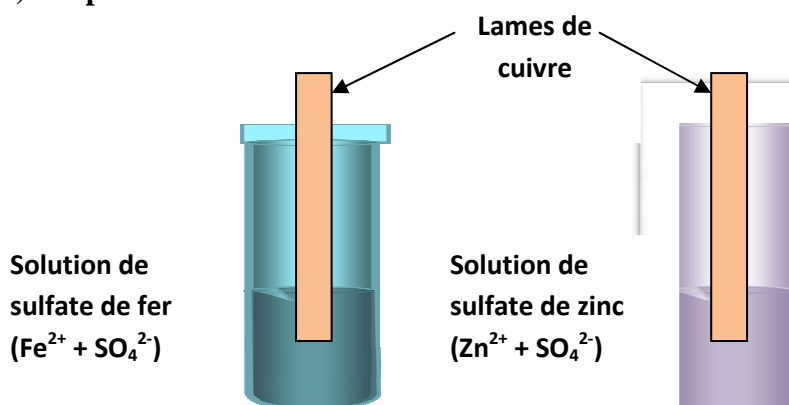
L'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué attaque les métaux tels que l'aluminium, le fer, le zinc, le magnésium, le plomb... avec dégagement du dihydrogène et formation d'ions métalliques ; ces métaux sont dits plus électro positifs que le dihydrogène. Mais ces deux acides n'attaquent pas les métaux comme l'argent, le cuivre ; ils sont dits moins électro négatifs que le dihydrogène

### III. ACTION D'UN ION METALLIQUE SUR UN METAL

Un ion métallique est un ion provenant d'un métal, exemple :  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Zn}^{2+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}$  ; ...

#### 1) Expériences

E1

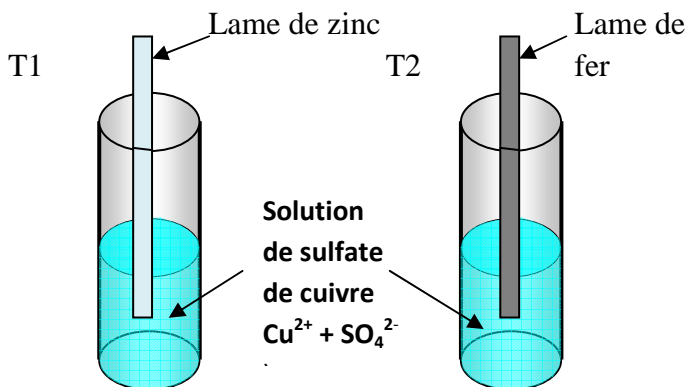


Dans 2 tubes à essai contenant respectivement une solution de sulfate de fer et une solution de sulfate de zinc, introduisons une baguette de cuivre.

**Observation :**

On n'observe rien après un temps même assez long

E2



Plongeons respectivement dans deux tubes contenant une solution de sulfate de cuivre : une lame de zinc et une pointe en fer

Observations :

T1 : disparition progressive de la couleur bleue due aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  alors que la partie immergée de la lame se recouvre d'un dépôt de cuivre..

Prélevons une petite quantité de la solution et ajoutons-y une solution de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ). On observe un précipité blanc d'hydroxyde de zinc mettant ainsi en évidence la présence des ions  $\text{Zn}^{2+}$

T2 : le passage progressif de la couleur bleue à la couleur verte alors que la partie immergée de la pointe se recouvre d'un dépôt de cuivre.

Prélevons une petite quantité de cette solution, filtrons et ajoutons-y une solution de soude. On observe un précipité vert d'hydroxyde de fer II mettant ainsi en évidence la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$

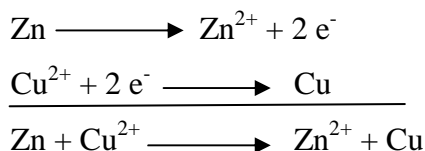
## 2) Interprétation

La première expérience montre que le métal cuivre ne réagit pas avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  présents dans les solutions de sulfate de fer et de sulfate de zinc.

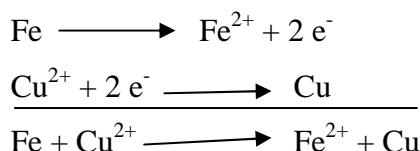
Dans la deuxième expérience, les métaux fer et zinc réagissent avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  présents dans la solution de sulfate de cuivre. Ces métaux perdent des électrons qui sont captés simultanément par les ions  $\text{Cu}^{2+}$

Les équations bilan sont les suivantes :

**Pour le zinc :**



**Pour le fer :**



## 3) Conclusion :

Lorsqu'elle est possible, la réaction entre un ion métallique et un métal se fait avec transfert d'électrons du métal à l'ion.

## IV. DEFINITIONS

Au cours des expériences précédentes, les métaux : Fe, Zn et Al 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. En même temps, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  captent ces électrons. On dit qu'ils subissent une réduction.

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

Un oxydant est une espèce chimique qui capte des électrons. Un réducteur est une espèce chimique qui cède des électrons.

Oxydation et réduction sont deux phénomènes simultanés. On les appelle réaction d'oxydoréduction.

Une réaction d'oxydoréduction est une transformation au cours de laquelle il se produit simultanément l'oxydation du réducteur et la réduction de l'oxydant.

## CHAPITRE 2 : NOTION DE COUPLE OXYDANT – REDUCTEUR CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE

### OBJECTIFS

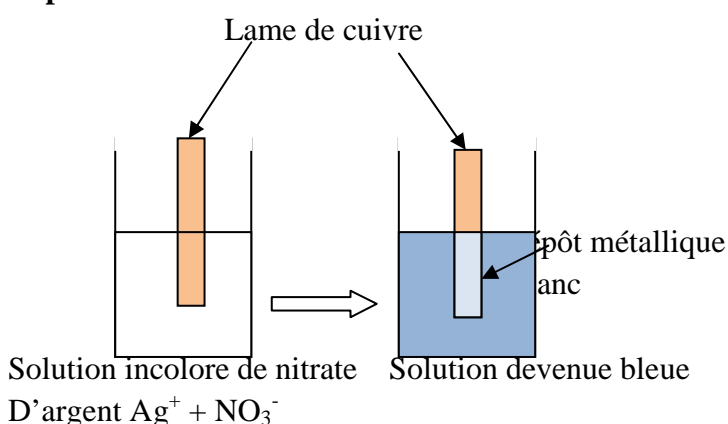
- Etablir la classification des couples oxydant-réducteur.
- Utiliser cette classification pour prévoir la réaction spontanée entre deux couples.

### I. NOTION DE COUPLE OXYDANT-REDUCTEUR.

Pour une espèce chimique donnée, il est possible dans certaines conditions de passer de la forme oxydée à la forme réduite. La notation Ox/Réd où Ox est la forme oxydée et Réd la forme réduite constitue ce que l'on appelle couple oxydant-réducteur ou couple redox.

#### 1) Mise en évidence du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

##### Expérience :



Plongeons une lame de cuivre dans une solution incolore de nitrate d'argent.

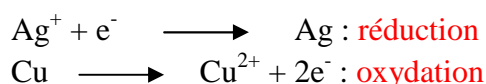
La partie immergée de la lame se recouvre d'un dépôt blanc métallique : c'est de l'argent.

La solution initialement incolore devient bleue : couleur mettant en évidence la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$

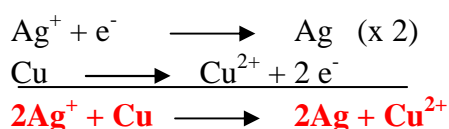
Le métal Cu a réagi avec l'ion  $\text{Ag}^+$  : il s'est formé l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et le métal argent Ag.

##### Interprétation :

Les ions  $\text{Ag}^+$  ont été réduits en métal Ag tandis que le cuivre Cu a été oxydé en ion  $\text{Cu}^{2+}$  suivant les équations de transformation ci-dessous :



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



La réaction correspondante est un transfert d'électrons: c'est une réaction d'oxydoréduction.

##### Le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ .

De ce qui précède, le cuivre a été oxydé suivant l'équation  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Au chapitre 1 précédent, nous avons vu qu'en présence du zinc, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  avait été réduit suivant l'équation :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

Les deux demi-équations précédentes peuvent être regroupées par l'écriture conventionnelle suivante appelée demi-équation électronique.



$\text{Cu}^{2+}$  est l'oxydant ou forme oxydée de Cu

Cu est le réducteur ou forme réduite de  $\text{Cu}^{2+}$

$\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$  sont deux espèces conjuguées d'un même élément. Ces deux espèces constituent donc un couple : **le couple oxydant-réducteur noté  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$**

Un **couple oxydant-réducteur** est un ensemble de deux espèces chimiques comportant le même élément à un degré d'oxydation près.

**Note** : dans un couple, la forme oxydée est toujours écrite en premier.

La double flèche de l'équation précédente indique que dans certaines conditions, l'équation peut évoluer dans un sens comme dans l'autre. Elle ne signifie pas que la réaction est réversible.

## 2) Généralisation à tous les couples cation métallique-métal.

Lorsqu'on peut passer :

- Du métal  $M$  à l'ion métallique  $M^{n+}$  par une oxydation,
- De l'ion métallique  $M^{n+}$  au métal  $M$  par une réduction,

Alors on dit que  $M^{n+}$  et  $M$  constituent un couple oxydant-réducteur ou couple redox noté  $M^{n+} / M$  auquel on associe la demi-équation électronique  $M^{n+} + n e^- \rightleftharpoons M$  où  $n$  est le nombre d'électron capté par l'oxydant ou libéré par le réducteur.

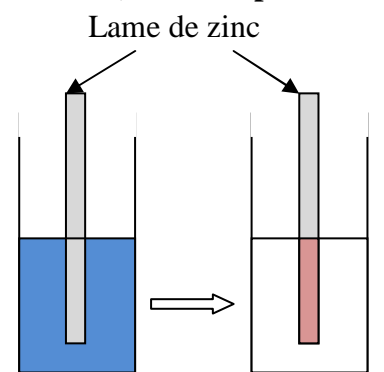
Le tableau ci-dessous met en évidence quelques couples redox.

Couples $M^{n+} / M$	Demi-équations	Oxydants	Réducteurs
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}$
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}$
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	$\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}$
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}$
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}$
$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2$

## II. CLASSIFICATION QUALITATIVE DES COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR

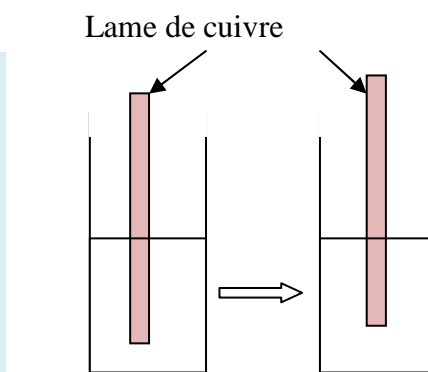
### 1) Classification qualitative des couples $M^{n+} / M$

#### a) Mode opératoire de classification.



La solution bleue se décolore  
Fig1

Plongeons une lame de Zn dans une solution bleue de sulfate de cuivre. On constate une décoloration de la solution et un dépôt du métal cuivre sur la partie immergée de la lame de Zn. Fig1. Par contre, en plongeant une lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc, rien ne se produit, Fig2



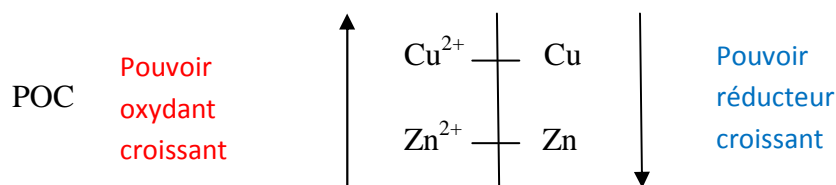
Rien ne se passe ici  
Fig2

De ce qui précède :

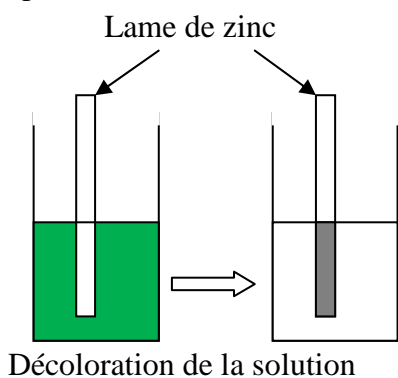
$\text{Cu}^{2+}$  oxyde le zinc, par contre  $\text{Zn}^{2+}$  n'oxyde pas le cuivre. On dit que le pouvoir oxydant (PO) de  $\text{Cu}^{2+}$  est supérieur à celui de  $\text{Zn}^{2+}$

Zn réduit les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , par contre Cu ne réduit pas les ions  $\text{Zn}^{2+}$ . On dit que le pouvoir réducteur (PR) de Zn est supérieur à celui de Cu.

On peut classer les deux couples sur des axes orientés dans de sens opposés du pouvoir oxydant ou réducteur croissant comme suit :



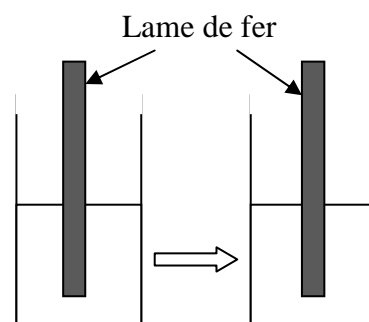
Comparaison du fer et du zinc



Décoloration de la solution

Fig1

Plongeons une lame de zinc dans une solution vert pâle de sulfate de fer. On observe la décoloration de la solution et un dépôt noir de fer sur la lame de zinc. Fig1. Par contre, plongeons une lame de fer dans une solution incolore de sulfate de zinc. Aucun phénomène ne s'y déroule, Fig2



Rien ne se passe ici.

Fig2

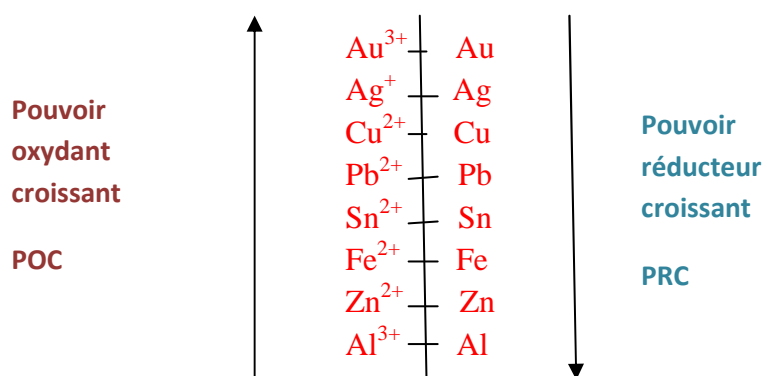
$\text{Fe}^{2+}$  oxyde Zn, mais  $\text{Zn}^{2+}$  n'oxyde pas le Fe. Le PO de  $\text{Fe}^{2+}$  est supérieur à celui de  $\text{Zn}^{2+}$

Zn réduit  $\text{Fe}^{2+}$ , mais Fe ne réduit pas  $\text{Zn}^{2+}$ . Le PR de Zn est supérieur à celui de Fe.

Le couple  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$  se place donc au dessus du couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

## b) Généralisation

En respectant ce mode opératoire, on peut alors avoir :



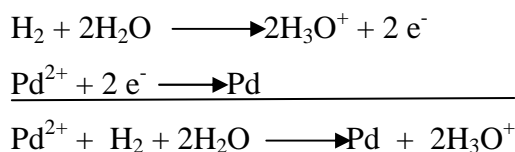
Plus l'oxydant est fort, plus son réducteur conjugué est faible.

## 2) Le couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$

### a) Existence du couple

Les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  réagissent avec le fer pour donner les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et un dégagement du dihydrogène selon l'équation :  $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

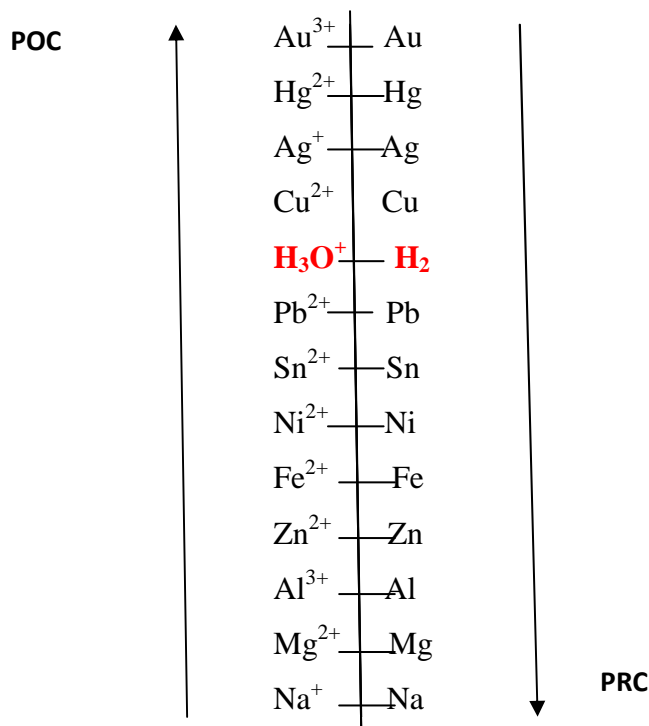
En barbotant du dihydrogène dans une solution de chlorure de palladium (jaune orangée), celle se décolore et un solide noir apparaît en suspension. C'est du métal palladium finement divisé. L'équation de la réaction est :



Ces expériences montrent qu'on peut passer de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à  $\text{H}_2$  et inversement selon la demi-équation électronique :  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  associé au couple oxydant-réducteur  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

### b) Place du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ dans la classification.

- L'ion hydronium oxyde les métaux comme : Pb, Ni, Fe, Zn, Al, Mg, etc. L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donc un oxydant plus fort que les ions métalliques :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc.
- En revanche, d'autres métaux comme Cu, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, etc ne sont pas oxydés par l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . le dihydrogène est donc un réducteur plus fort que : Cu, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, etc.
- Le classement général des couples  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  permet de situer le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  au dessus de tous les couples dont le métal est oxydable par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$



### 3) Prédiction des réactions

#### 3-1) La règle du gamma.

La classification des couples oxydant-réducteur permet de prévoir le sens de la réaction spontanée qui peut avoir entre deux couples donnés.

L'oxydant le plus fort réagit toujours avec le réducteur le plus fort pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible. Si on peut former un gamma  $\gamma$  en reliant les deux réactifs (Ox1-Red2) aux deux produits (Ox2-Red1), alors la réaction est possible.



### 3-2) Application

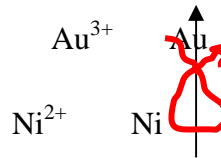
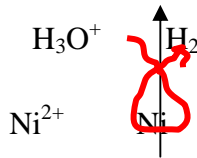
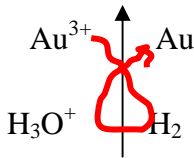
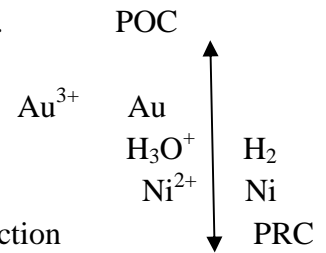
Soient les couples:  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ ;  $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$  et  $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$

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

#### Une solution

La position relative des couples dans la classification générale est :

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



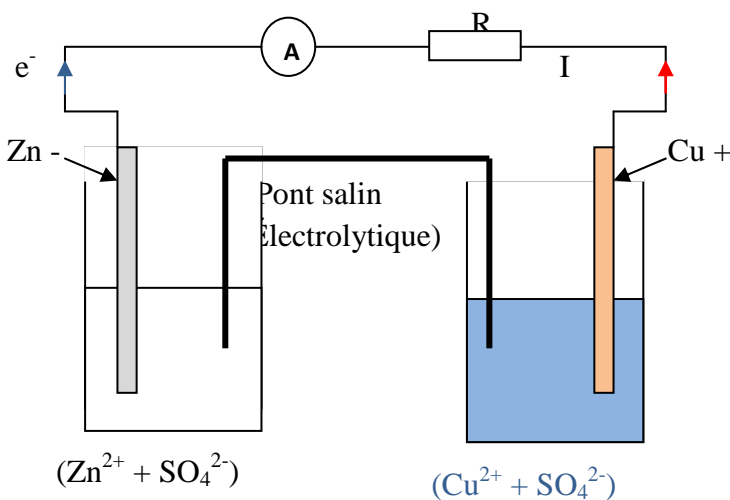
### III. NOTION DE POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION- CLASSIFICATION QUANTITATIVE

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

#### 1) Etude d'une pile : la pile Daniell

##### Fonctionnement

##### a) Expérience.



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

##### b) Observations :

- L'aiguille de l'ampèremètre est déviée, donc un courant circule à l'extérieur de la pile de l'électrode de cuivre (+) vers l'électrode de zinc -
- La tension mesurée est appelée f.e.m E de la pile.
- A l'intérieur de la pile, le courant circule de l'électrode de zinc vers celle de cuivre.
- Si on laisse la pile débiter assez longtemps,

On observe une augmentation de masse de l'électrode de cuivre tandis que l'électrode zinc s'amincit.

