

**EXERCICES  
DE  
CHIMIE**

**1<sup>re</sup> S**

**Cheichk Tidiane CISSE**

Abdou Salam DIA ;

Omar DIOP

Papa NDIAYE

Pierre SAGNA

Théophile SENE

Collection : Cours d'Excellence

## Avant-propos

Ce fascicule est un des documents de base de travail des cours d'Excellence.

Il renferme des exercices très variés de Chimie organique bien adaptés au programme Sénégalais des classes de premières S.

Il est évidemment indispensable de bien lire le cours avant d'aborder un seul exercice du fascicule.

Il serait particulièrement judicieux dans un premier temps de faire les exercices indiqués par le professeur.

Il vous proposera des exercices adaptés au cours dispensé en classe. Ces exemples bien choisis vous permettront de généraliser facilement sans effort de mémoire.

Lorsque vous aurez bien compris le cours et les exercices recommandés par le professeur, vous serez agréablement surpris par la facilité avec laquelle vous résolvez les autres exercices.

Ayez tout de même toujours en tête que vous ne réussirez rien de grand si vous n'acceptez pas de faire certains sacrifices.

Méditez cette phrase de Thomas Alva Edison :  
« le génie est fait de 1% d'inspiration et de 99% de transpiration »

Bonne année scolaire .



E.KANT

**« Le professeur ne doit pas porter l'élève, il doit le guider si l'on veut qu'à l'avenir il soit capable de marcher de lui-même ».**

**E . KANT**

# SOMMAIRE

## CHIMIE ORGANIQUE

I – GENERALITES SUR LA CHIMIE ORGANIQUE	11
II – ALCANES .....	26
III – ALCENES ET ALCYNES.....	41
IV – BENZENE .....	58
V – COMPOSES OXYGENES .....	70

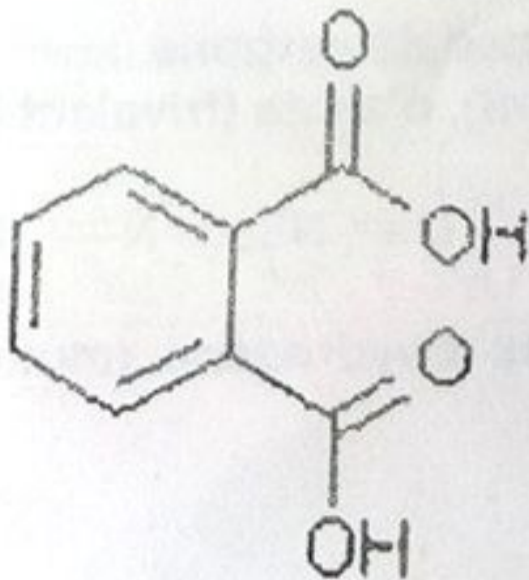
## CHIMIE IONIQUE

REVISION (Tests d'identification de quelques ions ).....	91
I -COUPLE ION METALLIQUE/METAL.....	92
II- POTENTIEL ASSOCIE A UN COUPLE; PILES.....	118
III- GENERALISATION DE L'OXYDOREDUCTION ; DOSAGES .....	140
ELECTROLYSE .....	160
OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE.....	174

## ANNEXE

- Rappels (Equation des gaz parfaits, masse volumique , densité Acides et bases )
- Constantes physiques
- Exemples d'indicateurs colorés
- Masses molaires atomiques
- Potentiels normaux

# CHIMIE ORGANIQUE



# Chapitre 1 INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE

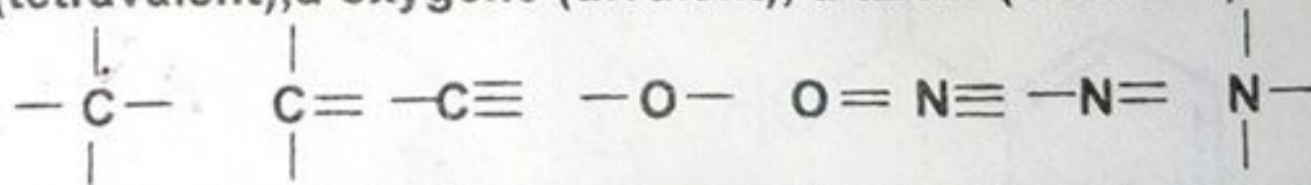
- La chimie organique est la chimie des composés du carbone, que ces composés soient naturels ou artificiels. Outre le carbone, les composés organiques contiennent un nombre limité d'éléments : hydrogène, azote, oxygène, phosphore, chlore, etc ...

Le pétrole est la principale matière première de la chimie organique.

La chimie organique est présente dans tous les domaines de la vie quotidienne: santé, hygiène, transport, habitat, agriculture, communication, arts, alimentation, sport,...

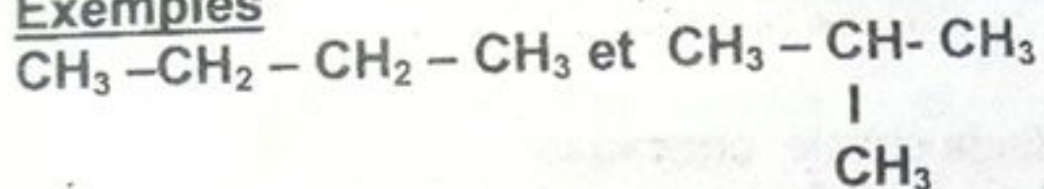
- Les composés organiques étant généralement moléculaires, la formule brute rend compte de la nature et du nombre d'atomes de chaque molécule. Les formules développées et semi-développées rendent compte des liaisons établies entre les différents atomes. Elles résultent de l'application

- de la règle de l'octet aux atomes de carbone (tétravalent), d'oxygène (divalent), d'azote (trivalent)



- de la règle du duet aux atomes d'hydrogène (monovalent).  
H-

- On appelle isomères des composés ayant la même formule brute mais des structures différentes.

Exemples

sont des isomères (isomérisation de chaîne)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$  sont des isomères (isomérisation de position).

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  sont des isomères (isomérisation de fonction).

Les isomères ont généralement des propriétés physiques et chimiques différentes.

- L'analyse élémentaire d'un composé organique consiste à déterminer la nature et les pourcentages atomiques  $P_a$  ou massiques  $P_m$  des éléments qui y sont présents.

On procède généralement à la combustion d'un échantillon du composé par le dioxygène : le carbone est alors transformé en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (absorbé par la potasse), l'hydrogène est transformé en eau (absorbée par l'acide sulfurique).

Un autre test pratiqué avec un autre échantillon permet de transformer l'azote en diazote ou en ammoniac dont on mesure le volume.

L'oxygène éventuel n'est pas dosé directement; on obtient sa quantité par différence.

Si  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$  est la formule brute d'un composé, on a toujours

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

**1**

1-) Donner la définition actuelle de la chimie organique .

2-) Pourquoi la synthèse de l'urée en 1828 par Wöhler marqua-t-elle le début d'une ère nouvelle pour la chimie organique ?

3) Quels sont les principaux éléments qui entrent dans la composition des corps organiques ?

4-) Que signifie l'expression : « l'atome de carbone est tétravalent »?

En vous aidant de schémas précisez le sens de tétragonal , trigonal, digonal à propos de l'atome de carbone .

**2**

On donne les composés organiques suivants

a-) aspirine  $C_9H_8O_4$  ; b) camphre :  $C_{10}H_{16}O$  ;

c) cholestérol :  $C_{27}H_{46}O$  ; d) aspartame :  $C_{14}H_{18}O_5N_2$

e) caféine  $C_8H_{10}O_2N_4$ .

1-) A l'aide d'un dictionnaire ou d'une encyclopédie, recherchez l'origine de ces composés et précisez si ces composés sont naturels ou artificiels.

2-) Déterminer le pourcentage atomique de chacun des éléments dans chaque composé .

3-) Calculez pour chaque composé la somme des pourcentages atomiques des éléments carbone et hydrogène. Conclure.

**3**

On donne les formules brutes de quelques composés :

$CH_4$  ;  $H_2O$  ;  $NH_3$  ;  $C_2H_6$  ;  $C_2H_4$  ;  $C_2H_2$  ;  $HCl$  ;  $HCN$  ;  $CH_4O$  ;  $CH_2O$  ;

1-) Ecrivez les formules développées possibles de ces composés.

2-) Représentez les schémas de Lewis correspondants.

**4**

Ecrire les formules semi-développées des composés moléculaires suivants :

$C_4H_{10}$  ;  $C_3H_6$  ;  $C_2H_4O$  ;  $C_3H_9N$  ;  $C_2H_4O_2$  ;  $C_5H_8$

**5**

La combustion complète d'une masse  $m_1=0,182g$  d'un corps (A) de formule  $C_xH_yO_z$ , fournit une masse  $m_2=0,372g$  de dioxyde de carbone et une masse  $m_3=0,114g$  d'eau .

1-) Déterminez la composition massique de (A) en ses éléments constitutifs.

2-) En déduire les valeurs des rapports  $\frac{x}{z}$  et  $\frac{y}{z}$

3-) La masse molaire de (A) est  $M_A = 86,0 \text{ g/mol}$ . Déterminez la formule brute de (A).

## 6

Dans un eudiomètre, on réalise la combustion complète d'un composé organique (A) gazeux ne contenant que du carbone et de l'hydrogène. On introduit dans l'eudiomètre

10 mℓ du composé (A) et 30 mℓ de dioxygène, volumes mesurés dans les mêmes conditions.

Après l'étincelle, il reste dans l'eudiomètre 20 mℓ d'un gaz qui trouble l'eau de chaux.

Quelle est la formule brute du composé A ?

## 7

La molécule d'un composé (B) a la composition centésimale massique suivante :

C : 53,3% ; N : 31,1% ; H : 15,6%

Sa masse molaire vaut  $M_B = 45,0 \text{ g/mol}$ .

1-) Déterminer la formule brute de (B).

2-) A partir des formules électroniques du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, proposez des représentations de Lewis possibles pour (B).

3-) L'étude structurale de la molécule de (B) indique l'absence de liaison carbone-carbone.

Ecrivez la formule semi-développée de (B).

## 8

La pourpre extraite d'un coquillage, le murex a pour composition centésimale massique :

C : 45,7% ; H : 1,90% ; O : 7,60% ; Br : 38,1%.

1-) Déterminez la composition molaire de la pourpre et donnez sa formule sous la forme  $(C_x H_y O_z N_t Br)_n$ ,

x, y, z et t étant des entiers.

2-) Sachant que la molécule contient deux atomes de brome déterminer sa formule brute et sa masse molaire.

$$\%C = \frac{m_C}{M} \times 100$$

**9**

500 mL d'un hydrocarbure gazeux, volume mesuré dans les CNTP ont une masse de 0,98g .

La combustion complète de ce volume nécessite 12,5 litres d'air, volume mesuré dans les CNTP.

- 1-) Trouvez la formule brute du composé.
  - 2-) Ecrivez les formules semi-développées correspondantes.
- On admet que l'air renferme en volume 20% d'oxygène.

**10**

Une substance organique renferme les éléments carbone, hydrogène, oxygène et azote. L'oxydation de 0,870 g de la substance a donné 1,30g de dioxyde de carbone et 0,663 g d'eau.

Le traitement de 0,625 g de la substance a libéré 118 ml de diazote, volume mesuré dans les CNTP.

- 1-) Déterminez la composition centésimale massique de la substance.
- 2-) Déterminez la formule brute du composé sachant que sa masse molaire est 59 g/mol.
- 3-) Ecrivez au moins 3 formules semi-développées .

**11**

On réalise la combustion complète de 6,84g de saccharose ( $C_xH_yO_z$ ). On obtient 5,76 litres de dioxyde de carbone gazeux et 3,96 g d'eau.

Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est de 24 litres.

- 1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction .
- 2-) Calculer les pourcentages massiques des différents éléments.
- 3-) Déterminer la formule brute sachant qu'il y a 11 atomes d'oxygène dans une molécule .

**12**

La dégradation d'un produit pharmaceutique de masse  $m = 10$  g adonné 5,94 g d'eau et 18,8 g de dioxyde de carbone .

On sait de plus que le composé renferme en masse 26% d'oxygène et que sa masse molaire moléculaire est  $M = 184$  g :mol.

Trouver la formule brute du composé sachant qu'il renferme uniquement du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène

## 13

La combustion complète de 20 mℓ d'un hydrocarbure gazeux nécessite 120 mℓ de dioxygène gazeux et donne 80 mℓ de dioxyde de carbone. Les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions. Trouver la formule brute de l'hydrocarbure.

## 14

La combustion dans du dioxygène de 0,745g d'une substance organique a donné 1,77 g de dioxyde de carbone et 0,91 g d'eau.

La substance étant vaporisé, la masse de 528,5 mℓ est 1,18 g, la pression étant de 700 mm de mercure, la température de 100°C.

- 1-) Trouver la densité de la substance à l'état de vapeur.
- 2-) Trouver la composition centésimale massique de la substance sachant qu'elle ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.
- 3-) Trouver la formule brute de la substance.

## 15

La combustion dans du dioxygène de 0,295 g d'une substance donne :  
-0,440 g de dioxyde de carbone ;  
-0,210 g d'eau.

L'analyse effectuée sur la même masse fournit 37,00 mℓ de diazote, volume mesuré dans les CNTP.

- 1) Sachant que le composé renferme essentiellement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, déterminer sa composition centésimale massique ..
- 2-) Trouver sa formule brute sachant que la molécule ne renferme qu'un atome d'azote .

## 16

L'acide butyrique ou acide butanoïque extrait du beurre rance n'est constitué que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène.

La combustion complète d'un échantillon de masse  $m_1 = 1,35$  g d'acide butyrique fournit une masse  $m_2 = 2,70$  g de dioxyde de carbone et une masse  $m_3 = 1,10$  g d'eau.

La masse molaire de l'acide butyrique vaut  $M_A = 88,0$  g/mol

- 1) En écrivant  $C_xH_yO_z$ , la formule brute de A, établir l'équation de la combustion complète de A
- 2-) Exprimer la quantité de matière de A brûlée, puis celles de dioxyde de carbone et d'eau obtenues .
- 3-) En déduire les valeurs de x et de y.
- 4-) déterminer z , puis la formule brute de A.

## 17

On considère une essence entièrement constituée d'hydrocarbures de formules  $C_xH_y$ .

La combustion complète d'une masse  $m_1=2,28$  g d'essence donne une masse  $m_2=7,04$  g de dioxyde de carbone et une masse  $m_3=3,24$  g d'eau.

- 1-) Ecrire l'équation de la combustion de ces hydrocarbures
- 2-) Déterminer le rapport  $y/x$ .
- 3-) La masse molaire de ces isomères est  $M=114,0$  g/mol, en déduire leur formule brute et en donner quatre isomères.

## 18



Le pourpre qui ornait le bas de la toge romaine était extrait d'un coquillage, le murex. La composition centésimale massique de la pourpre est la suivante :  $C\%=45,7$  ;  $H\%=1,90$  ;  $O\%=7,60$  ;  $N\%=6,70$  ;  $Br\%=38,1$

- 1-) Déterminer la composition molaire de la pourpre et donner sa formule sous la forme  $(C_xH_yO_zN_tBr)_n$  ;  $x, y, z$  et  $t$  étant entiers.
- 2-) Sachant que la molécule contient deux atomes de brome Br, déterminer sa formule et sa masse molaire.

## 19



L'aspartame est un édulcorant synthétisé en 1965. Il n'est constitué que de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote.

La combustion complète de  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol d'aspartame donne 1,62 g d'eau.

La composition massique de l'aspartame est la suivante :

$C\%=57,14$  ;  $O\%=27,22$  ;  $N\%=9,52$  ;  $H\%=6,12$

- 1-) Rechercher la définition d'un édulcorant.
- 2-) Quelle quantité d'eau a fourni la combustion complète de l'aspartame ? En déduire le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans une molécule d'aspartame .
- 3-) Déterminer la masse molaire de l'aspartame .
- 4-) En déduire sa formule brute .

## 20

Par la combustion de 0,356 g d'un composé organique, on a obtenu une masse  $m_1=0,200$  g d'eau et une masse  $m_2=0,990$  g de gaz absorbable par la potasse .

Un autre procédé d'analyse montre que la décomposition de 0,237g de ce produit libère  $37,6 \text{ cm}^3$  d'azote , volume mesuré dans les conditions où le volume molaire est 24,6 litres.

Quelle est la composition centésimale massique de ce corps ?

## 21

Un acide organique A a pour composition centésimale massique :  
 $C\% = 26,1$  ;  $O\% = 69,5$  ;  $H\% = 4,4$

On dissout 11,5g de cet acide dans un litre d'eau et on dose la solution obtenue avec de la soude de concentration molaire 1 mol/litre.

La soude et l'acide réagissent mole à mole .

1-) Sachant que 20 ml de solution acide sont dosés par

5 ml de soude, calculer la masse molaire de A, en déduire sa formule brute .

2-) En respectant la valence des éléments, proposer une formule développée pour A.

## 22

La quinine est un médicament de formule  $C_xH_yO_zN_t$  contre la fièvre et le paludisme.

Sa masse molaire est  $M = 324,0$  g/mol et sa composition centésimale massique est  $C\% = 74,07$  ;  $N\% = 8,65$  ;  $O\% = 9,87$

1-) Quelle est sa formule brute ?

2-) La solubilité de la quinine dans l'eau est faible, elle est de 2,15 g/litre.

Calculer la quantité de quinine présente dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée

Quelle est la concentration de la solution correspondante ?

**Le génie est fait  
de 1% d'inspiration et  
de 99% de transpiration**

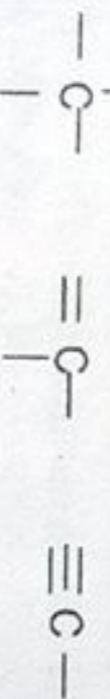
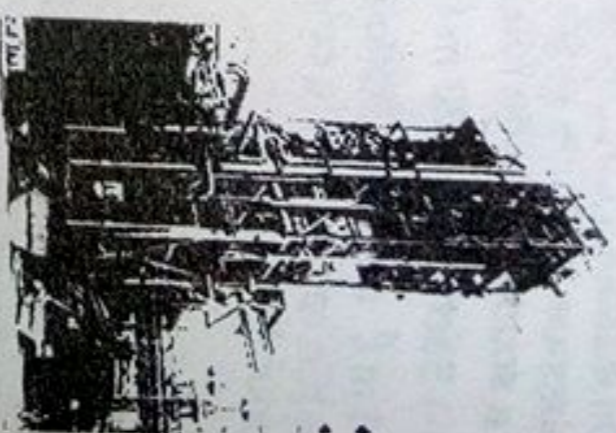
**T. EDISON**

# CORRECTION

## 1

Réponses

- 1) La chimie organique est la chimie des composés du carbone, que ces composés soient naturels ou artificiels.
- 2-) ... parce que c'est la première synthèse organique.
- 3) C, H, O, N
- 4) L'atome de carbone est tétravalent : il établit 4 liaisons.



## 2

aspirine, médicament prescrit comme analgésique, antipyrétique (contre la fièvre), anti-inflammatoire, ou antiagrégant plaquettaire (pour prévenir la thrombose, ou formation d'un caillot sanguin dans un vaisseau).

C'est le chimiste allemand Felix Hoffmann qui a synthétisé en 1893 le dérivé acétylé de l'acide salicylique pour répondre aux demandes pressantes de son père qui prenait de l'acide salicylique pour soigner ses « rhumatismes ». Autrefois, l'aspirine provenait de l'écorce de saule. Elle était déjà utilisée par les Grecs et les Amérindiens. Aujourd'hui, on l'obtient par synthèse, ainsi que des substances qui lui sont apparentées et qu'on appelle salicylés. Le terme aspirine, en France, est un nom scientifique synonyme d'acide acétylsalicylique, produit vendu sous différents noms commerciaux déposés, mais « aspirine » est resté un nom déposé dans certains pays.

camphre, composé aromatique solide issu du camphrier. Le camphre, de formule  $C_{10}H_{16}O$ , est blanc, volatil, d'odeur vive. C'est une cétone à partir de laquelle on synthétise le bornéol et le camphène. Insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques, le camphre fond à  $176\text{ }^\circ\text{C}$  et bout à  $209\text{ }^\circ\text{C}$ . Le camphre est récupéré par distillation de morceaux de racines, de tiges ou d'écorces du camphrier.

cholestérol, lipide complexe du groupe des stéroïdes, présent dans la plupart des graisses et des huiles animales. Le cholestérol entre dans la composition des membranes cellulaires et sert de précurseur pour la synthèse de la vitamine D et des hormones stéroïdes sexuelles (testostérone, œstrogène, progestérone) et corticosurrénales (cortisol). Il joue donc à la fois un rôle structural et fonctionnel.

aspartame, molécule constituée de deux acides aminés naturels (l'aspartate — ou acide aspartique — et la phénylalanine) réunis artificiellement, et dotée d'un pouvoir sucrant 200 fois supérieur à celui du sucre blanc (saccharose).

Créé en 1965, l'aspartame est actuellement l'édulcorant le plus consommé dans les pays occidentaux. Contrairement à son homologue la saccharine, il est entièrement métabolisé par l'organisme. Les études de toxicité n'ont pas montré à ce jour d'effets cancérigènes liés à l'aspartame et, depuis 1988, celui-ci est largement autorisé en France.

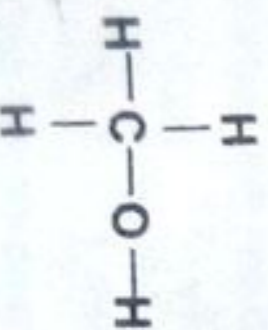
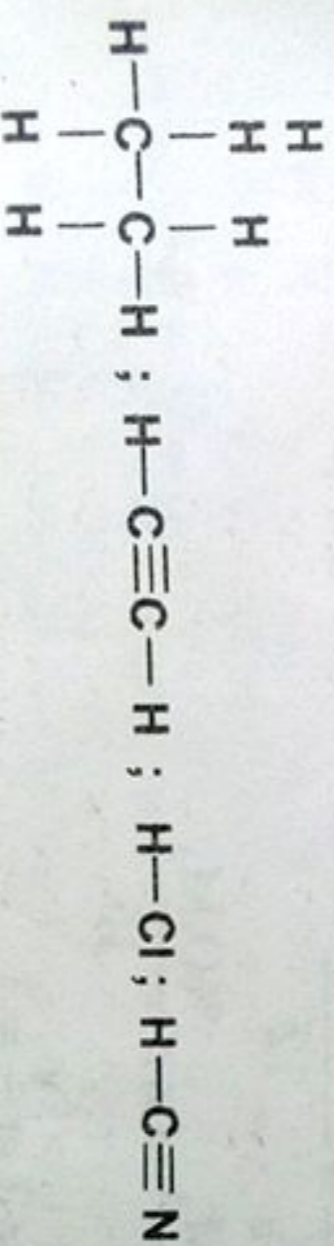
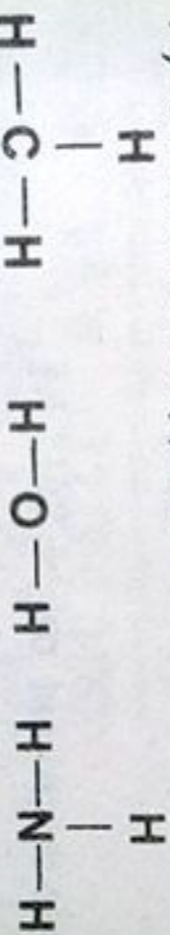
**caféine**, alcaloïde ( $C_8H_{10}O_2N_4$ ) que l'on trouve dans le café, le thé, le cacao et d'autres plantes. Elle est aussi présente dans la plupart des boissons au cola. La caféine a été découverte dans le café en 1820. En 1838, on a montré que la théine, découverte dans le thé en 1827, était identique à la caféine. La caféine augmente la pression artérielle, favorise la formation de l'urine et stimule le système nerveux, l'activité du cœur et des poumons. Elle est utilisée dans le traitement de la migraine, car elle provoque la constriction des vaisseaux sanguins dont la dilatation semble être la cause de cette affection. Elle augmente également l'action des analgésiques comme l'aspirine, et elle peut soulager quelque peu les crises d'asthme en dilatant les voies bronchiques. La caféine est produite dans le commerce à partir de la fabrication du café décaféiné.

On pensait que la caféine pouvait être à l'origine de certains cancers et anomalies congénitales, mais aucune étude n'a pu confirmer ces hypothèses. Il arrive que certaines personnes qui arrêtent de boire du café aient des maux de tête.

(Encyclopédie ENCARTA)

### 3

1-) formules développées



4

Inspirez-vous de l'exercice précédent

5

Réponse

1-) On sait que dans 44g de CO<sub>2</sub>, il y a 12 g de carbone : la masse de carbone dans 0,372g de CO<sub>2</sub> est donc  $m_C = \frac{(12)(0,372)}{44}$

Or le carbone contenu dans la masse de CO<sub>2</sub> provient de (A) : le pourcentage de carbone dans (A) est donc  $\%C = \frac{(m_C)100}{m_1} = 55,7$

On sait que dans 18g d'eau, il y a 2g d'hydrogène.

La masse d'hydrogène dans 0,114g d'eau est  $m_H = \frac{(0,114)2}{18}$

Or l'hydrogène contenu dans l'eau provient de (A) : le pourcentage d'hydrogène dans (A) est donc :  $\%H = \frac{(m_H)100}{m_1} = 7,0$ .

Le pourcentage massique en oxygène se déduit des deux autres  $\%O = 100 - (\%C + \%H) = 37,3$ .

2-) La masse de carbone dans une mole de (A) est  $m'_C = \%C.M_A$

Ce qui donne  $x = \frac{m'_C}{M_C} = \frac{\%C.M_A}{12}$

De même  $y = \frac{\%H.M_A}{1}$  et  $z = \frac{\%O.M_A}{16}$ .

Nous tirons donc  $\frac{x}{z} = 2$  et  $\frac{y}{z} = 3$

3-) La formule de (A) peut s'écrire C<sub>2z</sub>H<sub>3z</sub>O<sub>z</sub>.  
Ce qui donne  $M_A = 86,0 = 2z(12) + 3z(1) + z(16) \rightarrow z = 2$   
La formule brute est donc C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

6

Réponse

Le gaz qui trouble l'eau de chaux est le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> : son volume est donc V<sub>3</sub>=20ml.  
Soit C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, la formule brute du composé (A).

L'équation-bilan de la combustion complète s'écrit :



volume	$V_1=10\text{mL}$	$V_2=30\text{mL}$	$V_3$
quantité de matière	1 mol	$\left(x + \frac{y}{4}\right)\text{mol}$	x mol

Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre volume et quantité de matière (loi

d'Avogadro-Ampère) :  $\frac{V_1}{1} = \frac{V_2}{x + \frac{y}{4}} = \frac{V_3}{x}$

Les calculs donnent  $x=2$  et  $y=4$ .

La formule recherchée est  $C_2H_4$ .

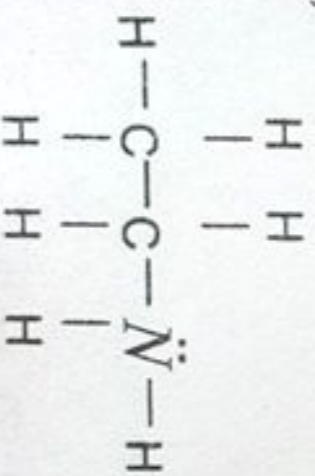
7

1) Soit  $C_xH_yN_z$  la formule du composé .

Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale massique

$$\frac{12x}{53,3} = \frac{y}{15,6} = \frac{14z}{31,3} = \frac{45}{100}$$

Les calculs donnent :  $x=2$  ;  $y=7$  ;  $z=1$   
2-)



8

Nous opérons comme dans l'exercice précédent

$$\frac{12xn}{45,7} = \frac{yn}{1,90} = \frac{16zn}{7,6} = \frac{14tn}{6,7} = \frac{80n}{38,1}$$

Les calculs donnent :  $x=8$  ;  $y=4$  ;  $z=2$

Si  $n=2$ , la formule brute s'écrit  $C_{16}H_8O_2Br_2$

9

La masse volumique du composé gazeux est

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{0,98}{0,5} = 1,94 \text{ g/l}$$

La densité à l'état de vapeur est  $d = \frac{\rho}{a_0}$  ;  $a_0$  étant la masse volumique de

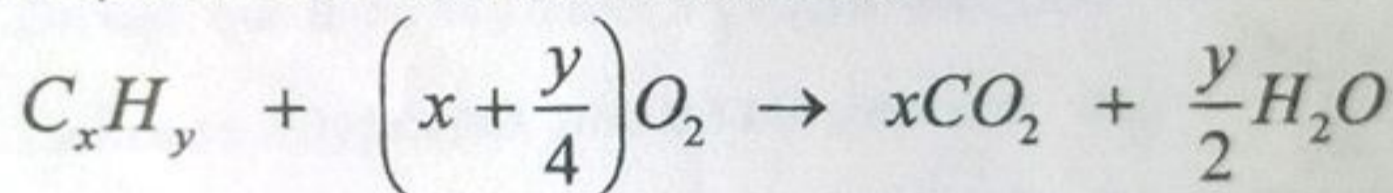
l'air dans les CNTP = 1,29 g/l

La masse molaire moléculaire du composé est  $M = 29d = 44 \text{ g/mol}$ .