##### b) Interprétation

##### Réactions aux électrodes

##### i. Au pôle négatif :

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



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

## ii. Au pôle positif

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



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

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

### c) Circulation des électrons lorsque la pile débite.

Lorsque la pile fonctionne, les réactions aux électrodes entraînent :

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

### d) Représentation symbolique de la pile Zinc-Cuivre.

On représente symboliquement la pile Daniell par le schéma conventionnel suivant :



« / » : Symbolise la jonction entre l'électrode et la solution.

« || » : Symbolise la jonction entre les deux demi-piles par le pont électrolytique (pont salin)

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

### e) La force électromotrice de la pile Daniell.

Lorsque les concentrations des toutes les solutions sont égales à 1 mol/L, un voltmètre sensible permet de trouver  $E_{\text{Zn}-\text{Cu}} = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = 1,10\text{V}$

### f) Facteurs influençant la f.e.m de la pile.

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

$[\text{Zn}^{2+}]$ en mol/L	$[\text{Cu}^{2+}]$ en mol/L	E (V) à 25°C
1.00	1.00	1.10
1.50	0.50	1.09
1.90	0.10	1.06
1.99	0.01	1.03

Lorsque la pile débite, la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  augmente et celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  diminue dans les proportions indiquées par l'équation-bilan. Cette variation entraîne une diminution de la f.e.m.

## 2) Etude de quelques autres piles.

Par le même procédé, on peut réaliser d'autres piles de même type que la pile Daniell

Exemples :

### a) La pile cuivre-argent

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

Sa représentation conventionnelle est :  $(-) \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag} (+)$

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

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

### b) La pile zinc-fer

La représentation conventionnelle est :  $(-) \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} (+)$

Sa f.e.m. est :  $E_{\text{Zn}-\text{Fe}} = V_{\text{Fe}} - V_{\text{Zn}} = 0,32\text{V}$

Son équation-bilan de fonctionnement est :  $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

### 3) Généralisation :

Une pile est une association de deux demi-piles reliées par un pont salin

Une demi-pile est un ensemble constitué par une électrode métallique M plongeant dans une solution de cations métalliques  $\text{M}^{n+}$

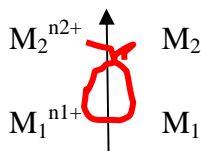
Le bilan de fonctionnement d'une pile est le même que celui de la réaction d'oxydoréduction spontanée entre les deux couples mis en jeu.

### 4) Classification quantitative des couples redox.

#### 4-1) Comparaison de deux couples

##### Principe

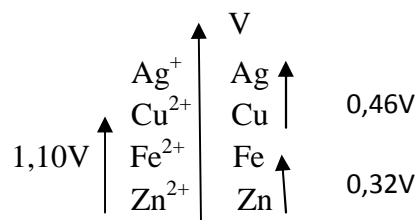
- ❖ Pour comparer deux couples redox  $\text{M}_1^{n1+}/\text{M}_1$  et  $\text{M}_2^{n2+}/\text{M}_2$ , on constitue une pile électrochimique en associant les deux demi-piles  $\text{M}_1/\text{M}_1^{n1+} \parallel \text{M}_2/\text{M}_2^{n2+}$
- ❖ Si  $\text{M}_1$  est l'électrode négative de la pile :  $(-) \text{M}_1/\text{M}_1^{n1+} \parallel \text{M}_2^{n2+}/\text{M}_2 (+)$
- ❖ L'équation-bilan de la réaction qui se déroule lorsque la pile fonctionne est :  
 $n_2\text{M}_1 + n_1\text{M}_2^{n2+} \longrightarrow n_2\text{M}_1^{n1+} + n_1\text{M}_2$
- ❖ Le pôle négatif de la pile est constitué par le métal réducteur le fort d'où la classification suivante :



#### 4-2) Exemple de classification de trois couples redox

Les trois piles précédemment étudiées permettent de réaliser la classification quantitative suivante :

Couples comparés	Pôles négatifs	E (V) à 25°C
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	Zn	1,10
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ et $\text{Ag}^+/\text{Ag}$	Cu	0,46
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	Zn	0,32



Ce classement coïncide avec le classement qualitatif étudié précédemment.

On peut déduire la f.e.m. d'une pile à partir de cette classification.

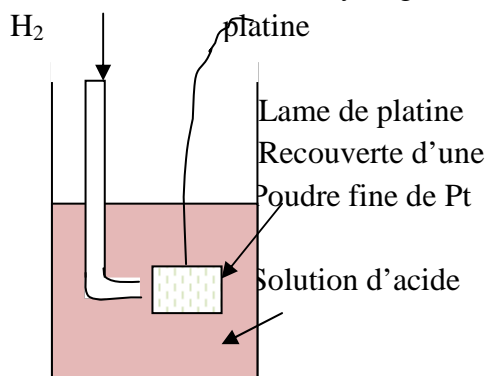
Par exemple la f.e.m. de la pile zinc-argent est  $E_{\text{Zn}-\text{Ag}} = E_{\text{Zn}-\text{Cu}} + E_{\text{Cu}-\text{Ag}}$

Soit  $E_{\text{Zn}-\text{Ag}} = 1,10 + 0,46 = 1,56\text{V}$

**Note :** la tension mesurée aux bornes d'une pile donne la d.d.p entre les deux demi-piles. Pour obtenir une classification universelle et déterminer le potentiel d'une demi-pile, il faut nécessairement choisir un couple de référence. Par convention internationale, le couple de référence est  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  avec  $V(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$

### 5) Potentiel d'oxydoréduction

5-1) Electrode standard à hydrogène (E.S.H) ou demi-pile à hydrogène.



Cette demi-pile est obtenue en faisant barboter du  $\text{H}_2$  dans l'acide. Pour permettre un bon contact électrique et assurer le transfert d'électrons, l'oxydant et le réducteur du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  sont mis en présence par l'intermédiaire d'une électrode de platine (inattaquable).

Par convention, lorsque les conditions sont standard, c-à-d : Ph de la solution nul ;  $P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$ , le potentiel redox standard du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  noté  $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$  est nul à toute température.

Utilisée dans ces conditions, la demi-pile à hydrogène est appelée électrode standard à hydrogène (E.S.H).

### 5-2) Potentiel d'oxydoréduction d'un couple $\text{M}^{n+}/\text{M}$

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  est le potentiel de l'électrode M mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène dans la demi-pile obtenue en associant la demi-pile  $\text{M}^{n+}/\text{M} \parallel$  à l'E.S.H. il est noté  $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$  à  $C = 1\text{mol/L}$ : c'est la d.d.p en circuit ouvert entre électrode de M et E.S.H.

$E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) = V_M - V_{\text{ESH}}$  . Deux cas sont à distinguer:

- ❖ Si le métal M constitue le pôle positif (+) de la pile,  $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) > 0$   
 (-)  $\text{Pt}/\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (+),  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0$
- ❖ Si le métal M constitue le pôle négatif (-) de la pile,  $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) < 0$   
 (-)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{H}_2, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Pt}$  (+),  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$

Nous pouvons alors dresser la classification quantitative de quelques couples redox dans le tableau suivant :

POC			$E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$ en V
	$\uparrow$	$\text{A}^{3+} \mid \text{Au}$	1,50V
		$\text{Pt}^{2+} \mid \text{Pt}$	1,00V
		$\text{Hg}^{2+} \mid \text{Hg}$	0,86V
		$\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$	0,80V
		$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$	0,34V
		$\text{H}_3\text{O}^+ \mid \text{H}_2$	0,00V
		$\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$	-0,13V
		$\text{Sn}^{2+} \mid \text{Sn}$	-0,14V
		$\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$	-0,23V
		$\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$	-0,44V
		$\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$	-0,76V
		$\text{Al}^{3+} \mid \text{Al}$	-1,66V
		$\text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$	-2,37V
		$\text{Na}^+ \mid \text{Na}$	-2,71V
	$\downarrow$		PRC

Un oxydant va oxyder un réducteur si le potentiel standard du couple oxydant est supérieur à celui du couple réducteur. Exemple  $\text{Pb}^{2+}$  va oxyder  $\text{Fe}^{2+}$  car  $-0,13 > -0,44$

### 5-3) Demi-pile de référence secondaire.

Dans la pratique, on utilise très souvent la demi-pile au Cuivre appelée demi-pile de référence secondaire car plus facile à réaliser par rapport à l'E.S.H.

La f.e.m. de la pile obtenue en associant cette demi-pile à une demi-pile  $M^{n+}/M$  || est :

$$V_M - V_{Cu} = (V_M - V_{ESH}) + (V_{ESH} - V_{Cu})$$

$$\text{Soit: } V_M - V_{Cu} = E^\circ(M^{n+}/M) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$$

Le potentiel standard cherché est donc :

$$E^\circ(M^{n+}/M) = (V_M - V_{Cu}) + E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$$

$$\mathbf{E^\circ(M^{n+}/M) = (V_M - V_{Cu}) + 0,34.} \quad V_M - V_{Cu} \text{ étant donné par un voltmètre.}$$

## 6) Utilisation de la classification électrochimique.

### 6-1) Force des oxydants et des réducteurs

Un oxydant est d'autant plus fort que le couple auquel il appartient a un pouvoir d'oxydoréduction élevé. Un réducteur est d'autant plus fort que le couple auquel il appartient a un potentiel d'oxydoréduction faible.

### 6-2) Prévision des réactions

La réaction naturelle entre deux couples est celle qui fait intervenir l'oxydant du couple de plus haut potentiel avec le réducteur de plus bas potentiel.

Une réaction d'oxydoréduction est totale si la différence en valeur absolue des potentiels standards des couples intervenant est supérieure ou égale à 0,3V.

### 6-3) Détermination de la polarité et de la f.e.m. d'une pile.

Considérons une pile réalisée à partir de deux couples  $M_1^{n1+}/M_1$  et  $M_2^{n2+}/M_2$  choisis tels que

$$E^\circ(M_2^{n2+}/M_2) > E^\circ(M_1^{n1+}/M_1)$$

La représentation conventionnelle de cette pile est (-)  $M_1/M_1^{n1+}$  ||  $M_2^{n2+}/M_2$  (+)

$$\text{La f.e.m. vaut : } E_{M_1} - E_{M_2} = V_{M_1 - M_2} = (V_{M_2} - V_{ESH}) + (V_{ESH} - V_{M_1})$$

$$\text{Soit dans les conditions standard : } \mathbf{E_{M_1} - E_{M_2} = E^\circ(M_2^{n2+}/M_2) - E^\circ(M_1^{n1+}/M_1)}$$

La f.e.m. d'une pile est égale à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du couple intervenant au pôle positif et le potentiel d'oxydoréduction du couple intervenant au pôle négatif.

# CHAPITRE 3 : GENERALISATION SUR LA NOTION D'OXYDOREDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

## OBJECTIFS

- Ecrire et équilibrer l'équation d'une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse
- Connaître le principe d'un dosage d'oxydoréduction.
- Connaître les différentes méthodes de lutte contre la corrosion.

## INTRODUCTION

Les couples redox jusqu'ici étudiés sont les couples  $M^{n+}/M$  où seul l'oxydant se trouve en solution. Il existe cependant d'autres couples pour lesquels aussi bien l'oxydant que le réducteur sont en solution.

Rappels des notions d'oxydant et de réducteur.

Un réducteur est une espèce susceptible de donner un ou plusieurs électrons.

Exemple : le zinc est un réducteur, il est capable de donner deux électrons en formant l'ion zinc

L'ion fer II est un réducteur, il est capable de donner un électron en formant l'ion fer III

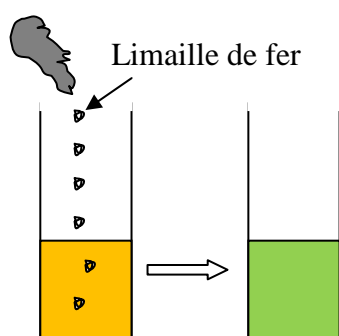
Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons

Exemple : l'ion tétrathionate  $S_4O_6^{2-}$  est un oxydant, il est capable de capter deux électrons en formant l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .

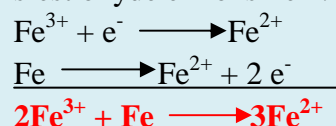
## I. ETUDE DE QUELQUES COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR

### 1) Le couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

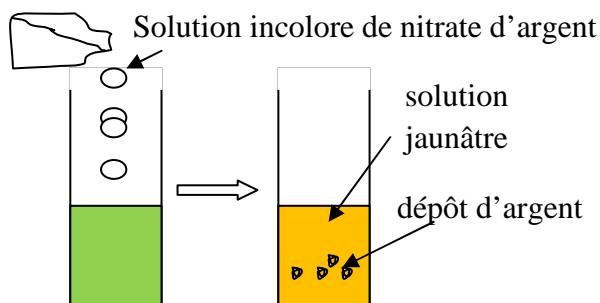
#### A) Réaction entre les ions fer III ( $Fe^{3+}$ ) et le fer métallique (Fe)



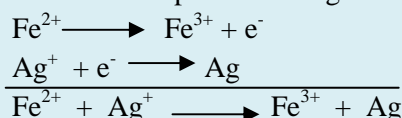
Dans 1 tube contenant quelques ml de chlorure de fer III de couleur jaunâtre, ajoutons de la limaille de fer et agitons. La limaille disparaît et la solution verdit mettant en évidence la présence des ions  $Fe^{2+}$ . Les ions  $Fe^{3+}$  ont donc été réduits en ions  $Fe^{2+}$ , en même temps, le fer Fe s'est oxydé en ions  $Fe^{2+}$ . Les demi-équations électroniques sont :



#### B) Réaction entre les ions fer II et les ions argent.



Dans un tube, mélangeons une solution verte de sulfate de fer avec une solution incolore de nitrate d'argent. Il se forme un dépôt métallique d'argent tandis que la solution jaunit, d'où la présence des ions  $Fe^{3+}$ . Les ions  $Fe^{2+}$  ont été oxydés en ions  $Fe^{3+}$ . En même temps les ions  $Ag^+$  ont été réduits en métal Ag.

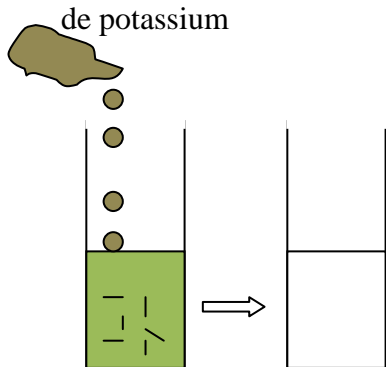


Les ions  $Fe^{3+}$  peuvent être mis en évidence en présence d'hydroxyde de sodium. Ils donnent un précipité rouille d'hydroxyde de fer III.

D'après ce qui précède,  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  forment un couple oxydant-réducteur de potentiel standard  $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ .

## 2) Le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

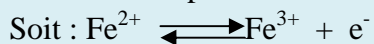
Solution violette de permanganate de potassium



Dans un tube contenant une solution de sulfate de fer II et quelques gouttes d'acide sulfurique, ajoutons quelques ml d'une solution violette de permanganate de potassium.

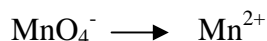
Observation : Le permanganate se décolore montrant la présence des ions  $\text{Mn}^{2+}$ . Quelques gouttes de soude dans la solution décolorée donnent un précipité rouille, témoignant la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  proviennent de l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$



Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  proviennent de la réduction des ions  $\text{MnO}_4^-$ . Dans certaines conditions, les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont oxydés en ions  $\text{MnO}_4^-$ . Ces deux ions forment un couple noté  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  dont la demi-équation s'obtient par les étapes suivantes :

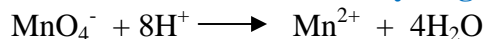
✓ **Conservation de l'élément subissant la réduction :**



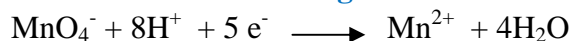
✓ **Conservation de l'élément oxygène**



✓ **Conservation de l'élément hydrogène**



✓ **Conservation de la charge**



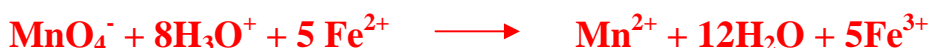
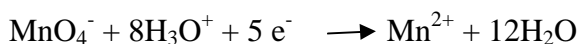
✓ **Solvatation des protons  $\text{H}^+$**

En milieu aqueux, les ions  $\text{H}^+$  sont toujours hydratés :  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

La demi-équation du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  s'écrit donc :



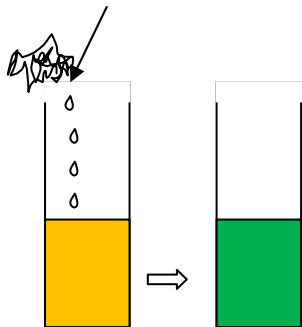
L'équation-bilan s'obtient par:



Son potentiel d'oxydoréduction standard est  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$

## 3) Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

grenaille de Zinc

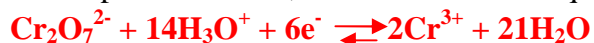


Dans un tube contenant une solution orangée de dichromate de potassium et quelques ml d'acide sulfurique, ajoutons de la grenaille de zinc. La solution devient verte caractérisant la présence des ions chromes III  $\text{Cr}^{3+}$  provenant de la réduction des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

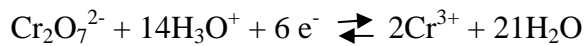
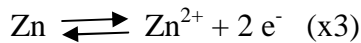
Dans certaines conditions, les ions chromes III s'oxydent pour donner les ions dichromates.

Ces deux ions forment un couple redox noté  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

En procédant comme précédemment, on obtient la demi-équation d'oxydoréduction suivante :



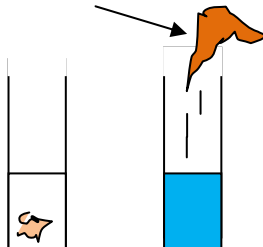
L'équation bilan de la réaction ayant lieu est la suivante :



Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  est  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$

#### 4) Le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}$

gaz de couleur rousse



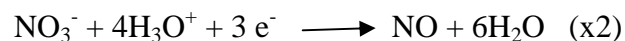
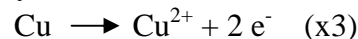
Dans un tube contenant de la tournure de cuivre, ajoutons quelques ml d'acide nitrique.

Observations : on observe un dégagement de vapeur, c'est le monoxyde d'azote qui au contact de l'air donne du dioxyde d'azote de couleur rousse. La solution devient bleue caractérisant la présence des ions cuivre II. L'oxydation du cuivre a été faite par l'ion  $\text{NO}_3^-$  car  $\text{H}_3\text{O}^+$  n'est pas assez fort pour attaquer le cuivre.

$\text{NO}$  provient donc de la réduction des ions nitrate. Les deux espèces forment un couple redox dont la demi-équation d'oxydoréduction est :



L'équation-bilan ayant lieu est la suivante :



Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  est  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96\text{V}$

#### 5) Le couple $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

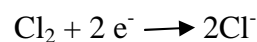
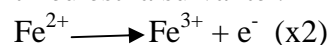
Dans un tube à essai contenant une solution vert pâle de sulfate de fer II, ajoutons de l'eau du dichlore ( $\text{Cl}_2$ ). On observe une décoloration de la solution. Si on ajoute dans le milieu quelques gouttes de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc de chlorure d'argent qui noircit à la lumière.

Il ya donc dans le milieu des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  provenant de la réduction du  $\text{Cl}_2$

Les deux espèces forment alors un couple redox dont la demi-équation électronique est



L'équation-bilan ayant lieu est la suivante :



Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  est  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$

#### 6) Le couple $\text{I}_2/\text{I}^-$

Dans un tube à essai contenant une solution incolore d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ), ajoutons une solution de chlorure de fer III. Le contenu du tube prend une coloration brune caractéristique du diiode  $\text{I}_2$ .

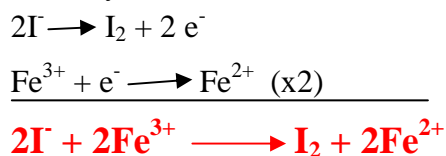
Le diiode provient donc de l'oxydation de l'ion iodure  $\text{I}^-$ .

Dans certaines conditions, le diiode peut être réduit en ion iodure suivant :  $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$

Les deux espèces forment alors un couple redox dont la demi-équation électronique est :



L'équation bilan ayant lieu est la suivante :



Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  est  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$

### 7) Le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$

En milieu acide, le dioxyde de soufre décolore une solution violette de permanganate de potassium avec formation des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions manganèse II  $\text{Mn}^{2+}$

$\text{SO}_2$  est donc un réducteur et son oxydant conjugué est  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Les deux espèces forment un couple redox dont la demi-équation électronique est :



Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  est  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17\text{V}$

### 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 thionate est oxydé en ion tétrathionate suivant l'équation :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$

Dans certaines conditions, l'ion  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  peut être réduit en ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Les deux espèces forment un couple redox dont la demi-équation électronique est



Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09\text{V}$ .

Note : La connaissance des potentiels d'oxydoréduction standard des couples redox permet en utilisant la règle de gamma de prévoir les réactions naturelles entre deux couples redox.

## II. EXEMPLES DE REACTION ENTRE DEUX COUPLES REDOX.

### Réaction entre le diiode et le thiosulfate de sodium.

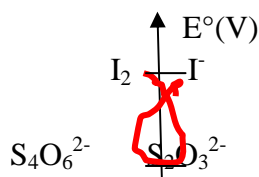
Les deux couples redox sont :

$\text{I}_2/\text{I}^-$  :  $E^\circ = 0,54\text{V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  :  $E^\circ = 0,09\text{V}$

Les réactifs sont :  $\text{I}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Les produits sont :  $\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Les demi-équations et l'équation-bilan sont :

Réduction :  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$

Oxydation :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$

Bilan :  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  La réaction est totale car  $\Delta E^\circ = 0,46 > 0,3$

## III. DOSAGE D'OXYDORÉDUCTION

Doser une solution consiste à déterminer sa concentration à partir d'une autre solution de concentration connue.

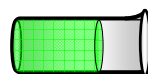
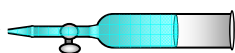
La réaction de dosage redox doit être rapide et totale.

Le point d'équivalence est le point atteint lorsque les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques.

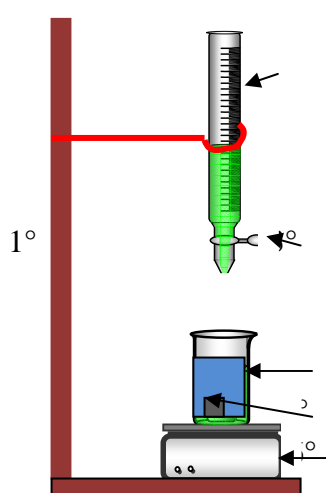
Ce point est repéré par le changement de teinte apparaissant dans le milieu réactionnel.

### 1) Matériel (verrerie) et principe.

- Une pipette : qui permet de prélever avec exactitude les volumes donnés des solutions.
- Une burette : qui doit contenir la solution dosante (solution dont la concentration est connue)
- Un bécher : qui contient la solution titrée (solution dont on cherche la concentration)
- Un agitateur magnétique : qui permet d'homogénéiser le mélange.



Montage expérimental :



- 1° Potence
- 2° Burette graduée
- 3° Robinet
- 4° Bécher
- 5° Barreau aimanté
- 6° Agitateur magnétique.

A l'aide d'une pipette, on prélève la solution dosante qu'on introduit dans la burette.

A l'aide de la pipette, on prélève la solution titrée qu'on introduit dans le bécher.

On ouvre le robinet et on laisse tomber progressivement la solution titrante dans la solution titrée jusqu'à l'apparition d'un changement de teinte persistant.

Le barreau aimanté provoque un mouvement de rotation qui homogénéise le mélange.

### 2) Dosage d'une solution de sulfate de fer II par une solution de permanganate de potassium.

Mode opératoire :

On veut connaître la concentration de la solution réductrice de sulfate de fer II.

Pour cela, on prélève à l'aide d'une pipette un volume  $V_r$  de cette solution et on introduit dans le bécher. On y ajoute de l'acide sulfurique pour éviter la formation du  $MnO_2$  (brun).

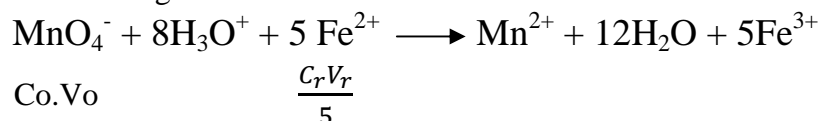
On introduit dans la burette la solution oxydante de permanganate de potassium de concentration  $C_o$  connue. On laisse tomber progressivement le contenu de la burette dans celui du bécher en ouvrant le robinet jusqu'à la persistance de la coloration violette dans le bécher.

A l'équivalence, le volume de la solution oxydante versé est  $V_o$

On peut alors déterminer la concentration  $C_r$  de la solution de sulfate de fer (réductrice)

Méthode :

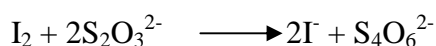
L'équation de dosage est le suivant :



A l'équivalence:  $5C_o \cdot V_o = C_r \cdot V_r$  d'où  $C_r = \frac{5C_o \cdot V_o}{V_r}$

### 3) Dosage d'une solution de diiode par une solution d'ions thiosulfate.

La solution du diiode est dans le bécher, celle des ions thiosulfate dans la burette. L'équivalence est repérée lorsque la couleur brune du diiode devient incolore. Or le changement de teinte n'étant pas très perceptible, on introduit au début de l'expérience de l'empois d'amidon qui donne une couleur bleue au diiode. Ainsi, la seule goutte du thiosulfate qui amènera la coloration bleue à l'incolore (clair) indiquera de ce fait l'équivalence.



A l'équivalence :  $2C_o V_o = C_r V_r$  d'où  $C_o = \frac{C_r V_r}{2V_o}$

## IV. ELECTROLYSE EN SOLUTION AQUEUSE

### 1) Généralités.

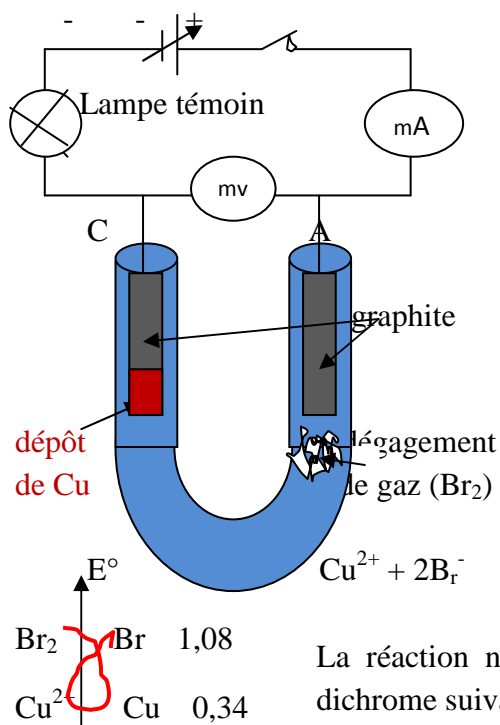
L'électrolyse est l'ensemble des réactions chimiques qui se déroulent dans une solution lors du passage du courant électrique.

Au cours de celle-ci, il se produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode.

Les espèces qui participent à ces réactions sont soit des ions, des molécules d'eau, soit le métal à l'anode.

L'électrolyse a lieu lorsque la tension qui s'applique aux bornes de l'électrolyseur est supérieure à sa f.cem.

### 2) Electrolyse d'une solution de bromure de cuivre II



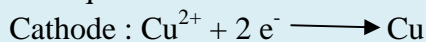
Deux électrodes de graphite plongeant dans une solution bleue de bromure de cuivre.

Faisons varier la tension  $U_{AC}$  à partir de la valeur 0,8V, on a :

Un dépôt de cuivre métallique à la cathode.

Le dégagement d'un gaz pouvant jaunir l'hexane à l'anode : c'est du dibrome :  $Br_2$

Les équations de ces réactions sont les suivantes :



Les couples mis en jeu sont:  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Br_2/Br^{-}$ .

La réaction naturelle entre ces deux couples est l'oxydation du cuivre par le dichrome suivant l'équation bilan :  $Cu + Br_2 \longrightarrow Cu^{2+} + 2Br^{-}$

Le bilan de l'électrolyse est l'inverse de celui de la réaction naturelle.

Les réactions d'électrolyse sont donc des réactions d'oxydoréduction forcées. L'énergie nécessaire est fournie par le générateur.

La force contre-électromotrice de l'électrolyseur (voltamètre) est  $E^{\circ} = 0,74V$ .

Note : Le graphite est inattaquable.

### 3) Electrolyse de l'eau

#### a) Electrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les électrodes sont en platine

- A la cathode, les ions hydronium se réduisent :  $2H_3O^{+} + 2 e^{-} \longrightarrow H_2 + 2H_2O$
- A l'anode, les molécules d'eau s'oxydent :  $3H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + 2H_3O^{+} + 2 e^{-}$
- L'équation-bilan de la réaction est :  $H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + H_2$

C'est la décomposition de l'eau. Le rôle de l'acide sulfurique est de rendre la solution conductrice

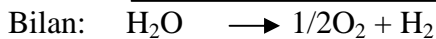
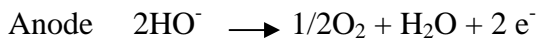
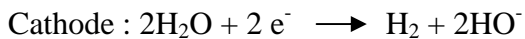
#### b) Electrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Les électrodes sont également en platine.

A la cathode, les ions sodium  $Na^{+}$  et les molécules d'eau  $H_2O$  sont en compétition : ce sont les molécules d'eau qui subissent la réduction, en effet  $H_2O$  est l'oxydant le plus fort par rapport à  $E^{\circ}(Na^{+}/Na) = -2,71V$ .

A l'anode, le milieu étant fortement basique, ce sont les ions hydroxyde qui s'oxydent.

Les réactions aux électrodes se traduisent par :



C'est également la décomposition de l'eau

Dans les deux cas d'électrolyse, il ya une surtension aux électrodes.

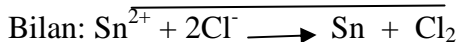
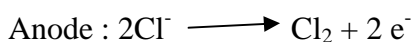
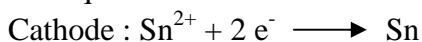
#### 4) Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain

Les électrodes de graphite plongent dans une solution acidifiée de chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$ .

A la cathode parait de l'étain métallique Sn

A l'anode un gaz se dégage caractérisé par une odeur piquante pouvant décolorer l'indigo (bleu foncé), du dichlore  $\text{Cl}_2$

Les équations aux électrodes sont les suivantes :



La connaissance des potentiels standard permet de prévoir les réactions aux électrodes. Ici, les phénomènes observés sont contraires aux prévisions (dégagement du dihydrogène à la cathode et du dioxygène à l'anode). Cette phénomène s'explique par la surtension du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  sur l'électrode.

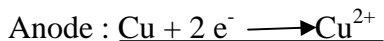
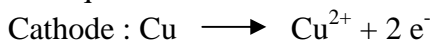
#### 5) Electrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec anode en cuivre.

L'anode est en cuivre brut et la cathode en cuivre raffiné. Les deux électrodes plongent dans une solution de sulfate de cuivre.

On observe :

- ✓ L'usure progressive du métal de l'anode dont la partie immergée se ronge
- ✓ Un dépôt métallique rouge à la cathode
- ✓ La conservation de la teinte bleue de la solution.

Les équations de ces transformations sont :



Les espèces chimiques susceptibles de réagir sont :

A la cathode			A l'anode		
Espèces	Couples	$E^\circ$ (V)	Espèces	Couples	$E^\circ$ (V)
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0,34	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	0,00	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cu}^{2+}$ est l'oxydant le plus fort			$\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0,34
			Cu est le réducteur le plus fort		

## V. LA CORROSION DU FER

La corrosion est la détérioration d'un métal par une oxydation très poussée. Elle résulte de l'action simultanée de l'eau et du dioxygène de l'eau sur les métaux. Cette action est accélérée par le chlorure de sodium.

### 1) Mécanisme de la corrosion du fer

Elle s'effectue en deux étapes :

- La formation des ions fer II qui se combinent aux ions  $\text{HO}^-$  pour former le  $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- La formation des ions fer III qui conduisent à la formation de la rouille (oxyde de fer III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par oxydation en présence du dioxygène.

## 2) Méthodes de protection

Pour éviter la corrosion des métaux ferreux, on peut procéder par :

- ❖ Le recouvrement de la surface par une couche protectrice : peinture, vernis, graisse, matière plastique
- ❖ Un revêtement métallique en surface par électrolyse ou par immersion dans un bain métallique. Le métal protecteur doit être de préférence plus réducteur que le fer (Al, Zn, etc)
- ❖ La protection cathodique : la structure à protéger (cathode) est reliée à un métal (anode) plus réducteur qui subit l'oxydation.

Application : on protège les coques des navires en y plongeant un morceau de zinc.

## CHAPITRE 4 : OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

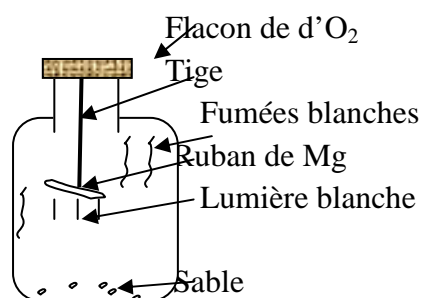
### OBJECTIFS

- Généraliser la notion d'oxydoréduction
- Utiliser les nombre d'oxydation pour identifier et équilibrer une oxydation.

Il existe des réactions d'oxydoréduction entre gaz et solide, entre gaz et gaz et entre solide et solide appelées réactions d'oxydoréduction par voie sèche dont certaines ne sont pas toujours facile à interpréter par un transfert d'électrons comme dans le cas des réactions redox en solution aqueuse.

### I. EXEMPLES DES REACTIONS DE COMBUSTION

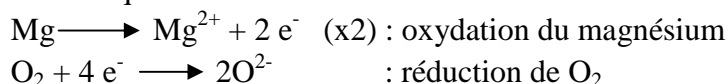
#### 1) Combustion avec transfert d'électrons



Le magnésium brûle dans du dioxygène de l'air en donnant des fumées blanches constituées de micro cristaux d'oxyde de magnésium (MgO) ou magnésie qui est un solide ionique de formule (Mg<sup>2+</sup> + O<sup>2-</sup>)



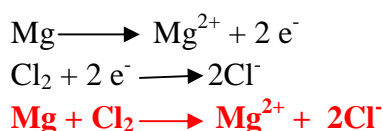
Interprétation électronique :



Il ya 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.

De même, si on fait réagir le magnésium en présence du dichlore (Cl<sub>2</sub>), on obtient un solide blanc ionique de chlorure de magnésium (MgCl<sub>2</sub>)

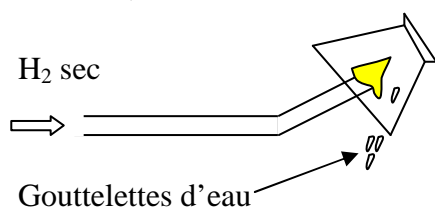
En effet :



Il ya donc transfert d'électrons entre l'atome de magnésium à la molécule du dichlore.

#### 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 es la suivante :



Le produit de la réaction est un composé moléculaire (H<sub>2</sub>O). c'est une réaction redox qui ne fait pas intervenir les électrons.

##### b) La réaction entre le dihydrogène et le dichlore :

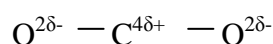
Le produit obtenu est le chlorure d'hydrogène HCl, un composé moléculaire



### c) Réaction entre le carbone et le dioxygène :

L'équation bilan de la réaction qui se produit est :  $C (sol) + O_2 (gaz) \longrightarrow CO_2 (gaz)$

Le  $CO_2$  est un composé moléculaire



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  $4\delta^+$  : on dit que le carbone est oxydé

La charge électrique de l'atome d'oxygène passe de 0 à  $2\delta^-$  : 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. NOMBRE D'OXYDATION

### 1) Détermination :

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

Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément dans une espèce chimique est un nombre entier noté en chiffre romain. Il caractérise le degré d'oxydation de cet élément.

C'est le nombre d'électrons perdus ou gagnés par un atome ou susceptibles d'être perdus ou gagnés suite à une rupture d'une liaison covalente.

Sa détermination 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	$Cl^-$	$O^{2-}$	$N^{3-}$	$Na^+$	$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$
Elément	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  $H_2O$ , 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  $H_2O$ ,  $2n.o (H) + n.o (O)=0$

Dans  $HNO_3$ ,  $n.o (H) + n.o (N) + 3n.o (O)=0$

- Dans un ion polyatomique, la somme des nombres d'oxydation de tous les éléments est égale à la charge de l'ion.

Dans  $SO_4^{2-}$ ,  $n.o(S) + 4n.o(O)= -2$

Dans  $H_3O^+$ ,  $3n.o (H) + n.o (O)=+1$

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

Dans  $MnO_4^-$ , n.o (Mn) = VII. En effet :  $n.o (Mn) + 4n.o (O)=-1$  d'où  $n.o (Mn)=-1 + 8= +7$

Dans  $MnO^{2-}$ , n.o (Mn) = 0. En effet, n.o (Mn) + n.o (O) = -2 d'où n.o (Mn) = -2 + 2 = 0

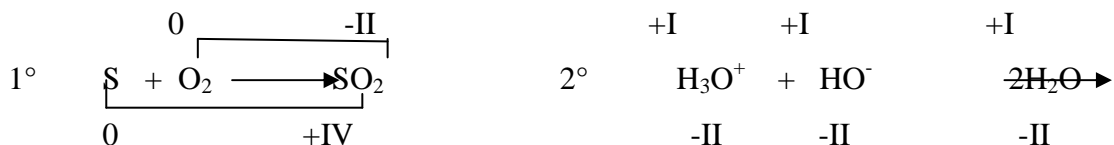
Dans  $MnO_2$ , n.o (Mn) = IV. En effet, n.o (Mn) + 2n.o (O) = 0 d'où n.o (Mn) = 0 + 4 = 4

## 2) Utilisation des nombres d'oxydation.

### 2-1) Nature d'une réaction chimique (identification d'une réaction redox)

L'examen des n.o et de leur évolution éventuelle dans une réaction permet de déterminer si celle-ci est une réaction d'oxydoréduction.

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle le n.o d'un élément au moins varie.

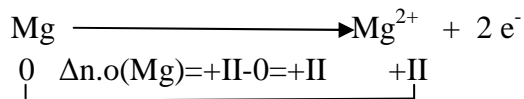


La réaction (1°) est une réaction d'oxydoréduction car il y a variation du n.o des éléments. Par contre, la réaction (2°) n'en est pas une car il n'y a pas variation du n.o.

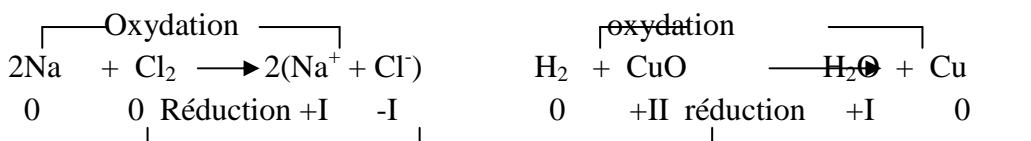
#### Note :

Dans une demi-équation, le nombre d'électrons échangés est égale à la valeur absolue de la variation des n.o de l'élément réduit ou oxydé que multiplie le nombre d'atome de cet élément.

#### Exemple :



Soient les réactions suivantes:



Le n.o de Na passé de 0 à +I, avec cette augmentation, on dit qu'il y a oxydation de l'élément Na

Le n.o de  $\text{Cl}_2$  passe de 0 à -I, avec cette diminution, on dit qu'il y a réduction de l'élément Cl.