Le composé étant un hydrocarbure, sa formule peut s'écrire  $C_xH_y$

$$\rightarrow 12x + y = 44 \quad (1)$$

L'équation bilan de la combustion s'écrit



$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ \frac{0,5}{V_M} \text{ mol} \end{array} \right. \left( x + \frac{y}{4} \right) \text{ mol} \quad \left( \frac{2,5}{V_M} \right) \text{ mol}$$

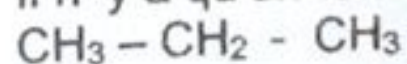
Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre les coefficients stœchiométriques et les nombres de moles qui interviennent dans la réaction.

$$\frac{1}{0,5} = \frac{x + \frac{y}{4}}{2,5} \rightarrow 4x + y = 20 \quad (2)$$

En résolvant le système constitué par les équations (1) et (2), on tire

$$x = 3 ; y = 8$$

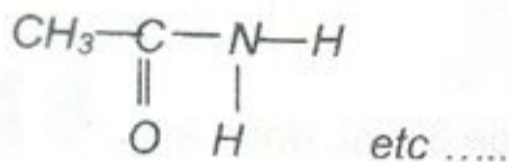
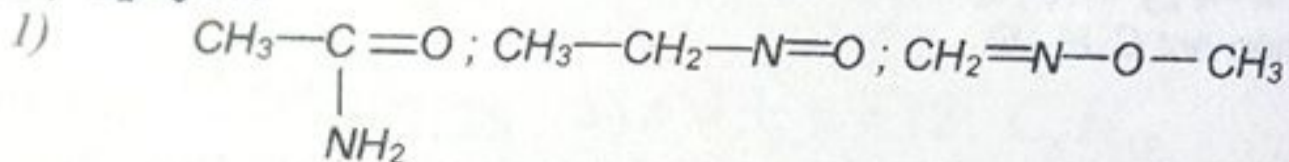
Il n'y a qu'une formule semi-développée possible



## 10

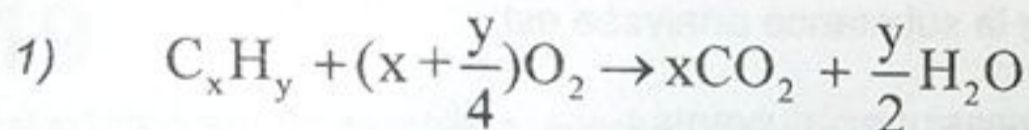
Réponse partielle .

1-) %C = 40,8 ; %H = 8,47 ; %N = 23,6 ; %O = 27,1

2-)  $C_2H_5ON$ 

## 11

Réponse



2-) %C = 42,1 ; %H = 6,40 ; %O = 51,5

3)  $C_{12}H_{22}O_{11}$

## 12

Solution partielle :  $C_8H_{12}O_2N_2$ 

## 13

Solution partielle :  $C_4H_8$ 

## 14

1-) Soit  $V_0$  le volume occupé par la substance à l'état de vapeur ramené dans les CNTP .

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \rightarrow V_0 = \frac{700 \times 528,5 \times 273}{760 \times 373} = 356,27 \text{ ml}$$

La masse volumique de la substance dans les CNTP est

$$\rho = \frac{m}{V_0} = 3,31 \text{ g/l}$$

La densité de la substance est  $d = \frac{\rho}{a_0} = \frac{3,31}{1,29} = 2,26$ 

2-) réponses : %C = 64,8 ; %H = 13,5 ; %O = 21,7.

3-) La masse molaire du composé est  $M = 29d = 74 \text{ g/mol}$ .

Soit  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale.

Les calculs donnent  $x = 4$  ;  $y = 10$  ;  $z = 1$ .

La formule recherchée est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

## 15

1-)  $\%C = 40,6$  ;  $\%H = 7,91$  ;

Le nombre de moles de diazote correspondant à un volume de 37 mL dans les CNTP est

$$n = \frac{37}{22400} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse d'azote dans 0,295 g de la substance analysée est :

$$1,65 \cdot 10^{-3} (28) = 0,046 \text{ g}$$

Ce qui donne les pourcentages massiques suivants :

$$\%N = 15,6$$
 ;  $\%C = 40,67$  ;  $\%H = 7,9$  ;  $\%O = 35,8$

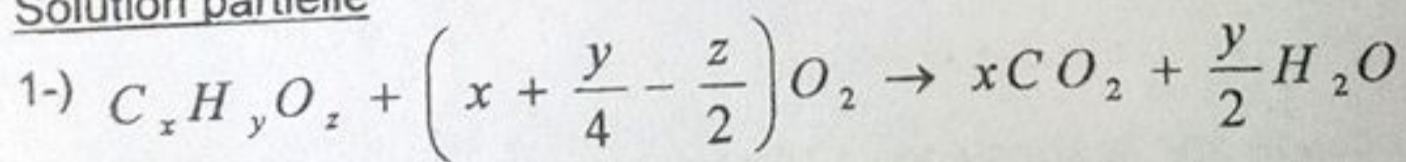
La formule brute du composé est  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$

$$\frac{12x}{40,67} = \frac{y}{7,9} = \frac{16z}{35,8} = \frac{14}{15,6}$$

Les calculs donnent  $x = 3$  ;  $y = 7$  ;  $z = 2$

## 16

Solution partielle



$$2-) n_{(A \text{ brûlée})} = 15,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; n_{\text{CO}_2} = 61,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

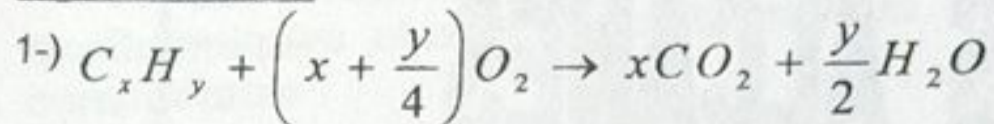
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 61,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$3-) x = 4 ; y = 8$$

$$4-) z = 2 ; \text{formule brute : } \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$

## 17

Solution partielle



$$2-) \frac{y}{x} = \frac{2n_{H_2O}}{n_{CO_2}} = 2,25 \quad 3-) x = 3; y = 18; C_3H_{18}$$

## 18

Solution partielle

1-) Pourcentage molaire : C%=53,4 ; H%=26,6 ; O%=6,7 ; N% = 6,7 ;  
Br % = 6,7 d'où la formule  $C_8H_4ONBr)_n : C_{16}H_8O_2N_2Br_2$

## 19

1-) édulcorant de synthèse, substance sucrée, naturelle ou synthétique, destinée à remplacer les traditionnels sucre et miel dans les préparations sucrées.

On trouve les édulcorants de synthèse dans l'industrie agroalimentaire, avec les boissons sucrées, les aliments allégés et les bonbons. Mais ils sont aussi largement employés dans l'industrie pharmaceutique pour la préparation de médicaments liquides, d'antibiotiques, etc.

2-) Nombre de mol d'eau fourni par la combustion : 0,09 mol.

Masse d'hydrogène dans 1,62 g d'eau : 0,18 g, soit 0,18 mol d'hydrogène .  
 $10^{-2}$  mol d'aspartame renferme 0,18 mol d'hydrogène .

Le nombre d'atomes d'hydrogène dans une mol est : 18

Une mole d'aspartame renferme 18 g d'hydrogène qui représentent les 6,2% de la masse molaire.

La masse molaire de l'aspartame est donc égale à 294 g /mol.

Sa formule brute est  $C_{12}H_{18}O_5N_2$

## 20

Solution partielle :: C%=75,8 ; H%=6,2 ; N%=18,0

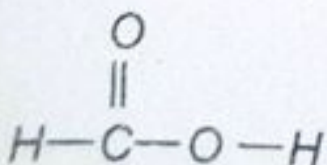
## 21

Réponse : Concentration molaire de l'acide 0,25 mol /L

Masse molaire de l'acide : 46 g /L

Formule brute de l'acide  $CH_2O_2$

Formule développée



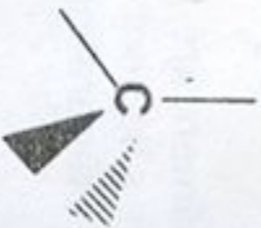
# Chapitre 2 LES ALCANES

- Les alcanes sont des hydrocarbures, à chaîne ouverte de formule  $C_nH_{2n+2}$  avec  $n \geq 1$ .

Les cycloalcanes ou cyclanes ayant une chaîne cyclique ont pour formule générale  $C_nH_{2n}$  ( $n \geq 3$ )

Dans les molécules des alcanes et des cyclanes, les atomes de carbone sont tous liés à 4 autres atomes; ils sont dits tétraédriques

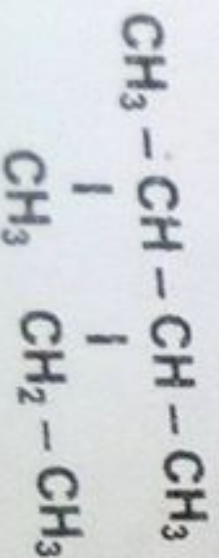
La représentation spatiale est donnée comme suit



La libre rotation autour des liaisons carbone—carbone confère à la molécule plusieurs conformations.

- Le nom d'un alcane linéaire est constitué d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne (méth, éth, prop, but, pent, hex ...) suivi de la terminaison ane. Le nom d'un alcane ramifié est constitué des noms des ramifications alkyles précédés de leur indice de position et suivis du nom de l'alcane linéaire ayant le même nombre de carbone que la chaîne principale (chaîne carbonée la plus longue)

## Exemple



2,3-diméthyl pentane

- Les réactions de combustion des alcanes sont exothermiques et ont un intérêt pratique et économique considérable .

Les alcanes donnent des réactions de substitution et les produits obtenus ont des applications industrielles importantes (agents de synthèse, anesthésiques, fluides frigorigènes tels que les fréons qui présentent des graves inconvénients écologiques ).

En raison de leur saturation, les alcanes ne donnent pas de réactions d'addition.



**Berzelius, Jöns Jakob, baron**  
(1779-1848),  
chimiste suédois, considéré  
comme l'un des fondateurs de la  
chimie moderne.

**1**

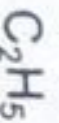
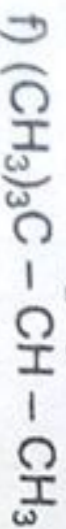
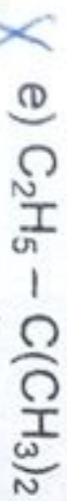
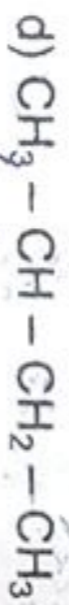
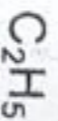
- 1-) Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de tous les alcanes de formule brute  $C_5H_{12}$ .
- 2-) Préciser la nature de l'isomérie mise en jeu.

**2**

Reprendre les questions de l'exercice 1 avec les alcanes de formule  $C_6H_{14}$ .

**3**

1) Nommer les composés suivants :



2-) Quelles remarques pouvez-vous faire ? Lesquels sont des isomères ?

4

Ecrire les formules semi-développées des alcanes dont les noms suivent :

- a) méthylpropane    b) 2,2-diméthylpentane  
 c) 3-éthyl-2,3-diméthylheptane .    d) 3-éthyl-4-propyloctane

5

Ecrire les formules semi-développées des alcanes suivants et rectifier éventuellement les noms incorrects .

- a) 5,6-diméthyl-octane    b) 2,3-dipropylbutane  
 c) 3,4,4-tripropylpentane    d) 3-éthyl-2-isopropylbutane

6

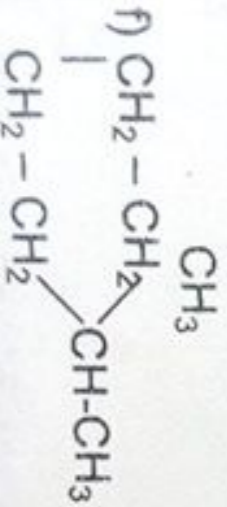
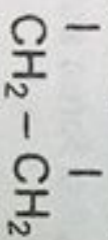
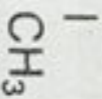
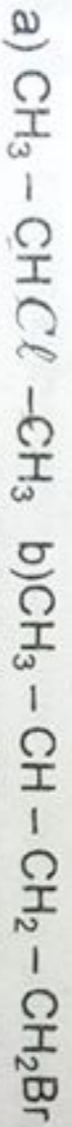
1-) Comment varie la température d'ébullition des alcanes linéaires lorsque la longueur de la chaîne augmente ?.

2-) L'hexane bout à  $69^{\circ}\text{C}$  ; le pentane peut-il sous la même pression bouillir à  $75^{\circ}\text{C}$  ?

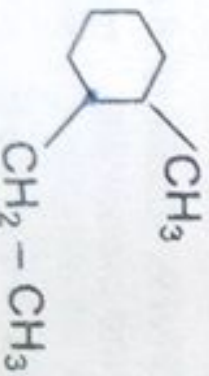
3-) Quelles propriétés des alcanes met en évidence une marée noire ?

7

Donner les noms des halogénoalcoylalcanes et des cycloalcanes suivants :



g)



**8**

On brûle complètement une masse  $m_1$  d'un alcane A, on recueille une masse  $m_2=13,2\text{g}$  de dioxyde de carbone et une masse  $m_3=6,30\text{g}$  d'eau.

1-) Ecrire l'équation -bilan de la combustion complète d'un alcane ayant  $n$  atomes de carbone.

2-) Déterminer les quantités de matière de dioxyde de carbone et d'eau obtenues.

En déduire la valeur de  $n$  et la formule brute de A.

3-) Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères de A.

Identifier A sachant que sa chaîne carbonée est linéaire.

**9**

La combustion complète dans le dioxygène de  $2,90\text{g}$  d'un alcane gazeux a donné  $8,80\text{g}$  de dioxyde de carbone

1-) Trouver la formule brute de l'alcane.

2-) Ecrire les formules semi développées correspondantes

**10**

La combustion complète de  $2,0$  litres d'un alcane gazeux a nécessité  $10$  litres de dioxygène.

Trouver la formule brute de l'alcane.

Les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions.

**11**

La chloration d'un alcane linéaire produit un mélange contenant plusieurs dérivés chlorés dont deux dérivés monochlorés isomères.

1-) De quel type de réaction s'agit-il ?

Ecrire l'équation-bilan de la première chloration.

2-) De quel(s) alcanes peut-il s'agir ?

3-) Sachant qu'il existe  $4$  isomères dichlorés, quel était l'alcane initial ? (il faut supposer que tous les chlores sont sur des carbones différents).

**12**

1-) Ecrire les formules semi-développées des deux dérivés monochlorés A et B du propane. Les nommer.

2-) En quels proportions obtiendrait-on les dérivés A et B si la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore avait la même probabilité, quelle que soit sa position ?

3-) En réalité l'expérience montre qu'il se forme autant de A que de B.

On appelle carbone « primaire » un atome de carbone lié à un seul atome de carbone et carbone « secondaire » un atome de carbone lié à deux autres atomes de carbone.

Comparer les réactivités de ces deux types d'atomes de carbone.

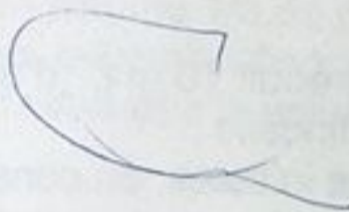
## 13

Un alcane monosubstitué par du brome est composé en masse de 53% de brome et de 40% de carbone.

De plus, il n'existe qu'un seul dérivé monobromé.

1-) Déterminer la formule brute de cet alcane et écrire les formules semi-développées de ses différents isomères.

2-) Ecrire la formule semi développée de l'alcane étudié et le nommer.



## 14

La combustion complète dans du dioxygène d'un mélange gazeux de méthane et de butane a donné 0,672 litre de dioxyde de carbone (volume mesuré dans les CNTP) et 0,81 g d'eau.

1-) Déterminer les proportions du mélange en nombres de moles.

2-) Calculer le volume du mélange gazeux.

## 15

La combustion complète dans du dioxygène d'un mélange gazeux de méthane et de butane a donné du dioxyde de carbone et de l'eau.

La masse du dioxyde de carbone est 1,75 fois plus importante que celle de l'eau.

Déterminer les proportions du mélange en nombres de moles.

$$V = nV_0$$

## 16

Le dibrome  $\text{Br}_2$  réagit sur un alcane de masse molaire  $M_A=58\text{g/mol}$ . Le composé B obtenu est un corps pur de masse molaire  $M_B=216\text{g/mol}$ .

- 1-) Trouver les formules brutes des composés A et B.
  - 2-) Ecrire les différentes formules semi-développées possibles.
- On donne : masse molaire atomique du brome =  $80\text{g/mol}$ .

## 17

1-) L'action du dichlore sur le butane a conduit à un composé de masse molaire  $M=265\text{g/mol}$ .

Trouver la formule brute de ce composé.

2-) L'action du dibrome sur le méthylpropane conduit dans des conditions expérimentales précises à la formation d'un dérivé monosubstitué.

Ecrire l'équation de la réaction.

Ecrire les formules semi-développées possibles du dérivé.

En admettant que les atomes d'hydrogène de la molécule de méthylpropane ont la même probabilité d'être substitués par des atomes de brome, déterminer les proportions des différents dérivés bromés dans le mélange.

## 18

Dans un eudiomètre, on introduit  $10\text{ m}\ell$  d'un alcane gazeux et  $80\text{ m}\ell$  de dioxygène. On fait jaillir l'étincelle.

Après retour aux conditions initiales, on constate après analyse que l'eudiomètre renferme des volumes égaux de dioxyde de carbone et de dioxygène.

- 1-) Trouver la formule brute de l'alcane.
  - 2-) Ecrire les équations traduisant l'action du dichlore sur cet alcane.
  - 3-) Combien d'isomères monochlorés, dichlorés, trichlorés obtient-on ?
- Ecrire les formules semi-développées correspondantes.

## 19

1-) Un alcane a pour formule  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Ecrire ses formules semi-développées.

2-) On introduit dans un eudiomètre  $30\text{ m}\ell$  d'un mélange gazeux G de méthane et de butane et un excès de dioxygène.

Après passage de l'étincelle, il reste  $70\text{ m}\ell$  de gaz dont  $45\text{ mL}$  sont absorbables par la potasse.

On s'assure de la pureté du gaz résiduel en le fixant intégralement par le phosphore.

Tous les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

- a-) Ecrire les équations des réactions de combustion.
- b-) Déterminer la composition centésimale volumique du mélange G et le volume de dioxygène introduit dans l'eudiomètre avant passage de l'étincelle
- c-) Sachant que la combustion d'une mole de méthane dégage 890kJ, calculer la masse de méthane nécessaire pour porter à l'ébullition sous la pression atmosphérique normale 1 litre d'eau prise à 30°C, les pertes de chaleur étant négligeables.

## 20

Le carburant utilisé pour un moteur à 4 cylindres et à 4 temps est supposé formé d'un seul alcane liquide de masse volumique  $\mu = 0,80 \text{ g/cm}^3$  et de densité de vapeur  $d = 3,45$ .

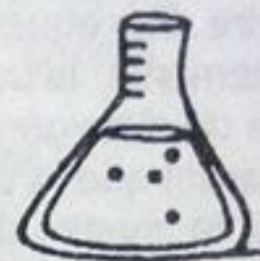
Une automobile utilisant ce carburant, consomme 8 litres aux 100 km, à la vitesse de 90 km/h. L'arbre du moteur tourne alors à raison de 3000 tours par minute. A la température d'admission de l'alcane dans les cylindres, le volume molaire gazeux vaut  $V_M = 50 \text{ litres/mol}$ .

- 1-) Déterminer la formule brute de l'alcane.
- 2-) Calculer la masse et le volume d'alcane gazeux consommés au cours d'un cycle du moteur.
- 3-) En supposant que l'air renferme en volume 1/5 de dioxygène et est admis en quantité juste suffisante pour que la combustion soit complète, déterminer la cylindrée du moteur, c'est-à-dire le volume des 4 cylindres.

**"Le génie est fait de 1% d'inspiration  
et de 99% de transpiration"  
T. EDISON**

35,5 x 100

# CORRECTION



## 1

Réponse

1-)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : pentane .

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$$
 : 2-méthylbutane

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 : 2,2-diméthylpropane (ou diméthylpropane)

2-) isomérisation de chaîne

## 2

Reprendre les questions de l'exercice 1 avec les alcanes de formule  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

## 3

Réponse :

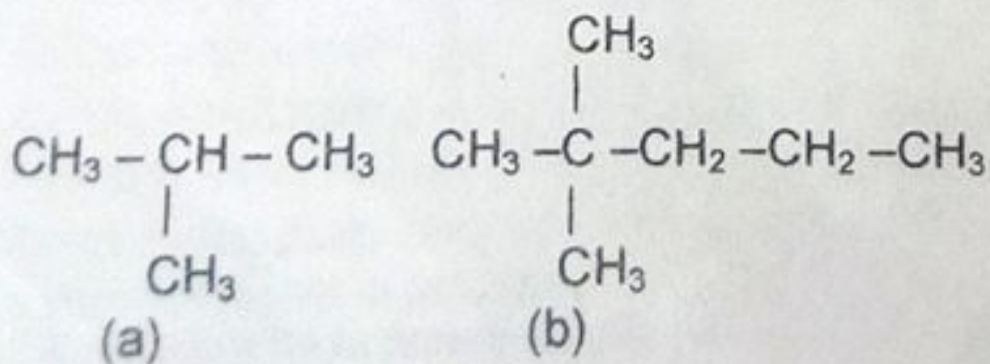
a) 2,3-diméthylpentane ; b) 2,2-diméthylbutane ;  
 c) 3,5-diméthylheptane . d) 2,3-diméthylpentane ;  
 e) 3,5-diméthylpentane f) 2,2,3-triméthylpentane .

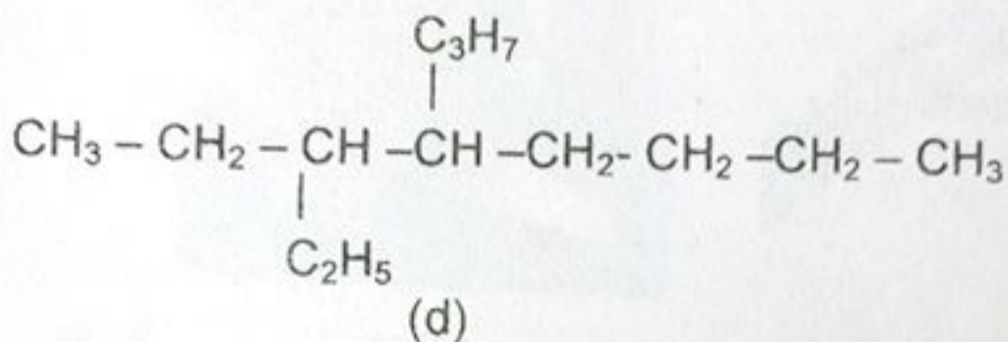
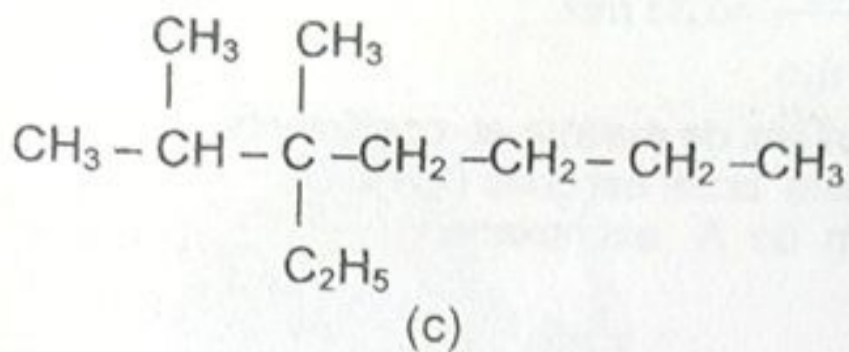
2-) Remarques

a et d sont identiques

a et e sont des isomères

## 4





## 5

### Indications

(b) : le nom le plus approprié est : 3,4-diméthyl octane.

(c) : le nom le plus approprié est

5-éthyl-4- méthyl-5-propyl octane

(d) : le nom le plus approprié est 3,4-diméthyl heptane

## 6

Réponse 1-) elle croit 2) non

3-) Non miscibilité à l'eau ; densité plus faible que celle de l'eau

## 7

### Réponse

a) 2-chloropropane b) 1-bromo-3-méthylbutane

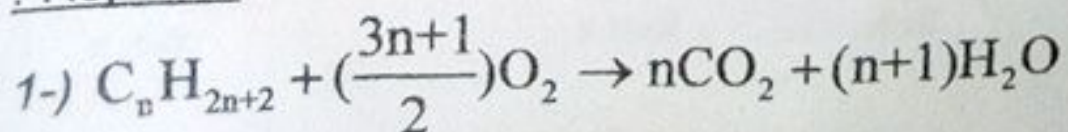
c) 1,1-difluoro-3-iodo-2-méthylpropane

d) 1,1-dichloro- 1,2-difluoroéthane e) cyclobutane

f) méthylcyclopentane g) 1-éthyl-2-méthylcyclohexane .

## 8

### Réponse



$$2) n_{\text{CO}_2} = \frac{m_2}{M_{\text{CO}_2}} = 0,30 \text{ mol} ; n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_3}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,35 \text{ mol}.$$

La relation de proportionnalité entre quantités de matière et coefficients stœchiométriques donne  $n = 6$ . La formule brute est donc  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

3-) le nombre d'isomères est 5. Le nom de A est hexane.

## 9

Inspirez-vous de l'exercice précédent.

## 10

réponse :  $\text{C}_3\text{H}_8$

## 11

Réponse

1-) Réaction de substitution .



2-) Le propane et le butane peuvent donner deux isomères monochlorés .

3-) butane .

## 12

Réponse

1-)  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ;  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$

(respectivement 1-chloropropane et 2-chloropropane .

2-) Puisqu'on a 8 atomes d'hydrogène la probabilité de substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore est de  $1/8$ .

Donc la proportion de A est  $6\left(\frac{1}{8}\right) = \frac{3}{4}$  et celle de B est  $2\left(\frac{1}{8}\right) = \frac{1}{4}$ .

3-) Puisqu'il se forme autant de A que de B, alors les probabilités de substitution diffèrent.

Le carbone secondaire est plus réactif que le carbone primaire.

## 13

Réponse

1-)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  : trois isomères

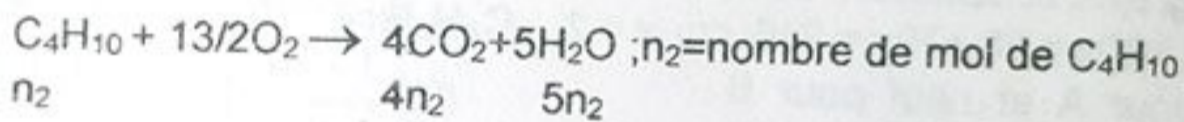
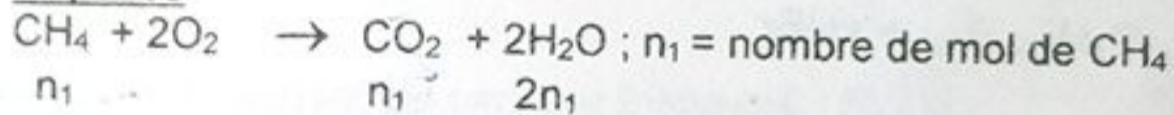
2-) 2,2-diméthylpropane .



# COURS D'EXCELLENCE

## 14

Réponse



$$n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_M} = \frac{0,672}{22,4} = 0,03 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{0,81}{18} = 0,045 \text{ mol}$$

Nous avons

$$n_{\text{CO}_2} = n_1 + 4n_2 \quad (1)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2n_1 + 5n_2 \quad (2)$$

Ce système de deux équations à deux inconnues donne  
 $n_1 = 0,01 \text{ mol}$  ;  $n_2 = 0,005 \text{ mol}$ .

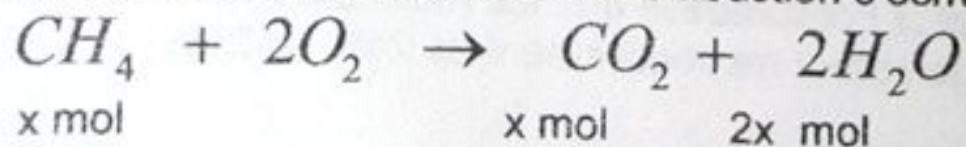
%CH<sub>4</sub> = 66,67 ; %C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 33,33

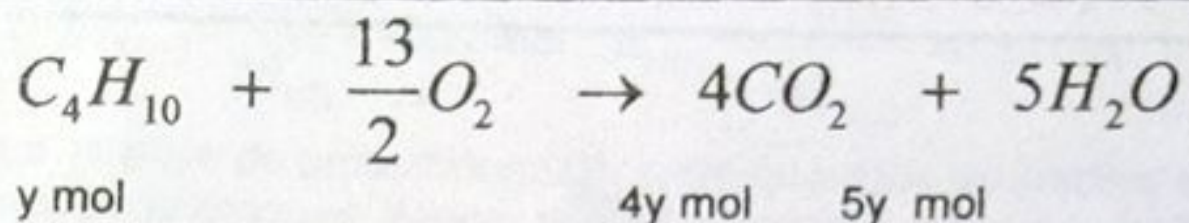
2-) Volume du mélange =  $(n_1 + n_2) V_M = 0,336 \text{ litre}$ .

## 15

Posons  $x$  = nombre de moles de méthane ayant réagi ;  
 $y$  = nombre de moles de butane ayant réagi.

Les équations des réactions de combustion s'écrivent :





Le nombre de mol de dioxyde de carbone obtenu est  $x + 4y$  :

Le nombre de mol d'eau obtenu est  $2x + 5y$  :

Ecrivons que la masse de dioxyde de carbone fait 1,75 fois celle de l'eau :

$$44(x + 4y) = 1,75(18)(2x + 5y)$$

Les calculs donnent  $x = y$

Le mélange initial renferme en volume 50% de méthane et 50% de butane

## 16

Réponse

$$1-) M_A = 12n + 2n + 2 = 14n + 2 = 58 \Leftrightarrow n = 4 ; C_4H_{10}$$



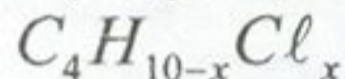
$x$  représente le degré de substitution de l'alcane .

$$M_B = 4(12) + (10 - x) + 80x = 58 + 79x = 216 \Leftrightarrow x = 2 ; C_4H_8Br_2$$

2) Deux isomères pour A et neuf pour B .

## 17

1-) La réaction est une substitution. S'il y a remplacement de  $x$  d'atomes d'hydrogène par  $x$  atomes de chlore, le composé obtenu aura pour formule



La masse molaire est donc

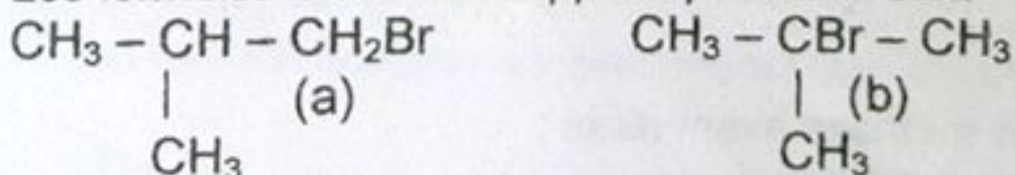
$$M = (12)4 + (10 - x) + (35,5)x = 265$$

Les calculs donnent  $x = 6$ .