#### Conclusion :

L'augmentation du n.o d'un élément traduit son oxydation.

La diminution du n.o d'un élément traduit sa réduction.

Un oxydant est une espèce chimique contenant un élément dont le n.o diminue au cours d'une oxydoréduction.

Un réducteur est une espèce chimique contenant un élément dont le n.o augmente au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

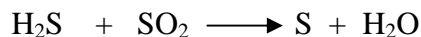
### 2-2) Equilibrer une réaction d'oxydoréduction

Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme de toutes les variations des n.o est nulle.

Pour équilibrer une équation-bilan d'une réaction d'oxydoréduction, on procède de la manière suivante :

- Ecrire les formules des réactifs et des produits
- Calculer le n.o de chaque élément
- Calculer la  $\Delta n.o$  de chaque élément
- Introduire les coefficients stoechiométriques x et y de façon que la somme totale des variations des n.o soit nulle.
- Assurer la conservation des atomes et des charges électriques.

Note : une dismutation est réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le même élément s'oxyde et se réduit.

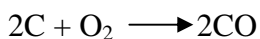


Ici, l'élément S s'oxyde et se réduit.

### III. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

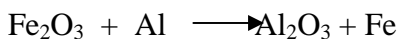
#### 1) La sidérurgie.

Ici, l'oxydoréduction par voie sèche est utilisée pour fabriquer le fer et ses alliages (acier et fonte). On les obtient par réduction du minerai de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) par le monoxyde de carbone (CO) dans un haut-fourneau à température très élevée ( $2000^\circ\text{C}$ ) suivant les étapes :



#### 2) Aluminothermie

C'est la réduction par l'aluminium de certains oxydes métalliques (à très haute température)

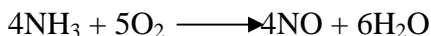


Cette réaction étant exothermique, le fer formé est à l'état liquide. On utilise cette réaction pour souder les rails des chemins de fer.

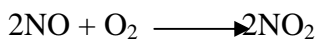
#### 3) Préparation de l'acide nitrique.

L'acide nitrique se prépare à partir de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  suivant les étapes :

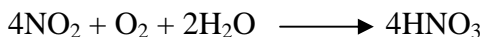
a) *Oxydation catalytique de l'ammoniac*



b) *Oxydation du monoxyde d'azote à l'air*



c) *Hydratation du dioxyde d'azote*

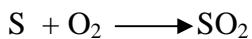


**Note** : l'acide nitrique sert à fabriquer les engrais azotés et les explosifs.

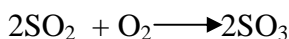
#### 4) Préparation de l'acide sulfurique.

Il est préparé industriellement à partir du soufre suivant les étapes :

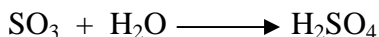
a) *Combustion du soufre à l'air :*



b) *Oxydation catalytique du dioxyde de soufre*



c) *Hydratation du trioxyde de soufre*



**Note** : un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de trioxyde de soufre est un oléum. L'oléum est un déshydratant.

# CHAPITRE 5 : LES ENGRAIS

## OBJECTIFS

- Montrer l'importance des engrais et leurs utilisations dans l'agriculture moderne
- Montrer les risques de pollution des sols et des eaux qui en découlent.

### I. LA COMPOSITION DES SOLS

Le sol est la partie superficielle de l'écorce terrestre. Il provient de la décomposition de la roche mère sous l'influence de plusieurs facteurs. La partie qui nous intéresse est la terre arable (c'est le sol cultivable). Il est constitué de l'eau, l'air, de matières minérales et organiques.

#### ➤ Les matières minérales

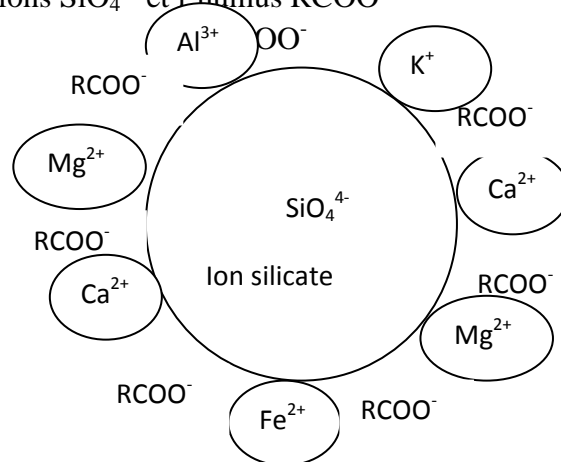
Elles proviennent de la décomposition des roches. Elles sont constituées essentiellement de sable (silice  $\text{SiO}_3$ ), d'argile constituée d'ion ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc) et de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ )

On parle de sol sableux, argileux ( $\text{pH} < 7$ ) ou calcaire ( $\text{pH} > 7$ ) selon la constitution.

#### ➤ Les matières organiques

Elles sont encore appelées humus et proviennent de la décomposition des déchets animaux et végétaux sous l'action des micro-organismes. La couleur sombre de la terre est due à l'humus.

- **Le complexe argilo-humique (CAH)** est une association des particules d'argile et d'humus., ce sont principalement les ions  $\text{SiO}_4^{4-}$  et l'humus  $\text{RCOO}^-$



L'anion silicate de l'argile  $\text{SiO}_4^{4-}$  permet de fixer les cations tels que :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ,...

#### Rôle du CAH

- C'est un réservoir d'ions pour les plantes
- Il échange les ions avec la solution du sol afin de mieux nourrir les plantes en passant par les racines.

Remarque : les anions ne sont pas retenus par le CAH, sauf l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  qui est retenu par l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  pour former un pont calcique.

**Note** : la connaissance de la nature du sol (pH) permet d'adapter la culture à un sol.

### II. LES BESOINS DES PLANTES

Il convient de connaître la composition des plantes avant de s'intéresser à leurs besoins.

#### 1) Composition chimique des plantes

Les plantes contiennent en masse plus de 90% d'eau et environ 10% de matière sèche. La matière sèche est constituée de 99% d'éléments plastiques (carbone, oxygène, azote, hydrogène, calcium, potassium, phosphore, magnésium, soufre et d'environ 1% d'oligo-éléments (éléments existant en traces) (fer, manganèse, zinc, bore, cuivre)

Les oligo-éléments sont prélevés sous forme d'ions dans le sol et jouent un rôle chimique et biochimique dans la croissance et la santé des plantes.

## 2) Origine des éléments de la plante.

Les éléments plastiques (C, H, et O) sont assimilés lors de la photosynthèse,  
 $n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$

L'élément N est assimilé à l'état d'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  contenus dans la solution du sol ammonium  $\text{NH}_4^+$  fixés par le CAH. L'azote intervient dans la croissance de la plante.

L'élément phosphore (P) assimilé sous forme d'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , d'ion hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$ , et d'ion dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et favorise la fructification et permet les échanges d'énergie à l'intérieur des cellules.

L'élément potassium (K) est prélevé sous forme d'ion  $\text{K}^+$  et est indispensable à la photosynthèse et favorise la résistance des plantes

Conclusion : la plante prélève dans le sol la plupart des éléments sous forme d'ions minéraux. Si l'un de ces éléments est manquant, le sol souffre d'une carence.

## 3) Nécessité de fertiliser le sol (apport extérieur d'éléments)

Les sols s'appauvrissent en général suite au prélèvement des éléments par les plantes pour satisfaire leurs besoins. Cet appauvrissement doit être compensé par un apport extérieur d'élément fertilisant dont le sol a besoin. Les principaux éléments suivants N, P, K sont alors apportés sous forme d'ions par les engrais.

## III. LES TYPES D'ENGRAIS

### 1) Définition :

Un engrais est un composé naturel ou chimique apporté dans un sol pour sa fertilisation.

Il existe des engrais organiques et les engrais minéraux.

### 2) Les engrais organiques

Ils proviennent de la décomposition des matières organiques animales et végétales. Ce sont :

- ✓ Le compost : produit de biodégradation d'herbe, de déchets ménagers triés et de cendres, principalement riche en azote. Facile à produire et coûte moins cher.
- ✓ Le fumier : produit de la fermentation des pailles, d'excréments et déjections d'animaux, d'urine. Il apporte au sol les trois éléments fertilisants N,P et K.

### 3) Les engrais minéraux

Ils sont caractérisés et classés en fonction des éléments fertilisants qu'ils contiennent. On distingue :

#### a) Les engrais simples

Ils ne contiennent qu'un seul type d'élément fertilisant

Exemples :

🚧 Engrais azoté : ils apportent uniquement l'élément azote (N) et sont de trois types

- Les engrais nitriques fournis par l'ion nitrate :  $\text{NO}_3^-$
- Les engrais ammoniacaux fournis par les ions ammonium :  $\text{NH}_4^+$
- Les engrais ammoniaconitriques fournis à la fois par les ions nitrates et les ions ammonium.

La richesse d'un engrais azoté est déterminée par sa teneur en azote : c'est-à-dire la masse en kg d'azote contenue dans un échantillon de 100kg de cet engrais.

$$\%N = \frac{mN}{mE} \times 100 \text{ où } mN \text{ est la masse d'azote et } mE \text{ la masse de l'engrais}$$

🚧 Engrais phosphatés : ils apportent uniquement l'élément phosphate (P). cet élément est apporté sous forme d'ion phosphate issu pour la plupart du phosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$

La richesse d'un engrais phosphaté est déterminée par sa teneur en oxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$ . C'est-à-dire la masse en kg d'oxyde de phosphore contenue dans un échantillon de 100kg de cet engrais

- ✚ Engrais potassiques : ils apportent uniquement l'élément fertilisant potassium (K) sous forme d'ion potassium.

La richesse d'un engrais potassique est déterminée par sa teneur en oxyde de potassium  $K_2O$ . c'est-à-dire la masse en kg d'oxyde de potassium contenue dans un échantillon de 100kg de cet engrais.

#### b) Les engrais composés :

Ils apportent au moins deux éléments fertilisants N, P et K aux plantes. On distingue deux types :

- ✚ Les engrais binaires : ils apportent deux éléments fertilisants : NP, NK ou PK
- ✚ Les engrais ternaires : ils apportent trois éléments fertilisants : NPK

#### c) Formule d'un engrais

Un engrais se caractérise par une formule formée d'un assemblage de trois nombre X – Y – Z où X indique la masse d'azote contenue dans 100kg de cet engrais, Y la masse d'oxyde de phosphore et Z la masse d'oxyde de potassium contenue dans 100kg de cet engrais.

#### d) Mélange d'engrais et formule de l'engrais obtenu.

Soient deux engrais E1 de masse  $m_A$  et de formule  $X_A - Y_A - Z_A$  et un engrais E2 de masse  $m_B$  de formule  $X_B - Y_B - Z_B$ . les masses obtenues dans 100kg sont données par X – Y – Z où

$$X = \frac{m_A X_A + m_B X_B}{m_A + m_B}, \quad Y = \frac{m_A Y_A + m_B Y_B}{m_A + m_B} \quad \text{et} \quad Z = \frac{m_A Z_A + m_B Z_B}{m_A + m_B}$$

### IV. POLLUTION PAR LES ENGRAIS

Le mauvais emploi de l'engrais le rend dangereux pour l'environnement.

Entraînés par les eaux de ruissellement, les ions phosphates se retrouvent dans les rivières et lacs environnants. Une fois dans l'eau ils fertilisent les plantes aquatiques qui y puisent le dioxygène dissout (et se décomposent), ce qui entraîne la disparition de la faune aquatique : c'est eutrophisation

Les ions nitrates quant à eux sont plus entraînés dans les lacs et nappes phréatiques car ils ne sont pas retenus par le CAH.

La consommation d'eau riche en ion nitrate peut provoquer la mort des nourrissons et favoriser la formation des cellules cancérigènes dans l'estomac de l'adulte ainsi que des crises d'anémie.

# DEUXIEME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE

## CHAPITRE 6 : INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE

### OBJECTIFS :

- Montrer l'importance des substances organiques dans la vie quotidienne
- Déterminer la structure d'un composé organique.

### I. PRESENTATION DE LA CHIMIE ORGANIQUE

#### 1) Historique

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

#### 2) Définition

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

### II. IMPORTANCE DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

Les composés organiques sont d'une importance capitale dans la vie de l'homme ainsi que dans la plupart d'industries :

- Pharmaceutiques pour les soins et prévention des maladies
- L'alimentation
- Habillement
- Pétrolières
- Agricoles
- Chimiques

### III. CARACTERES PARTICULIERS ET PRINCIPE DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES COMPOSES ORGANIQUES

#### 1) Caractères particuliers des composés organiques.

Les composés organiques présentent par ailleurs un nombre très limité d'éléments autres que le carbone. On trouve en particulier les éléments hydrogène, oxygène, azote, phosphore soufre, les halogènes et certains métaux (le magnésium Mg dans la chlorophylle et le fer Fe dans l'hémoglobine).

- Les composés organiques ont une structure moléculaire (ce sont des molécules, c'est-à-dire des ensembles d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence).
- On connaît déjà plusieurs millions de composés organiques et chaque année plusieurs milliers d'autres sont mis en évidence dans les produits naturels ou synthétisés au laboratoire.
- Les composés organiques sont en général peu solubles dans l'eau
- Ils ont une faible stabilité thermique et par conséquent sont pour la plupart des combustibles.

Note : Les composés ne contenant que du carbone et d'hydrogène peuvent être représentés par la formule générale :  $C_xH_y$ , ce sont des hydrures de carbone ou hydrocarbures.

Les composés ne contenant que les éléments carbone, hydrogène et oxygène seront notés  $C_xH_yO_z$

## 2) Principe de l'analyse élémentaire.

### 2-1) Définition :

Analyser un composé chimique consiste à déterminer la nature des éléments qui le constituent et leur pourcentage massique.

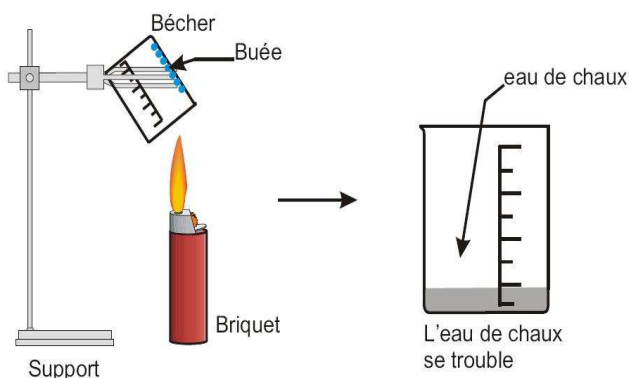
On distingue deux types d'analyse : l'analyse qualitative et l'analyse quantitative.

### 2-2) L'analyse qualitative

Elle consiste à rechercher les éléments constitutifs d'un composé chimique par des tests appropriés.

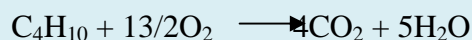
#### a) Recherche des éléments carbone et hydrogène.

##### Combustion du butane



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

L'eau de chaux troublée met en évidence la formation de  $CO_2$  donc la présence de l'élément C



#### La pyrolyse de la sciure de bois.

La pyrolyse est la décomposition d'un corps sous l'action de la chaleur.

En chauffant de la sciure de bois sec dans un tube à dégagement, il se dégage un gaz inflammable et un dépôt noir de charbon dans le tube. Ce dépôt est du carbone C.

#### b) La recherche des autres éléments :

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

- recherche de l'élément O par dissolution de  $I_2$  (coloration brune en présence de O), ou par dissolution du thiocyanate ferrique complexe (coloration rouge violette en présence de O).

L'oxygène est aussi fixé par le phosphore.

- recherche de l'élément N par formation de  $NH_3$  en chauffant la substance avec de la chaux sodée, la caractérisation de  $NH_3$  se fait par l'odeur ou par le réactif de Nessler ( $K_2HgI_4$ ).
- un fil de cuivre décapé, fournit dans la flamme au contact de la substance un halogénure cuivreux  $CuX$  avec une flamme verte en présence de Cl (test de Beilstein), rouge avec Br et pourpre avec I.
- recherche de l'élément S par formation de  $H_2S$  en chauffant le composé avec un morceau de sodium puis en reprenant par HCl dilué ;  $H_2S$  noircit un papier imbibé d'acétate de plomb.
- La potasse absorbe le  $CO_2$

- La ponce sulfurique absorbe l'eau formée (rôle déshydratant de  $H_2SO_4$ )
  - L'oxygène est fixé par le phosphore.

### 2-3) L'analyse quantitative.

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

Considérons un composé chimique constitué d'éléments C, H, O et N de formule générale  $C_xH_yO_zN_t$  où x, y, z et t sont des entiers naturels non nuls et représentant le nombre d'atomes de chaque élément.

#### A) Dosage du carbone et de l'hydrogène.

On procède par oxydation de la substance :

- Tout le carbone se transforme en  $CO_2$  absorbable par un tube de potasse
- Tout l'hydrogène se transforme en  $H_2O$  absorbable par un tube d'acide sulfurique concentré.

Soient  $m_{CO_2}$  et  $m_{H_2O}$  l'augmentation de masse de chaque tube absorbeur (masse de  $CO_2$  et de  $H_2O$  obtenues) et m la masse du composé analyser.

❖ La masse du carbone et son pourcentage sont donnés par les formules suivantes :

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad \text{d'où } m_C = \frac{m_{CO_2} \times M_C}{M_{CO_2}}$$

Or  $M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$  et  $M_C = 12 \text{ g/mol}$  d'où  $m_C = \frac{3m_{CO_2}}{11}$

Le pourcentage se calcule comme suit :  $\%C = \frac{m_C}{m} \times 100$  d'où  $\%C = \frac{3m_{CO_2}}{11m} \times 100$

**Note** : si on plutôt le volume du  $CO_2$ , on a :  $\frac{m_C}{M_C} = \frac{v_{CO_2}}{V_m}$  et  $m_C = \frac{v_{CO_2} \times M_C}{V_m}$

$\%C = \frac{m_C}{m} \times 100$  d'où  $\%C = \frac{12v_{CO_2}}{mV_m} \times 100$  avec  $V_m =$  volume molaire

❖ La masse et le pourcentage de l'hydrogène sont donnés par :

$$\frac{m_H}{2M_H} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad \text{d'où } m_H = \frac{2M_H \times m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Or  $M_H = 1 \text{ g/mol}$  et  $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$ . d'où  $m_H = \frac{m_{H_2O}}{9}$

Le pourcentage se calcule comme suit:  $\%H = \frac{m_H}{m} \times 100$  ;  $\%H = \frac{m_{H_2O}}{9m} \times 100$

#### B) Dosage de l'azote

Pour doser l'azote, on peut :

Soit oxydé la substance, ce qui conduit à un dégagement de diazote dont on mesure le volume

Soit on transforme l'azote contenu dans le composé en ammoniac et on dose l'ammoniac par l'acide.

La masse et le pourcentage de l'azote sont donnés par :

➤ Cas où il ya formation d'un volume V du diazote  $N_2$

$$\frac{m_N}{2M_N} = \frac{VN_2}{V_m} \quad \text{d'où } m_N = \frac{2M_N \times VN_2}{V_m}$$

Or  $M_N = 14 \text{ g/mol}$  d'où  $m_N = \frac{28 \times VN_2}{V_m}$

Le pourcentage d'azote est:  $\%N = \frac{m_N}{m} \times 100$  soit :  $\%N = \frac{28v_{N_2}}{mV_m} \times 100$

➤ Cas où il ya formation d'une masse m d'ammoniac  $NH_3$

$$\frac{m_N}{M_N} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} \quad \text{d'où } m_N = \frac{14m_{NH_3}}{17}$$

Le pourcentage s'obtient par :  $\%N = \frac{14mNH_3}{17m} \times 100$

### C) Dosage de l'oxygène

Dès que les pourcentages des autres éléments sont connus, on obtient celui de l'oxygène par différence à 100. Soit :  $\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$

### D) Détermination des indices x, y, z et t.

Ils sont liés aux pourcentages des différents éléments par les relations :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{Y}{\%H} = \frac{16Z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

Où encore :  $\frac{\%C}{100} = \frac{12x}{M}$  ce qui donne  $x = \frac{\%C \times M}{1200}$  ;  $y = \frac{\%H \times M}{100}$  ;  $z = \frac{\%O \times M}{1600}$  ;  $t = \frac{\%N \times M}{1400}$

Avec M = masse molaire du composé.