La formule du composé obtenu est  $C_4H_4Cl_6$

2-) La formule brute du méthylpropane est  $C_4H_{10}$ . Le dérivé monosubstitué aura pour formule  $C_4H_9Br$ .

Les formules semi-développées possibles sont

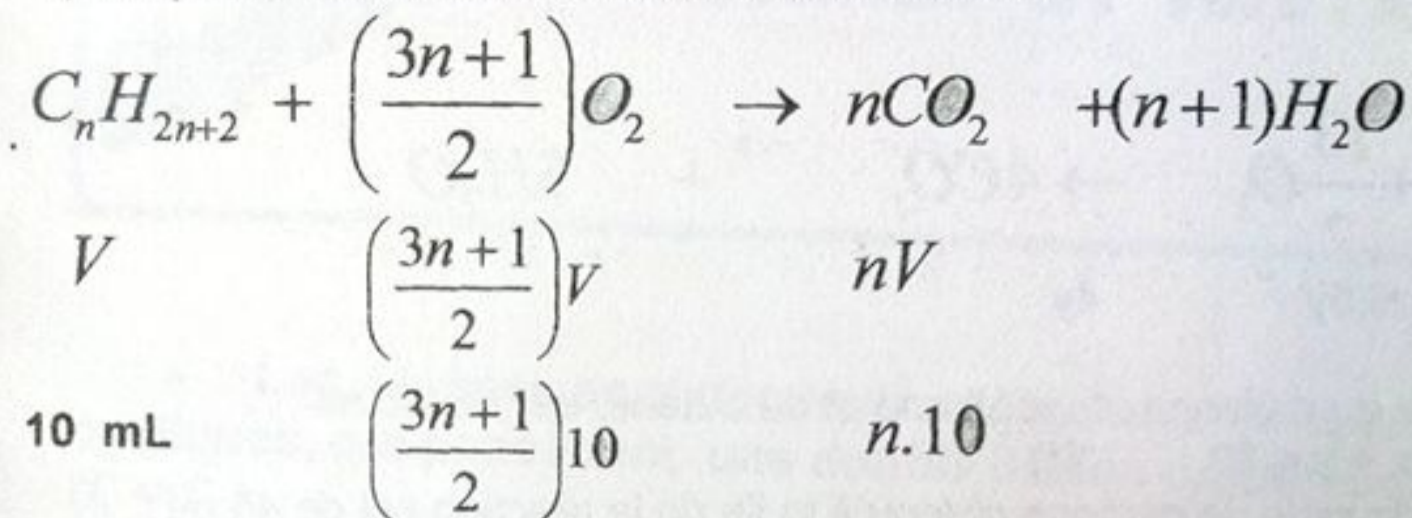


Si les atomes de brome se fixent indifféremment sur n'importe quel carbone, les molécules (b) seront 3 fois plus nombreuses que les molécules (a).

Les proportions dans le mélange seront respectivement de 75% et 25%

## 18

1-) L'équation de la réaction de combustion s'écrit



Le volume de dioxygène ayant réagi est  $\left(\frac{3n+1}{2}\right) 10$  :

Le volume de dioxygène restant est donc :  $80 - \left(\frac{3n+1}{2}\right) 10$ .

Le volume de dioxyde de carbone formé est  $n \cdot 10$ .

Nous pouvons écrire

$$n \cdot 10 = 80 - \left(\frac{3n+1}{2}\right) 10.$$

Les calculs donnent  $n = 3$ . L'alcane utilisé est le propane.

2-) équations : voir cours.

nombre de dérivés monochlorés : 2

nombre de dérivés dichlorés : 4

nombre de dérivés trichlorés : 5

## 19

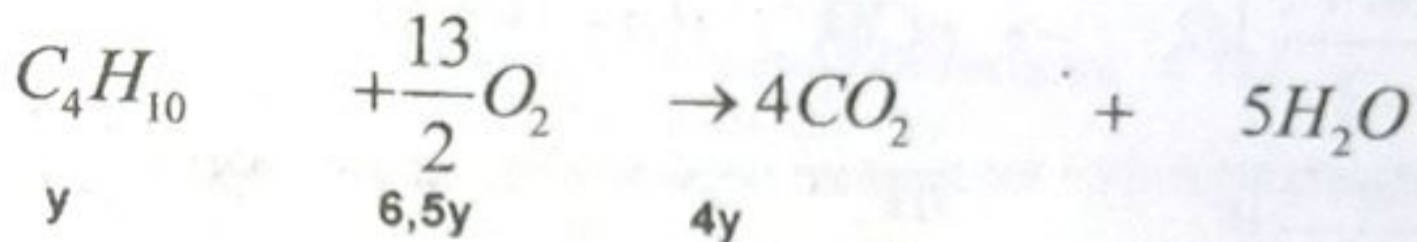
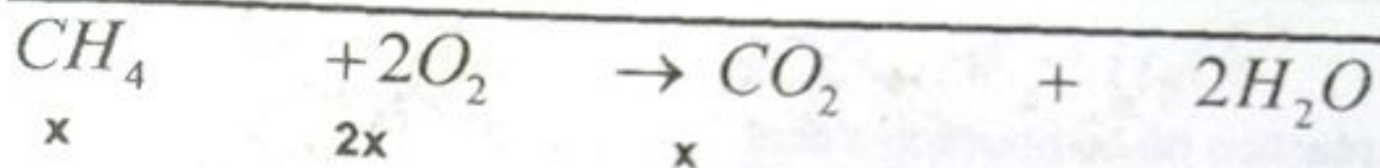
1-) 2 formules possibles

- le butane

- le méthylpropane

2-) Soit  $x$  le volume de méthane et  $y$  le volume de butane dans le mélange initial.

Ci-dessous sont données les équations des réactions de combustion et les volumes de gaz mis en jeu



Le volume initial du mélange de méthane et de butane est de 30 ml :

$$x + y = 30 \quad (1)$$

Le volume de dioxyde de carbone obtenu à la fin de la réaction est de 45 ml :

$$x + 4y = 45 \quad (2)$$

Le système formé par les équations (1) et (2) donne

$$y = 5 \text{ ml} ; x = 25 \text{ ml}$$

Le volume de dioxygène ayant réagi est :

$$2x + 6,5y = 82,5 \text{ ml}$$

Le volume de dioxygène dans le mélange initial est :

$$82,5 + (70 - 45) = 107,5 \text{ ml.}$$

## 20

### Réponse

1)-  $C_7H_{16}$

2)- Un cycle correspondant à un tour, on détermine la durée d'un tour, on tire ensuite  $m = 32 \text{ mg}$  ;  $V = 16 \text{ ml}$ .

3)- Volume d'air = 880 ml ; cylindrée du moteur = 896, mL

**Le génie est fait de 1% d'inspiration  
et de 99% de transpiration.  
T. EDISON**

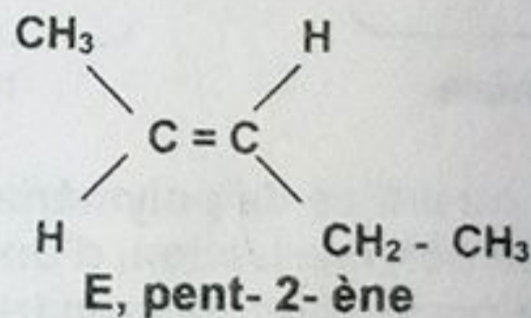
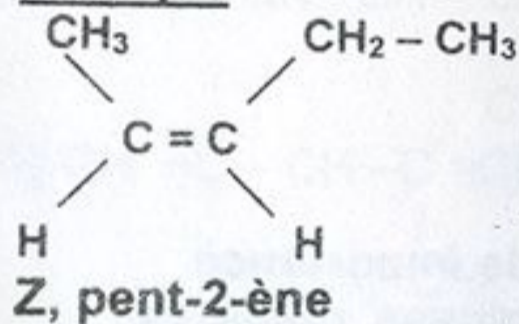
# Chapitre 3 ALCENES ET ALCYNES

• Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés, non cycliques, qui possèdent une double liaison carbone-carbone ( $C = C$ ).

La formule général est  $C_nH_{2n}$  ( $n \geq 2$ ).

La double liaison bloque la libre rotation autour de l'axe carbone-carbone et permet d'obtenir des stéréoisomères de configuration.

Exemple



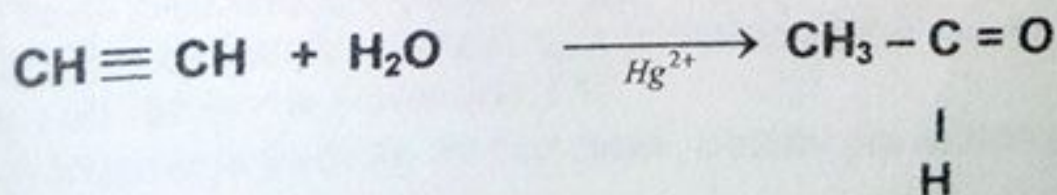
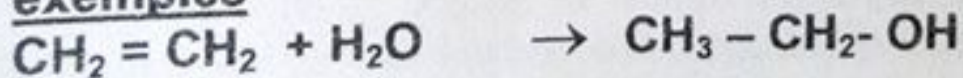
• Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés, non cycliques, qui possèdent une triple liaison carbone-carbone ( $C \equiv C$ ).

La formule générale est  $C_nH_{2n-2}$ .

• En raison de leur insaturation, les alcènes et les alcynes sont très réactifs. Ils se prêtent à de nombreuses réactions d'addition :

- hydrogénation (addition de dihydrogène),
- halogénéation (addition de dichlore, de dibrome ...)
- hydratation

exemples

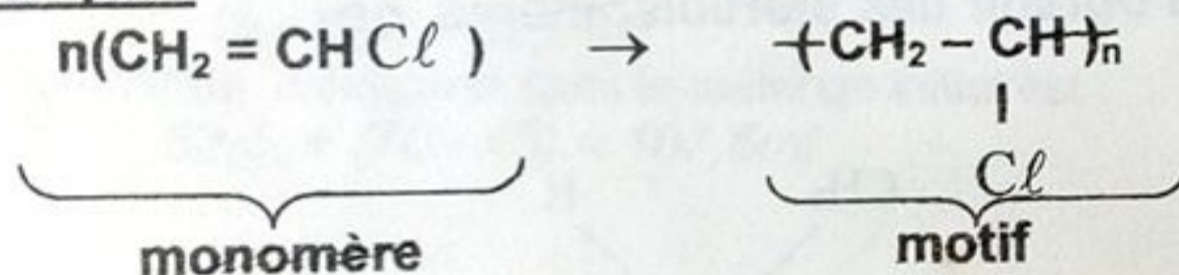


- L'addition d'un composé de formule  $H-X$  sur un alcène dissymétrique est orienté : l'atome d'hydrogène  $H$  se fixe majoritairement sur le carbone le plus hydrogéné (règle de Markowkinov).

- La décoloration d'une solution de dibrome dans le tétrachlorométhane  $CCl_4$  en présence d'un alcène constitue un test d'identification des alcènes.

- La polymérisation est l'addition les unes à la suite des autres de molécules insaturées identiques appelées monomères. Le produit de la réaction est appelé polymère.

Exemple :



$n$  est le degré ou indice de polymérisation .

Les réactions de polymérisation, d'une très grande importance industrielle car permettant de préparer de nombreuses matières synthétiques, nécessitent l'emploi de catalyseurs et des conditions de température et de pression précises .



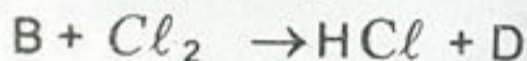
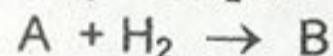
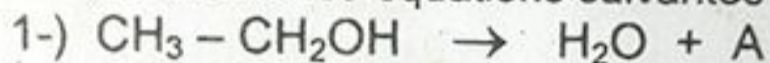
## 4

Donner les formules semi-développées et les noms des produits obtenus au cours des réactions suivantes ayant lieu en présence de catalyseurs appropriés.

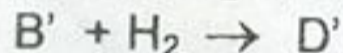
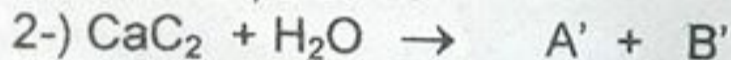
- propène + dibrome
- propène + chlorure d'hydrogène
- but-1-ène + dihydrogène
- acétylène + eau
- propyne + dichlore
- 2,3-diméthylbut-2-ène + chlorure d'hydrogène
- but-1-ène + eau
- $n (\text{CH}_2 = \text{CHCl})$

## 5

On donne les équations suivantes



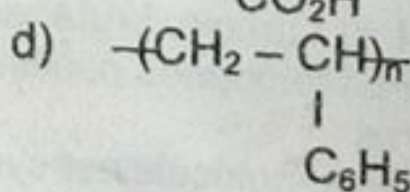
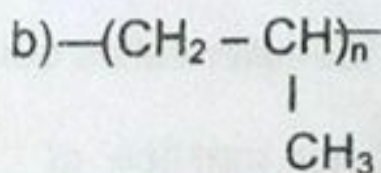
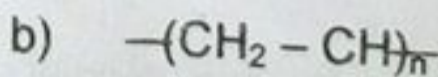
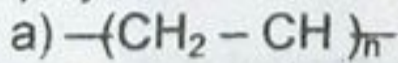
Identifier A, B et D.



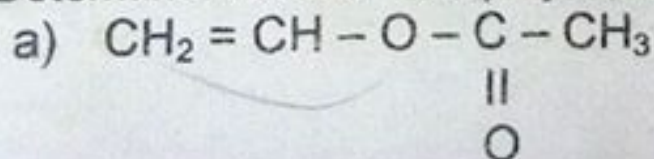
Identifier A', B', D', E' et F' (Ecrire les formules semi-développées et donner les noms).

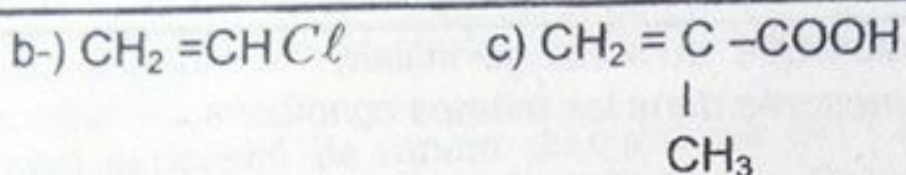
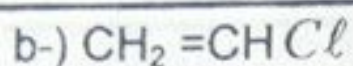
## 6

1-) Déterminer les formules semi-développées des monomères qui conduisent aux polymères suivants :



2-) Déterminer le motif des polymères dont les monomères sont :





3-) Un polymère ne contient que les éléments carbone et hydrogène, sa masse molaire moyenne est  $M_m = 105,0 \text{ kg/mol}$ , son degré ou indice moyen de polymérisation est  $n = 2500$ .

a-) Déterminer la masse molaire, la formule puis le nom du monomère.

b-) Ecrire la formule du polymère. En déduire en s'aidant éventuellement du cours son nom et son symbole.

c-) Ecrire l'équation de la combustion complète de ce polymère par le dioxygène.

7

1-) Donner la formule semi-développée du chlorure de vinyle

2-) Quel corps obtient-on par polymérisation du chlorure de vinyle ?

3-) On procède à l'incinération de  $1,71 \cdot 10^6$  tonnes d'ordures renfermant en masse 20% de matières plastiques dont 20% de polychlorure de vinyle. Quelle est la masse de polychlorure de vinyle brûlé ?

4-) Au cours de la combustion, le polychlorure de vinyle se retrouve à l'état de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$ . Pour une tonne de PVC brûlé, on obtient 0,292 tonne de chlorure d'hydrogène.

Quelle est la masse de chaux  $\text{CaO}$  nécessaire pour éliminer ce chlorure d'hydrogène ?

La chaux réagit sur le chlorure d'hydrogène suivant l'équation-bilan :



8

Un mélange gazeux est constitué d'éthane et d'éthylène.

Déterminer les proportions en nombre de moles de chacun des gaz sachant que, lors de la combustion complète, on recueille une masse de dioxyde de carbone 1,84 fois plus importante que la masse d'eau formée.

9

Un mélange de dihydrogène, de méthane et de butène occupe dans les conditions ordinaires un volume de  $90 \text{ m}^l$ .

On l'introduit dans un eudiomètre avec  $250 \text{ m}^l$  de dioxygène. Après étincelle et retour aux conditions initiales, il subsiste  $155 \text{ m}^l$  de gaz dont  $130 \text{ m}^l$  sont absorbables par la potasse (dioxyde de carbone) et le reste par le phosphore (dioxygène).

1-) Ecrire les équations des différentes réactions de combustion.

2-) Déterminer la composition volumique du mélange initial.

Tous les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions .

## 10

Dans un eudiomètre, on introduit 40m ℓ d'un mélange

d'éthylène, de méthane et d'hydrogène et 100m ℓ de dioxygène

Après étincelle et retour aux conditions initiales, il reste 56 m ℓ de dioxyde de carbone et 8 m ℓ de dioxygène.

1-) Déterminer la composition du mélange initial.

2-) Les volumes précédents étant mesurés à la même température de 300K sous la pression de  $1,0 \cdot 10^5$  Pa, trouver la masse volumique du mélange initial de méthane , d'éthylène et de dihydrogène .

On donne : constante des gaz parfaits  $R=8,31$  Sl.

Trouver la densité du mélange .

## 11

Un mélange de butane et de propène occupe un volume de 1,0 litre. On y ajoute 0,050g de dihydrogène. En présence de platine, il se produit une seule réaction, qui, une fois terminée, laisse un volume gazeux de 1,3 litre. Tous les volumes sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

1-) Montrer que l'on a introduit un excès de dihydrogène .

2-) Trouver la composition en quantité de matière du mélange initial.

On donne  $R = 8,31$ Sl.

## 12

Dans une méthode de préparation de l'éthylène, on fait passer de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  sur de l'alumine chauffé vers  $400^\circ\text{C}$ . Le rendement de la déshydratation est 85%.

1-) Ecrire l'équation de la réaction .

2-) Quel volume d'éthylène mesuré dans les CNTP obtient-on à partir de 10 mL d'éthanol ?

On donne : masse volumique de l'éthanol =  $800\text{kg/m}^3$

## 13

Un hydrocarbure A renferme en masse 6 fois plus de carbone que d'hydrogène

- 1-) Trouver la formule générale des hydrocarbures répondant à cette composition.
- 2-) En fait la densité de vapeur du composé est 1,93.
- a-) Quelle est la formule brute de A ?
- b-) Quelles sont les formule semi-développées possibles ?
- c-) Par hydratation, le composé A ne donne qu'un seul produit. Quelle est la formule semi-développée précise de A ? Quel est son nom ?

## 14

Un alcène A a pour masse molaire  $M_A = 56,0 \text{ g/mol}$ .

- 1-) Déterminer sa formule brute.
- 2-) Représenter et nommer les 3 isomères de A en précisant la nature de l'isomérisation.
- 3-) Par hydratation A ne donne qu'un seul alcool B.
- Quel(s) isomère(s) de A est (sont) compatible(s) avec ce résultat ? identifier B.

## 15

On réalise la déshydratation de  $n = 0,150 \text{ mol}$  de cyclohexanol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  ; après réaction, puis distillation, on récupère une masse  $m = 9,10 \text{ g}$  de cyclohexène.

- 1-) Ecrire l'équation de la réaction.
- 2-) Déterminer le rendement de la réaction.

## 16

L'acétylène peut s'obtenir au laboratoire par hydrolyse de carbure de calcium de formule  $\text{CaC}_2$ .

- 1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'il se forme de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- 2-) Calculer le volume d'acétylène (volume mesuré dans les CNTP) que l'on peut recueillir par hydrolyse de  $100 \text{ g}$  d'un carbure technique dont la teneur en  $\text{CaC}_2$  est de 96%.
- 3-) L'acétylène recueilli est traité par l'eau en milieu sulfurique et en présence d'ions  $\text{Hg}^{2+}$ .
- Quel produit se forme-t-il dans ces conditions ? Quelle est sa masse sachant que le rendement de la réaction est de 10% dans les conditions utilisées ?

## 17

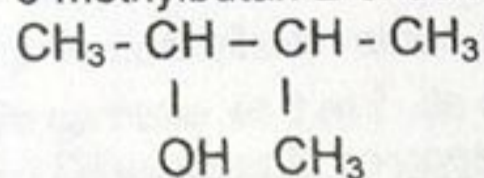
Un composé organique  $\text{C}_x\text{H}_y$  est constitué, en masse, de 85,7% de carbone et de 14,3% d'hydrogène.

1-) Calculer le rapport  $\frac{y}{x}$ .

En déduire à quelle famille ce composé appartient, sachant que sa chaîne carbonée est ouverte.

2-) Indiquer les formules semi-développées et les noms de tous les composés tels que  $x = 5$

3-) Par hydratation, l'un de ces composés donne essentiellement du 3-méthylbutan-2-ol de formule



Conclure.

## 18

Un alcène a pour densité de vapeur  $d = 2,4$

1-) Déterminer les formules semi-développées des différents. Les nommer. Quel est l'alcane obtenu par hydrogénation de chacun des isomères?

2-) Par hydratation deux de ces isomères A et B peuvent donner le même alcool.

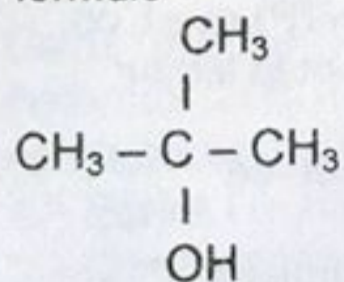
Sachant qu'au cours de cette addition, l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné, préciser les formules développées de ces composés A et B.

## 19

2,8 g d'un alcène fixent 8,0 g de dibrome.

1-) Donner la formule brute de cet alcène et les formules semi-développées possibles.

2-) Sachant que l'hydratation de cet alcène permet de préparer l'alcool de formule



Déterminer l'isomère étudié.

## 20

1-) Montrer que la connaissance des pourcentages massiques ne permet pas de déterminer la formule brute d'un alcène alors qu'elle le permet pour un alcyne.

2-) Quel est le nom de l'alcyne contenant 92,3% de carbone en masse ?

3-) On synthétise cet alcyne en versant de l'eau sur des « pierres » de carbures de calcium, on obtient aussi du dihydroxyde de calcium. Ecrire l'équation-bilan.

4-) En faisant barboter de l'acétylène dans une solution aqueuse acide contenant des ions métalliques  $\text{Hg}^{2+}$ , on obtient de l'éthanal de formule  $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ .

Quelle est la masse minimale de carbure de calcium nécessaire à la fabrication de 100 g d'éthanal ?

## 21

1-) Donner les formules de tous les isomères possibles du 2-méthylbut-2-ène en précisant chaque fois le nom de l'isomérisation.

2-) On ajoute quelques gouttes de dibrome à du 2-méthylbut-2-ène, le dibrome se décolore. On place un papier pH imbibé d'eau à la sortie du tube.

De quel type de réaction s'agit-il ?

Ecrire l'équation-bilan.

A quoi sert le papier pH ?

Nommer les réactifs et tous les produits.

3-) On fait barboter du chlorure d'hydrogène gazeux dans du 2-méthylbut-2-ène. On obtient des dérivés monochlorés, mais l'un des 2 est fortement majoritaire. Préciser lequel.

## 22

En 1986, les productions industrielles de l'Europe de l'Ouest ont été de 17 millions de tonnes pour l'éthylène; 4,4 millions de tonnes pour le polyéthylène basse densité; 2,2 millions de tonnes pour le polyéthylène haute densité et 4,1 millions de tonnes pour le polychlorure de vinyle.

1-) Ecrire les équations bilans de polymérisation de l'éthylène et du chlorure de vinyle.

2-) En supposant que le chlorure de vinyle soit exclusivement préparé à partir de l'éthylène, quelles sont les masses d'éthylène utilisées pour la production annuelle de polyéthylène (basse et haute densité) et de polychlorure de vinyle.

3-) Quelles pourcentages ces masses représentent-elles par rapport à la production d'éthylène ?

4-) Le polyéthylène haute densité est constitué de macromolécules linéaires. Soit un échantillon de masse molaire 450 kg/mol.

a-) Déterminer son indice moyen de polymérisation.

On montrera que dans ce calcul on peut négliger la présence des groupes méthyles en bout de chaîne.

b) En admettant que chaque molécule a une conformation en chaîne d'arpenteur (en zigzags) respectant des angles de liaison de  $109^{\circ}28'$  et des longueurs de liaison carbone-carbone  $d = 0,154$  nanomètre, calculer la longueur d'une molécule de polyéthylène linéaire, c'est-à-dire la distance entre ses deux extrémités.

# CORRIGE



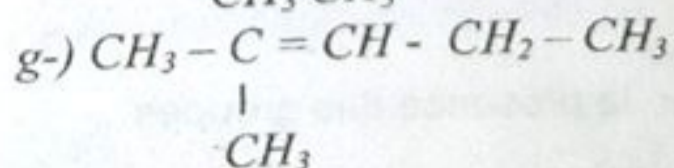
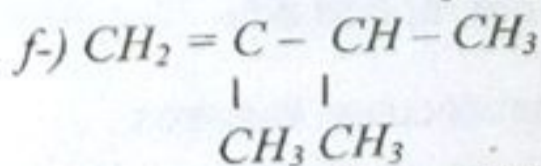
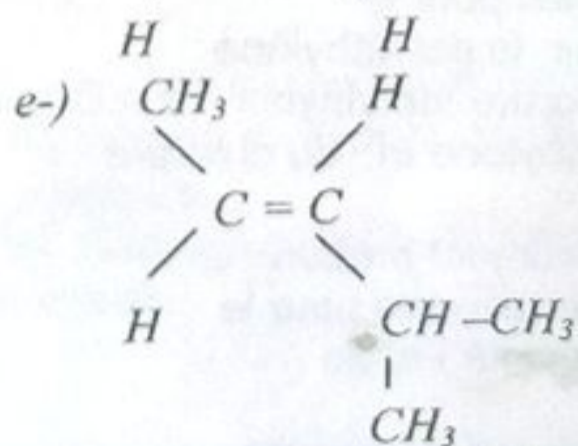
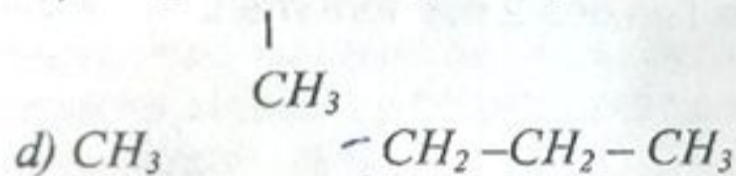
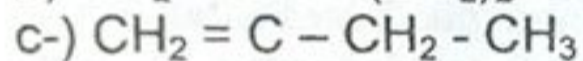
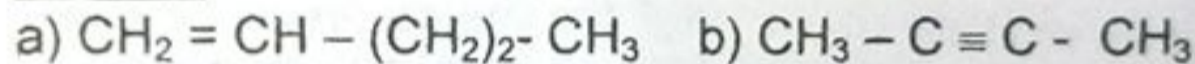
## 1

Réponse

- a) 4-méthylpent-2-ène    b) 3,4-diméthylhex-1-ène  
 c-) 3-éthylpent-1-yne    d) 5,5-diméthylhex-2-yne  
 e-) 2-méthylpent-1-,4-diène  
 f) 2,3-diméthylpent-1-ène -4-yne

## 2

Solution



2) Ce sont des isomères: ils ont la même formule brute.

## 3

Corrigé

1-) Alcène ;  $C_6H_{12}$ 

2-) 16 isomères en tenant compte des stéréoisomères

3-)  $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ 4)  $CH_3 - CH_2 - CHBr - CHBr - CH_2 - CH_3$ 

## 4

Voir cours

## 5

réponse

1-) A =  $CH_2 = CH_2$  ; B =  $CH_3 - CH_3$  ;  $CH_3 - CH_2Cl$  ;2-) A' =  $Ca(OH)_2$  ; B' =  $C_2H_2$ D' =  $CH_2 = CH_2$ E' =  $HCl$ F' =  $CH_3 - CHO$ 

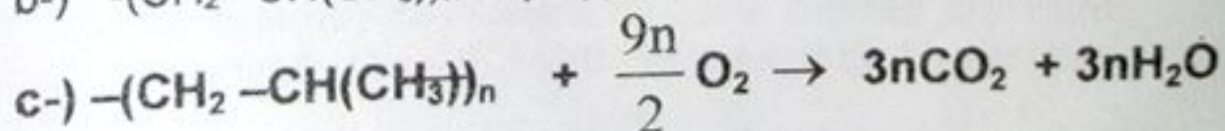
## 6

1) a)  $CH_2 = CH - CN$ b)  $CH_2 = CH - COOH$ c)  $CH_2 = CH - CH_3$ d)  $CH_2 = CH - C_6H_5$ 2-) a)  $-(CH_2 - CH(OOC-CH_3))_n$ b-)  $-(CH_2 - CH(C_6H_5))_n$ c-)  $-(CH_2 - C(CH_3)(COOH))_n$ 

3-) a) La masse molaire du monomère est

$$M = \frac{M_m}{n} = 42 \text{ g/mol.}$$

$$M = 12n + 2n = 42 \rightarrow n = 3$$

Le monomère est le propène ou propylène  $CH_3 - CH = CH_2$ b-)  $-(CH_2 - CH(CH_3))_n$  : polypropène ou polypropylène : PP

## 7

Corrigé1-)  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 2-) le polychlorure de vinyle de formule  $-(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n$ .3-) masse de matière plastique  $m_1 = \frac{1,71 \cdot 10^8 (20)}{100}$ Masse de polychlorure de vinyle  $m_2 = \frac{m_1 \cdot 20}{100} = 2,50 \cdot 10^7 \text{ kg}$ .