Note : Au cours de l'analyse, le dioxygène est absorbable par le phosphore.

Pour un corps gazeux,  $M = 29.d$  où d est la densité du gaz par rapport à l'air.

Pour les gaz rares,  $P.V = nRT$

Où P = pression (Pa), V = volume (m<sup>3</sup>), n = quantité de matière (mol), T = température (°C) et R = constante des gaz parfaits. R = 8,314 USI

## APPLICATIONS

- 1) La combustion complète de 3,6 g d'un composé de formule C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> fournit 8,7 g de dioxyde de carbone et 3,7 g d'eau.
  - a) Quelle est la composition centésimale massique de la substance ?
  - b) Quelle est la masse molaire moléculaire de la substance, sachant que la densité de sa vapeur par rapport à l'air est d = 2,48.
  - c) Quelle est la formule brute de la substance ?

# CHAPITRE 7 : LES ALCANES

## OBJECTIFS

- Montrer le caractère saturé des alcanes
- S'initier à la nomenclature en chimie organique
- Montrer l'importance pratique des alcanes

## Introduction :

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

## I. STRUCTURE DES ALCANES

### 1) Cas du méthane

Il est l'alcane le plus simple constitué d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. Sa formule brute est  $CH_4$ .

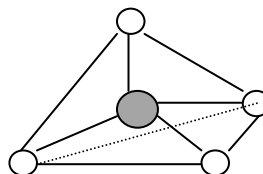
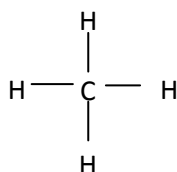
Sa représentation électronique est  $K^2L^4$

Sa représentation de Lewis est



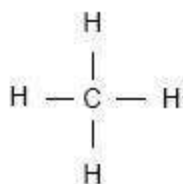
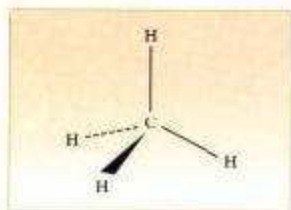
L'atome de carbone peut engager ses quatre électrons libres dans des liaisons.

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. Ainsi, la formule développée du méthane est :



L'étude de la structure du méthane montre qu'elle n'est plane. Les quatre atomes d'hydrogène occupent les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de carbone.

Fig A





Les angles HCH sont tous égaux à  $109^\circ$

La distance C – H est de 110 pm (pico mètre)

$1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$ .

La représentation en perspective (fig A)

Par convention, on représente :

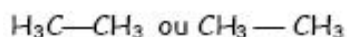
- Par un trait plein ( — ) les liaisons situées dans le plan de la figure en respectant les angles
- Par un trait pointillé (.....) ou par un triangle allongé hachuré (  ) une liaison dirigée vers l'arrière du plan de la figure
- Par un triangle allongé plein (  ) une liaison dirigée vers l'avant du plan de la figure.

### 2) Cas de l'éthane

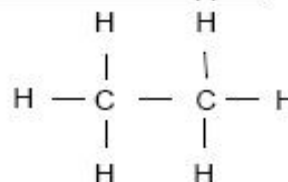
L'éthane, de formule brute  $C_2H_6$ , est un alcane. La structure de la molécule d'éthane fait apparaître une liaison covalente simple entre les atomes de carbone tétraédriques ;

- des liaisons covalentes simples entre les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène

Formule semi-développée :

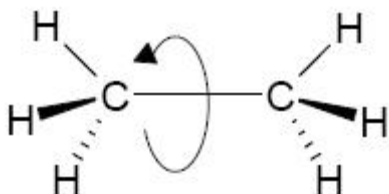


Formule développée :



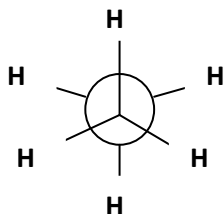
Chaque atome C est tétraédrique et par conséquent tétraédrique.

La distance C – C est 154 pm  $d(\text{C} - \text{H}) = 110$  pm et les valeurs des angles  $\widehat{\text{HCH}}$  et  $\widehat{\text{CCH}}$  sont égaux soit  $109^\circ$

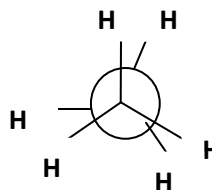


La liaison C – C possède une symétrie de révolution autour de l'axe carbone-carbone tel que le groupe méthyl  $-\text{CH}_3$  peut pivoter indépendamment de l'autre. C'est la libre rotation. Cette molécule peut donc présenter une infinité de forme géométrique appelée conformation.

Les représentations de Newman des modèles décalé et éclipsé sont :



Conformation décalée

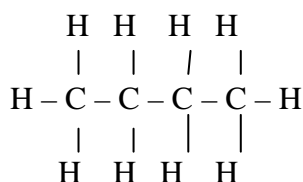


Conformation éclipsée

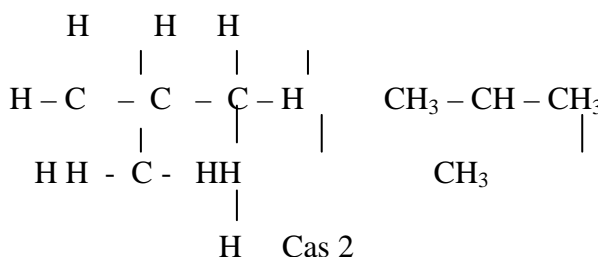
### 3) Généralisation : chaîne carbonée des alcanes. Notion d'isomères

Les alcanes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée dite saturée. Toutes les liaisons C – C sont simples.

Soit un alcane à quatre atomes de carbone dont la formule brute est  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (butane) : on peut avoir deux enchainements des atomes de carbone :



Cas 1



Cas 2

**Cas 1 :** tous les atomes de carbones sont alignés: la chaîne est dite linéaire ou droite. C'est le butane.

**Cas 2 :** la chaîne principale (la plus longue) possède une ramification sur le carbone du milieu : la chaîne carbonée est dite ramifiée. C'est le méthylpropane ou isobutane

**Note :** le butane et le méthylpropane sont des molécules de même formule brute ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) mais de formules développées (semi-développées) différentes. Ce sont des isomères de constitution.

Comme ces molécules ne diffèrent que par l'enchainement de leurs atomes de carbone, cette isomérisation est appelée isomérisation de chaîne.

Les isomères de constitution possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes.

Formules brutes	Noms des isomères	Températures d'ébullition
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Butane	-0,5
	Méthylpropane	-10
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Pentane	36
	Méthylbutane	25
	Diméthylpropane	9

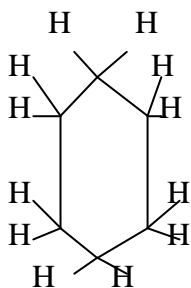
Note : le nombre d'isomères augmente avec le nombre d'atomes de carbone du composé.

#### 4) Exemple des cyclanes

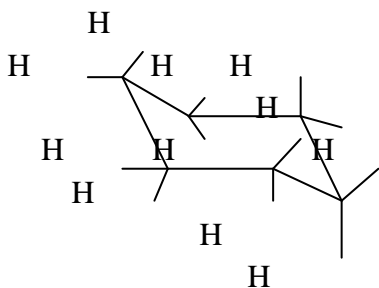
Les cyclanes ou cycloalcanes sont des hydrocarbures constitués d'atomes de carbone tétraédriques, et d'une chaîne carbonée fermée.

Prenons la molécule du cyclohexane :

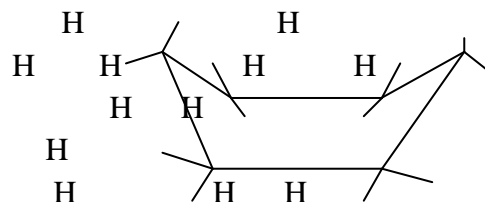
Tous ses angles valencielles sont voisins de  $109^\circ$ . Cette molécule n'est pas plane et possède deux conformations : chaise et bateau.



Cyclohexane



conformation chaise



conformation bateau

#### Conclusion:

Les molécules d'alcane, comme celles des cyclanes ne sont constituées que de liaisons covalentes simples. Elles sont dites saturées.

## II. FORMULES ET NOMENCLATURES DES ALCANES

### 1) Formule générale

Les alcanes sont des hydrocarbures de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  avec  $n \geq 1$

Les cyclanes ont pour formule générale  $C_nH_{2n}$  avec  $n \geq 3$

### 2) Nomenclature des alcanes

Pour nommer un alcane, on utilise les règles de l'UICPA (Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée)

#### 2-1) Nomenclature des alcanes à chaîne linéaire ou droite.

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

n	$C_nH_{2n+2}$	Préfixes	Noms
1	$CH_4$	Méth	Méthane
2	$C_2H_6$	Eth	Ethane
3	$C_3H_8$	Prop	Propane
4	$C_4H_{10}$	But	Butane
5	$C_5H_{12}$	Pent	Pentane
6	$C_6H_{14}$	Hex	Hexane
7	$C_7H_{16}$	Hept	Heptane
8	$C_8H_{18}$	Oct	Octane
9	$C_9H_{20}$	Non	Nonane
10	$C_{10}H_{22}$	Déc	Décane

## 2-2) Nomenclature des alcanes à chaîne ramifiée.

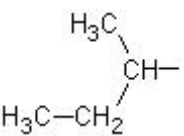
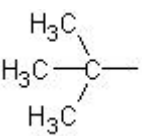
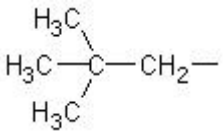
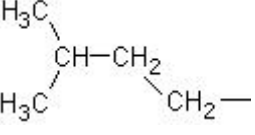
### ❖ Les groupes alkyles

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

Exemple : méthane – méthyle ; butane – butyle ; propane – propyle.

Le groupe alkyle peut être remplacé par R-

Exemples de groupes alkyles

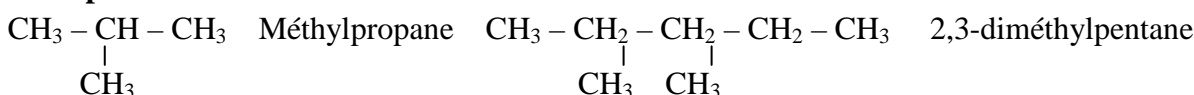
Groupes alkyles	Noms du groupe	Groupes alkyles	Noms du groupe
	Sec-butyle	$CH_3 - CH_2 -$	Ethyle
	Tert-butyle ou tertiobutyle	$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	Butyle
	Néopentyle		
	Isopentyle		

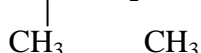
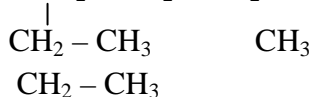
### ❖ Règle de nomenclature

Pour nommer un alcane à chaîne ramifiée :

- On délimite la chaîne carbonée la plus longue appelée chaîne principale (son nombre de carbone donne le nom de base de l'alcane).
- Numéroter la chaîne principale dans les deux sens et classer les indices des substituants par ordre croissant. Le bon sens est celui qui fournit le plus petit chiffre au niveau de la première différence.
- Écrire le nom de l'alcane en commençant par les substituants classés suivant l'ordre alphabétique de leur nom écrit sans "e" et en indiquant le numéro du carbone où se fait la ramification suivi d'un tiret (c'est l'indice de position).
- Lorsqu'un même substituant est présent plusieurs fois, on ajoute les préfixes di-, tri-, tétra-, penta... qui n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique
- L'ensemble est suivi du nom de l'alcane à chaîne linéaire correspondant à la chaîne principale.

**Exemple :**





De la gche vers la drte : 3+3+5=11

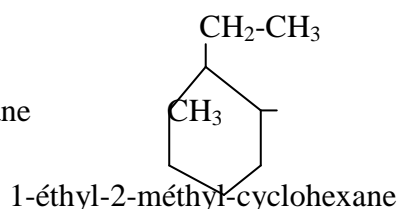
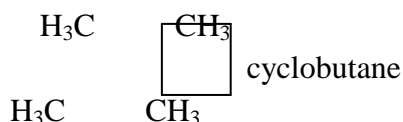
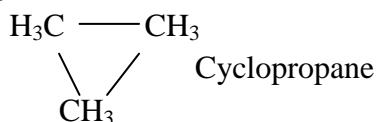
De la drte vers la gche : 2+4+4=10

On prend de la drte vers la gche.

### ❖ Nomenclature des cyclanes.

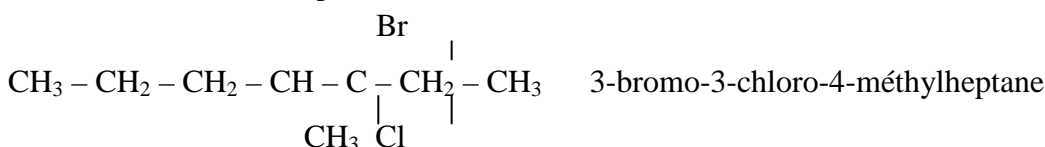
Pour nommer les cyclanes, on utilise le nom de l'alcane possédant le même nombre de carbone que , précédé du préfixe « cyclo »

Exemples :



### Remarque:

Dans le cas où la molécule possède des substituants halogénés (F, Br, I, Cl...) on les nomme en remplaçant le "e" final de leur nom par "o", ainsi, on aura: fluoro, bromo, iodo, chloro...



## III. PROPRIETES PHYSIQUES DES ALCANES

A température ordinaire, l'état physique des alcanes dépend du nombre n d'atomes C des molécules.

- Si  $1 \leq n \leq 4$  : les alcanes sont gazeux
- Si  $5 \leq n \leq 14$  : les alcanes sont liquides
- Si  $n \geq 15$  : les alcanes sont solides (exemple : la paraffine)

Les alcanes sont solubles dans de nombreux solvants organiques mais ils sont insolubles dans l'eau.

Leur densité et leur température d'ébullition augmentent avec le nombre d'atomes C des molécules.

## IV. PROPRIETES CHIMIQUES DES ALCANES

### 1) La combustion des alcanes.

#### 1-1) Cas du méthane.

Lors d'une réaction de combustion, il y a destruction des liaisons C-H et C-C. La combustion est complète lorsqu'on est en excès d'oxygène.

En présence d'un excès de dioxygène, la combustion du méthane est complète et donne de l'eau et du dioxyde de carbone.



Écrivons l'équation-bilan de réaction.

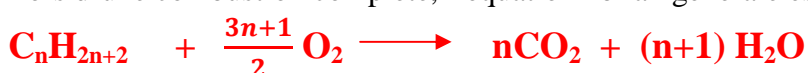


En présence d'une flamme, un mélange stoechiométrique de méthane et de dioxygène détonne violemment.

C'est ce qui arrive lors des explosions (coup de grisou) qui surviennent dans les mines de charbon.

#### 1-2) Cas des autres alcanes.

Lors d'une combustion complète, l'équation -bilan générale est :



Lorsque la combustion est incomplète, l'équation-bilan générale est:



La combustion des alcanes est très exothermique car elle dégage une grande quantité de chaleur.

## 2) Les réactions de substitution

Elles consistent à remplacer un atome d'hydrogène dans la molécule d'un alcane par un autre atome ou par un groupe d'atomes.

Il y a rupture des liaisons C-H et remplacement progressif des atomes d'hydrogène par des atomes d'éléments halogènes : Chlore, Brome...

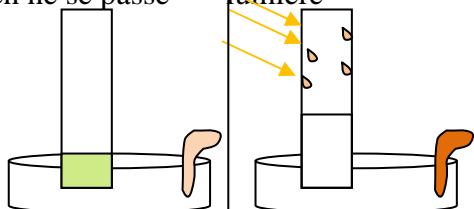
Les dérivés halogènes des alcanes sont des produits de base de nombreuses synthèses, ce sont aussi de bons solvants.

Elles ont lieu sur les molécules saturées. Elles ne modifient pas le squelette (chaîne carbonée) de la molécule initiale

Exemple : la chloration du méthane.

Expérience :

Dans l'obscurité rien ne se passe



En présence de la lumière

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

Le papier pH rougit au contact de l'eau, indiquant la formation d'acide en solution : acide chloridrique.

Interprétation :

La réaction a eu lieu en présence de la lumière : c'est une réaction photochimique.

L'analyse des produits formés au cours de la réaction montre qu'il s'agit des composés organiques suivants :

Formules	Noms	Etats	Utilités
CH <sub>3</sub> Cl	Monochlorométhane	Gazeux	Solvant utilisé pour la synthèse des résines
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane	Liquide	Production du café décaféiné
CHCl <sub>3</sub>	Trichlorométhane	Liquide	Solvant, utilisé aussi comme anesthésique
CCl <sub>4</sub>	Tétrachlorométhane	Liquide	Préparation des fréons.

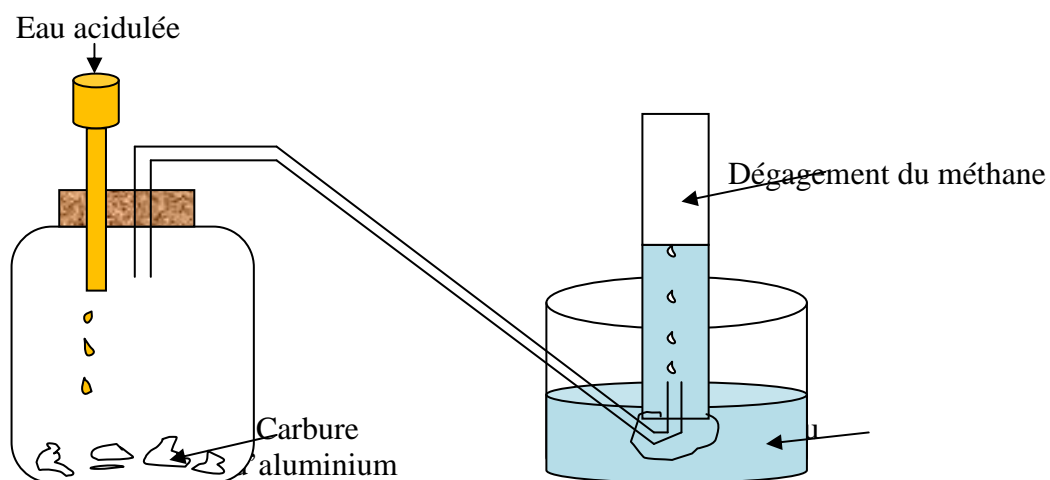
Note : les fréons sont des dérivés chlorofluorés des alcanes utilisés comme fluides réfrigérants dans les appareils frigorifiques.

Tous ces produits sont issus des réactions successives d'équations bilan :

- 1)  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
- 3)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
- 4)  $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$

Note : la chloration est une substitution au cours de laquelle les atomes H sont remplacés par les atomes Cl.

## V. PREPARATION DU METHANE AU LABORATOIRE



Un peu de carbure d'aluminium  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est mis dans un flacon muni d'un tube à dégagement qui aboutit dans une cuve d'eau.

On verse progressivement de l'eau acidulée (eau + acide chlorhydrique) sur le carbure d'aluminium.

Il se dégage un gaz qu'on récupère dans une éprouvette : le méthane.

Il apparaît au fond du flacon un dépôt blanc d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$

L'équation-bilan de la réaction est :



## CHAPITRE 8 : LES ALCÈNES ET LES ALCYNES

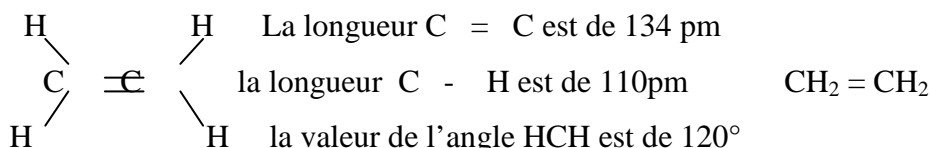
### OBJECTIFS

- Montrer le caractère insaturé des alcènes et des alcyne
- Montrer l'importance de leurs dérivés

### I. STRUCTURE DES ALCÈNES ET DES ALCYNES

#### 1) Cas des alcènes : exemple de l'éthylène.

L'éthylène a pour formule brute  $C_2H_4$  et sa formule développée est :



Il existe dans la molécule d'éthylène une double liaison covalente  $C = C$  ou liaison éthylénique formée d'une liaison  $\sigma$  (solide) et d'une liaison  $\pi$  (fragile).

Chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes : il est dit trigonal ou triédrique.

Tous les six atomes de la molécule d'éthylène sont dans le même plan : c'est une molécule plane.

Avec la double liaison  $C = C$ , il n'y a pas possibilité de rotation autour de l'axe  $C - C$ .

#### 2) Cas des alcyne : exemple de l'acétylène.

L'acétylène a pour formule brute  $C_2H_2$

Sa formule développée est  $H - C \equiv C - H$  et sa forme semi-développée est  $CH \equiv CH$ .

La longueur  $C \equiv C$  est 120 pm,  $C - H$  110 pm et la valeur de l'angle HCH est de  $180^\circ$

La molécule est linéaire.

Chaque atome de carbone est lié à deux atomes voisins : il est dit digonal ou diédrique.

### II. FORMULES, NOMENCLATURE ET ISOMERIE DES ALCÈNES ET DES ALCYNES

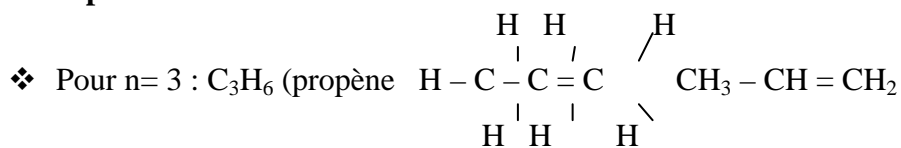
#### 1) Cas des alcènes :

##### 1-1) Définition et formule générale

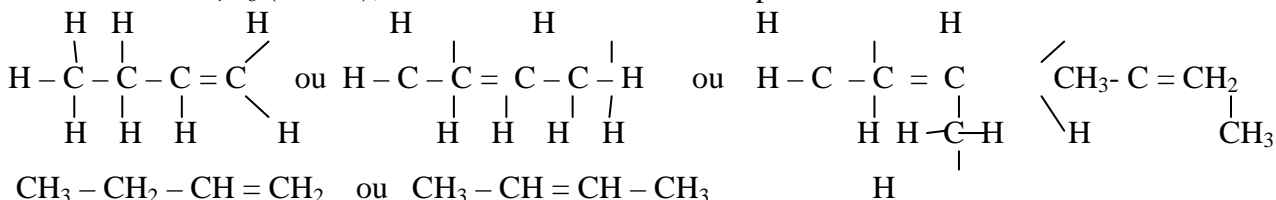
Un alcène est un hydrocarbure à chaîne ouverte dont la molécule comporte une liaison covalente double  $C = C$

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

**Exemples d'alcènes :**



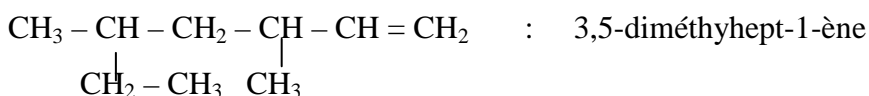
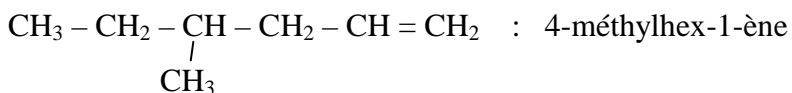
❖ Pour  $n=4$  :  $C_4H_8$  (butène); on a trois chaînes carbonées possibles :



##### 1-2) Nomenclature

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

### Exemples :



### 1-3) Isomérisation

On distingue les isomérisations de position et les isomérisations de chaînes.

- **Isomérisation de position** : ici on s'intéresse à la position de la double liaison sur la longue chaîne carbonée.

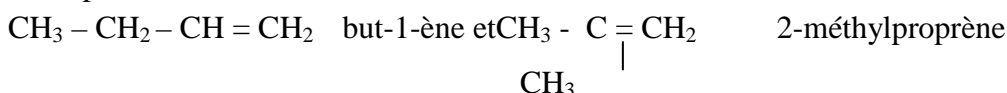
### Exemples :



La double liaison C = C est d'abord à la position 1, puis à la position 2

- **Isomérisation de chaîne** : ici on s'intéresse à la longue chaîne carbonée et aux ramifications

Exemples :



La position de la double liaison C = C est la même mais la chaîne carbonée n'est pas la même.

- **Isomérisation de configuration.**

La rotation autour de la liaison C = C étant bloquée, la disposition spatiale des groupes volumineux tels que CH<sub>3</sub> - du but-2-ène par exemple fait qu'on ait deux configurations.



Les deux molécules ne sont pas superposables (l'une ne peut cacher l'autre): ce sont des stéréoisomères. Autrefois on nommait l'isomérisation Z/E, « isomérisation cis/trans ». (Z) pour zusammen (ensemble) et (E) pour entgegen (contrairement).

Les isomères ont les propriétés physiques et chimiques différentes.

## 2) Cas des alcynes.

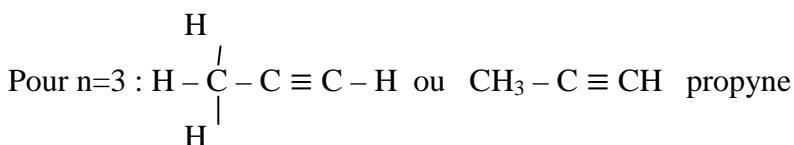
### 2-1) Définition et formule générale.

Un alcyne est un hydrocarbure à chaîne ouverte dont la molécule comporte une triple liaison covalente C ≡ C (une liaison sigma solide et deux liaisons pi fragiles) d(C - C) = 120 pm

La formule générale des alcynes est C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub> avec n ≥ 2

### Exemples :

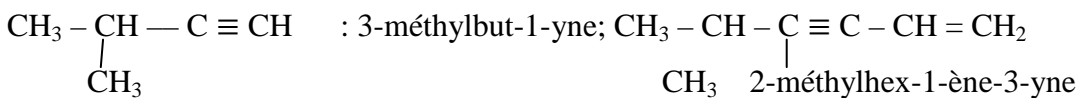
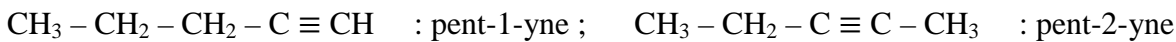
Pour n=2 : C - H ≡ C - H : CH ≡ CH acétylène



## 2-2) nomenclature et isomérisation des alcynes

Pour nommer un alcyne, on utilise le même procédé que celui d'un alcène, on remplace le suffixe « ène » par « yne »).

**Exemples :**



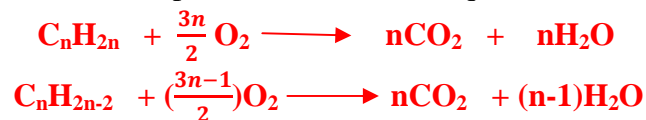
Lorsque la chaîne carbone comporte une triple et une double liaison, la triple liaison est prioritaire. Les alcynes présentent les isomérisations de chaînes et de positions mais pas d'isomérisation Z/E.

## III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ALCÈNES ET DES ALCYNES

### 1) Réaction de combustion

Dans le dioxygène, les alcènes et les alcynes donnent les réactions de combustion qui peuvent être complètes ou incomplètes selon qu'elles produisent ou non du carbone.

En combustion complète, nous avons les équations –bilan suivantes :



Ces réactions sont très exothermiques.

Dans l'air, l'éthylène donne une combustion complète alors qu'elle est incomplète pour l'acétylène.

### 2) Réactions d'addition

Une réaction d'addition est une transformation au cours de laquelle les atomes nouveaux viennent se fixer sur une molécule insaturée.

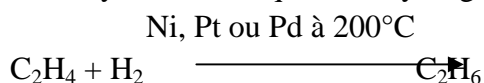
Les alcènes et les alcynes possèdent des liaisons fragiles pi ( $\pi$ ) pouvant subir des réactions d'addition par rupture de ces liaisons.

#### 2-1) Hydrogénation :

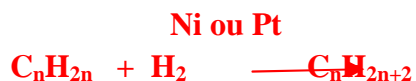
Elle a lieu en présence d'un catalyseur tel que le nickel (Ni), le platine (Pt) ou le palladium (Pd). Le catalyseur a pour rôle d'accélérer la réaction chimique sans pour autant apparaître dans son bilan.

##### 2-1-1) Cas des alcènes.

En présence d'un catalyseur métallique, le dihydrogène se fixe sur l'éthylène et il se forme de l'éthane :



De façon générale, l'hydrogénation des alcènes s'écrit :

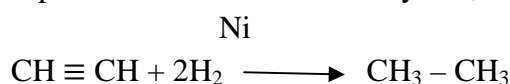


Soit : alcène + dihydrogène  $\longrightarrow$  alcane

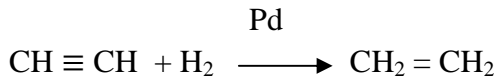
##### 2-1-2) Cas des alcynes.

Exemple : l'acétylène

➤ En présence du Ni comme catalyseur, l'hydrogénation de l'acétylène donne directement l'éthane.



- En présence du palladium comme catalyseur, l'hydrogénation de l'acétylène donne l'éthylène.



Dans un cas comme dans l'autre, il ya modification profonde de la structure de la molécule initiale.

Dans le cas général, l'hydrogénation des alcynes donne conduit à des alcènes ou à des alcanes suivant les équations :

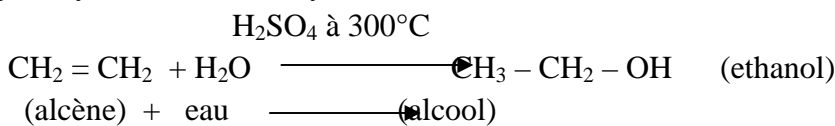


## 2-2) Addition de l'eau : hydratation

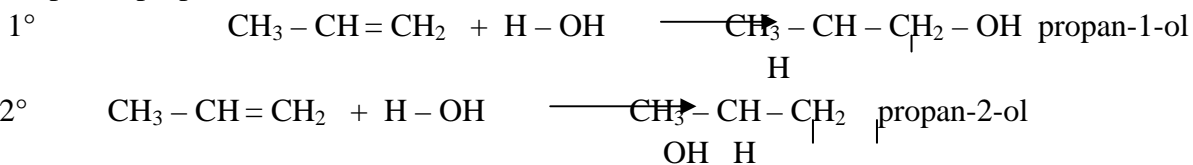
### 2-2-1) Cas des alcènes

Elle a lieu en présence d'un catalyseur comme l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et une température d'environ  $300^\circ\text{C}$ .

Exemple : hydratation de l'éthylène



Exemple du propène



On obtient ainsi un mélange de deux alcools

Dans le premier cas, le groupe  $-\text{OH}$  (groupe hydroxyde) s'est fixé sur le carbone n°1 (propan-1-ol)

Dans le deuxième cas, il s'est fixé sur le carbone n°2 (propan-2-ol)

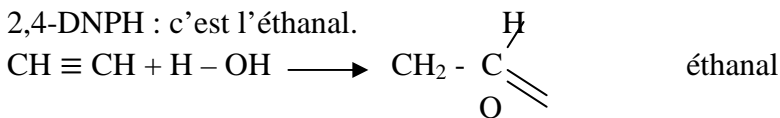
L'analyse du mélange montre que le propan-2-ol est plus abondant que le propan-1-ol, donc majoritaire.

L'hydratation d'un alcène dissymétrique (les atomes C de la double liaison ne sont pas identiques) donne deux alcools obéissant à la règle de MARKOVNIKOV

**Règle de Markovnikov : au cours de l'addition d'un composé hydrogéné sur un alcène dissymétrique, l'atome H se fixe de préférence sur le carbone C le plus hydrogéné.**

### 2-2-2) Cas des alcynes

L'hydratation de l'acétylène en présence d'un catalyseur formé d'un mélange de sulfate de cuivre II et d'acide sulfurique donne un composé qui rosit le réactif de Schiff et qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH : c'est l'éthanal.

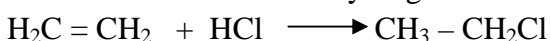


De façon générale, l'hydratation d'un alcyne donne un aldéhyde de formule générale  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{=} \text{O}$

## 2-3) Addition du chlorure d'hydrogène.

### 2-3-1) Cas des alcènes.

L'addition du chlorure d'hydrogène sur l'éthylène à  $170^\circ\text{C}$  produit du monochloroéthane.



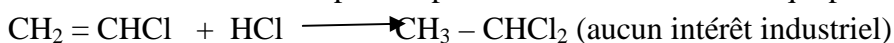
Pour un autre alcène dissymétrique, le H se fixe de préférence sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison, obéissant ainsi à la règle de Markovnikov.

### 2-3-2) Cas des alcynes.

L'addition du chlorure d'hydrogène sur l'acétylène en présence d'un mélange du chlorure de mercure II à 200°C produit du chlorure de vinyle.



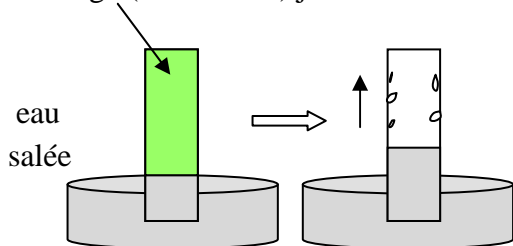
Cette réaction d'addition peut se poursuivre en une seconde qui produit du 1,1-dichloroéthane.



### 2-4) Addition des dihalogènes

#### 2-4-1) Addition du dichlore.

Mélange ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$ ) jaune-vert

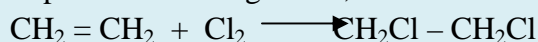


Au bout de quelques minutes :

La couleur jaune-vert du mélange disparaît progressivement

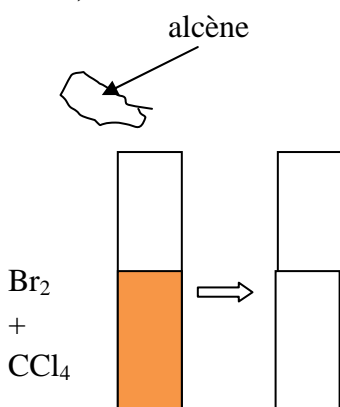
L'eau salée monte dans l'éprouvette.

Des gouttelettes huileuses apparaissent sur les parois internes de l'éprouvette. Il s'agit du 1,2-dichloroéthane.



L'addition avec le dichlore est la chloruration.

#### 2-4-2) Addition du dibrome.

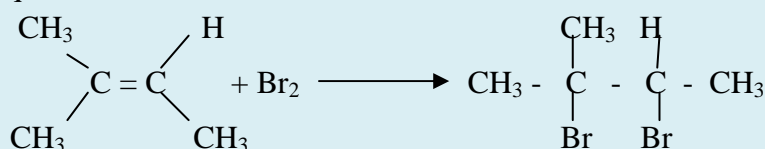


On introduit dans un tube une solution de dibrome dissous dans le tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  (la couleur de la solution est orange)

On y verse quelques gouttes de 2-méthylbut-2-ène et on agite le tube.

La solution se décolore aussitôt.

L'équation-bilan de la réaction est :



Le produit obtenu est le 2,3-dibromo-2-méthylbutane.

Note : l'addition du dibrome sur un alcène est utilisé comme test d'identification de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

### 3) Réaction de polymérisation

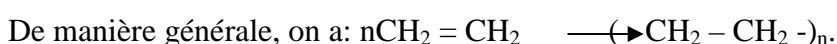
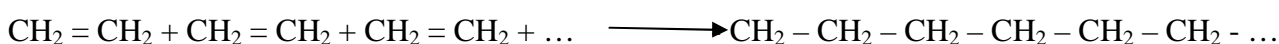
#### 3-1) Définition :

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

La copolymérisation est l'addition les unes aux autres de plusieurs molécules différentes. On obtient alors un copolymère.

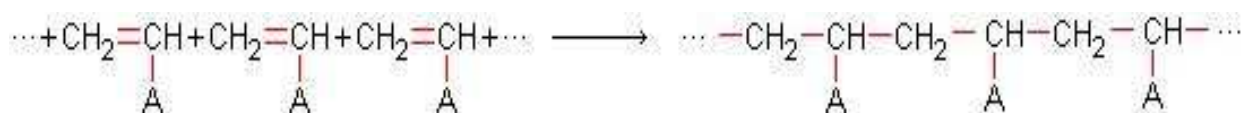
#### 3-1-1) Polymérisation de l'éthylène.

Sous pression et en présence d'un catalyseur, l'éthylène se polymérise comme suit :

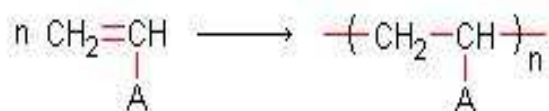


Le produit obtenu est le polyéthylène. Le nombre  $n$  est l'indice ou degré de polymérisation.

Dans un cadre général, on a :



ou encore plus simplement



Le groupe  $-\text{CH}_2 - \text{CHA}-$  est le motif du polymère.

### 3-1-2) Quelques exemples de polymères et leurs principales utilisations :

Monomères	Polymères	Applications
Ethylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Polyéthylène (PE) $\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	Emballage d'aliments, films plastiques flacons, bidons...
Chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	Polychlorure de vinyle (PVC) $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	Tuyau, canalisations, bouteilles Volets...
Propène $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	Polypropylène $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Objets moulés résistants, récipients valises, pare-choc...
Styrène $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Polystyrène (PS) $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	Casiers de réfrigérateurs, mobilier transparent, jouets...
Cyanure de vinyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	Polyacrylonitrile (PAN) $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	Fibres synthétiques, vêtements,...

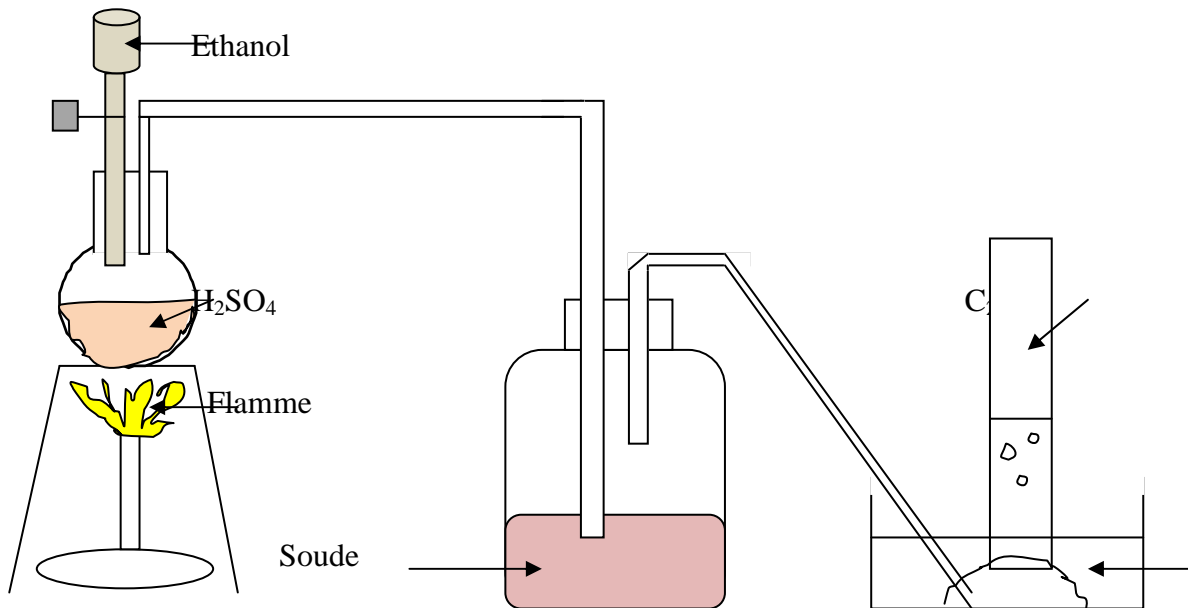
## IV. PREPARATION DE L'ETHYLENE ET DE L'ACETYLENS

### 1) Préparation de l'éthylène

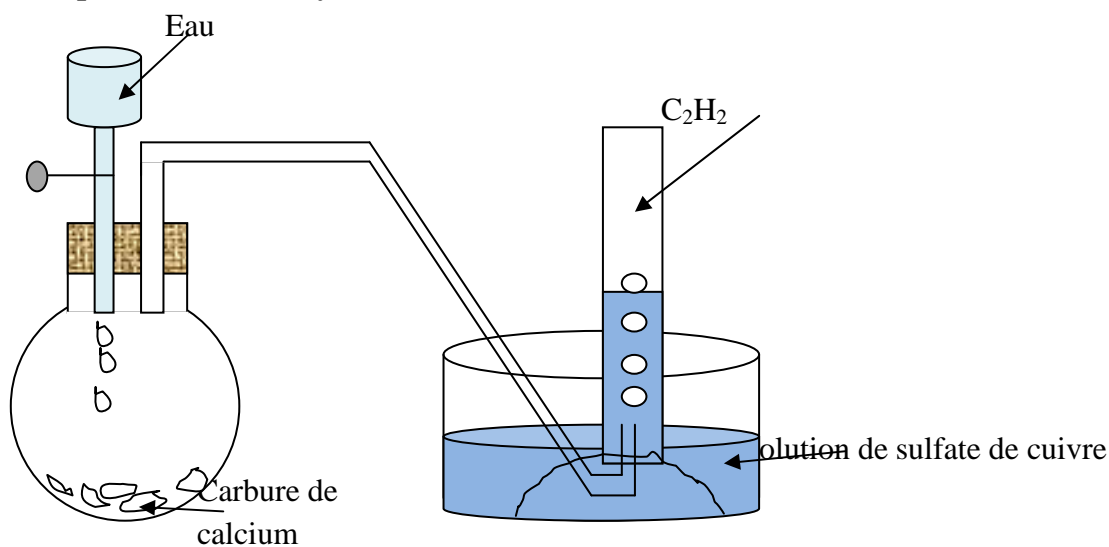
C'est un gaz incolore et inodore de densité  $d = 0,96$ .