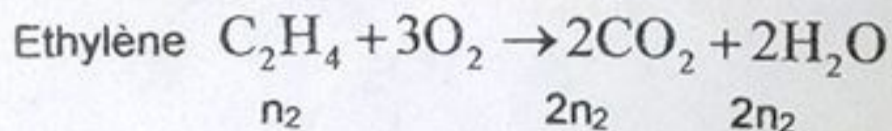
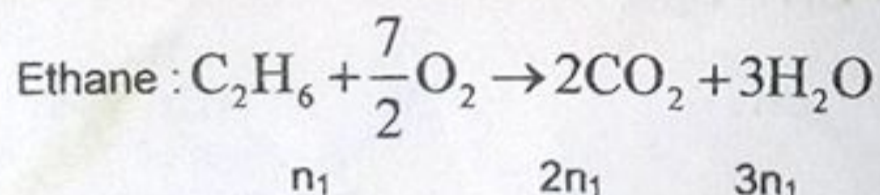
4-) masse de chlorure d'hydrogène

$$m_{\text{HCl}} = \frac{0,292(2,50 \cdot 10^7)}{1} = 0,73 \cdot 10^7 \text{ kg}$$

Le nombre de moles de  $\text{HCl}$  est  $n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = 2,0 \cdot 10^8 \text{ mol}$ .L'équation de la réaction permet de calculer le nombre de ml de  $\text{CaO}$  et la masse correspondante

$$n_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2} = 1,0 \cdot 10^8 \text{ mol}; m_{\text{CaO}} = 56 \cdot 10^2 \text{ tonnes.}$$

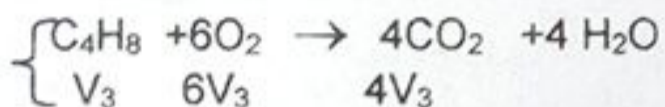
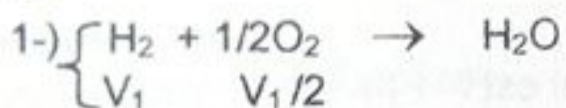
## 8



$$m_{\text{CO}_2} = 1,84 m_{\text{H}_2\text{O}} \Leftrightarrow (2n_1 + 2n_2) M_{\text{CO}_2} = 1,84(3n_1 + 2n_2) M_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow$$

65,7% d'éthane et 34,3% d'éthylène

## 9



$$\text{Volume du mélange } V_1 + V_2 + V_3 = 90 \quad (1)$$

$$\text{Volume de dioxyde de carbone } V_2 + 4V_3 = 130 \quad (2)$$

$$\text{Volume de dioxygène ayant réagi} = 250 - (\text{volume de O}_2 \text{ restant}) \\ = 250 - (155 - 130) = 225$$

$$V_1/2 + 2V_2 + 6V_3 = 225 \quad (3)$$

Le système de 3 équations à 3 inconnues donne

$$\% \text{H}_2 = 55,55 ; \% \text{CH}_4 = 11,11 ; \% \text{C}_4\text{H}_8 = 33,33$$

## 10

Indications

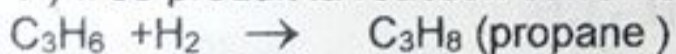
Déterminer  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  comme dans l'exercice 9, puis les nombres de moles  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  à partir de la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$ .

Ensuite déterminer la masse volumique  $\rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{V}$

$$\text{Densité } d = \rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{29(n_1 + n_2 + n_3)}$$

## 11

1-) Il se produit la réaction suivante :



La quantité de matière de  $\text{C}_3\text{H}_8$  formée est égale à celle de  $\text{C}_3\text{H}_6$ . ; or le volume final est 1,3 litre, le volume de  $\text{H}_2$  est donc en excès de 0,3 litre.

$$2-) n_{\text{H}_2} \text{ (introduit)} = \frac{m}{M} = 0,025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} \text{ (excès)} = \frac{PV}{RT} = 0,0134 \text{ mol}$$

Donc 0,0116 mol de  $H_2$  ont réagi sur la même quantité de propène : la masse de propène est donc  $m_{C_3H_6} = 0,487 \text{ g}$ .

La quantité de matière  $n_{\text{total}}$  du mélange initial est :

$$n = \frac{PV}{RT} = 0,0447 \text{ mol.}$$

Soit 0,0116 mol de propène et 0,0331 mol de butane, donc 1,920g de butane :

Pourcentage de propène en mol = 36,0

Pourcentage de butane en mol = 74,0

Les pourcentages en masse se calculent facilement, on trouve 20,2% pour le propène et 79,8% pour le butane.

## 12

1-) Equation -bilan



2-) Masse d'alcool employé  $m = V\rho = 8 \text{ g}$

Nombre de mol d'alcool employé  $n = m/M = 0,174 \text{ mol}$ .

Nombre de mol d'éthylène obtenu (avec un rendement de 85%) =  $0,174(0,85) = 0,15 \text{ mol}$ .

Le volume correspondant mesuré dans les CNTP est :

$$V = 0,15(22,4) = 3,36 \text{ litres}$$

## 13

1-) Soit  $C_xH_y$  la formule brute de A

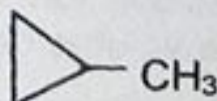
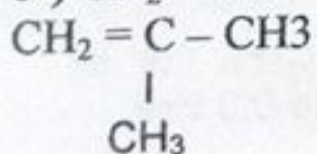
$$m_C = 6m_H \Leftrightarrow 12x = 6y \rightarrow y = 2x$$

formule générale :  $C_nH_{2n}$  (alcène ou cyclane)

$$2-) a-) d = \frac{M}{29} = \frac{14n}{29} \rightarrow n=4$$

A a pour formule brute :  $C_4H_8$

b-)  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$  ;  $CH_3 - CH = CH - CH_3$  ;

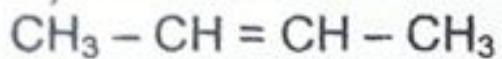


c-) Seule l'hydratation de  $CH_3 - CH = CH - CH_3$  donne un seul produit .  
Le composé A est donc le but-2-ène.

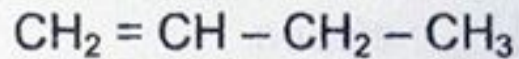
## 14

1-) réponse :  $C_4H_8$ 

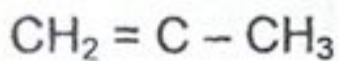
2-) formules semi-développées



But-2-ène



But-1-ène



Méthylpropène

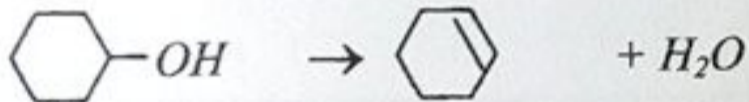
3-)

Par hydratation :

- le but-1-ène donne un mélange de 2 alcools
- le but-2-ène donne un seul alcool.
- le méthylpropène donne un mélange de 2 alcools

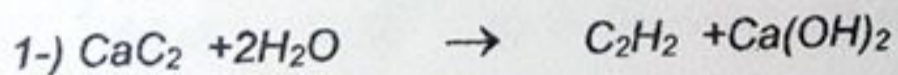
## 15

1-)



2-) Rendement = 74%

## 16

2-) masse de  $CaC_2$  pur = 96gnombre de mol de  $CaC_2$  = 1,5 molVolume de  $C_2H_2$  = 33,6 litres.3-) Il se forme de l'éthanal :  $CH_3 - CHO$  ;  
sa masse est 6,6 g.

## 17

1-)  $\frac{y}{x} = 2 \rightarrow C_x H_{2x} : \text{alcène.}$

2-) Il existe 5 alcènes : 2 linéaires et 3 ramifiés .

3-) Les 3 ramifiés donnent le 2-méthylbutane : impossible de conclure .

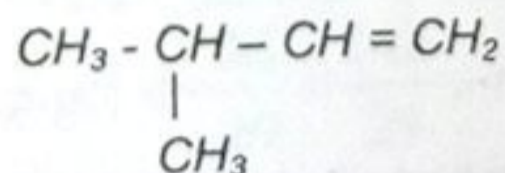
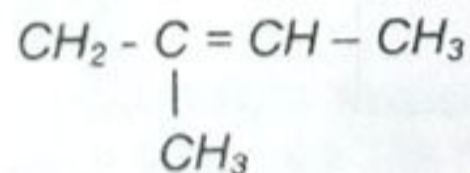
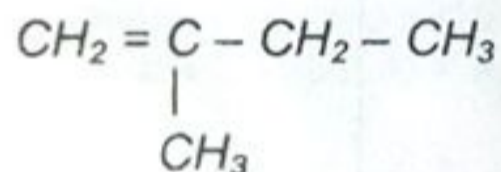
4-) Seul le 3-méthylbut-1-ène donne par hydratation le 3-méthylbutan-2-ol.

## 18

réponse

Masse molaire de l'alcène : 70g / mol.

Formule de l'alcène :  $C_5H_{10}$



## 19

réponse :

$C_4H_8$  : méthylpropène

## 20

1-) Alcène  $C_nH_{2n}$  :  $\%C = \frac{12n}{14n} = \frac{6}{7}$  (quelle que soit la masse molaire de l'alcène).

Alcyne  $C_nH_{2n-2}$  :  $\%C = \frac{6n}{7n-1}$  (dépend de n.)

2-)  $C_2H_2$  : acétylène.

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

4-) Masse de  $CaC_2 = 145$  g.

## 21

1-)  $C_5H_{10}$  : Cinq isomères dont l'un présente une isomérie Z/E.

2-) Réaction d'addition ; car le papier pH ne réagit pas ; pas de dégagement de HBr.

2-méthylbut-2-ène + dibrome  $\rightarrow$  2,3-dibromo-2-méthylbutane

3-)  $CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} = C - CH_2 - CH_3$  et  $CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - CH = C - CH_3$   
(majoritaire)

## 22

1-)  $n(CH_2 = CH_2) \rightarrow -(CH_2 - CH_2)_n -$

2-) Masse d'éthylène =  $6,5 \cdot 10^6$  tonnes pour le polyéthylène.

Masse d'éthylène =  $1,84 \cdot 10^6$  tonnes pour le PCV

3-) 38,2% pour le polyéthylène et 10,8% pour le PCV.

4-) a)  $n = 16100$       b)  $\ell = 2n \cdot d \cdot \sin(\alpha/2) = 4,05 \mu m$ .

## Chapitre 4

# LE BENZENE

- Le benzène qui est l'exemple type de composé aromatique a pour formule brute  $C_6H_6$ . Dans les conditions ordinaires de température et de pression, le benzène est un liquide incolore, volatil et dont l'odeur est assez forte.

Ses vapeurs sont toxiques et très dangereuses à respirer. Il est soluble dans les solvants organiques (alcool, éther, acétone ...) et dissout lui-même de nombreux autres produits (graisse, iode, caoutchouc, vernis ...).

- Structure

Les 6 atomes de carbone placés aux sommets d'un hexagone régulier établissent des liaisons covalentes entre eux et avec un autre atome d'hydrogène pour chacun. Ainsi les 6 électrons qui restent forment un nuage électronique délocalisé qui confère au cycle benzénique une grande stabilité et des propriétés chimiques spécifiques.

- Propriétés chimiques

Les réactions de substitution n'affectant pas le nuage délocalisé sont nombreuses et faciles à réaliser.

- la nitration par un mélange sulfonitrique.
- la sulfonation par un oléum (mélange d'acide sulfurique et de trioxyde de soufre  $SO_3$ )
- l'halogénéation en présence d'un catalyseur.
- l'alkylation en présence de chlorure d'ammonium.

Les réactions d'addition sont rares et moins faciles à réaliser qu'avec les alcènes et alcynes. Elles impliquent l'ouverture de la liaison délocalisée et la fixation simultanée de 6 atomes ou groupes d'atomes. Elles entraînent un changement de structure (les atomes de carbone du cycle deviennent tétraédriques).

- Composés aromatiques.

Bien qu'insaturés, le benzène possède un comportement très différent de celui des alcènes et des alcynes. Ce comportement est commun à certains composés dits aromatiques (Ces composés comportent tous un ou plusieurs noyaux benzéniques).

### Utilisation

Les composés aromatiques sont utilisés dans l'industrie dans la fabrication des détergents, des insecticides, des résines, des colorants, des matières plastiques, des produits pharmaceutiques.

1

Recopiez le texte en complétant les phrases .

a-) Le benzène à 20°C , sous la pression atmosphérique normale est un *liquide* incolore .Le benzène est un corps dangereux pour l'organisme , il est *toxique*

b-) La formule brute du benzène est  $C_6H_6$  Dans une molécule tous les centres des atomes sont dans un même *plan* la chaîne *carbonée* est cyclique et forme un *cycle* régulier; tous les angles de liaison valent....., la longueur de la liaison carbone-carbone est comprise entre celle d'une.....liaison et celle d'une.....liaison carbone-carbone.

c-) Dans la molécule de benzène, ..6.....électrons forment un *noyau* électronique *aromatique* sur les atomes de carbone constituant e cycle. Un tel cycle de *six* atomes de carbone est appelé cycle *hexagonal*; les molécules de toluène, de phénol, de TNT contiennent au moins un cycle *aromatique*

d) Comme la molécule d'éthylène, la molécule de benzène est.....et donne lieu à des réactions *additives*; cependant ces réactions *d'addition* sont *peu* nombreuses avec le benzène qu'avec l'éthylène .

e-) La réaction du benzène avec le dichlore en présence de *photocatalyseur* ultra-violettes donne de.....de formule..... L'action du dihydrogène sur le benzène conduit au.....de formule .....

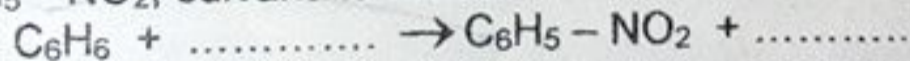
f-) Les molécules comportant un cycle .....donnent de nombreuses réactions de.....

Le dibrome de formule moléculaire .....est, dans les conditions normales un .....rouge ; il réagit avec le benzène en présence d'un.....pour donner du.....

g-) Il existe 3 dichlorobenzènes : l'*ortho* le *meta*.....et le *para*.....de formules développées respectives ... $C_6H_4Cl_2$ .....,

h-) L'action à froid de l'acide.....pur sur le benzène conduit à la formation du.....de formule moléculaire

$C_6H_5-NO_2$ , suivant la réaction

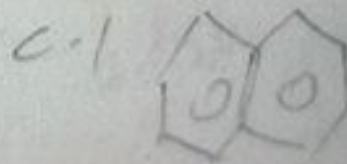
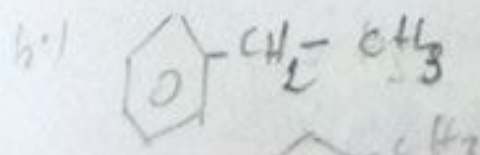
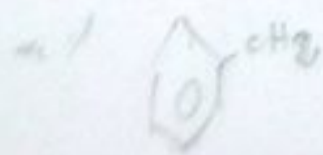


i-) Outre le corps précédent de formule  $C_6H_5-NO_2$ , il existe .....dérivés .....du benzène de formules et de noms respectifs .....

2

Ecrire les formules semi-développées des hydrocarbures benzéniques répondant aux formules brutes suivantes.

a)  $C_7H_8$  b)  $C_8H_{10}$  c)  $C_{10}H_8$  (deux noyaux benzéniques).



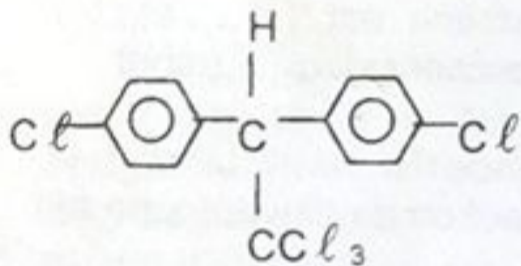
## 3

Ecrire les formules semi-développées des hydrocarbures dont les noms suivent.

- a-) 1,3,5-triéthylbenzène
- b-) orthodipropylbenzène.
- c-) métadivinylnbenzène.
- d-) 1,3,5-trichlorobenzène .
- e-) 1,3,5-triclorotoluène      f-) : 2,4,6-trinitrotoluène .

## 4

Le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) est un insecticide très toxique (il est d'ailleurs interdit dans plusieurs pays). Sa formule développée simplifiée est



- 1-) Ecrire sa formule brute et calculer sa masse molaire .
- 2-) Calculer le pourcentage massique du chlore dans le DDT.

## 5

Quelles différences existe-t-il entre l'hexachlorobenzène et le 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane ?

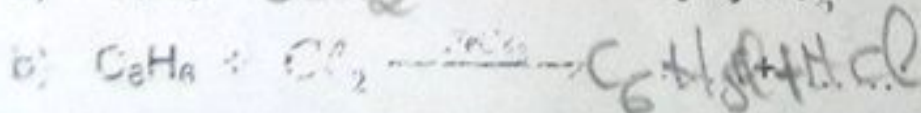
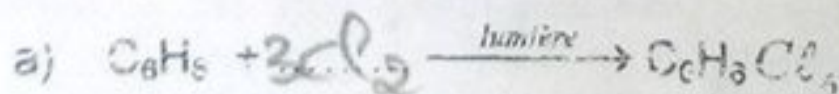
## 6

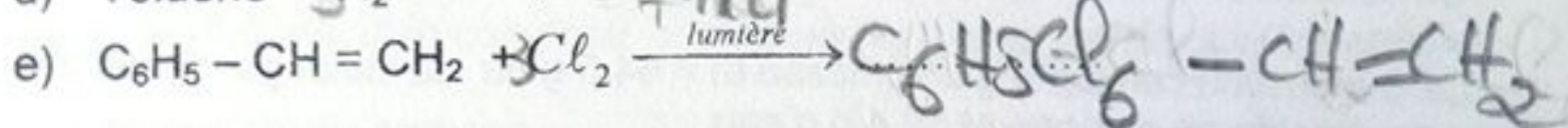
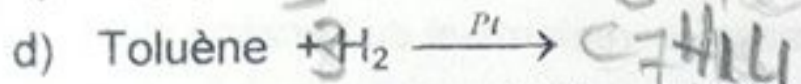
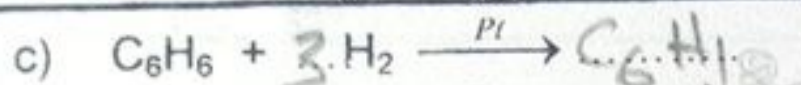
Combien existe-il de corps différents pouvant être appelés

- a) dichlorobenzène ?
- b) trichloribenzène ?
- c) tétrachlorobenzène ,

## 7

Compléter les équations des réactions suivantes :





8

On réalise la bromation du benzène en présence de bromure de fer III  $\text{FeBr}_3$  et d'un excès de brome.

La réaction est conduite de telle façon que son rendement par rapport au benzène soit de 80%

A partir de 3,08 g de benzène, combien a-t-on obtenu de monobromobenzène (donner le résultat en moles et en grammes) ?

9

Un corps A dont la masse molaire est voisine de 78 g/mol renferme en masse 92,3% de carbone et 7,7% d'hydrogène

1-) Trouver la formule brute du composé.

2-) Dans certaines conditions ce composé réagit avec le dihydrogène pour donner du cyclohexane.

a) Nommer le corps A et donner sa formule développée

b-) Ecrire le schéma de la réaction. De quel type de réaction s'agit-il ?

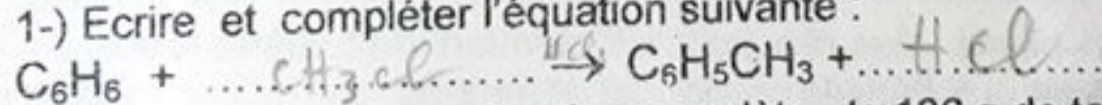
3-) Quel volume de dihydrogène mesuré dans les CNTP faut-il utiliser au cours de la réaction si on utilise 19,5 g du composé A ?

(Bac, Sénégal, série D)

10

En présence de traces de chlorure d'aluminium anhydre utilisé comme catalyseur, le chlorure de méthyle réagit sur le benzène pour donner un composé plus connu sous le nom de toluène.

1-) Ecrire et compléter l'équation suivante :



2-) On procède à la combustion complète de 136 g de toluène.

Quel est le volume d'air nécessaire si la combustion précédente se faisait à la température de  $27^\circ\text{C}$  et sous la pression normale ?

On suppose que l'air est un gaz parfait et qu'il renferme 20% de dioxygène.

**11** X

On considère un mélange d'hydrocarbures renfermant du benzène et un alcène.

La combustion complète d'une masse  $m = 64,5$  g de ce mélange donne 211,2 g de dioxyde de carbone et 59,4 g d'eau.

D'autre part, l'hydrogénation d'un gramme de ce mélange nécessite 628  $\text{cm}^3$  de dihydrogène (volume mesuré dans les CNTP).

Déterminer en moles, la composition du mélange de masse  $m$ , ainsi que la nature de l'alcène.

**12**

On réalise la combustion complète de 1 kg de benzol, mélange d'hydrocarbures aromatiques comportant en masse 80% de benzène, 15% de méthylbenzène et 5% de diméthylbenzène (xylène)..

1-) Ecrire les équations chimiques des combustions complètes.

2-) Déterminer le volume de dioxygène mesuré dans les CNTP, nécessaire à cette combustion.

En déduire le volume d'air correspondant (l'air contient en volume 1/5 de dioxygène).

**13**

Un dérivé bromé du benzène renferme en masse 50,96% de brome. Déterminer sa formule brute.

Ecrire les équations des réactions qui ont permis d'obtenir ce composé.

**14**

Lorsqu'un atome d'hydrogène du benzène est remplacé par un groupe méthyle, les substitutions ultérieures sont orientées vers les positions ortho et para.

1-) Ecrire les équations –bilans des réactions de nitration du toluène (ou méthylbenzène) conduisant aux dérivés mono, di et trinitrés. Nommer les dérivés obtenus.

2-) Quelle masse de trinitrotoluène (TNT) peut-on espérer obtenir à partir de 100 litres de toluène, liquide de densité  $d = 0,866$  ?

On supposera que le rendement de la réaction est égal à 100%.

## 15

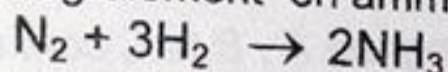
L'analyse de 11,6 mg d'un composé organique de masse molaire 93g/mol a donné :

33,0 mg de dioxyde de carbone ,

7,90 mg d'eau

et du diazote .

L'analyse de 13,7 mg du composé donne une certaine quantité de diazote qu'on transforme intégralement en ammoniac suivant la réaction



On dissout l'ammoniac dans l'eau .

La solution d'ammoniac obtenue est neutralisée par 5,9 millilitres d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,025 mol/litre.

1-) Déterminer la formule brute du composé .

2-) Ecrire la formule développée sachant que la molécule renferme un noyau benzénique .

## 16

Un hydrocarbure A de masse molaire 106 g/mol mène par hydrogénation à un composé saturé B de masse molaire 112 g/mol.

Par ailleurs B contient en masse 6 fois plus de carbone que d'hydrogène .

1-) Déterminer les formules brutes de B et A.

2-) Ecrire l'équation -bilan de la réaction traduisant le passage de A à B par hydrogénation .

3-) Ecrire les formules semi-développées possibles de A.

4-) A donne par substitution avec le dichlore un composé C renfermant en masse 25,20% de chlore.

Ecrire la formule brute de C.

Traduire le passage de A à C par une équation .

5-) A peut être obtenu par une réaction de Friedel -Craft, par action du chlorure d'éthyle sur le benzène .

-Quelles sont les conditions expérimentales nécessaires ?

-Traduire la réaction par une équation-bilan .

-Préciser la formule semi-développée de A ainsi que son nom .

- Quelles sont les formules semi-développées et noms précis de B et C ? .

## 17

Le trinitro-2,4,6-phénol, encore appelé mélinite, est un explosif très brisant. C'est un solide jaune se décomposant sous l'influence d'un choc ou d'une élévation de température en molécules de gaz :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ .

On remplit dans le cœur d'un rocher , une cavité de  $12 \text{ cm}^3$  avec de la mélinite. La cavité est ensuite hermétiquement bouchée ; on provoque l'explosion. Sachant que la température atteinte est de  $2800^\circ\text{C}$ , calculer la

pression que l'on peut théoriquement atteindre (en fait le rocher volera en éclats avant).

Comparer cette valeur à la pression atmosphérique normale.

On donne :

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

Masse volumique de la mélinite :  $17600 \text{ kg/m}^3$ .

## 18

*NB : les molécules des 3 carbures d'hydrogène A, B et C contiennent le même nombre d'atomes de carbone*

1-) Un échantillon de 15 mg de A est vaporisé à  $100^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique normale ; son volume est  $6 \text{ cm}^3$ .

On fait brûler un échantillon de 15 mg avec un excès de dioxygène et on obtient un dégagement de 51 mg de dioxyde de carbone

En déduire la formule brute du composé A.

Quelle est sa formule semi-développée sachant qu'il donne de nombreuses réactions de substitution.

2-) Le corps B a pour masse molaire moléculaire  $84 \text{ g/mol}$  ; il peut être obtenu par action du dihydrogène sur A.

Quelle la formule moléculaire de B ?

3-) Le corps C a la même masse moléculaire que B mais il décolore, à froid, une solution de brome dans du tétrachlorométhane ;

Quelle est la particularité de C ?

Quelles sont les formules semi-développées et les noms correspondants possibles pour C, sachant que sa chaîne carbonée principale comporte 4 atomes de carbone.

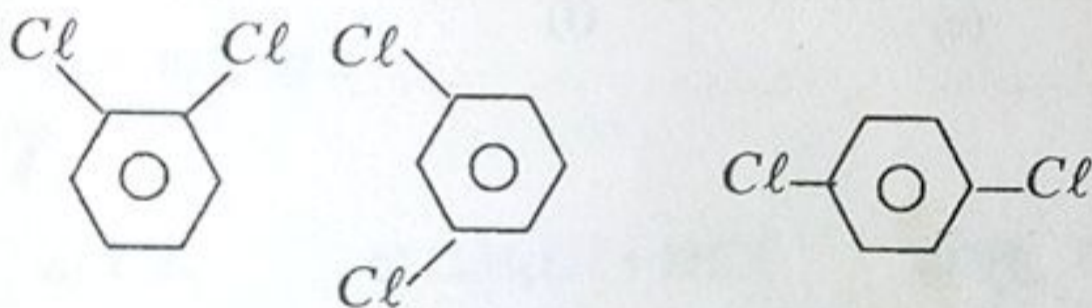
On donne  $R = 8,31 \text{ SI}$

# CORRECTION



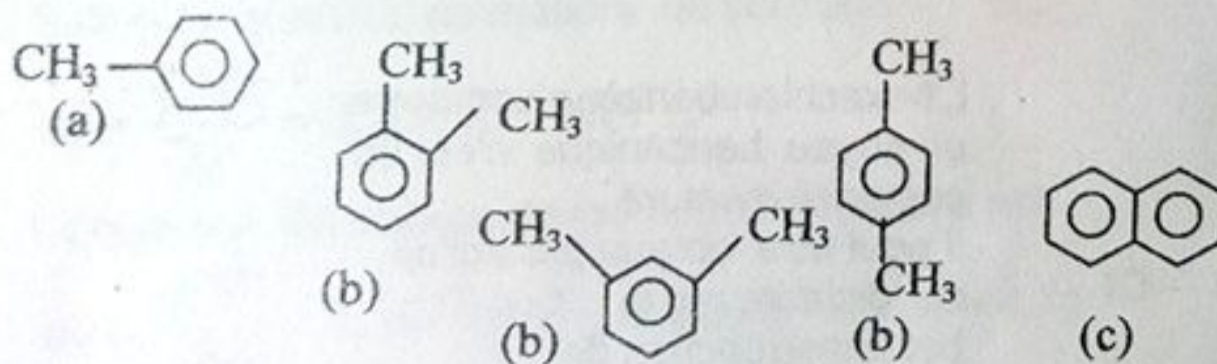
## 1

- a) liquide ; toxique  
 b-)  $C_6H_6$  ; plan ; carbonée ; hexagone ;  $120^\circ$  ; simple ; double  
 c) six ; nuage ; délocalisé ; six, aromatique ; benzène ; aromatique  
 d) insaturé ; d'addition ; d'addition ; moins ;  
 e) rayonnements ; l'hexachlorocyclohexane ;  $-C_6H_6Cl_6$  ; cyclohexane ;  $C_6H_{12}$   
 f-) aromatique ; substitution ;  $Br_2$  ; liquide ; catalyseur ; monobromobenzène ;  
 g-)  $C_6H_5Br$  : bromure ; ortho ; méta ; para

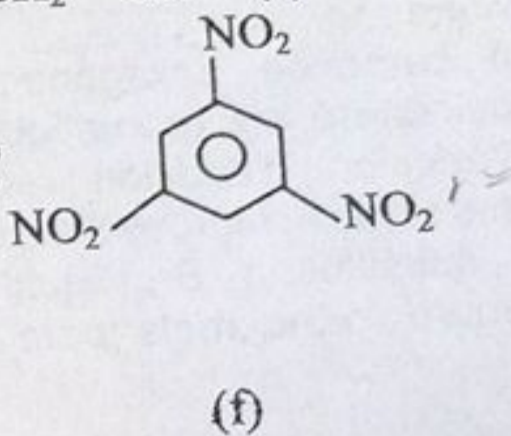
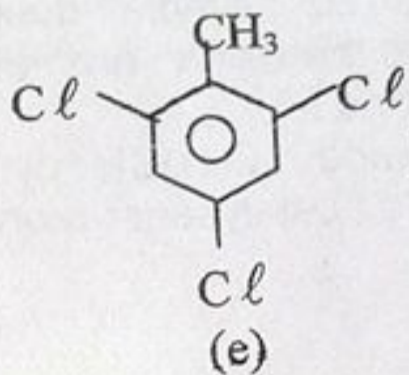
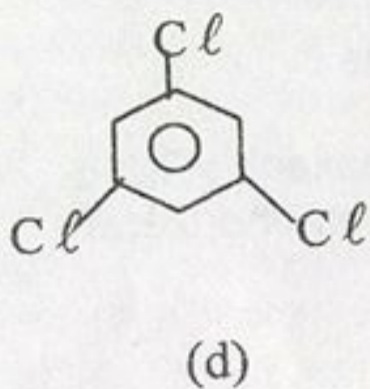
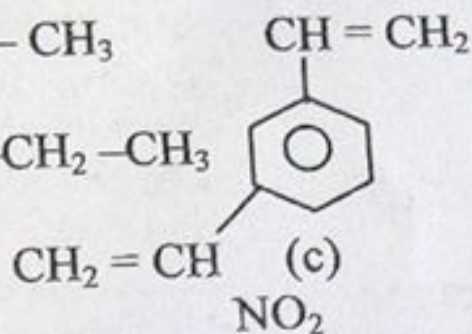
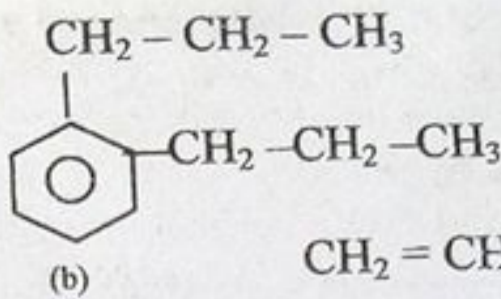
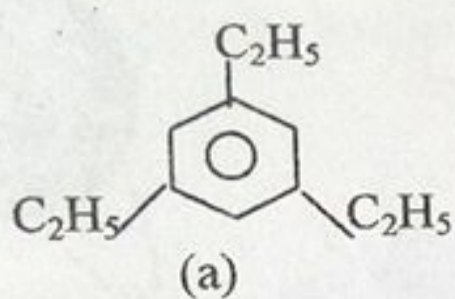


- h) nitrique ; ; mononitrobenzène ;  $HNO_3$  ;  $H_2O$  ; d'autres ; nitrés ;  
 dinitrobenzène ;  $C_6H_4(NO_2)_2$  ; trinitrobenzène  $C_6H_3(NO_2)_3$

## 2



3



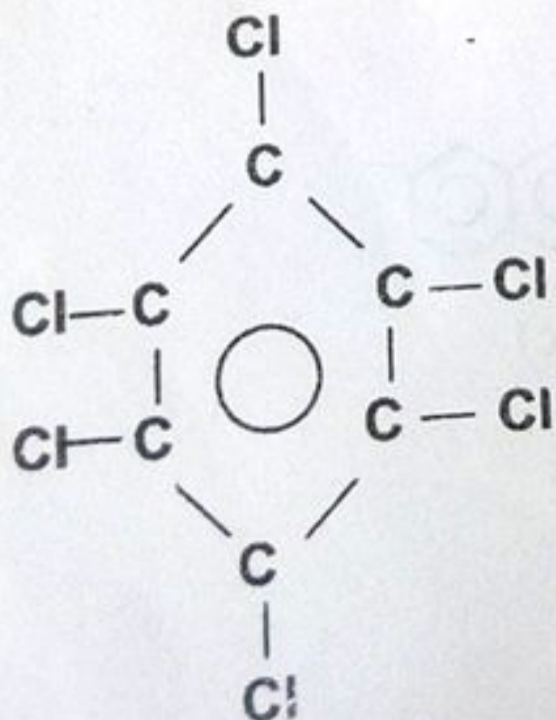
4

- 1)  $C_{14}H_9Cl_5$
- 2-)  $\%Cl = 50$

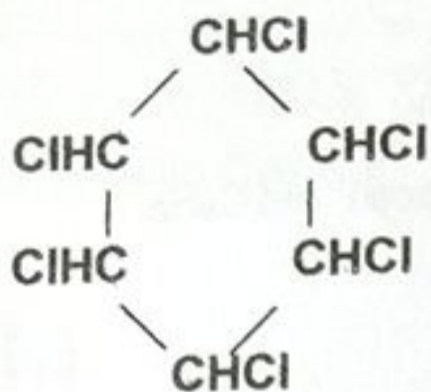
$M = 354,5g/mol$

5

formule brute de l'hexachlorobenzène  $C_6Cl_6$   
 formule brute de 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane



L'hexachlorobenzène comporte un noyau benzénique : c'est un composé insaturé .  
 Il peut être obtenu par action du dichlore sur le benzène (réaction de substitution)



Le 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane est un composé saturé, la molécule ne comporte pas une liaison délocalisée. Il peut être obtenu par action du dichlore sur le benzène (réaction d'addition).