On peut le préparer au laboratoire à partir de l'éthanol

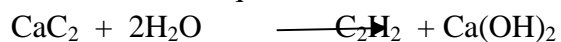
Dispositif expérimental.



## 2) Préparation de l'acétylène



L'équation bilan de la réaction qui a lieu est la suivante :



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



## CHAPITRE 9: LES COMPOSES AROMATIQUES

### OBJECTIF

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

### I. STRUCTURE DES COMPOSES AROMATIQUES

#### 1) Exemple du benzène.

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

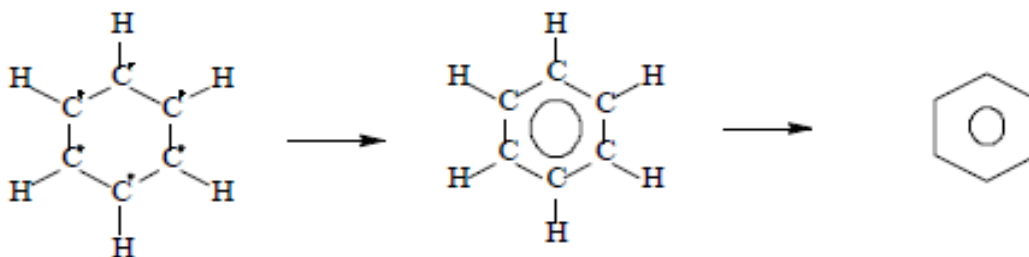
Le benzène est le composé le plus connu de la famille des composés aromatiques. A l'origine le terme aromatique désignait une famille de substances possédant une odeur caractéristique, souvent agréable.

#### 1-1) Géométrie de la molécule

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

- Les 6 atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier.
- Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à  $0,140\text{ nm}$ , intermédiaire entre une liaison simple ( $0,154\text{ nm}$ ) et une liaison double ( $0,134\text{ nm}$ ).
- Les 6 atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les 6 atomes de carbone.
- Les angles valencielles sont tous égaux à  $120^\circ$

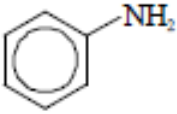
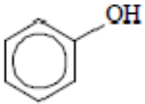
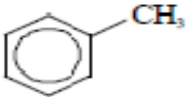
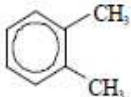
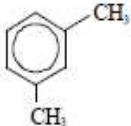
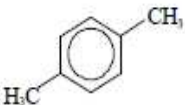
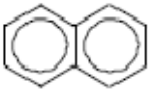
#### 1-2) Représentation schématique



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

#### 1-3) Exemples de quelques composés aromatiques.

Note : tout composé organique qui contient au moins un noyau benzénique est un composé aromatique.

Composés	Formules	Utilisations
L'aniline $C_6H_5-NH_2$		<ul style="list-style-type: none"> <li>- synthèse d'une classe importante de matières plastiques : les <i>polyuréthanes</i></li> <li>- la fabrication de colorants, de médicaments (par exemple, la sulfanilamide), d'explosifs et de nombreux produits chimiques synthétiques.</li> </ul>
Le phénol $C_6H_5-OH$		utilisé dans la synthèse des résines, des matières plastiques, des insecticides, des explosifs, des colorants, des détergents et comme matière première dans la production de médicaments, tels que l'aspirine.
Le toluène $C_6H_5-CH_3$		Le toluène est très utilisé comme solvant ; il remplace en général le benzène, beaucoup plus toxique
Le xylène $C_6H_4-(CH_3)_2$	 ortho-xylène ou 1,2-diméthylbenzène  méta-xylène ou 1,3-diméthylbenzène  para-xylène ou 1,4-diméthylbenzène	Fabrication : les colorants, les médicaments, les explosifs, les arômes alimentaires, les parfums, les édulcorants de synthèse, les peintures, les agents conservateurs, les insecticides et les résines
Le naphthalène $C_{10}H_8$		naphthalène, hydrocarbure cristallin blanc. C'est le composé qui donne son odeur aux boules de naphthaline. Provenant du goudron de houille, il est utilisé dans la fabrication des matières plastiques, des colorants, d'autres substances chimiques, et comme antiseptique et insecticide. Il est toxique à partir d'une certaine quantité absorbée.

## 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.

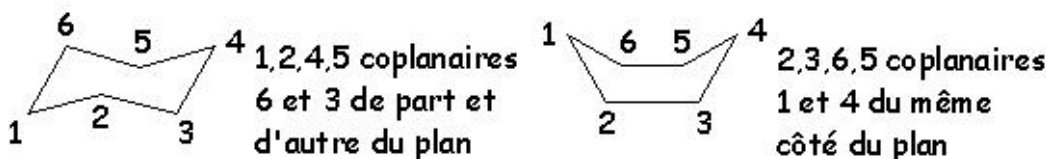
#### 2-1) Hydrogénation.

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.

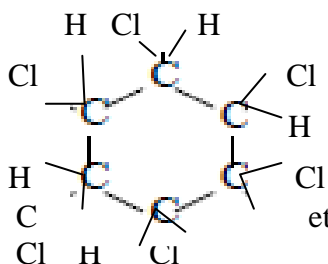


#### 2-2) Addition du dichlore.

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  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ .



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 :

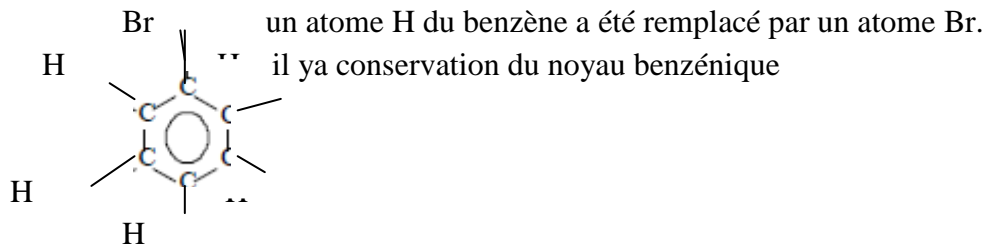
Sous une hotte aspirante, on verse goutte à goutte du dibrome dans une éprouvette contenant du benzène. On y ajoute un peu de limaille de fer. Il se produit une réaction vive avec effervescence et dégagement d'un gaz qui rougit un papier pH humide : c'est du bromure d'hydrogène HBr.

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 :

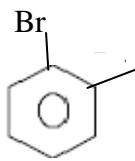


La forme développée du monobromobenzène est le suivant :

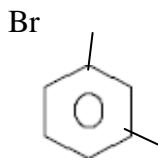


L'équation-bilan de la deuxième substitution est :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{HBr}$

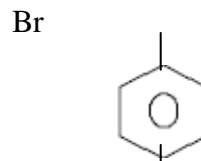
On obtient du dibromobenzène qui a trois isomères :



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  $\text{C}_6\text{Br}_6$ .

### b) Action du dichlore (chloration)

En présence d'un catalyseur ( $\text{I}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$ ) le dichlore agit sur le benzène et on obtient des dérivés chlorés successifs.

$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$  : c'est du monochlorobenzène

La réaction peut se poursuivre jusqu'à la formation de l'hexachlorobenzène  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ .

### 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 bécher 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

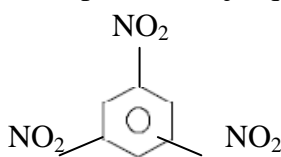
L'équation-bilan de la réaction est la suivante :



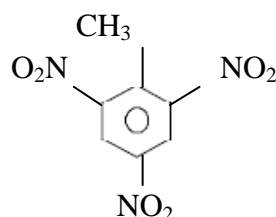
La formule développée du composé est :



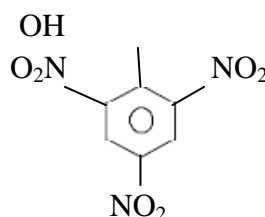
Si on élève la température et on utilise le mélange sulfonitrique à la place de l'acide nitrique, la nitration peut se poursuivre jusqu'à la formation du 1,3 dinitrobenzène, du 1,3,5 trinitrobenzène.



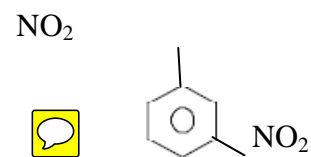
1,3,5 trinitrobenzène  
Explosif (benzite)



2,4,6 trinitrotoluène  
TNT (explosif militaire)



2,4,6 trinitrophénol  
acide picrique (explosif)



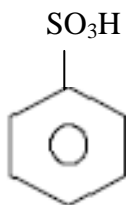
1,3 dinitrobenzène

### 2-3-3) Sulfonation :

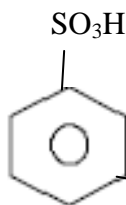
A 80°C, l'acide sulfurique très concentré réagit avec le benzène pour donner l'acide benzène sulfonique.



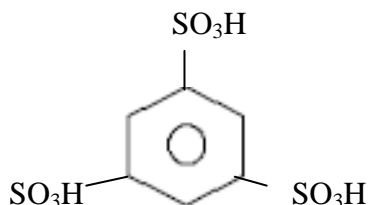
La sulfonation peut se poursuivre jusqu'à l'obtention de l'acide 1,3-benzène disulfonique et de l'acide 1,3,5-benzène trisulfonique.



Acide benzène sulfonique



acide 1,3-benzène disulfonique

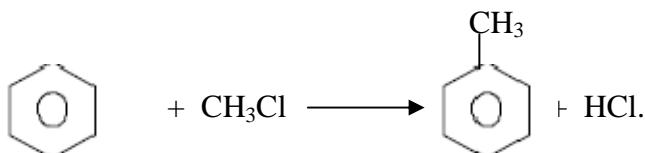


acide 1,3,5-benzène trisulfonique

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

En présence du chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , le monochlorobenzène réagit sur le benzène pour donner méthylbenzène (toluène)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$

L'équation-bilan de la réaction est :



Il y a substitution d'un atome H du benzène par le groupe méthyle  $-\text{CH}_3$

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

# CHAPITRE 10 : LES PETROLES ET GAZ NATURELS

## OBJECTIF

- Montrer l'importance de l'industrie du pétrole et des gaz naturels

## INTRODUCTION

Le pétrole est une énergie fossile issue de la décomposition de matières organiques végétales et animales qui se sont accumulées au fond des océans il y a des millions d'années. On distingue les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et leur teneur en différentes classes d'hydrocarbures:

- les bruts à prédominance paraffiniques
- les bruts à prédominance naphthéniques
- les bruts à prédominance aromatiques

C'est depuis la fin du XIXe siècle et plus encore au début du XXe siècle que le pétrole a pris toute son importance comme combustible en vue de produire de l'énergie, afin de subvenir à nos besoins de plus en plus importants, puis, dans l'entre-deux-guerres, comme matière première pour la production de multiples matières plastiques et méthode de chauffage. La consommation annuelle de pétrole s'élève à x tonnes équivalent pétrole (tep). Cependant, ces ressources s'épuisent et on estime une pénurie de pétrole d'ici à 70 ans. Toutefois, Pour se rendre compte de l'impact que cela pourrait avoir dans notre vie quotidienne nous allons étudier **en quoi le pétrole est un élément essentiel de notre vie quotidienne et moderne?**

Cependant, avant de pouvoir être utilisé par l'homme il doit subir de nombreuses transformations chimiques.

## I. ORIGINE DES PETROLES ET DES GAZ NATURELS

### 1) Origine :

Ils proviennent de la décomposition lente des matières organiques animales et végétales existant en milieu aquatique.

### 2) Mécanisme de formation :

- ❖ Etape 1 : Sous l'action des micro-organismes, les matières sont décomposées et posées au fond des eaux profondes : elles constituent ce qu'on appelle boue organique formée essentiellement des éléments carbone, hydrogène, oxygène et azote.
- ❖ Etape 2 : Les conditions géothermiques (température et pression) provoquent la modification de la structure des boues organiques : les éléments O et N sont éliminés sous forme de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O... et les éléments C et H sont transformés en hydrocarbures liquides qui constituent les pétroles bruts.

### 3) Localisation

Les pétroles bruts se forment à une profondeur comprise entre 1000m et 4000m. ils sont logés dans des réservoirs appelés roche mère, puis ils migrent vers la roche magasin et s'accumulent en gisement qu'on détecte depuis la surface par des sondes. Au-delà de 4000m, les hydrocarbures n'existent qu'à l'état gazeux et se constituent en gisements de gaz naturels dont le constituant essentiel est le méthane CH<sub>4</sub>

- 4) Les facteurs dont dépend la formation et la composition des pétroles et des gaz naturels
- La nature des boues organiques (matières organiques originelles)
  - La géothermie (température) du sous-sol.
  - La durée de la géothermie (en centaine de millions d'années)

## II. LES PETROLES

### 1) Composition des pétroles

Quelle que soit son origine, le pétrole est constitué :

- Des alcanes (gazeux, liquides légers, liquides moyens, liquides lourds)
- Des cyclanes (alcanes à chaîne carbonée cyclique)
- Des hydrocarbures aromatiques (benzène, naphthalène...)
- Des composés soufrés ( $H_2S$ ), oxygénés (composés acides), azotés et minéraux (fer, nickel...)

### 2) Traitement des pétroles bruts.

Traiter du pétrole brut consiste à le raffiner. Parmi les procédés du raffinage, on distingue : la distillation (simple et fractionnée), le craquage, le reformage.

Le raffinage du pétrole brut est l'ensemble des procédés physiques et techniques qui permettent de séparer les constituants du pétrole brut et de le transformer pour les usages divers.

#### a) La distillation :

##### a-1) La distillation simple.

Elle consiste à chauffer une solution homogène composée d'au moins deux entités chimiques dont les températures d'ébullition sont assez éloignées afin de les séparer. En effet le constituant le plus volatil du mélange s'évapore en premier sous l'effet de la chaleur; il s'échappe ensuite dans le réfrigérant qui permet sa condensation. Le liquide ainsi obtenu pourra être recueilli dans une éprouvette graduée : on l'appelle le distillat. A l'inverse, le constituant resté dans le ballon est le moins volatil.

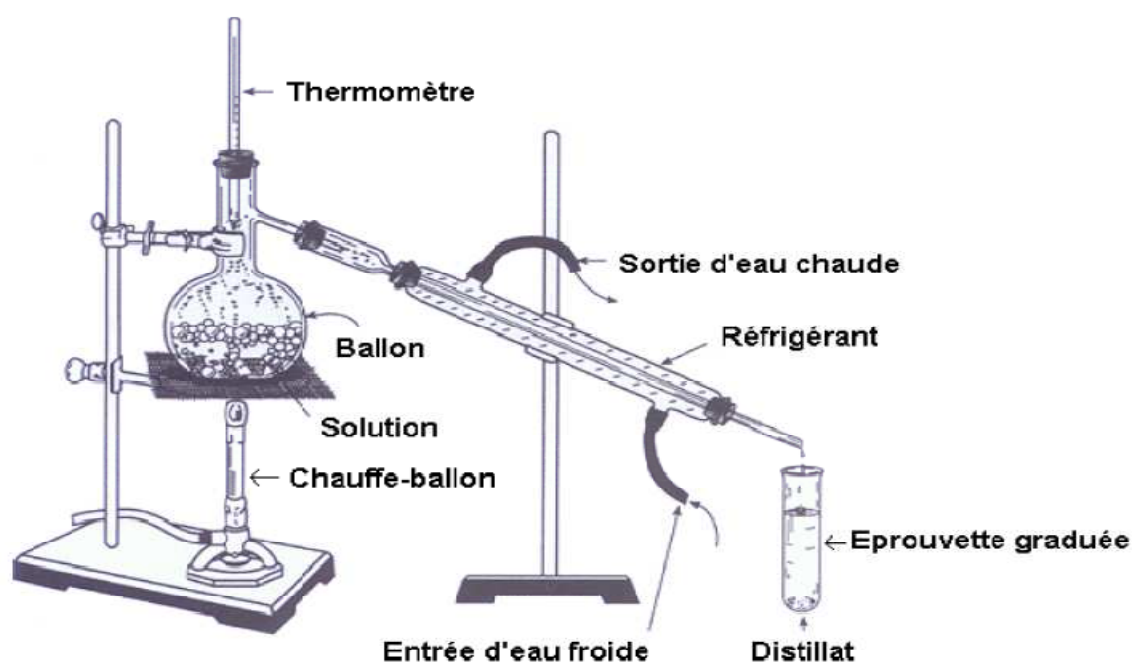


Schéma de la distillation simple

## a-2) La distillation fractionnée :

La distillation fractionnée est basée sur le même fonctionnement que la distillation simple à ceci près qu'elle permet la séparation de deux corps mélangés dont les températures d'ébullition sont proches. Cela se fait grâce à la présence de la colonne de Vigreux qui permet par condensation successive des différents composants une séparation plus précise des corps présents. En effet, la température diminuant le long de la colonne, les différents composants ne se condensent pas à la même hauteur. Cela est dû à la présence de petits «pics» à l'intérieur de la colonne qui vont gêner le passage de vapeurs encore chargées d'eau, donc celles-ci vont retomber dans la solution. Ces vapeurs «lourdes» proviennent du corps dont la température d'ébullition est la plus élevée, or celle-ci étant proche de celle de l'autre corps présent dans la solution il est normal que ces vapeurs se créent.