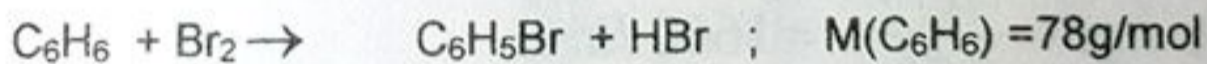
6

a) 3 b) 3 c) 3

7

a)  $Cl_2$       b)  $C_6H_5Cl + HCl$       c)  $3H_2 ; C_6H_{12}$ d)  $3H_2 ; C_7H_{14}$       e)  $3Cl_2 ; C_6H_5Cl_6 - CH=CH_2$ 

8



Soit  $n_1$  la quantité de matière de benzène

$$n_1 = \frac{3,08}{M} = 3,85 \cdot 10^{-2} mol$$

La quantité de matière de monobromobenzène est

$$n_2 = \frac{n_1 \cdot 80}{100} = 3 \cdot 10^{-2} mol ; \text{ sa masse est } m_2 = 4,7g$$

## 9

1-) La formule brute du composé peut s'écrire  $C_xH_y$

$$\frac{12x}{92,3} = \frac{y}{7,7} = \frac{78}{100}$$

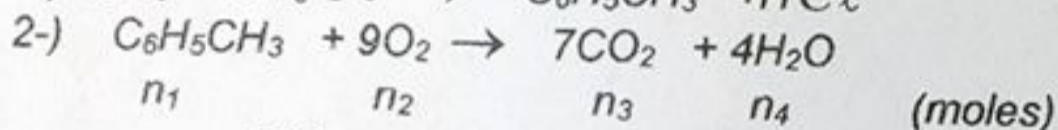
Les calculs donnent  $x = 6$  ;  $y = 6$ . la formule brute du composé est  $C_6H_6$ .

2-) Le composé en question est le benzène ( voir cours).

La réaction est une addition

3-) réponse : 16,8 litres

## 10



$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{136}{92} = 1,48 \text{ mol}$$

D'après l'équation de la réaction :  $n_2 = 9n_1 = 9(1,48) = 13,32 \text{ mol}$

Le volume de dioxygène est donné par l'équation d'état des gaz parfaits

$$PV_{O_2} = n_2RT \Rightarrow V_{O_2} = \frac{n_2RT}{P} = \frac{13,32 \cdot 8,31 \cdot 300}{1,013 \cdot 10^5} = 0,328 \text{ m}^3 = 291 \text{ litres}$$

le volume d'air est  $V_{air} = \frac{V_{O_2} \cdot 100}{20} = 1660 \text{ litres}$

## 11

Solution partielle

$n_1$ (benzène) = 0,5 mol ;       $n_2$ (alcène) = 0,3 mol.

Formule de l'alcène  $C_6H_{12}$  : hexène ou un de ses isomères.

## 12

Réponse partielle :  $V_{O_2} = 2160 \text{ litres}$  ; Volume d'air =  $10,8 \text{ m}^3$

13

La formule brute du dérivé peut s'écrire  $C_6H_{5-x}Br_x$

Ecrivons qu'il renferme en masse 50,95% de brome (c'est-à-dire que la masse de brome dans une mole représente les 50,95% de la masse molaire)

$$80x = 0,5095(72 + 6 - x + 80x) \rightarrow x = 1$$

La formule  $C_6H_5Br$

14

Solution partielle

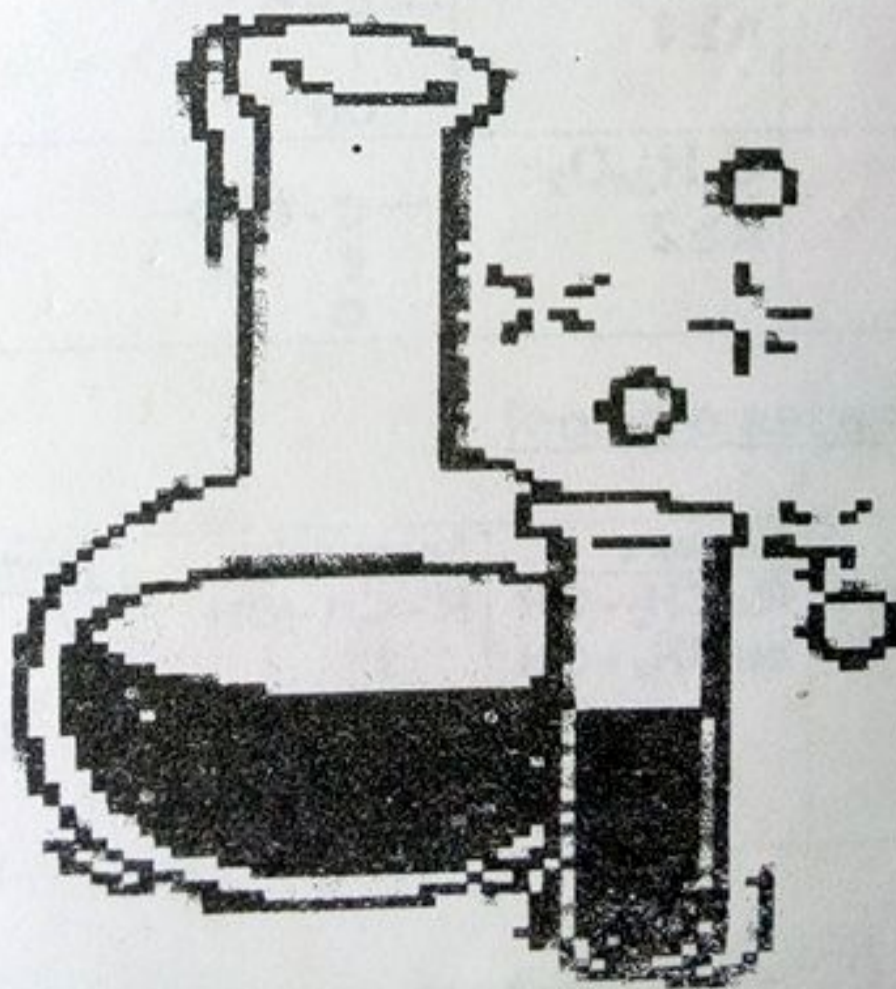
1-) 1-nitrotoluène . .

4-nitrotoluène

2,4-dinitrotoluène

2,4,6-trinitrotoluène

2-)  $m = 213,7 \text{ kg}$



# Chapitre 5

## COMPOSES ORGANIQUES

### OXYGENES

#### 1) Exemples

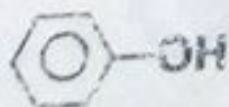
Fonction	Formule brute	Groupe fonctionnel
Alcool	$C_nH_{2n+2}O$ $n \geq 1$	$\begin{array}{c}   \\ -C-OH \\   \end{array}$
Ether-oxyde	$C_nH_{2n+2}O$ $n \geq 2$	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-O-C- \\   \quad   \end{array}$
Aldéhyde	$C_nH_{2n}O$ $n \geq 1$	$\begin{array}{c} -C=O \\   \\ H \end{array}$
Cétone	$C_nH_{2n}O$ $n \geq 3$	$\begin{array}{c}   \quad   \quad   \\ -C-C-C- \\   \quad    \quad   \\ \quad \quad O \end{array}$
Acide carboxylique	$C_nH_{2n}O_2$ $n \geq 1$	$\begin{array}{c} -C=O \\   \\ OH \end{array}$
Ester	$C_nH_{2n}O_2$ $n \geq 2$	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-O-C- \\    \quad   \\ O \end{array}$

#### 2-) Les 3 classes d'alcool

Classe	Primaire	Secondaire	tertiaire
Formule générale	$R-CH_2-OH$ ou $CH_3-OH$	$\begin{array}{c} R-CH-OH \\   \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} R'' \\   \\ R-C-OH \\   \\ R' \end{array}$

**NB**

Le phénol



n'est pas un alcool. Le groupe

OH est lié directement à un noyau benzénique ).

3-) Tests d'identification des aldéhydes et des cétones .

Réactifs	Aldéhydes	Cétones
2,4- DNPH(liquide jaune )	Précipité jaune	Précipité jaune
Réactif de Schiff (liquide incolore )	Coloration rose violacée	Test négatif.
Liqueur de Fehling (liquide bleu, coloration due aux ions $(\text{Cu}^{2+})$ complexe )	Précipité rouge brique de $\text{Cu}_2\text{O}$	Test négatif
Réactif de Tollens (liquide incolore ).	Dépôt d'argent métallique Ag	Test négatif

Les solutions aqueuses d'acide carboxylique ont un pH inférieur à 7.

1

Ecrire les formules semi-développées des monoalcools saturés

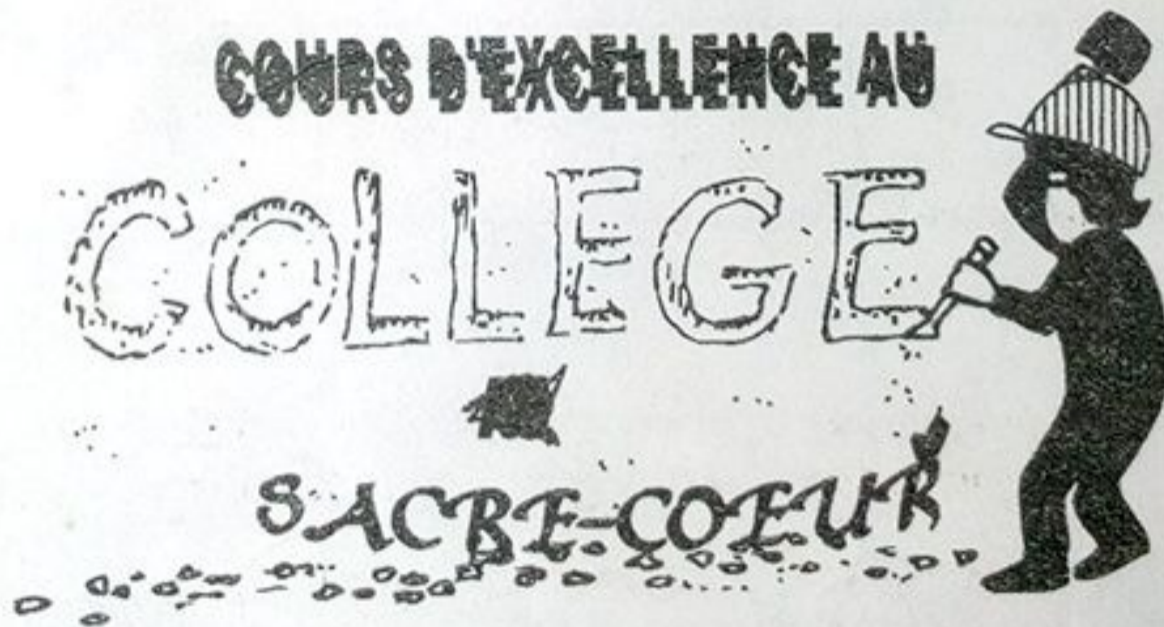
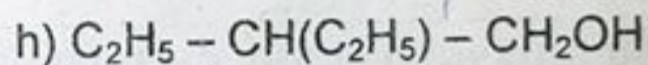
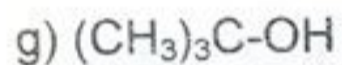
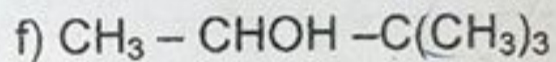
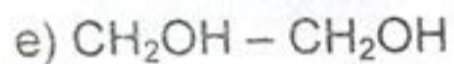
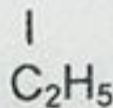
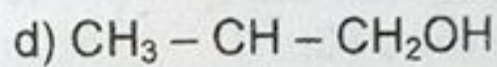
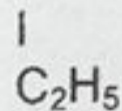
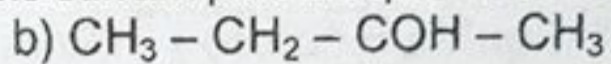
-en  $C_3$ ,

-en  $C_4$

tout en précisant le nom et la classe de chaque alcool.

2

Nommer les monoalcools et polyols suivant puis indiquer leur classe.



## 3

- 1-) Un monoalcool saturé a pour masse molaire  $M = 88\text{g/mol}$
- Trouver sa formule brute .
  - Ecrire les formules semi-développées correspondantes tout en précisant le nom et la classe de chaque isomère.
- 2) La combustion complète dans du dioxygène de 0,10 mole d'un monoalcool saturé a nécessité 13,5 litres de dioxygène, volume mesuré dans les CNTP. Trouver la formule brute de l'alcool.
- 3-) Un monoalcool saturé renferme en masse 26,70% d'oxygène.
- Trouver sa masse molaire.
  - Trouver sa formule brute.

## 4

Ecrire les formules semi-développées et donner le nom de la classe fonctionnelle de chacun des composés suivants :

- |                                  |                   |                      |
|----------------------------------|-------------------|----------------------|
| a) méthanol                      | b) butanone       | c) acide propanoïque |
| d) 2-méthylbutanal               | e) cyclohexanone  |                      |
| f) éthanoate d'éthyle            | g) méthoxyéthane  |                      |
| h) butan-2-ol                    | i) méthylpropanal |                      |
| j) méthylpropanoate d'isopropyle |                   |                      |
| k) acide diméthylpropanoïque     |                   |                      |

## 5

Quels composés organiques oxygénés contenant 3 atomes de carbone et un atome d'oxygène par molécule connaissez-vous ?  
Donner leur nom, formule semi-développée et nom de famille.

## 6

Quels composés organiques oxygénés contenant par molécules 3 atomes de carbone et deux atomes d'oxygène portés par le même atome de carbone connaissez-vous ?  
Donner leur nom, leur formule semi-développée et leur nom de famille .

## 7

Recopier le texte en le complétant :

- a) Le méthanol a pour formule ..... l'éthanol a pour formule ..... Ce sont des ..... caractérisés par le groupe .....  
Toutes les molécules d'alcool contiennent le groupe d'atomes ..... appelé ..... lié à un atome de .....
- b) La propanone de formule ..... et la butanone de formule ..... sont des ..... caractérisés par le groupe .....

c) Le propanal et la propanone ont même formule ..... Ce sont des isomères de.....

d) L'.....de formule  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  et l'.....de formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  sont des acides caractérisés par le groupe d'atomes ..... appelé .....

Les acides à longue chaîne carbonée linéaire saturés ou non saturés comportant un nombre d'atomes de carbone pair comme l'acide stéarique  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  et l'acide palmitique  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  sont appelés acides.....

e-) L'.....de formule  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  est un ..... Il a même formule brute que l'acide.....

Ces composés sont des.....de fonction .

f) En présence de platine ou de cuivre chauffé à incandescence l'éthanol est oxydé par l'oxygène de l'air en ..... que l'on peut déceler par le réactif de ..... et en acide .....

g) On peut préparer l'..... par hydratation de l'éthyne ou par oxydation de l'..... en présence de catalyseurs. La préparation industrielle de l'..... se fait par hydratation de l'éthène. C'est une réaction difficile. Elle se fait en présence d'un ..... qui est l'acide sulfurique.

## 8

1-) a) Qu'est-ce qu'un groupe carbonyle ?

b-) Comment reconnaître expérimentalement que la molécule d'un composé organique possède un groupe carbonyle ?

c) Quelles sont les 2 familles de composés oxygénés qui possèdent un groupe carbonyle ? Citer un exemple de chaque famille (formule semi-développée et nom).

2-) a) Qu'est-ce qu'un groupe carboxyle ?

b) Comment reconnaître expérimentalement que la molécule d'un composé organique possède un groupe carboxyle ?

c) Quelles sont les composés oxygénés qui possèdent un groupe carboxyle ? citer un exemple de chaque famille (formule semi-développée et nom).

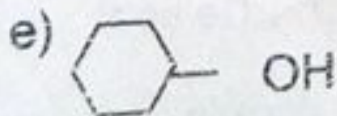
## 9

1-) Ecrire les formules semi-développées des produits obtenus lors de l'oxydation des alcools suivants, selon que l'oxydant est en excès ou en défaut.

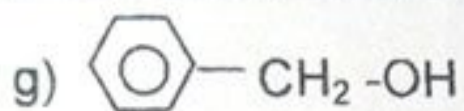
a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$       b)  $\text{CH}_3 - \text{OH}$

c)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$

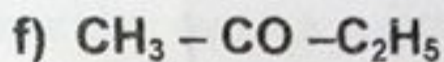
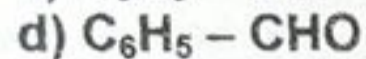
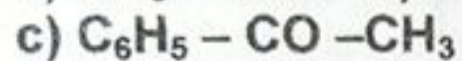
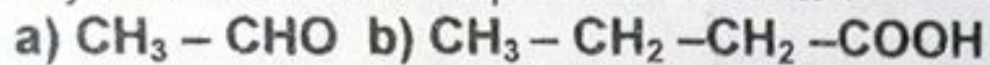
d-)  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



f)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$



2-) Ecrire les formules semi-développées des alcools qui lors de leur oxydation donnent les produits suivants .



## 10

Un composé organique de formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$  contient en masse 62,1% de carbone ,10,3% d'hydrogène

1-) Quelles sont les valeurs de x et y ?

2-) Ce composé est une cétone . Quelle est sa formule semi-développée ? quel est son nom ?

## 11

1-) Donner la formule brute d'un acide carboxylique saturé, non cyclique et possédant 5 atomes de carbone.

2-) Donner la formule semi-développée et le nom des différents acides isomères répondant à cette formule brute.

## 12

1-) On considère un monoalcool saturé A de masse molaire  $M = 74\text{g/mol}$ . Déterminer la formule brute de A. Ecrire les différentes formules semi-développées possibles en précisant le nom et la classe.

2-) On fait réagir A sur du permanganate de potassium en milieu acide . Cette réaction donne un produit organique A' qui , isolé, agit sur la DNPH , mais est sans action sur le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Donner la formule semi-développée de A' et les noms de A et A'.

## 13

On effectue une déshydratation d'une masse  $m = 100\text{ kg}$  de butan-1-ol.

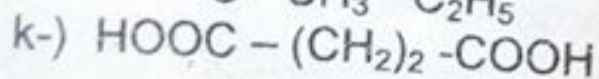
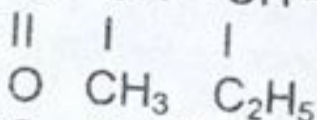
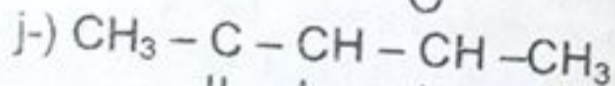
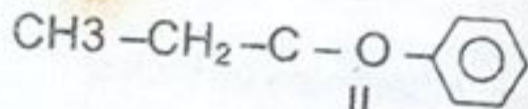
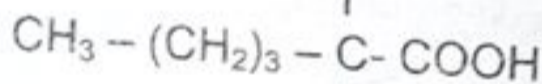
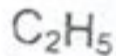
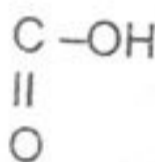
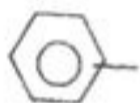
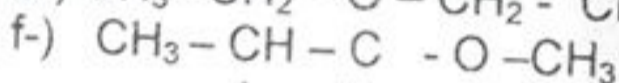
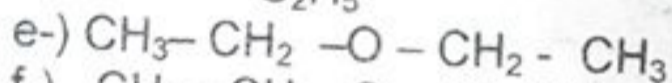
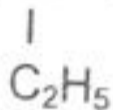
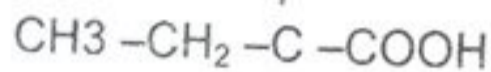
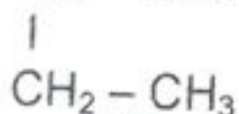
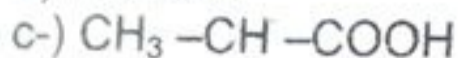
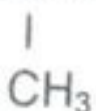
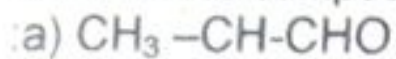
1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique . Quelle est le produit organique formé ?

2-) Quelle est la masse  $m'$  de ce produit formé que l'on peut espérer obtenir ?

3-) En réalité le produit obtenu a une masse  $m'' = 71\text{ kg}$  Quel est le rendement de la transformation chimique effectuée ?

14

Nommer les composés suivants



15

La combustion de 3,6 g d'un composé organique de formule brute  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$  donne un volume  $V = 4,8$  litres de dioxyde de carbone et de l'eau. La densité de vapeur du composé est  $d = 2,48$ .

- 1-) Ecrire l'équation-bilan de la combustion.
- 2-) Calculer la valeur de  $x$ .
- 3-) Ce composé est un aldéhyde. Donner les formules semi-développées possibles et les noms correspondants.

Dans les conditions expérimentales le volume molaire est de 24 litres.

## 16

Un composé organique A a pour formule  $C_4H_8O$ .

1-) Ce composé A donne un précipité jaune avec la DNPH.

Ecrire les formules semi-développées et donner les noms envisageables pour le composé A.

2-) Le composé A ne réagit ni avec le réactif de Schiff, ni avec la liqueur de Fehling. Que peut-on en conclure quant à la formule et au nom de A ?

## 17

1-) Un ester a pour masse molaire  $M = 102 \text{ g/mol}$ . Quelle est sa formule brute ?

Donner les formules semi-développées possibles. Les nommer.

2-) Un acide carboxylique a la même masse molaire que l'ester précédent. Déterminer les formules développées et nommer ces acides.

## 18 $\times$

L'analyse d'un composé organique A a conduit aux résultats suivants :

$\%C = 62,1$  ;  $\%H = 10,3$  ;  $\%O = 27,6$

1-) Déterminer sa formule brute sachant que la molécule ne comporte qu'un atome d'oxygène.

2-) Quelles fonctions peut posséder sa molécule

a) si son squelette est acyclique ?

b) si son squelette est cyclique ?

2-) A ne donne pas de précipité avec la DNPH et ne possède pas de squelette cyclique.

Quelles sont les formules semi-développées possibles pour A ?

Laquelle doit-on retenir pour A sachant qu'il s'agit d'un alcool ?

## 19

On dispose d'une solution d'acide éthanoïque. On prélève 10 mL de cette solution, on y verse goutte à goutte une solution de soude en présence d'indicateur coloré. Le virage de l'indicateur se produit lorsqu'on a versé 16 mL de soude.

1-) Ecrire l'équation – bilan de la réaction.

2-) Calculer la masse d'acide éthanoïque pur contenu dans un litre de la solution d'acide.

## 20

Il faut 10 mL de solution décimolaire de soude pour neutraliser 15 mL de solution d'un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée contenant 4 g d'acide pur par litre

- 1-) Trouver la masse molaire de l'acide .
- 2-) Trouver la formule brute de l'acide.

## 21

En présence d'air, le vin se transforme en vinaigre. Cela correspond à l'oxydation de l'éthanol contenu dans le vin en acide éthanoïque .

- 1-) Ecrire l'équation de la réaction .
- 2-) Quelle est la quantité maximale d'acide éthanoïque que l'on peut obtenir par oxydation de 100 litres de vin contenant 90 cm<sup>3</sup> d'éthanol pur par litre de vin (alcool à 9°)

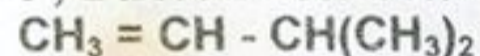
## 22

Un composé organique A de masse molaire 88 g/mol enferme en masse les pourcentages suivants :

carbone : 68,2% ; oxygène : 18,2% ; hydrogène : 13,6%

- 1-) Trouver sa formule brute.
- 2-) Ce composé est un alcool à chaîne ramifiée .  
montrer qu'il existe pour A cinq formules semi-développées possibles.  
Ecrire ces formules . Donner pour chacun d'eux le nom et préciser la classe .

3-) L'alcool A est obtenu par hydratation de l'alcène B de formule



Montrer qu'il existe deux formules semi-développées possibles pour A.

- 4-) l'oxydation de A donne un composé C qui réagit avec la DNPH et avec la liqueur de Fehling.

Trouver la formule semi-développée exacte de A.

*NB : l'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde , celle d'un alcool secondaire donne une cétone .*

*Un alcool tertiaire ne subit pas d'oxydation douce .*

## 23

On dissout 2,2 g d'un acide carboxylique de formule C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub> dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau, on obtient un solution d'acide S<sub>A</sub> de concentration molaire C<sub>A</sub>

- 1-) Exprimer C<sub>A</sub> en mol/L en fonction de n.
- 2-) On dose 20 cm<sup>3</sup> de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C<sub>B</sub> = 5,0 · 10<sup>-2</sup> mol/L

L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé 20 cm<sup>3</sup> de la solution de soude.

Calculer C<sub>A</sub>.

En déduire la formule brute de l'acide

3-) Mettant en évidence le groupement fonctionnel des acides carboxyliques, donner une formule développée de l'acide.

## 24

On dispose de 5 flacons contenant des liquides inconnus A, B, C, D et E, tous différents mais de formule  $C_3H_xO_z$ .

\* Chaque composé ne présente qu'un seul groupe oxygéné.

\* Les chaînes carbonées ne contiennent ni double liaison carbone-carbone, ni cycle.

\* Parmi les 5 produits, il y a deux alcools

\* L'oxydation de A conduit à C ou D; celle de B donne uniquement E.

1-) Ces expériences sont-elles suffisantes pour identifier ces 5 composés? Justifier.

2-) Le composé C réagit avec la liqueur de Fehling contrairement à D; en déduire la nature, la formule semi-développée et éventuellement le nom des 5 composés.

**NB ; Lire le NB de l'exercice 22.**

## 25

Un composé organique a pour formule  $C_xH_yO_z$  contient en masse 54,5% de carbone, 9,1% d'hydrogène.

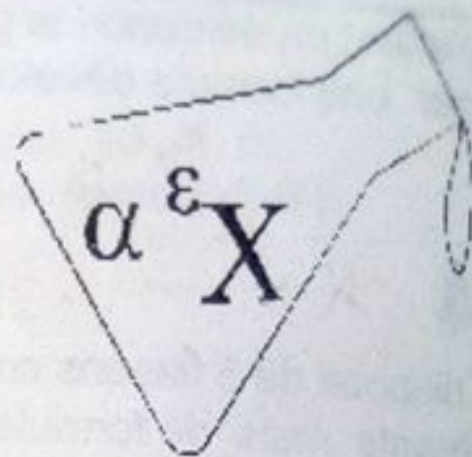
1-) Quelles sont les formules brutes possibles?

2-) Ecrire la formule semi-développée et donner le nom du composé A ayant la masse molaire la plus faible?

3-) Quelle est la formule brute des composés ayant une masse molaire deux fois plus grande que celle de A?

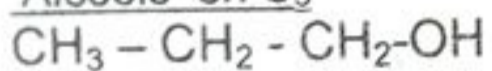
Ecrire les formules semi-développées de ces composés et préciser les fonctions correspondantes.

# CORRECTION

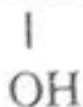


1

Alcools en C<sub>3</sub>

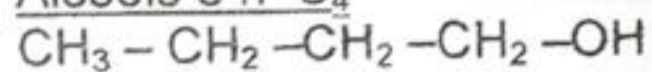


propan-1-ol (primaire)

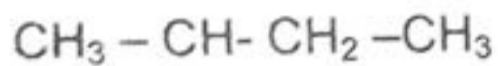


propan-2-ol (secondaire)

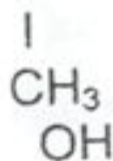
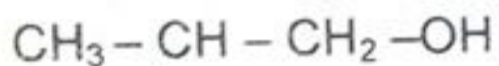
Alcools en C<sub>4</sub>



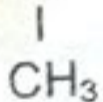
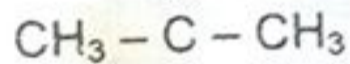
butan-1-ol (primaire)



butan-2-ol (secondaire)



méthylpropan-1-ol (primaire)



méthylpropan-2-ol (tertiaire)

2

- a) propan-2-ol (2<sup>aire</sup>)
- b) 3-méthylpentan-3-ol (3<sup>aire</sup>)
- c) propane -1,2,3- triol (2 fois primaire et une fois secondaire)
- d) 2-méthylbutan-1-ol (1<sup>aire</sup>)
- e) éthane-1,2-diol (2 fois primaire)
- f) 3,3-diméthylbutan-2-ol (2<sup>aire</sup>)
- g) 2-méthylpropan-2-ol (3<sup>aire</sup>)
- h) 2-éthylbutan-1-ol (1<sup>aire</sup>)

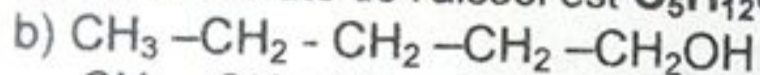
## 3

1)a) Formule générale d'un monoalcool saturé  $C_nH_{2n+2}O$

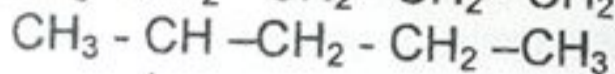
La masse molaire est donc  $M = 14n + 18$

$$14n + 18 = 88 \rightarrow n = 5$$

La formule brute de l'alcool est  $C_5H_{12}O$



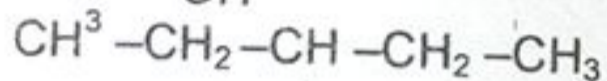
pentan-1-ol



pentan-2-ol

|

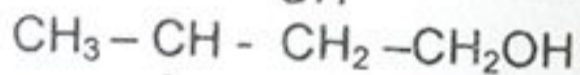
OH



pentan-3-ol

|

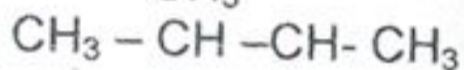
OH



3-méthylbutan-1-ol

|

CH<sub>3</sub>

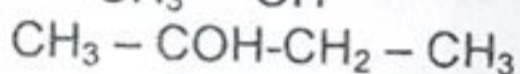


3-méthylbutan-2-ol

|

CH<sub>3</sub>

OH



2-méthylbutan-2-ol

|

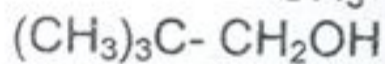
CH<sub>3</sub>



2-méthylbutan-1-ol

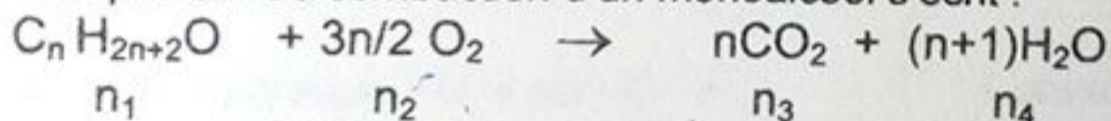
|

CH<sub>3</sub>



diméthylpropan-2-ol

2-) L'équation de combustion d'un monoalcool s'écrit :



$n_1$

$n_2$

$n_3$

$n_4$

$$n_1 = 0,1 \text{ mol} ; n_2 = \frac{V}{V_m} = \frac{13,5}{22,4} = 0,6 \text{ mol}$$

$$\frac{n_1}{1} = \frac{2n_2}{3n} \rightarrow n = 4 \text{ La formule brute est } C_4H_{10}O$$

3)a) formule brute des monoalcools saturés  $C_nH_{2n+2}O$

La masse d'oxygène contenue dans une mole est 16 g

La masse d'oxygène contenue dans 100g est 236,7 g

$$\frac{16}{M} = \frac{236,7}{100} \Rightarrow M = 60 \text{ g/mol.}$$

b)  $12n + 2n + 18 = 60 \rightarrow n = 3$

La formule brute demandée est  $C_3H_8O$

## 3

1)a) Formule générale d'un monoalcool saturé  $C_nH_{2n+2}O$

La masse molaire est donc  $M = 14n + 18$

$$14n + 18 = 88 \rightarrow n = 5$$

La formule brute de l'alcool est  $C_5H_{12}O$

b)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$  pentan-1-ol

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$  pentan-2-ol

|

OH

$CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_3$  pentan-3-ol

|

OH

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2OH$  3-méthylbutan-1-ol

|

CH<sub>3</sub>

$CH_3 - CH - CH - CH_3$  3-méthylbutan-2-ol

|

CH<sub>3</sub>

OH

$CH_3 - COH - CH_2 - CH_3$  2-méthylbutan-2-ol

|

CH<sub>3</sub>

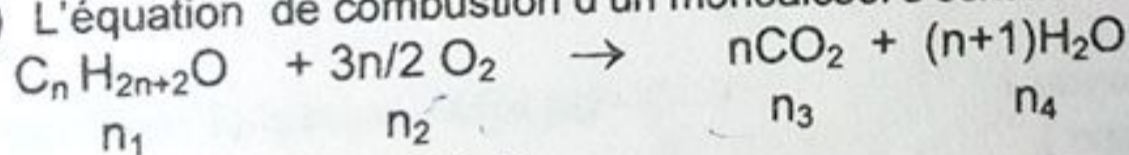
$CH_2(OH) - CH - CH_2 - CH_3$  2-méthylbutan-1-ol

|

CH<sub>3</sub>

$(CH_3)_3C - CH_2OH$  diméthylpropan-2-ol

2-) L'équation de combustion d'un monoalcool s'écrit :



$$n_1 = 0,1 \text{ mol} ; n_2 = \frac{V}{V_m} = \frac{13,5}{22,4} = 0,6 \text{ mol}$$

$$\frac{n_1}{1} = \frac{2n_2}{3n} \rightarrow n = 4 \text{ La formule brute est } C_4H_{10}O$$

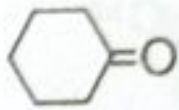
3)a) formule brute des monoalcools saturés  $C_nH_{2n+2}O$   
 La masse d'oxygène contenue dans une mole est 16 g  
 La masse d'oxygène contenue dans 100g est 236,7 g

$$\frac{16}{M} = \frac{236,7}{100} \Rightarrow M = 60 \text{ g/mol.}$$

b)  $12n + 2n + 18 = 60 \rightarrow n = 3$   
 La formule brute demandée est  $C_3H_8O$

4

a)  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (alcool)      b)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$  (cétone)c)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  (acide carboxylique)d)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CHO}$ 

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 (aldéhyde) ; e) 
f)  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$  (ester)g)  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$  (étheroxyde)h)  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$ 

(alcool)

i)  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C(=O)-H}$  (aldéhyde)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{CH}_3\text{-CH-C-O-CH-CH}_3 \\ | \quad || \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

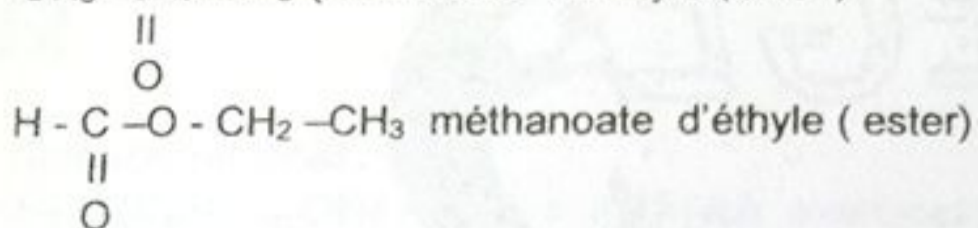
(ester)

k)  $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-COOH}$  (acide carboxylique)

5

 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (alcool et éther-oxyc) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (aldéhyde et cétone) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  propan-1-ol $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$  (propan-2-ol) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$  méthoxyéthane): ether-oxyc $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$  propanal : aldéhyde $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  propanone : cétone

6

Formule  $C_3H_6O_2$  $CH_3 - CH_2 - COOH$  acide propanoïque (acide carboxylique). $CH_3 - C - O - CH_3$  (éthanoate d'éthyle (ester))

7

a-)  $CH_3 - OH$  ;  $CH_3 - CH_2 - OH$  ; composé ; hydroxyle ;  $-OH$  ; hydroxyle ; carbone tétraédrique .

b-)  $CH_3 - CO - CH_3$  ;  $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$  ; composé ; carbonyle.

c-) brute ; fonction, .

d-) ) acide éthanoïque ; acide propanoïque ;  $-COOH$  ; carbonyle ; acides

e-) éthanoate d'éthyle ; ester ; butanoïque ; isomères .

f-) éthanal , Schiff ; éthanoïque.

g) éthanal ; éthanol ; éthanol ; catalyseur .

8

1-) a) C'est le groupe défini par  $-\text{C}-$



b-) par le test à la DNPH (Si en introduisant quelques gouttes d'un composé contenant un groupe carbonyle dans la DNPH, on obtient un précipité jaune vif ou jaune orangé, le test est dit positif)

c-) Les aldéhydes et les cétones.

exemples  $CH_3 - CH_2 - CHO$  propanal ;

$CH_3 - CO - CH_3$  propanone .

2-) a) c'est un groupe défini par  $-\text{C}-OH$

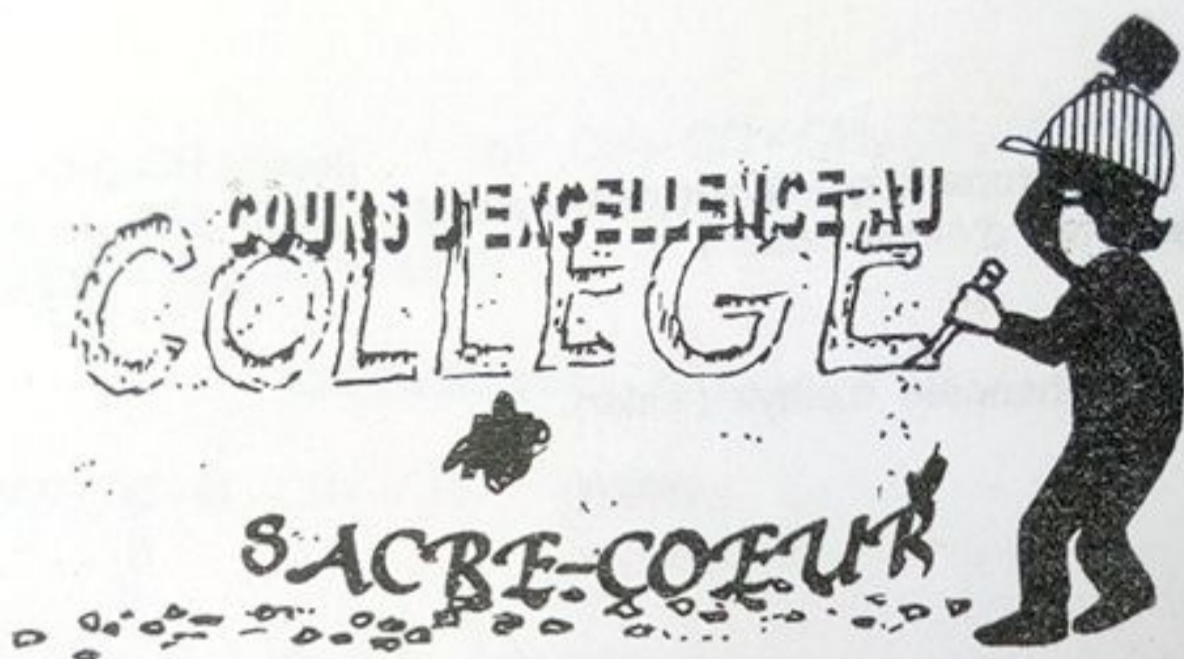


b) par un détecteur de pH (indicateur coloré, papier pH, pH-mètre).

Si le pH de la solution est acide, le test est dit positif

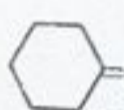
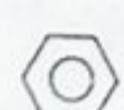
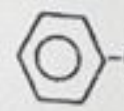
c) les acides carboxyliques

exemples :  $CH_3 - COOH$  : acide éthanoïque (ou acide acétique)



9

Solution partielle

- 1)-a)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$  (en défaut) ;  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  (en excès)
- b-)  $\text{H-CHO}$  (en défaut) ;  $\text{H-COOH}$  (en excès)
- c)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$  (en défaut)  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$  (en excès)
- d)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$  (en défaut ou en excès)  
 ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$  (en excès)
- e)  (en défaut ou en excès).
- f) pas d'oxydation ménagée
- g)  -CHO (en défaut)       -COOH (en excès)

10

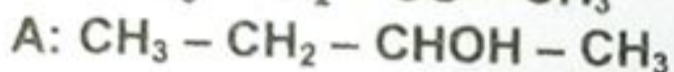
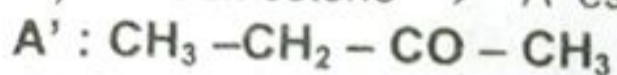
Réponse partielle :  $x = 3$  ;  $y = 6$

11

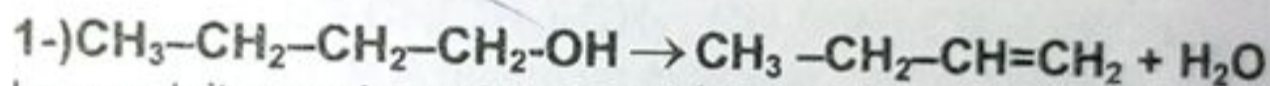
Réponse partielle

- 1)  $C_5H_{10}O_2$
- 2) Il en existe 4.

12

Solution partielle1-)  $M(C_nH_{2n+1}OH) = 74 \rightarrow n=4$  (voir exercice 1)2-) A' est un cétone  $\rightarrow$  A est un alcool secondaire

13



Le produit organique formé est le but-1-ène.

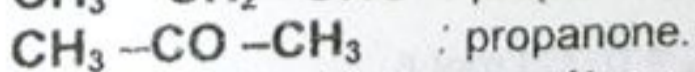
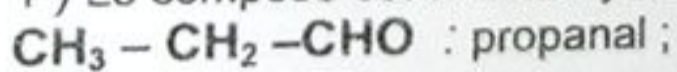
2-) L'équation de la réaction montre que l'on a  
 $n(\text{alcool}) = n(\text{alcène})$ 

$$\frac{m}{M} = \frac{m'}{M'} \rightarrow m' = 75,7 \text{ kg.}$$

$$3-) \text{ Le rendement est } R = \frac{n''}{n'} = \frac{\frac{m''}{M'}}{\frac{m'}{M'}} = \frac{m''}{m'} = 0,94$$

16

1-) Le composé est un aldéhyde ou une cétone.

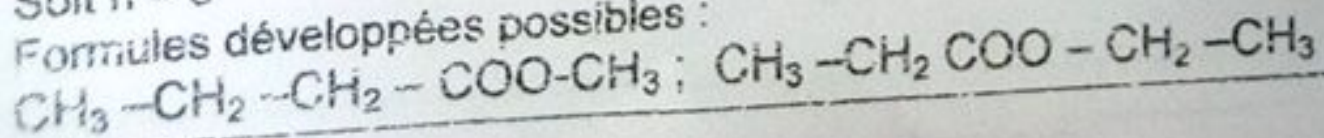


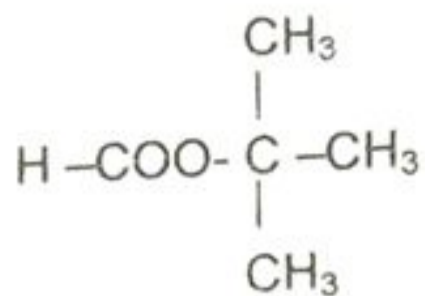
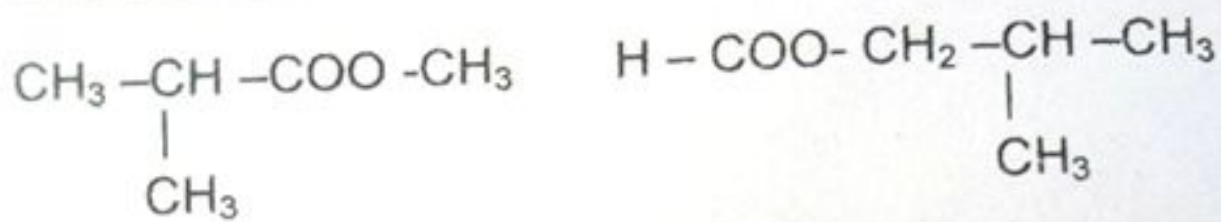
2-) Le composé est une cétone.

17

Formule d'un ester  $C_nH_{2n}O_2$ Masse molaire  $M = 14n + 32 = 102$ Soit  $n = 5$ 

Formules développées possibles :





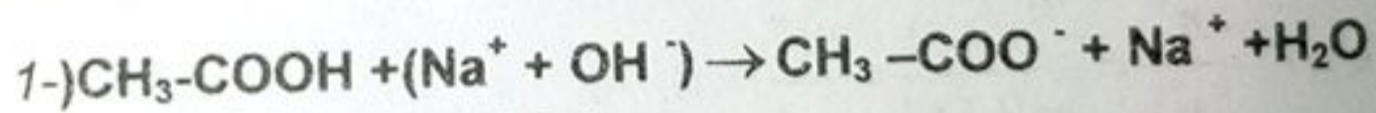
## 18

Réponse partielle

1-)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

3-)  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$  ;  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (A)

## 19



2-) A l'équivalence, on a :

$$n(\text{CH}_3\text{CCOH}) = n(\text{OH}^-) = C_b V_b = 0,1 \cdot 16 \cdot 10^{-3} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Masse d'acide pur dans 10 ml :

$$m(\text{acide}) = n(\text{acide}) M(\text{acide}) = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

la masse d'acide pur dans 1000 ml sera donc égale à 9,6 g

## 20

La concentration molaire volumique de l'acide est  $C_a = 0,066 \text{ mol/l}$ .

Nous pouvons écrire aussi qu'elle est égale à  $\frac{m}{MV} = \frac{4}{M(1)}$

La masse molaire de l'acide est donc  $M = \frac{4}{C_a} = 60,2 \text{ g/mol}$

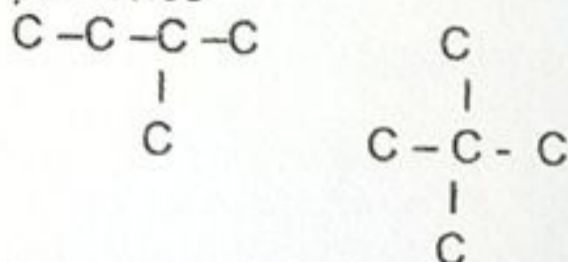
## 22

Solution partielle

$$1-) \text{ formule brute } C_xH_yO_z : \frac{12x}{68,2} = \frac{y}{13,6} = \frac{16z}{18,2} = \frac{88}{100}$$

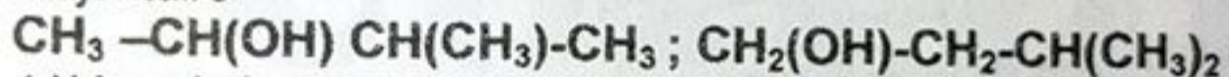
$$\Rightarrow x=5 ; y=12 ; z=1 \rightarrow C_5H_{12}O$$

2-) A possédant une chaîne ramifiée, il a 2 squelettes carbonés possibles



Ce qui correspond à 5 formules semi-développées (3 alcools primaires, 1 alcool secondaire et 1 alcool tertiaire).

3-) L'hydratation peut donner ici deux alcools dont l'un est majoritaire



4-) L'oxydation de A donne un aldéhyde : la formule de A est donc  $CH_2(OH)-CH_2-CH(CH_3)_2$

## 25

Solution partielle

1-) formule brute  $C_xH_yO_z$

On peut montrer facilement que l'on a :

$$x=2z \text{ et } y=4z$$

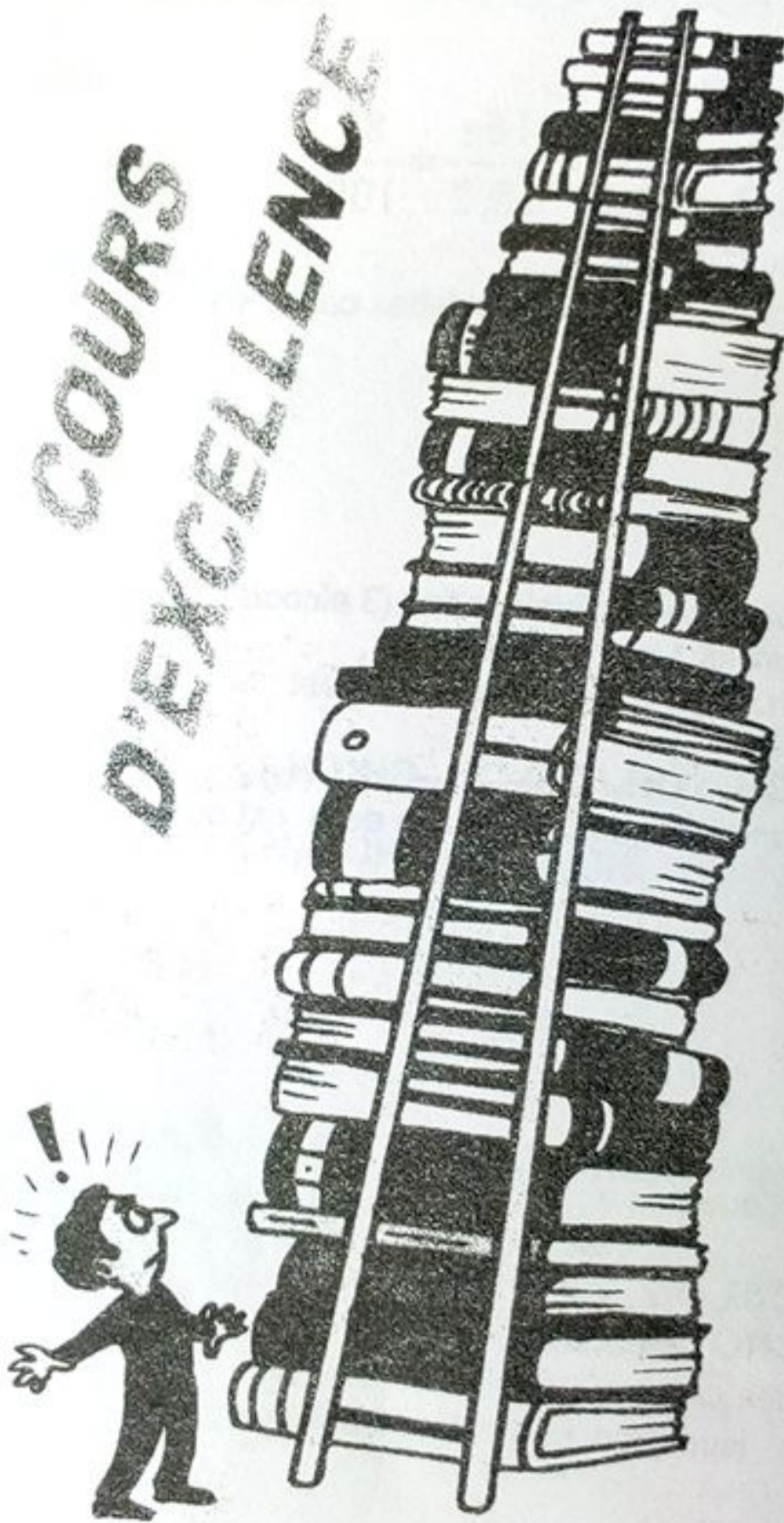
La formule s'écrit donc  $(C_2H_4O)_z$

2-)  $z=1$   $C_2H_4O$  ( $CH_3-CHO$  : éthanal)

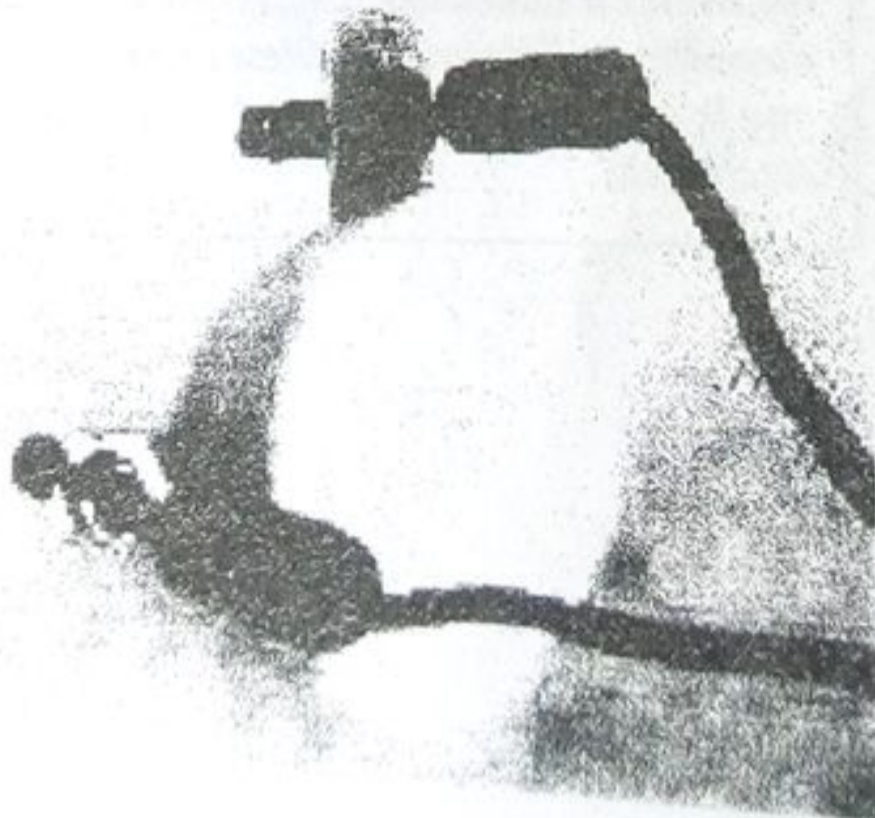
$z=2$   $\rightarrow C_4H_8O_2$ : acides carboxyliques et esters

Vérifier qu'il a deux acides isomères et 4 esters isomères.

**COURS  
D'EXCELLENCE**



# CHIMIE IONIQUE





*Volta, Alessandro, comte  
(1745-1827),  
physicien italien, .*

*Après avoir étudié l'électricité atmosphérique, il inventa, en 1800, la pile dite voltaïque, premier appareil produisant un courant d'électrique continu. Napoléon I<sup>er</sup> le fit comte en 1801, en hommage à son travail dans le domaine de l'électricité. C'est en son honneur que le nom de volt fut donné à une unité électrique.*

# REVISION

## IDENTIFICATION DE QUELQUES IONS

Un certain nombre de cations métalliques se caractérisent par la couleur du précipité d'hydroxyde qu'ils donnent par action des ions  $\text{OH}^-$  (exemple : action d'une solution d'hydroxyde de sodium).

Certains de ces précipités disparaissent par addition d'un excès d'ions  $\text{OH}^-$  ou par action d'une solution d'ammoniac.

Le tableau ci-dessus résume ces actions de caractérisation.

Ions	Test fondamental	Hydroxyde de sodium en excès	Action d'une solution d'ammoniac
$\text{Fe}^{2+}$ (vert)	$+ 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	Précipité insoluble	Précipité insoluble
$\text{Fe}^{3+}$ (rouille)	$+ 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	Précipité insoluble	Précipité insoluble
$\text{Zn}^{2+}$ (incolore)	$+ 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$	Disparition du précipité	Disparition du précipité
$\text{Al}^{3+}$ (incolore)	$+ 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	Disparition du précipité	Précipité insoluble
$\text{Cu}^{2+}$ (bleu)	$+ 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	Précipité insoluble	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^-$

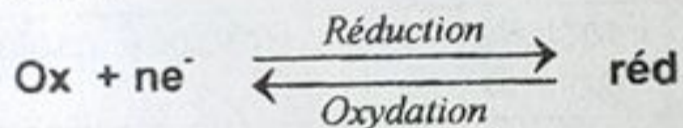
# CHAPITRE I

## COUPLE ION METALLIQUE / METAL

- Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons ; il subit alors une réduction.
  - Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons ; il subit alors une oxydation.
  - L'oxydation est une perte d'électrons.
  - La réduction est un gain d'électrons.
  - Une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui met en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs.
- Le transfert d'électrons s'effectue du réducteur Réd 1 d'un couple Ox1/Réd1 à l'oxydant Ox2 du couple Ox2/Réd2.

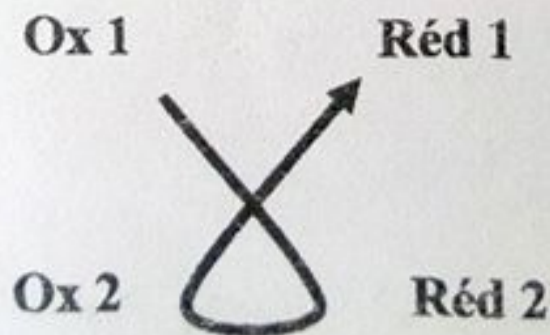
L'oxydant et le réducteur constituent un couple oxydant – réducteur noté Ox/Réd.