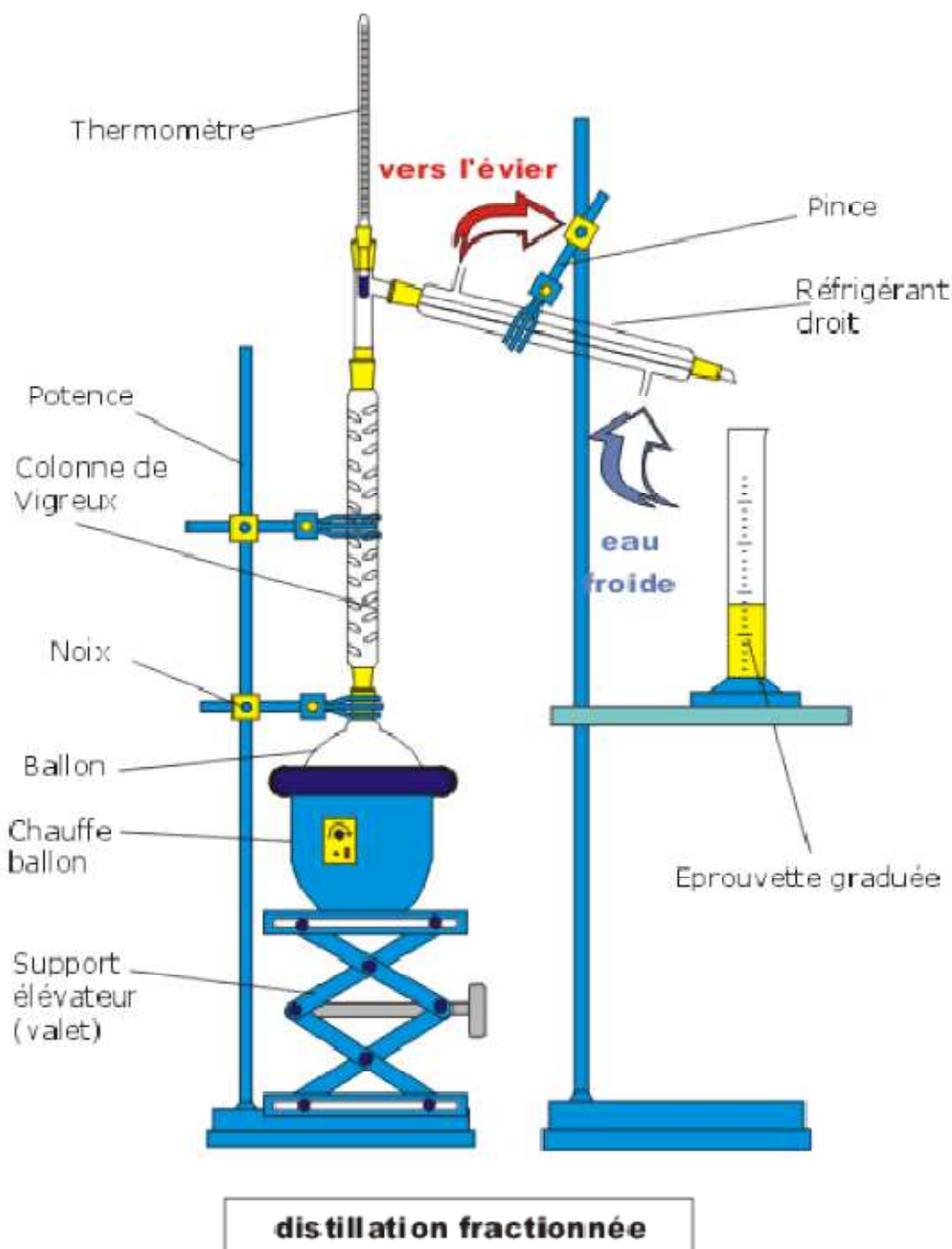


Schéma de la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Vigreux.

La distillation à l'aide d'une colonne à plateaux repose sur le même système que la distillation grâce à une colonne de Vigreux cependant elle s'effectue à plus grande échelle : c'est à dire pour le raffinage du pétrole au niveau industriel. Cette opération se déroule dans de hautes tours appelées colonne à plateaux, elle comporte un grand nombre d'étages au niveau desquels s'effectuent les différentes distillations.

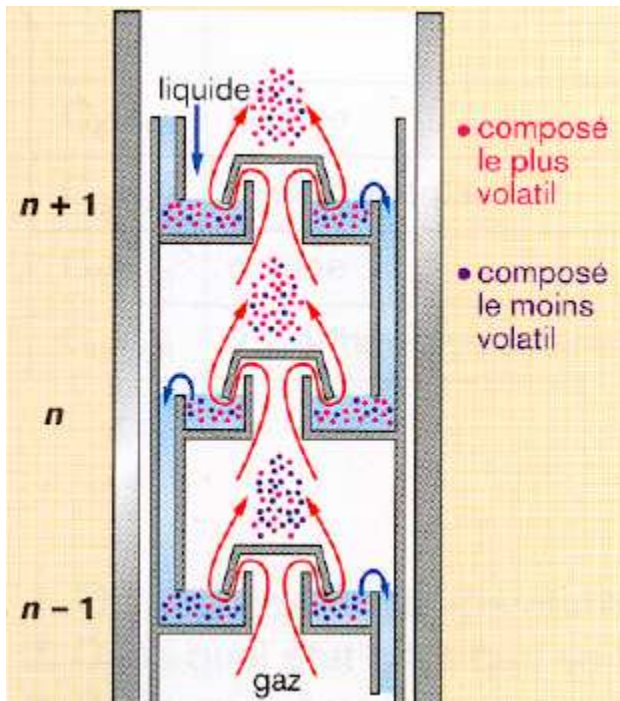


Schéma d'une colonne à plateau

Les constituants vaporisés s'élèvent et se refroidissent en barbotant dans le liquide de chaque plateau. Les constituants les moins volatils s'y condensent, tandis que les autres poursuivent leur ascension vers les plateaux supérieurs qui sont de moins en moins chauds. Le même processus de condensation se produit à chaque plateau dont le liquide a une composition constante.

#### Le fractionnement du pétrole.

Le pétrole est fractionné en coupes d'hydrocarbures de températures d'ébullition voisines appelées coupes pétrolières.

**Une coupe pétrolière** est l'ensemble des constituants ayant des températures d'ébullition voisines.

#### a-3) La distillation du pétrole.

Elle se fait en trois étapes : la distillation atmosphérique, la distillation sous pression réduite et la distillation sous pression élevée.

##### A) La distillation atmosphérique.

Comme son nom l'indique, cette distillation s'effectue sous une pression atmosphérique c'est à dire d' un Bar. Elle se produit dans une tour de distillation atteignant entre 50 et 60 mètres de haut pour 7 mètres de diamètre et comporte environ 50 plateaux de fractionnement. Une telle installation permet le traitement de jusqu'à 30 000 tonnes de pétrole par jour. Pour se faire, on introduit dans la colonne du pétrole brut à une température de 380°C. Grâce à cette distillation, on récupère les produits suivants :

- A moins de 40°C : les gaz et les essences qui seront ensuite séparés grâce à la distillation sous pression élevée.
- Entre 40 et 180°C : le naphta.
- Entre 180 et 230°C : les kérosènes et les pétroles lampants.
- Entre 230 et 360°C : le gazole atmosphérique.

A plus de 360°C : les produits lourds qui vont quitter la colonne par le bas pour subir un distillation sous pression réduite.

##### B) La distillation sous pression réduite.

Ensuite les produits lourds vont être traités et séparés grâce à une distillation sous pression réduite (0,1 bar). Cette diminution de la pression va permettre

d'abaisser leur température d'ébullition initialement à 400°C pour éviter qu'ils ne se dégradent.

Cette distillation sous vide donne 4 catégories principales de produits :

- Les produits à craquer
- Les bases pour lubrifiants
- Les fiouls lourds
- Les paraffines.

### C) La distillation sous pression élevée.

Les produits issus de la distillation atmosphérique les plus volatils (les gaz et les essences) vont subir une distillation sous pression élevée afin de les différencier. Pour séparer les constituants ayant des températures d'ébullition basses et très voisines, on augmente la pression lors de la distillation; ainsi leur température d'ébullition est plus élevée et plus distincte.

On obtient donc après cette distillation des essences telles que:

- Le méthane et le propane
- des naphthas (éthers de pétrole, essence lourde).

### b) Le craquage.

C'est une opération chimique qui consiste à transformer les hydrocarbures lourds en hydrocarbures légers par rupture de la liaison C – C. on distingue : le craquage thermique, le craquage catalytique, le vapocraquage et l'hydrocraquage.

#### b-1) Le craquage thermique.

Le procédé de craquage thermique fut développé dans le but d'accroître le rendement de la distillation. Avec ce procédé, les portions les plus lourdes du pétrole brut sont chauffées sous pression et à des températures plus élevées (jusqu'à 800°C). Cela entraîne le fractionnement des grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites et accroît le rendement en essence à partir d'un baril de pétrole brut. L'efficacité de ce procédé est toutefois limitée car, aux températures et pressions élevées qui sont utilisées, une grande quantité de coke se dépose dans les réacteurs. Cela rend nécessaire l'augmentation des températures et des pressions pour craquer le pétrole brut. Un procédé de cokéfaction a été inventé qui permet une recirculation des fluides; ce procédé fonctionne plus longtemps, avec une formation de coke plus faible.

#### b-2) Le craquage catalytique.

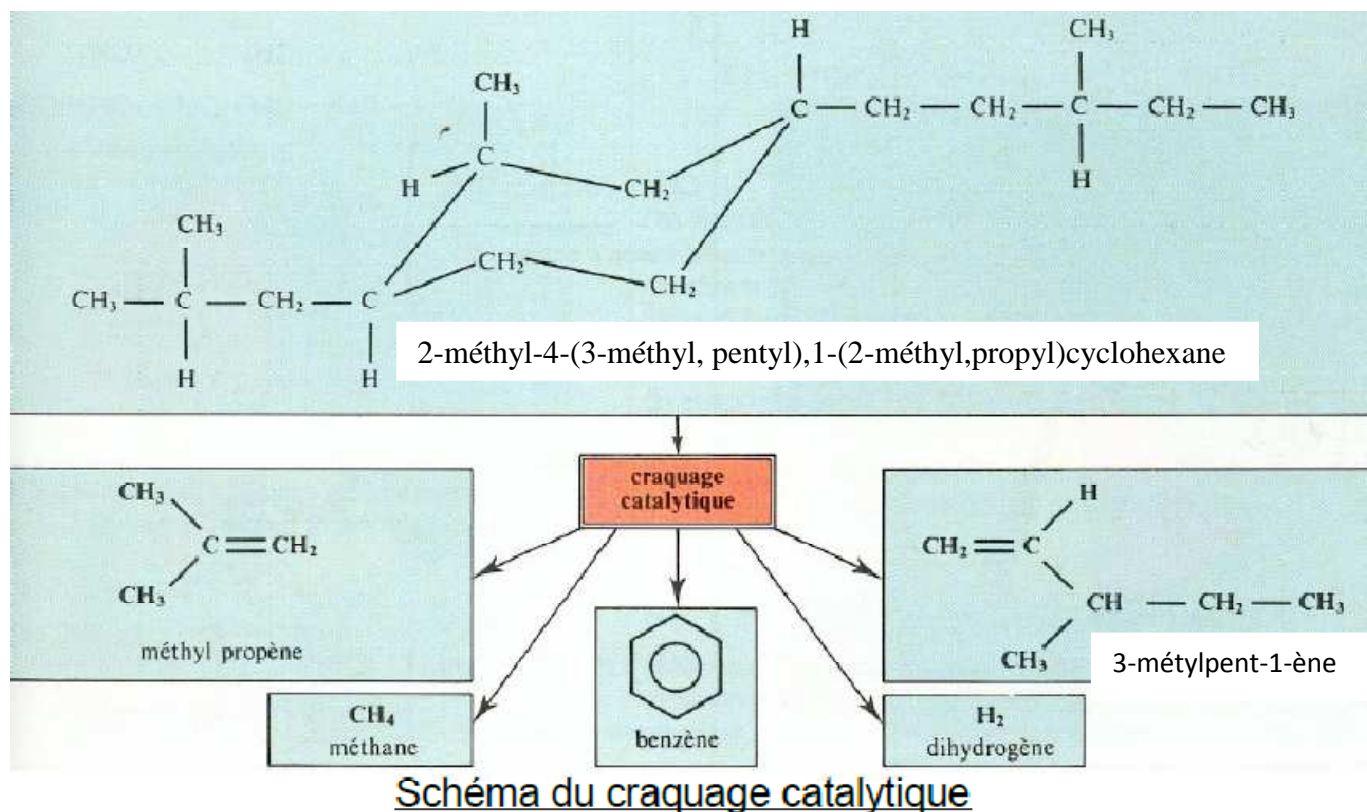
Le craquage catalytique s'effectue à 500°C, il est donc moins coûteux en énergie, et à l'aide d'un catalyseur (substance qui déclenche la réaction par sa présence). Il consiste également à "casser" en petites molécules les produits lourds afin d'obtenir des produits légers tels que :

- des gaz (le butène pas exemple)
- de l'essence
- du gazole.

Grâce à ce craquage, on améliore la qualité de l'essence, on obtient des caractéristiques supérieures (carburant pour moteurs antidétonation et produits chimiques particuliers). De plus, il permet un meilleur contrôle de la transformation des produits obtenus.

Exemple de craquage catalytique :

Partant du 2-méthyl-4-(3-méthyl, pentyl),1-(2-méthyl,propyl)cyclohexane :



### b-3) Le vapocraquage.

Le vapocraquage est similaire au craquage catalytique : par chauffage il permet d'obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeurs d'eau qui diluent les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites aboutissant, par exemple, à la formation de goudrons ou de cokes; comme pour le craquage thermique.

### b-4) L'hydrocraquage.

C'est un craquage catalytique associé à l'hydrogénation.

### c) Le reformage.

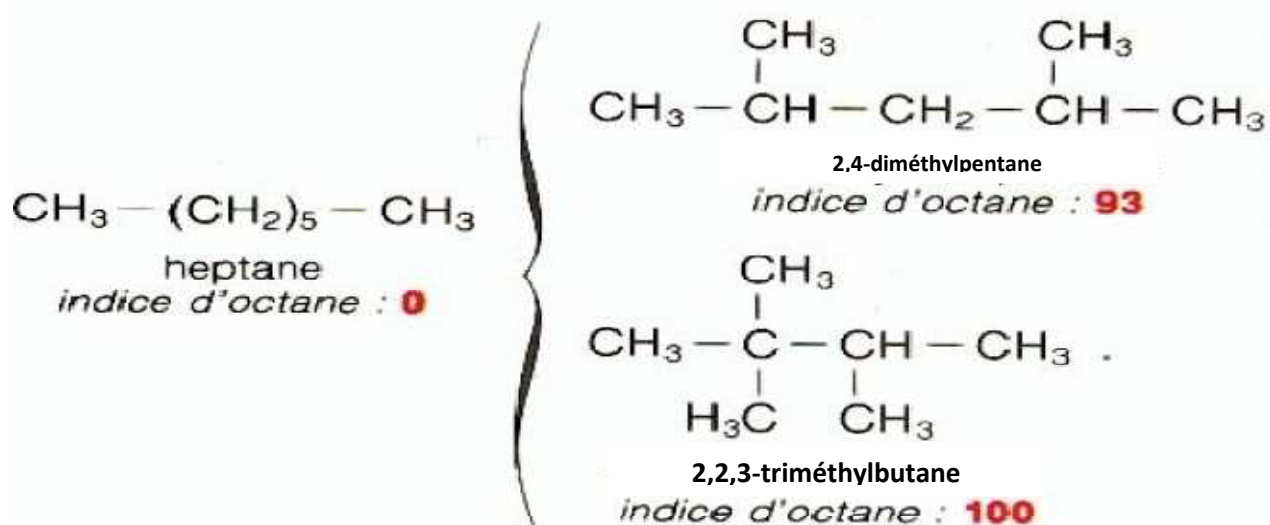
Le reformage catalytique est une opération chimique qui permet en présence d'un catalyseur, de modifier la structure d'un hydrocarbure sans modifier sa formule brute (nombre d'atomes de carbone.)

Comme nous l'avons vu précédemment, les pétroles bruts ont des compositions différentes et leur distillation donne une grande diversité de produits qui en correspondent pas toujours aux besoins du marché. Ainsi les essences de distillation qui ont un indice d'octane variant de 40 à 50 ne sont pas directement utilisables comme carburants. Il faut modifier la structure de certaines de leurs molécules pour obtenir des essences au pouvoir anti-détonnant plus élevé : c'est le rôle du reformage catalytique. Il comporte 3 opérations.

L'isomérisation, la cyclisation et la déshydrocyclisation.

### c-1) L'isomérisation

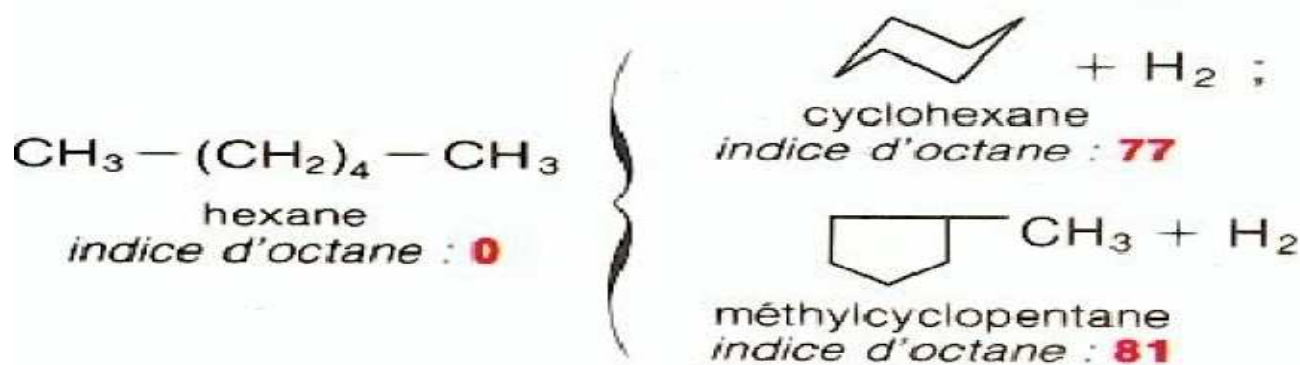
Les distillats légers dont le point d'ébullition est inférieur à 80°C ne sont pas directement transformables par le reformage catalytique car leurs molécules contiennent moins de six atomes de carbone, seuil des hydrocarbures aromatiques. Il s'avère donc nécessaire d'améliorer leur indice d'octane. Pour cela, il faut faire appel au procédé d'isomérisation qui transforme les hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite en hydrocarbures paraffiniques ramifiés dont l'indice d'octane est meilleur. L'opération s'effectue avec des produits sous forme liquide ou gazeuse, entre 20 et 70 bars, à une température de 120 à 200°C, en présence d'hydrogène pour éviter les réactions parasites de craquage, et avec comme catalyseur un métal noble activé par de l'acide chlorhydrique.



#### Exemple d'isomérisation

### c-2) La cyclisation

La cyclisation fournit, par déshydrogénation, des cyclanes à partir des alcanes linéaires ayant le même nombre d'atomes de carbones.



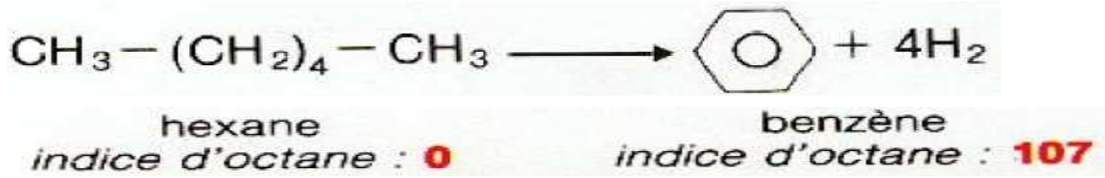
#### Exemple de cyclisation

### c-3) La déshydrocyclisation

Elle consiste à transformer des alcanes linéaires en composés aromatiques par déshydrogénation et formation de cycles.

Ces réactions s'effectuent à une température de l'ordre de 500°C, sous une pression comprise entre 15 et 30 bars, et en présence d'un catalyseur. La nature et la composition du catalyseur dépendent de la charge traitée et des produits qu'on souhaite obtenir préférentiellement. Il s'agit généralement de platine déposé sur de l'alumine.

On obtient ainsi un mélange de produit dont 80% constituent l'essence de reformage. Celui-ci est un excellent constituant pour les carburants, mais aussi grâce à sa teneur en composés aromatiques.



Un exemple de déshydrocyclisation

### 3) Utilisation des pétroles

Le pétrole occupe une place très importante dans notre vie courante.

Le pétrole est utilisé comme source d'énergie (carburant, gaz domestique, fuel domestique...), il est utilisé dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, il est utilisé comme matière première (production des plastiques...), dans l'industrie d'habillement (tissu tergal, nylon...), dans les travaux routiers (bitume...), dans l'industrie agricole (production des pesticides), dans l'industrie d'armement (explosif comme le C4), en imprimerie (dans les encres, solvant), dans les bâtiments (peinture, colle forte)

## III. LES GAZ

### 1) Composition des gaz.

Le constituant essentiel des gisements de gaz naturels est le méthane. Mais il existe des traces d'autres constituants tels que l'éthane, le propane, le butane, le sulfure d'hydrogène, le diazote, le dioxyde de carbone, etc.

La composition des gaz dépend de la nature de la matière organique originelle, donc de la situation géographique du gisement.

### 2) Traitement des gaz naturels

Le traitement d'un gaz consiste à le débarrasser de ses impuretés.

L'eau contenue dans les gaz est éliminée par séchage grâce à des déshydratants appropriés. On procède par distillation fractionnée pour séparer un mélange de plusieurs gaz.

### 3) Utilisation des gaz naturels

Ils fournissent environ 20% de l'énergie consommée dans le monde. Dans nos sociétés, l'usage domestique des gaz est le plus répandu.

## SCHEMA BILAN