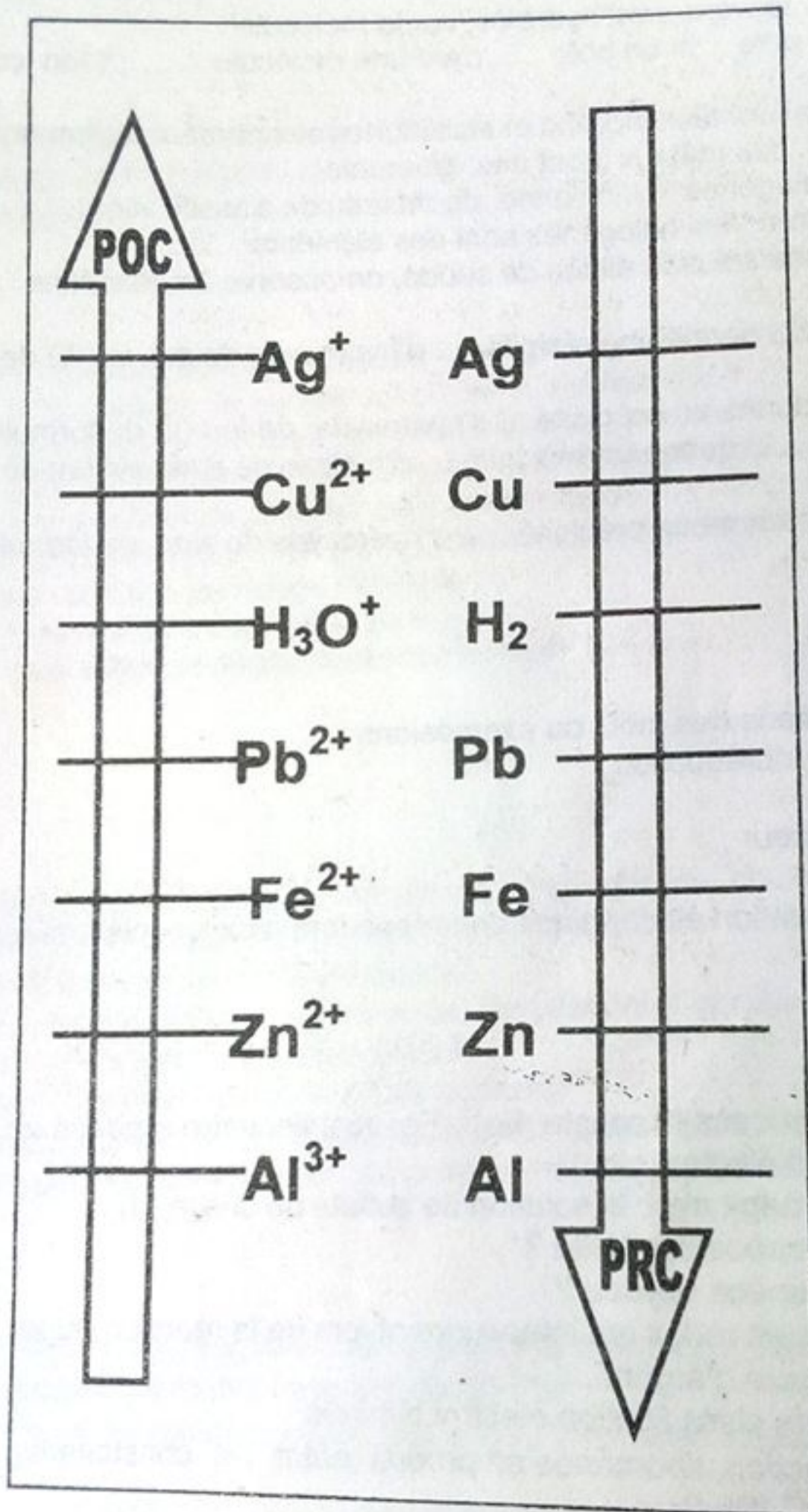
Pour un couple Ox/Réd :



On peut classer qualitativement les différents couples ion métallique /métal en fonction du pouvoir oxydant croissant de leur cation  $M^{n+}$ . Plus le réducteur d'un couple est fort, plus l'oxydant conjugué est faible et vice-versa.

Le classement électrochimique des couples permet de prévoir la réaction spontanée entre les espèces constituant deux couples. L'oxydant le plus fort réagit spontanément sur le réducteur le plus fort. Ce qui correspond à la règle du « gamma »





CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE  
DES METAUX

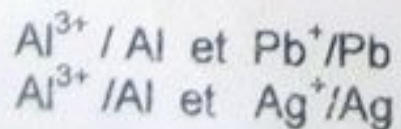
## 1

Recopier ce texte en complétant les phrases.

- 1-) En solution ....., les ions sont hydratés, car la molécule d'eau présente un pôle ... et un pôle ..... c'est une molécule ..... L'ion cuivre (II) s'écrit .....
- 2-) Les atomes des métaux alcalins et alcalino-terreux perdent facilement ..... ou ..... électrons : ces métaux sont des éléments .... Les atomes des halogènes (... colonne du tableau de classification) ..... facilement un électron : les halogènes sont des éléments .....
- 3-) En présence d'une solution diluée de soude, on observe les réactions suivantes :
- a-) L'ion cuivre (II) .... donne un précipité .... d'hydroxyde de cuivre (II) de formule ....
- b-) L'ion fer (II) .... donne un précipité .... d'hydroxyde de fer (II) de formule ....
- c-) L'ion aluminium ..... donne un précipité ... d'hydroxyde d'aluminium de formule .....
- d-) L'ion zinc (II)..... donne un précipité ..... d'hydroxyde de zinc de formule .....

## 2

- 1-) Donner les définitions des mots ou expressions :
- a-) réaction d'oxydoréduction.
- b-) oxydant ;
- c-) pouvoir réducteur ;
- d-) réduction.
- 2-) Ecrire la demi-équation électronique correspondant aux couples rédox :
- a-)  $Zn^{2+} / Zn$
- b-)  $Ag^+ / Ag$
- c-)  $Al^{3+} / Al$
- d-)  $Na^+ / Na$
- 3-) a) Quel est l'oxydant dans le couple  $Fe^{2+} / Fe$ . Justifier votre réponse en explicitant le transfert d'électrons.
- b-) Quand le zinc réagit avec la solution de sulfate de cuivre (II) :
- quelle est l'espèce oxydante ?
  - quelle est l'espèce oxydée ?
- c-) Quels sont les couples rédox qui interviennent lors de la réaction du fer avec la solution de nitrate d'argent .
- 4-) En vous aidant de la classification électrochimique :
- a-) Préciser quelle réaction spontanée se produit entre les constituants des couples  $Ag^+ / Ag$  et  $Pb^{2+} / Pb$  ?
- b-) Quels sont parmi les métaux argent, fer et plomb ceux qui peuvent réduire les ions cuivre(II) ?
- c-) Prévoir les réactions entre les couples suivants et écrire les équations - bilan :



5-) Parmi les espèces chimiques suivantes :  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

- quel est l'oxydant le plus fort ?
- quel est le réducteur le plus fort ?

### 3

Dans un mélange de solutions de sulfate de cuivre (II) et de nitrate d'argent :

- a-) on plonge un fil d'argent ; qu'observe-t-on ?
- b-) on plonge ensuite une lame de cuivre ; qu'observe-t-on ?

### 4

1-) Y a-t-il réaction, et si oui, laquelle, lorsqu'on met en présence :

- a) une solution de sulfate de cuivre et du mercure ?
- b) une solution de nitrate de plomb et du cuivre ?
- c) une solution de sulfate de nickel et de l'aluminium ?
- d) une solution de chlorure d'or et du zinc ?

2-) Qu'observe-t-on quand on plonge une lame de fer dans

- a) une solution de nitrate d'argent ;
- b) une solution de sulfate de cuivre ;
- c) une solution de chlorure d'aluminium ?

### 5

Quand on plonge une lame de fer dans une solution de chlorure de mercure (II), celle-ci se recouvre d'un dépôt noirâtre de mercure. La solution initialement incolore verdit légèrement.

1-) Interpréter en mettant en évidence l'oxydation et la réduction.

Ecrire l'équation bilan d'oxydoréduction.

Préciser les couples mis en jeu. Les classer.

2-) En supposant le fer en excès, quelle est la nature de la solution finale ?

Comment peut-on caractériser les cations métalliques de cette solution ?

### 6

Les ions argent  $\text{Ag}^+$  réagissent avec le plomb métallique pour donner un dépôt d'argent métallique et des ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$

1-) Quels sont les couples rédox mis en jeu ? Préciser chaque fois l'oxydant et le réducteur

2-) Ecrire les demi-équations correspondantes puis l'équation bilan.

3-) Quelles sont les transformations subies par les réactifs ?

7

On plonge une lame de zinc dans  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire  $C = 0,02 \text{ mol/L}$ .

On admet que la réaction est totale et que le zinc est en excès.

1-) Qu'observe-t-on ?

Ecrire l'équation bilan de la réaction .

2-) Quelle est la masse de zinc qui a été oxydée ?

3-) Quelle est la masse du dépôt métallique ?

On donne en g/mol les masses molaires

Zn : 65,4      Cu : 63,5 .

8

On ajoute de la limaille de fer dans un volume  $V = 200 \text{ cm}^3$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire  $C = 0,5 \text{ mol/l}$ .

1-) Au bout d'un certain temps la solution devient incolore : expliquer .

2-) Calculer la masse minimum de fer qu'il a fallu introduire

On donne : masse molaire du fer :  $56 \text{ g/mol}$ .

9

On agite pendant plusieurs heures un mélange contenant :

- 50 ml de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
- 224 mg de poudre de fer.

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) On admet que la réaction est totale.

-Déterminer alors les concentrations des ions métalliques dans la solution, ainsi que les masses du dépôt métallique et du fer éventuellement excédentaire.

On donne :  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Cu}) 63,5 \text{ g/mol}$ .

10

On fait réagir de la grenaille de zinc sur  $V_1 = 100 \text{ ml}$  d'une solution de chlorure de cuivre (II) à  $0,10 \text{ mol/L}$ .

1-) Que se passe-t-il ? Traduire ces observations par l'écriture d'une équation bilan.

Montrer que cette réaction est une oxydoréduction .

2-) Quelle est la masse de zinc disparue quand la solution est devenue parfaitement incolore ?

3-) Quel volume de solution molaire de soude faut-il verser pour précipiter tous les ions zinc de la solution ?

4-) Quel volume de soude molaire faut-il ajouter pour transformer tout le précipité d'hydroxyde de zinc en ions zincate solubles de formule  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^{2-}$  ?

NB :

- les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  n'interviennent pas dans les réactions.

- On admet que l'hydroxyde de zinc est totalement précipité alors qu'aucun ion zincate  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^{2-}$  n'est encore formé : les réactions de formation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et de  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^{2-}$  sont supposées successives .

## 11

Dans une solution de chlorure de mercure (II) ( $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ), on immerge de la tournure de cuivre.

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) Le précipité bleu obtenu par action d'une solution d'hydroxyde de sodium sur 100 ml de la solution obtenue, lavé, séché, a une masse  $m = 1,95 \text{ g}$ .

Quelle est la concentration molaire des ions  $\text{Cu}^{2+}$  présents dans la solution avant ajout de la soude

On donne en g/mol les masses molaires

$M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5$

## 12

1-) Quelle masse de chlorure de fer (III) doit-on dissoudre dans 200 ml d'eau pour que dans la solution ainsi préparée la concentration molaire des ions  $\text{Fe}^{3+}$  soit égale à

0,10 mol/l ?

2-) Quelle masse de magnésium peut-on faire disparaître complètement par action de la solution précédente ?

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ .

## 13

On réalise une solution de sulfate de cuivre (II) hydraté  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en dissolvant 58 g de cristaux bleus dans  $V = 500 \text{ ml}$  de solution .

1-) Quelle est la concentration molaire de la solution ainsi obtenue ?

Combien y a-t-il d'ions sulfate et d'ions cuivre (II) par millimètre cube de solution ?

2-) On ajoute ensuite de la limaille de fer dans la solution .

Une réaction peut-elle avoir lieu ? Justifier .

Quelle est son équation bilan ?

Quelle est la masse minimale de limaille de fer à ajouter dans un bécher contenant  $V' = 50 \text{ cm}^3$  de la solution précédente si l'on veut faire disparaître la couleur bleue de la solution ?

3-) Quelle est la quantité de matière d'électrons échangés ? Quelle est la quantité d'électricité correspondante ?

Pendant combien de temps faut-il faire circuler un courant d'intensité  $I = 5 \text{ A}$  pour mettre en jeu cette quantité d'électricité ?  
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{S}) = 32 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$

## 14

De la tournure de cuivre est immergée dans  $V = 200 \text{ ml}$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . Un dépôt métallique se forme, sa masse est  $m = 54 \text{ mg}$ .

- 1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- 2-) La réaction est-elle totale ?  
Si elle ne l'est pas, calculer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  à la fin de la solution.
- 3-) Calculer la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la fin de la solution.

## 15

On plonge une lame de zinc dans  $V = 50 \text{ ml}$  d'une solution de nitrate de plomb de concentration  $C = 0,2 \text{ mol/l}$ .

- 1-) Quels sont les phénomènes observés ? Ecrire l'équation bilan correspondante.
  - 2-) En supposant la réaction totale, calculer la masse du dépôt métallique obtenu.
  - 3-) On filtre et on ajoute goutte à goutte au filtrat une solution de soude. Il apparaît un précipité blanc.  
Quel est ce précipité ?
  - 4-) Si on continue à ajouter la solution d'hydroxyde de sodium en grande quantité, qu'observe-t-on ?
- On donne en g/mol les masses molaires  
 $\text{O} : 16$  ;  $\text{H} : 1$  ;  $\text{Zn} : 65,4$  ;  $\text{Pb} : 207$

## 16

On dissout une masse  $m$  de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  pur et sec dans un litre d'eau.

On effectue un prélèvement de  $V = 50 \text{ ml}$  de la solution obtenue et on ajoute de la poudre de zinc en excès.

- 1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
  - 2-) Sachant que la masse d'argent déposé est de  $0,33 \text{ g}$ , calculer la valeur de  $m$ .
  - 3-) On ajoute ensuite, dans le prélèvement et après réaction et filtration, de l'hydroxyde de sodium goutte à goutte.  
Qu'observe-t-on ?  
Quelle masse maximale de précipité peut-on théoriquement obtenir ?  
Quand on a versé une grande quantité d'hydroxyde de sodium, sous quelle forme se retrouve l'élément zinc dans la solution ?
- On donne en g/mol les masses molaires suivantes :  
 $\text{N} : 14$  ;  $\text{O} : 16$  ;  $\text{Zn} : 65,4$  ;  $\text{Ag} : 108$

17

On plonge pendant quelques minutes un morceau de zinc dans une solution (A) de nitrate d'argent de volume

$V = 100 \text{ ml}$  et de concentration molaire  $C = 0,10 \text{ mol/l}$ .

On retire le morceau de zinc et on filtre : on obtient une solution (B). On ajoute à la solution (B) une solution de chlorure de sodium en excès.

On observe un précipité blanc qu'on filtre et qu'on sèche. La masse obtenue est  $m = 0,480 \text{ g}$ .

1-) Ecrire les équations bilan des réactions qui se sont produites.

2-) Calculer les concentrations molaires des ions argent et des ions zinc dans la solution (B).

18

On laisse tomber  $m = 3 \text{ g}$  de poudre de fer dans  $V = 20 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration molaire  $C$ .

Après agitation, filtration et séchage, on obtient un résidu de masse  $m' = 7 \text{ g}$ .

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui s'est produite.

2-) Montrer que tout le fer n'a pas réagi.

Calculer la masse de fer ayant réagi.

3-) Calculer  $C$ .

COUPLE  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ 

19

1-) Quel est l'oxydant susceptible d'être réduit en molécule de dihydrogène ?

Ecrire le couple correspondant, écrire la demi-équation correspondante.

2-) Dans quel type de solution l'oxydant considéré dans la question précédente est-il présent en grande quantité,

Citer 3 exemples de solutions.

Laquelle est la plus adaptée à l'étude du couple Ox/ Réd considéré ? Pourquoi ?

3-) Compléter les phrases suivantes.

a-) Le fer et le.... sont deux métaux susceptibles d'être ..... par l'ion hydronium.

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et l'ion .... Sont deux espèce susceptibles d'être..... par la forme .... de l'ion hydronium qui est le .....

b-) Les ions  $\text{H}^+$  sont.... par les métaux plus réducteurs que.....

Le dihydrogène est oxydé par les ..... métalliques plus ..... que l'ion  $\text{H}^+$ .

20

A - Cochez chaque fois la (les) réponse(s) exacte(s).

1-) Une solution d'acide chlorhydrique attaque le fer

a) avec dégagement de dihydrogène

b) avec dégagement de dichlore :

c) sans dégagement gazeux.

$$Q = Ne$$

$$I = Qt$$

$$Q = It$$

$$0,05$$

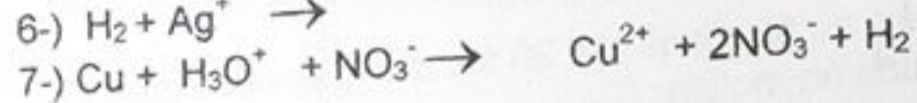
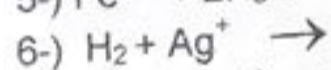
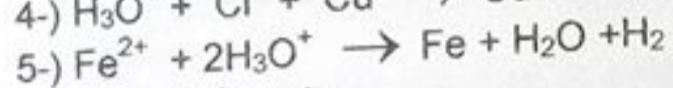
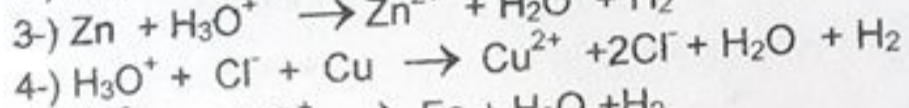
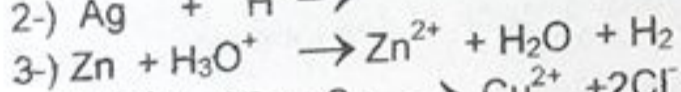
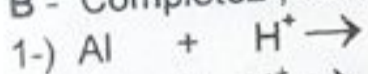
2-) Une solution de chlorure d'argent réagit avec le dihydrogène

- avec dégagement de dichlore ;
- avec dépôt métallique ;
- sans dépôt métallique .

3-) Une solution d'acide sulfurique attaque l'aluminium

- avec formation d'ions aluminium ;
- avec dégagement de dihydrogène ;
- sans dégagement gazeux .

B - Complétez , corrigez , équilibrez ou commentez les équations suivantes



## 21 ✕

Dans un volume  $V = 10\text{ml}$  de solution décimolaire d'acide chlorhydrique on laisse tomber  $m = 0,65\text{g}$  de zinc pur .

- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit
- Calculer les quantités de matière de zinc et d'ions hydronium en présence. Préciser le réactif limitant.
- Calculer le volume de dihydrogène dégagé dans les CNTP à la fin de la réaction .

Calculer la masse de cristaux de chlorure de zinc qu'on peut obtenir par évaporation de la solution finale.

On donne en g /mol :  $M(\text{Zn}) = 65,4$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$

## 22 ✕

On ajoute de la limaille de fer en excès à un volume  $V = 200\text{ cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C = 8 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ . Le métal est attaqué et donne des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$

- Quelle est la masse de fer qui est attaqué en supposant la réaction totale ?
  - Quel est le volume de dihydrogène (mesuré dans les conditions normales) dégagé au cours de cette attaque ?
  - Quelle est la concentration des ions fer (II) de la solution obtenue ?
- On donne :  $M(\text{Fe}) = 56\text{ g/mol}$ .

**23**

On fait agir un volume  $V = 200$  mL de solution molaire d'acide chlorhydrique sur  $m = 3$  g de fer.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on constate que tout le fer a disparu.

1-) a) Quelle est la nature de ce dégagement gazeux ?

Quel est le volume du gaz dégagé

b-) Vérifier que l'acide chlorhydrique est bien en excès.

2-) On ajoute ensuite une solution de soude. Tout d'abord, il n'apparaît aucune transformation puis un précipité vert se forme.

a) Justifier ces observations.

b) Quelle masse de précipité vert peut-on obtenir ?

Dans les conditions de l'expérience le volume molaire est de 24 litres.

On donne :  $M(\text{Fe}) = 56$  g/mol.

**24**

On verse 10 mL de solution d'acide chlorhydrique sur 5,0 g de zinc.

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) La concentration molaire de l'acide est  $C = 1,0$  mol/L.

Quel volume de gaz peut-on récupérer dans les CNTP ?

3-) Quel est le volume de la solution d'acide qu'il faut ensuite ajouter pour faire disparaître tout le zinc ?

4-) Comment peut-on procéder pour vérifier que la solution renferme des ions zinc ?

**25**

Dans un volume  $V = 100$  mL de solution froide d'acide sulfurique de concentration  $C = 0,5$  mol/L on laisse tomber une masse  $m = 5,0$  g de fer.

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) Trouver le volume de gaz dégagé dans les CNTP.

On donne  $M(\text{Fe}) = 56$  g/mol.

**26**

Le laiton, communément appelé le « cuivre jaune » est un alliage métallique obtenu en mélangeant intimement à l'abri de l'air du cuivre et du zinc préalablement fondus.

Suivant la teneur en zinc, on distingue plusieurs types de laiton.

1-) Montrer que l'attaque par l'acide chlorhydrique en excès d'un échantillon de masse donnée de cet alliage, permet de connaître la composition quantitative de celui-ci.

2-) Evaluer la composition centésimale massique puis molaire d'un laiton appelé « arcot », sachant que 1,0 g de ce laiton, traité par un excès d'acide, produit un dégagement gazeux, qui ramené dans les CNTP occupe un volume de 69,0 litres.

On donne  $M(\text{Cu}) = 63,5$  g/mol ;  $M(\text{Zn}) = 65,4$  g/mol ;

**27**

On ajoute de l'acide chlorhydrique en excès sur un mélange de poudre de zinc et de cuivre de masse  $m = 10$  g.

- 1-) Quelle est la réaction qui se produit ?
- 2-) Le volume gazeux dégagé est  $V = 1$  litre dans les CNTP.  
Calculer les pourcentages massiques de zinc et de cuivre dans le mélange.

**28**

On ajoute de l'acide chlorhydrique en excès sur un mélange de poudre de zinc et d'aluminium de masse  $m = 28$  g. Le gaz dégagé occupe dans les CNTP un volume  $V = 15$  litres.

- 1-) Ecrire les équations des réactions qui se produisent.
- 2-) Trouver la composition centésimale massique du mélange.

**29**

Une masse  $m$  d'un mélange de poudre de zinc, de cuivre et d'aluminium est attaquée par une solution d'acide chlorhydrique en excès.

Les masses de zinc, de cuivre et d'aluminium dans le mélange sont respectivement  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ .

Après réaction, il reste un résidu solide de masse  $m'$  et le gaz dégagé occupe dans les CNTP un volume  $V$ .

- 1-) Trouver la valeur de la masse  $m_2$ .
- 2-) Exprimer les quantités de matière de zinc et d'aluminium présentes dans le mélange.
- 3-) Evaluer la quantité de matière de dihydrogène formé.
- 4-) Quelle relation existe-t-il entre les trois quantités de matière précédentes.
- 5-) Evaluer les masses  $m_1$  et  $m_2$ .
- 6-) En déduire la composition centésimale massique du mélange.

On donne :  $m = 16,5$  g ;  $m' = 3,50$  g ;  $V = 11,2$  litres.

**30**

Une masse de 10g d'un mélange de poudre de cuivre, d'aluminium et de fer est attaquée par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.

- 1-) Quelles sont les réactions qui se produisent ?
- 2-) On recueille  $V = 6,38$  litres de dihydrogène (volume mesuré dans les CNTP) et un solide de masse  $m = 2,5$  g.  
Déterminer la composition massique du mélange.

On donne en g/mol :  $M(\text{Al}) = 27$  ;  $M(\text{Fe}) = 56$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5$ .

## 31

Le duralumin est un alliage d'aluminium, de cuivre et de magnésium dont la dénomination en métallurgie est **AU4-G**: **A** pour aluminium ; **U** pour cuivre et **G** pour magnésium. Le chiffre **4** signifie que l'alliage contient 4% de cuivre en masse

Pour déterminer les pourcentages massiques d'aluminium et de magnésium, on procède à l'oxydation d'une masse

$m = 1$  g de duralumin par une solution d'acide chlorhydrique en excès. On obtient un volume  $V = 1,192$  litre de dihydrogène (volume mesuré dans les CNTP) et un résidu solide de 40 mg.

1-) Quelle est la nature du résidu solide ?

2-) Ecrire les demi-équations électroniques et les équations bilan de l'oxydation par l'acide chlorhydrique de l'aluminium et du magnésium.

3-) Quelle est dans l'échantillon utilisé, la masse totale de l'aluminium et du magnésium ?

4-) Déterminer la masse d'aluminium et celle du magnésium dans l'échantillon

On donne en g/mol :  $M(\text{Mg}) = 24$  ;  $M(\text{Al}) = 27$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5$

## 32

On verse  $V = 200$  ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 1$  mol/L sur un morceau de zinc de masse  $m = 5,0$  g placé dans un verre à pied.

A la fin du dégagement gazeux, on filtre la solution et on dose à l'aide d'une solution de soude de concentration

$C' = 0,5$  mol/l en présence de bleu de bromothymol (BBT)

Le BBT passe de la couleur jaune à couleur bleue lorsqu'on a versé  $V' = 100$  ml de solution de soude.

Montrer que le zinc contenait des impuretés (supposées inattaquables par l'acide chlorhydrique) et calculer le pourcentage de zinc pur dans le morceau de zinc initial

On donne :  $M(\text{Zn}) = 65,4$  g/mol.

## LE FER, LE ZINC , LE CUIVRE, L'OR

Le **cuivre** et ses alliages — en particulier le bronze — furent probablement les premiers métaux employés dans la fabrication d'objets. Des objets en cuivre ont en effet été retrouvés parmi les ruines de nombreuses civilisations anciennes, dont celles de l'Égypte, de l'Asie Mineure, de la Chine.

Le **zinc** est employé depuis l'Antiquité sous la forme d'alliages avec le cuivre et l'étain, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746, date à laquelle le chimiste allemand Andreas Sigismund Marggraf l'isola en chauffant de la calamine et du charbon.

Le **fer** métallique est connu depuis les temps préhistoriques. Il était utilisé dans la fabrication d'objets décoratifs et d'armes en tout genre. Le spécimen le plus ancien existant encore est un ensemble de perles en fer oxydé trouvé en Égypte et datant d'environ 4 000 ans av. J.-C.

L'**or** est d'un jaune brillant. Finement divisé, il est noir comme les autres poudres métalliques et, en suspension colloïdale, sa couleur est rouge rubis ou pourpre. L'or est l'un des métaux les plus mous (dureté de 2,5 à 3) ; c'est également le plus malléable et le plus ductile et il peut être facilement martelé et travaillé. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est aussi le métal le moins électropositif et il est peu réactif : il ne réagit pas avec l'oxygène atmosphérique lorsqu'il est chauffé, ni avec la plupart des solvants. Il se dissout cependant dans les mélanges de chlorures, de bromures et de certains iodures, ainsi que dans certains mélanges oxydants, dans les cyanures alcalins et dans l'eau régale, mélange des acides chlorhydrique et nitrique.

# CORRIGE



## 1

1-) En solution **aqueuse** les ions sont hydratés, car la molécule d'eau présente un pôle **positif** et un pôle **négatif** c'est une molécule **polaire**. L'ion cuivre (II) s'écrit  $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ .

2-) Les atomes des métaux alcalins et alcalino-terreux perdent facilement **un** ou **plusieurs** électrons : ces métaux sont des éléments **électropositifs**. Les atomes des halogènes (**septième** colonne du tableau de classification) **perdent** facilement un électron : les halogènes sont des éléments **électronégatifs**.

3-) En présence d'une solution diluée de soude, on observe les réactions suivantes :

a-) L'ion cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$  donne un précipité **bleu** d'hydroxyde de cuivre (II) de formule  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

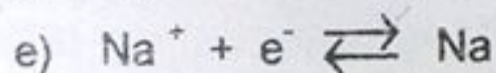
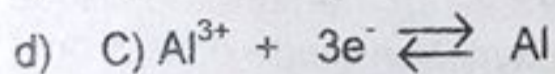
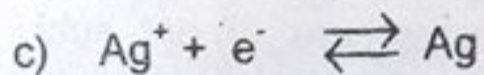
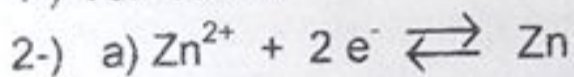
b-) L'ion fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  donne un précipité **vert** d'hydroxyde de fer (II) de formule  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

c-) L'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  donne un précipité **blanc** d'hydroxyde d'aluminium de formule  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

d-) L'ion zinc (II)  $\text{Zn}^{2+}$  donne un précipité **blanc** d'hydroxyde de zinc de formule  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

## 2

1-) Voir cours.

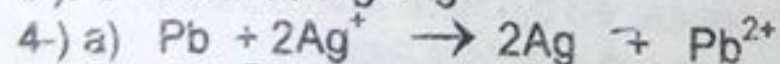


3-) a-)  $\text{Fe}^{2+}$  car il capte des électrons.

b-) L'espèce oxydante est l'ion cuivre (II).

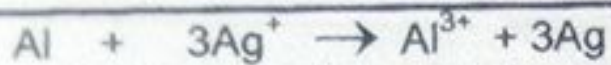
L'espèce oxydée est le métal zinc.

c-)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$



b-) Le fer et le plomb.

c-) Al réagit avec  $\text{Ag}^+$



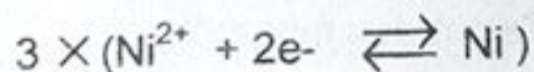
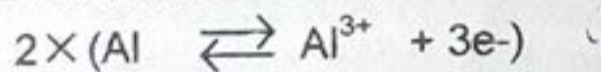
- 5-) L'oxydant le plus fort est  $\text{Ag}^+$ .  
Le réducteur le plus fort est Zn.

### 3

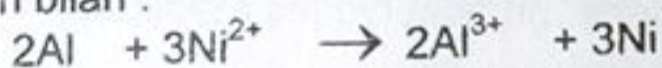
- a) On n'observe rien  
b) On observe un dépôt noir sur la lame de cuivre et la couleur bleue de la solution devient plus foncée

### 4

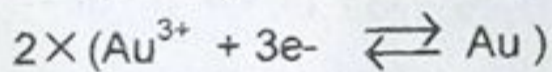
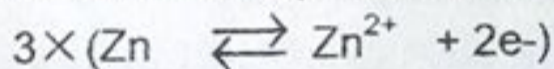
- a-) Non, car le mercure est moins réducteur que le cuivre.  
b-) Non, car le cuivre est moins réducteur que le plomb.  
c-) Oui car l'aluminium est plus réducteur que le nickel.



équation bilan :



- d-) Oui ; car le zinc est plus réducteur que l'or



équation bilan :



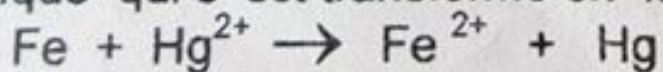
- 2-) a-) On observe un dépôt d'argent, et la solution devient vert pâle car il y a oxydation du fer par les ions  $\text{Ag}^+$  (il y a réduction des ions  $\text{Ag}^+$  par le fer).

- b-) On observe un dépôt de cuivre et la solution se décolore car il y a oxydation du fer par les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ .

- c-) On n'observe rien, car le fer est moins réducteur que l'aluminium.

### 5

- 1-) Le dépôt noirâtre de mercure montre que les ions mercure (II) ont subi une réduction (gain d'électrons) et se sont transformés en mercure métallique. La couleur verte de la solution met en évidence l'oxydation (perte d'électrons) du fer métallique qui s'est transformé en ion fer (II).

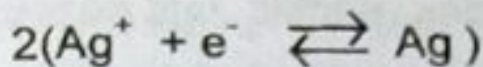
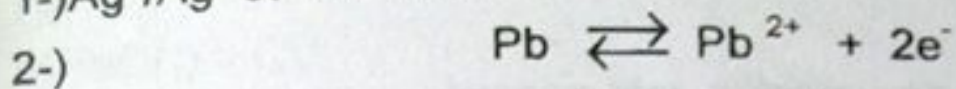


Les couples sont  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$  et  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ ; le premier couple comporte l'oxydant le plus fort et le second couple le réducteur le fort.

- 2-) La solution finale est une solution de chlorure de fer (II).

Les cations métalliques peuvent être caractérisés en ajoutant à la solution quelques gouttes de soude; il se formerait alors un précipité vert d'hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

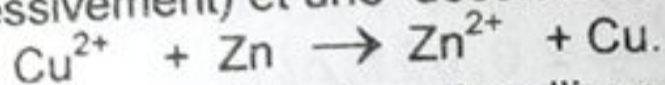
## 6

1-)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ équation bilan : 
$$\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$$
3-) Le plomb a subi une oxydation et les ions  $\text{Ag}^+$  ont subi une oxydation.4-) Le plomb est le réducteur,  $\text{Ag}^+$  est l'oxydant.

## 7

Solution partielle

1-) On observe un dépôt de cuivre (initialement noir et qui rougit progressivement) et une décoloration de la solution initialement bleue).



2-) Le nombre initial de moles d'ions cuivre (II) est

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = CV = 10^{-3} \text{ mol}$$

L'équation montre qu'une mole de zinc réagit avec une mol d'ions cuivre

$$(II) : n_i(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Zn})$$

La masse de zinc qui réagit est donc

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \times M(\text{Zn}) = 10^{-3} \times 65,4 = 65,4 \text{ mg}$$

3-) L'équation bilan montre que le nombre de mol de cuivre formé est égal au nombre de mol d'ion cuivre ayant réagi

$$n(\text{Cu})_{\text{formé}} = n_i(\text{Cu})$$

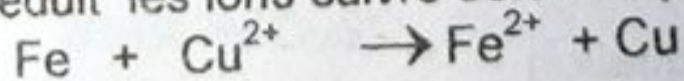
La masse correspondante de cuivre est

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 10^{-3} \times 63,5 = 63,5 \text{ mg}$$

## 8

solution partielle

1-) Le fer réduit les ions cuivre selon l'équation bilan



La solution initialement bleue se décolore, puis devient verdâtre : il y a disparition des ions cuivre (II) et formation d'ions fer (II). Il se forme un dépôt de cuivre au fond du récipient.

3-) 
$$n(\text{Fe}) = n(\text{Cu}) = n(\text{Cu}^{2+}) = CV = 0,1 \text{ mol}$$

La masse de fer ayant réagi est donc

$$m(\text{Fe}) = CV \times M(\text{Fe}) = 5,6 \text{ g}$$

AP Zn Fe P

## 9

1-) Le fer étant plus réducteur que le cuivre, réduit les ions cuivre (II) selon l'équation bilan



2-) Calculons les quantités de matière des réactifs mis en jeu.

$$n_{\text{initial}}(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{0,224}{56} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{initial}}(\text{Cu}^{2+}) = CV = 5 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après l'équation bilan, le fer est en excès car nous avons

$$n_{\text{initial}}(\text{Fe}) > n_{\text{initial}}(\text{Cu}^{2+})$$

Le nombre de mol de fer en excès est

$$n_{\text{initial}}(\text{Fe}) - n_{\text{initial}}(\text{Cu}^{2+}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse de fer en excès est  $m = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 56 = 0,084 \text{ g}$ .

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V} = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol}$$

La masse de cuivre déposé est

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 63,5 = 0,159 \text{ g}$$

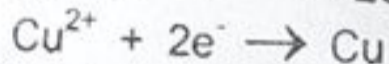
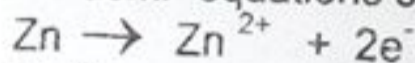
## 10

## Solution partielle

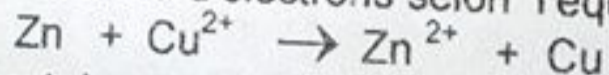
1-) le zinc, plus réducteur que le cuivre cède des électrons et se transforme en ion  $\text{Zn}^{2+}$ .

Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  plus oxydants que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  fixent des électrons et se transforment en cuivre métallique Cu.

Il y a donc formation d'un dépôt de cuivre et décoloration progressive de la solution selon les demi-équations suivantes :



Il y a donc transfert d'électrons selon l'équation



La réaction est donc une oxydo-réduction.

2-) La solution étant incolore, tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  initialement présents se sont transformés en cuivre métallique Cu.

$$n_{\text{initial}}(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V = C_{(\text{CuCl}_2)} \cdot V_1$$

$$= 0,100 \times 0,100 = 10^{-2} \text{ mol}$$

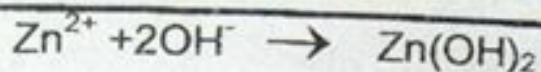
Or d'après l'équation de la réaction

$$n(\text{Zn}) = n(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}$$

La masse de zinc est donc

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \times M(\text{Zn}) = 6,54 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

3-) D'après l'équation de la réaction de précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par la soude



nous avons

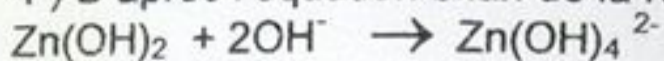
$$n(\text{NaOH}) = n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n(\text{Zn}^{2+}) = 2 \cdot n(\text{Zn}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Or

$$n(\text{NaOH}) = CV$$

$$\text{Ce qui donne } V = n(\text{NaOH}) / C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ litre}$$

4-) D'après l'équation bilan de la réaction de complexation des ions  $\text{Zn}^{2+}$



$$n'(\text{NaOH}) = n'(\text{OH}^-) = 2 n(\text{Zn(OH)}_2) \\ = 2n(\text{Zn}^{2+}) = 2n(\text{Zn}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{or } n'(\text{NaOH}) = CV'$$

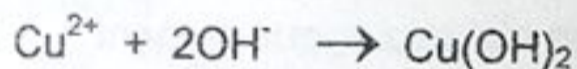
$$\text{On tire } V' = n'(\text{NaOH}) / C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ litre} = 20 \text{ mL}$$

## 11



$$2-) [\text{Cu}^{2+}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{V}$$

avec  $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu(OH)}_2)$  obtenu d'après la réaction de précipitation



$$n\text{Cu(OH)}_2 = \frac{m}{M} = \frac{1,95}{97,5} = 0,02 \text{ mol}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,2}{0,1} = 0,2 \text{ mol/l}$$

## 12

Réponses : 1-)  $m(\text{FeCl}_3) = 3,25 \text{ g}$  ;  $m(\text{Mg}) = 0,72 \text{ g}$  .

## 13

1-) Nombre de moles de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$n_i = \frac{m}{M} = \frac{58}{249,5} = 0,232 \text{ mol}$$

La concentration est donc  $C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{0,232}{0,5} = 0,465 \text{ mol/l}$

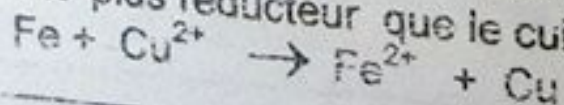
Le nombre de mol dans  $1 \text{ mm}^3 = 10^{-6} \text{ litre}$  est

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) = 0,465 \cdot 10^{-6}$$

Le nombre d'ions sulfate est égal au nombre d'ions cuivre (II). Ce nombre est :

$$n(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V = 0,465 \cdot 10^{-6} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,8 \cdot 10^{17} \text{ ions}$$

2-) Oui, le fer est plus réducteur que le cuivre



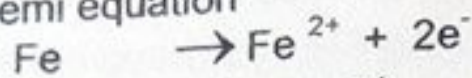
D'après l'équation bilan

$$n(\text{Fe}) = n(\text{Cu}^{2+}) = C_1 V = 0,465 \times 50 \cdot 10^{-3} = 23,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse minimale de fer est

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \times M(\text{Fe}) = 1,3 \text{ g.}$$

3-) D'après la demi équation



Le nombre de moles d'électrons est

$$n_{(e)} = 2 \cdot n(\text{Fe}) = 46,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité d'électricité est

$$Q = n_{(e)} \cdot \mathcal{F} = 46,5 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 4,49 \cdot 10^3 \text{ C}$$

(Rappelons que :  $1 \mathcal{F} = 96500 \text{ C}$  est la charge d'une mole d'électrons)

D'autre part nous avons  $Q = I \cdot t$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{4,49 \cdot 10^3}{0,5} = 8980 \text{ s} = 2 \text{ h } 29 \text{ min } 40 \text{ s}$$

## 14

1-) Le cuivre réduit les ions  $\text{Ag}^+$  car étant moins réducteur que l'argent.



2-)  $n_i(\text{Ag}^+) = CV = 10^{-3} \text{ mol}$  ; nombre de mol initial d'ions  $\text{Ag}^+$ .

Le nombre de mol de Ag formé ;  $n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

D'après l'équation bilan, le nombre de mol d'ions  $\text{Ag}^+$  ayant réagi est  $n(\text{Ag}^+) = n'(\text{Ag}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Ce qui est égal à  $\frac{1}{2} n_i(\text{Ag}^+)$  ; donc tous les ions  $\text{Ag}^+$  n'ont pas réagi.

La réaction n'est pas «totale» .Il reste finalement un nombre de mol d'ions  $\text{Ag}^+$  égal à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

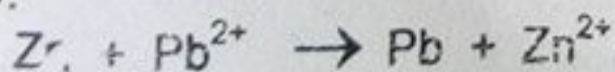
$$[\text{Ag}^+] = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$3-) [\text{Cu}^{2+}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{V} = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{Ag}}}{V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{2(0,2)} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

## 15

### Solution partielle

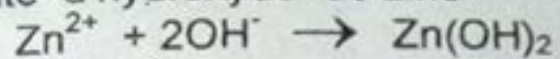
1-) On observe un dépôt de plomb sur la lame de zinc et la lame de zinc est « rongée ».



2-) D'après l'équation bilan :  $n(\text{Pb}) = n(\text{Pb}^{2+}) = CV$

$$m(\text{Pb}) = CV \cdot M(\text{Pb}) = 2,07 \text{ g}$$

3-) précipité d'hydroxyde de zinc



$$n(\text{Zn(OH)}_2) = n(\text{Zn}^{2+}) = \text{CV}$$

$$\text{Masse du précipité} = \text{CV} \cdot M(\text{Zn(OH)}_2) = 1 \text{ g}$$

4-) On observe que le précipité blanc disparaît avec un excès de solution d'hydroxyde de sodium.

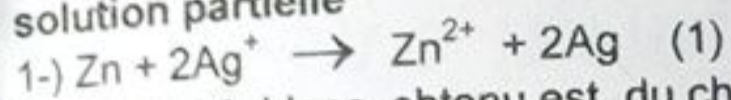
## 16

Réponses

$$2-) m = 10,4 \text{ g.}$$

## 17

solution partielle



Le précipité blanc obtenu est du chlorure d'argent provenant de la réaction entre les ions  $\text{Ag}^+$  qui n'ont pas réagi avec le zinc et les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  du chlorure de sodium.



$$2-) m(\text{AgCl}) = 0,480 \text{ g} \Rightarrow n(\text{AgCl}) = \frac{0,480}{143,5} = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

or  $n(\text{AgCl}) = n(\text{Ag}^+)$  qui reste après la première réaction (1)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3,34 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 3,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Cherchons le nombre de moles d'ions  $\text{Ag}^+$  ayant réagi avec le zinc

$$n(\text{Ag}^+) = \text{CV} - 3,34 \cdot 10^{-3} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

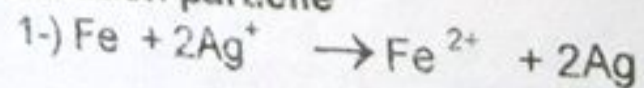
Or  $n(\text{Zn}^{2+})$  formé lors de la première réaction (1) est

$$\frac{n(\text{Ag}^+)}{2} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

## 18

Solution partielle



$$n_i(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{3}{56} = 5,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Si tout le fer avait réagi, on aurait  $n(\text{Ag}) = 2n_i(\text{Fe})$  et  $m(\text{Ag}) \text{ formé} = 2n_i(\text{Fe})M(\text{Ag})$

$= 2,5,36 \cdot 10^{-2} \cdot 108 = 11,57g > m' = 7g$ ; tout le fer n'a donc pas réagi  
 : il reste donc du fer n'ayant pas réagi et de masse  $m''$  avec  $m'' + m(\text{Ag}) = 7$   
 Or  $m'' = m_i(\text{Fe}) - m(\text{Fe})_{\text{ayant réagi}}$

$$\text{et } m(\text{Fe})_{\text{ayant réagi}} = \frac{n(\text{Ag})}{2} M(\text{Fe})$$

et  $m(\text{Ag}) = n(\text{Ag})M(\text{Ag})$  donc

$$3 - \frac{n(\text{Ag})}{2} M(\text{Fe}) + n(\text{Ag})M(\text{Ag}) = 7$$

$$n(\text{Ag}) = \frac{4}{M(\text{Ag}) - \frac{M(\text{Fe})}{2}} = 0,05 \text{ mol}$$

Masse de fer ayant réagi  $m(\text{Fe}) = 0,05 \times 56 = 2,8 \text{ g}$

3-) Le fer étant en excès, tous les ions  $\text{Ag}^+$  ont réagi.

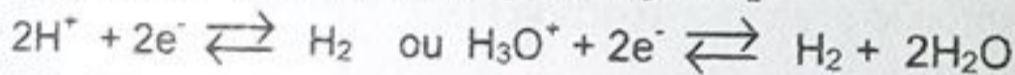
Or le nombre de mol d'ions  $\text{Ag}^+$  ayant réagi est

$$n(\text{Ag}^+) = 2n(\text{Fe}) = 0,10 \text{ mol}$$

$$\text{Or } n(\text{Ag}^+) = CV \rightarrow C = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = 5 \text{ mol/l}$$

## 19

1-) L'ion  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$



2-) solution acide

exemples : acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide nitrique.

La première solution acide (acide chlorhydrique) est mieux adaptée car en raison de la présence de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  elle a des propriétés réductrices.

3-)

a-) Le fer et le plomb (ou l'aluminium) sont deux métaux susceptibles d'être oxydés par l'ion hydronium.

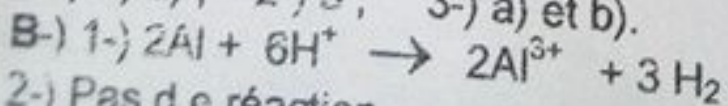
L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et l'ion  $\text{Ag}^+$  (ou  $\text{Au}^{3+}$ ) sont deux espèces susceptibles d'être réduites par la forme réductrice de l'ion hydronium qui est le dihydrogène.

b-) Les ions  $\text{H}^+$  sont réduits par les métaux plus réducteurs que le dihydrogène.

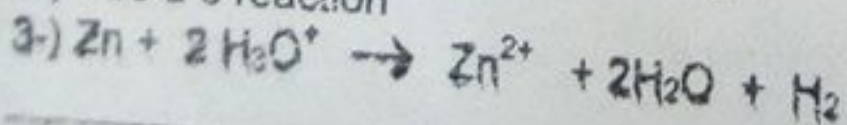
Le dihydrogène est oxydé par les ions métalliques plus oxydants que l'ion  $\text{H}^+$ .

## 20

A-) 1-) a); 2-) b); 3-) a) et b).



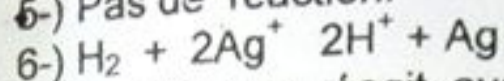
2-) Pas de réaction



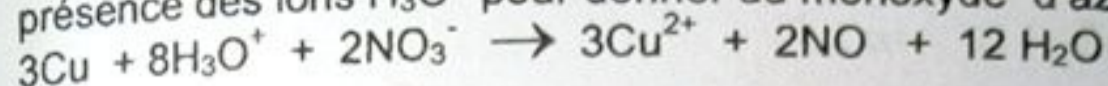
4-) La réaction n'a pas lieu spontanément car  $H_3O^+$  est moins oxydant que  $Cu^{2+}$ .

Le cuivre n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique.

5-) Pas de réaction.

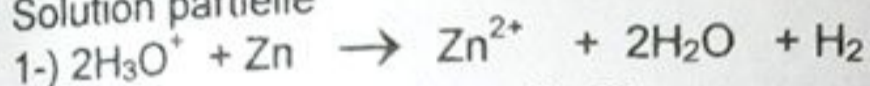


7-) Le cuivre ne réagit avec  $H_3O^+$  mais réagit avec les ions nitrate  $NO_3^-$  en présence des ions  $H_3O^+$  pour donner du monoxyde d'azote.



## 21

Solution partielle



$$2-) n(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} = \frac{0,65}{65} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V = 10^{-1} \times 100 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{On a } n(Zn) = \frac{n(H_3O^+)}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < 10^{-2} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc l'ion hydronium  $H_3O^+$ .

3-) Le volume de dihydrogène dégagé est

$$V(H_2) = n(H_2) \cdot V_m$$

$$\text{avec } n(H_2) = n(Zn)_{\text{ayant réagi}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On tire

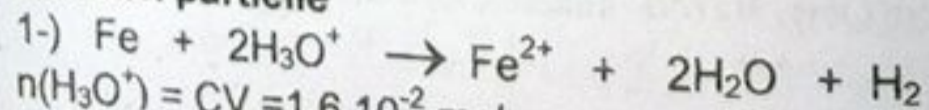
$$V(H_2) = 5 \cdot 10^{-3} \times 22,4 = 11,2 \cdot 10^{-2} \text{ ml} = 112 \text{ ml}$$

Masse de cristaux de chlorure de zinc

$$m(ZnCl_2) = 5 \cdot 10^{-3} \times 136 = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

## 22

solution partielle



$$n(H_3O^+) = CV = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(Fe) = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \leftrightarrow m(Fe) = 4,48 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

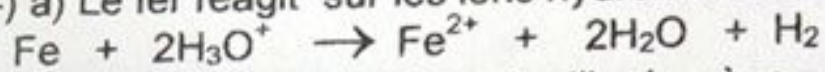
$$2-) n(H_2) = 0,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$V(H_2) = 0,181 \text{ litre.}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n(Fe^{2+})}{V} = \frac{0,8 \cdot 10^{-2}}{200 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

## 23

1-) a) Le fer réagit sur les ions hydronium selon l'équation



Il se produit un dégagement de dihydrogène

$$n(\text{Fe})_{\text{ayant réagi}} = \frac{3}{55,6} = 5,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le volume de dihydrogène dégagé est

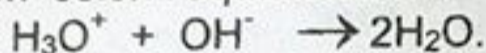
$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 5,42 \cdot 10^{-2} \times 24 = 1,3 \text{ litre}$$

b-) Le nombre de mol d'ions hydronium nécessaire à la réaction est

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2n(\text{Fe}) = 1,08 \cdot 10^{-1} \text{ mol} < 0,2 \text{ mol}$$

Les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont donc bien en excès.

2-) a) Il n'apparaît aucune transformation car les premières gouttes de la solution de soude réagissent d'abord avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en excès dans la solution selon l'équation bilan



Ce n'est qu'ensuite que le précipité vert d'hydroxyde de fer (II) se forme selon l'équation



b-) La masse du précipité est

$$m = n(\text{Fe}(\text{OH})_2) \cdot M = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M = n(\text{Fe}) \cdot M$$

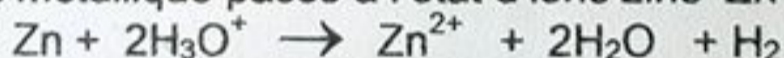
$$m = 5,42 \cdot 10^{-2} \cdot 99,8 = 4,8 \text{ g}$$

## 24

solution partielle

1-) On observe un dégagement gazeux de dihydrogène.

le zinc métallique passe à l'état d'ions zinc  $\text{Zn}^{2+}$ .



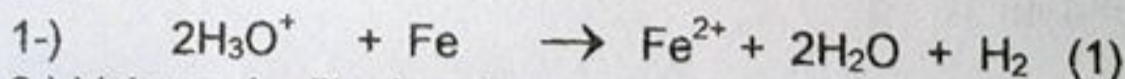
2-)  $V(\text{H}_2) = 11,2 \text{ ml}$ .

3-) Volume de solution d'acide à ajouter =  $V_{\text{acide}} = 1,528 \text{ litre}$

4-) On verse une solution d'hydroxyde de sodium en excès.

Ainsi le précipité d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  formé initialement disparaît.

## 25



2-) Volume de dihydrogène

$$n(\text{Fe}) = \frac{m}{M(\text{Fe})} = \frac{5}{56} = 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2CV$  car l'acide sulfurique est un diacide : une mole d'acide sulfurique libère en solution deux moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

D'après l'équation (1) :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{nécessaire}} = 2n(\text{Fe}) = 1,79 \cdot 10^{-1} \text{ mol} < 10^{-1} \text{ mol}$$

Le fer est donc en excès.

$$n(\text{H}_2)_{\text{formé}} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ayant réagi}}}{2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

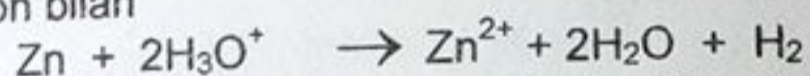
Le volume de dihydrogène est donc

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 5 \cdot 10^{-2} \times 22,4 = 11,2 \text{ litres}$$

## 26

### Solution partielle

1-) D'après le tableau de classification électrochimique, seul le zinc est oxydé par les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'acide chlorhydrique d'après l'équation bilan



L'acide étant en excès, le zinc est le réactif limitant ;

La mesure du volume de dihydrogène dégagé permet de déterminer la quantité de matière de zinc  $n(\text{Zn})$  puis la masse de zinc et la composition quantitative de l'alliage .

2-).

$$n(\text{H}_2) = \frac{v(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{69 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de mol de zinc ayant réagi est égal au nombre de mol de dihydrogène formé :

La masse de zinc ayant réagi est donc :

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 3,08 \cdot 10^{-3} \times 65,4 = 0,201 \text{ g}$$

Le pourcentage massique de zinc est

$$\% \text{Zn} = \frac{m_{\text{Zn}} \times 100}{m_{\text{alliage}}} = \frac{0,201 \times 100}{1,00} = 20,1$$

Le pourcentage massique de cuivre est  $\% \text{Cu} = 79,9$ .

- $m(\text{Zn}) = 0,201 \text{ g}$  ;  $m(\text{Cu}) = 1 - 0,201 = 0,799$

Le nombre de mol de cuivre est

$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Les pourcentages molaires sont donc :

$$\% \text{Zn} = \frac{n_{\text{Zn}} \times 100}{n_{\text{Zn}} + n_{\text{Cu}}} = 19,7$$

Le pourcentage molaire du cuivre est :  $\% \text{Cu} = 80,3$ .

Le fer est donc en excès.

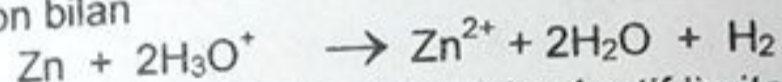
$$n(\text{H}_2)_{\text{formé}} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ayant réagi}}}{2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Le volume de dihydrogène est donc  
 $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 5 \cdot 10^{-2} \times 22,4 = 11,2$  litres

## 26

### Solution partielle

1-) D'après le tableau de classification électrochimique, seul le zinc est oxydé par les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'acide chlorhydrique d'après l'équation bilan



L'acide étant en excès, le zinc est le réactif limitant ;

La mesure du volume de dihydrogène dégagé permet de déterminer la quantité de matière de zinc  $n(\text{Zn})$  puis la masse de zinc et la composition quantitative de l'alliage.

2-).

$$n(\text{H}_2) = \frac{v(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{69 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de mol de zinc ayant réagi est égal au nombre de mol de dihydrogène formé :

La masse de zinc ayant réagi est donc :

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 3,08 \cdot 10^{-3} \times 65,4 = 0,201 \text{ g}$$

Le pourcentage massique de zinc est

$$\% \text{Zn} = \frac{m_{\text{Zn}} \times 100}{m_{\text{alliage}}} = \frac{0,201 \times 100}{1,00} = 20,1$$

Le pourcentage massique de cuivre est  $\% \text{Cu} = 79,9$ .

$$\bullet \quad m(\text{Zn}) = 0,201 \text{ g} ; m(\text{Cu}) = 1 - 0,201 = 0,799$$

Le nombre de mol de cuivre est

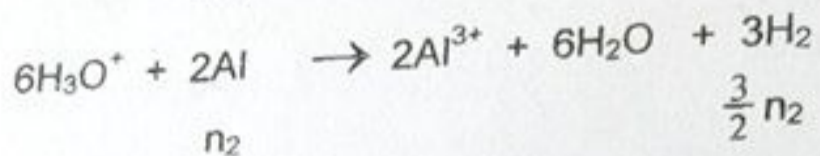
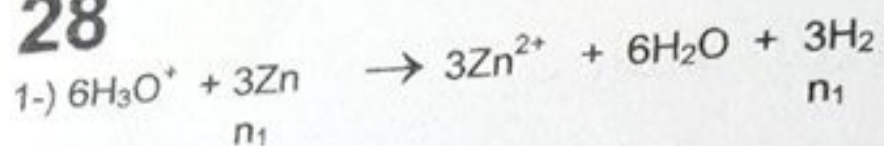
$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Les pourcentages molaires sont donc :

$$\% \text{Zn} = \frac{n_{\text{Zn}} \times 100}{n_{\text{Zn}} + n_{\text{Cu}}} = 19,7$$

Le pourcentage molaire du cuivre est :  $\% \text{Cu} = 80,3$ .

28



2-)

$$\begin{cases} n_1 + \frac{3}{2}n_2 \frac{V}{V_0} = \frac{15}{22,4} = 0,67 & (1) \\ 65,4n_1 + 27n_2 = 28 & (2) \end{cases}$$

A partir du système des deux équations à deux inconnues, on peut trouver  $n_1$  puis  $n_2$  et calculer ensuite les masses correspondantes  $m_1$  et  $m_2$  de zinc et d'aluminium dans le mélange

29

1-) Seul le cuivre n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, le résidu solide de masse  $m'$  est donc du cuivre :  $m_2 = m' = 3,5 \text{ g}$ .

2-) La masse totale d'aluminium et de zinc est égale à  $16,5 - 3,6 = 13 \text{ g}$   
 $m_1 + m_3 = 13$

Les nombres de moles de zinc et d'aluminium sont respectivement

$$n_1 = n(\text{Zn}) = \frac{m_1}{M(\text{Zn})} \quad \text{et} \quad n_2 = n(\text{Al}) = \frac{m_2}{M(\text{Al})}$$

3-) Le nombre de moles de dihydrogène formé est

$$n(\text{H}_2)_{\text{formé}} = \frac{v}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ mol}$$

$$4-) n(\text{H}_2) = n_1 + \frac{3}{2}n_3$$

5-)

$$\begin{cases} \frac{m_1}{65,4} + \frac{3}{2} \frac{m_2}{27} = 0,5 & (1) \\ m_1 + m_3 = 13 & (2) \end{cases}$$

Le système permet de calculer  $m_1$  et  $m_2$  ainsi que la composition centésimale.

31

**Indications**

L'aluminium et le magnésium sont des métaux plus réducteurs que le dihydrogène  $H_2$ .

L'ion  $Mg^{2+}$  est la forme oxydée du magnésium Mg.

32

**solution partielle**

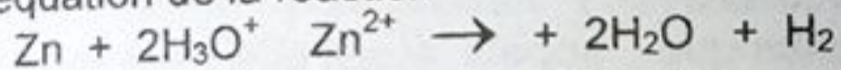
$$n(H_3O^+)_{\text{initial}} = CV = 0,20 \text{ mol.}$$

$$n(H_3O^+)_{\text{final}}: \text{ n'ayant pas été dosés par la soude} = C'V' \\ = 0,05 \text{ mol}$$

Ce qui donne

$$n(H_3O^+)_{\text{ayant réagi}} = 0,20 - 0,05 = 0,15 \text{ mol.}$$

D'après l'équation de la réaction

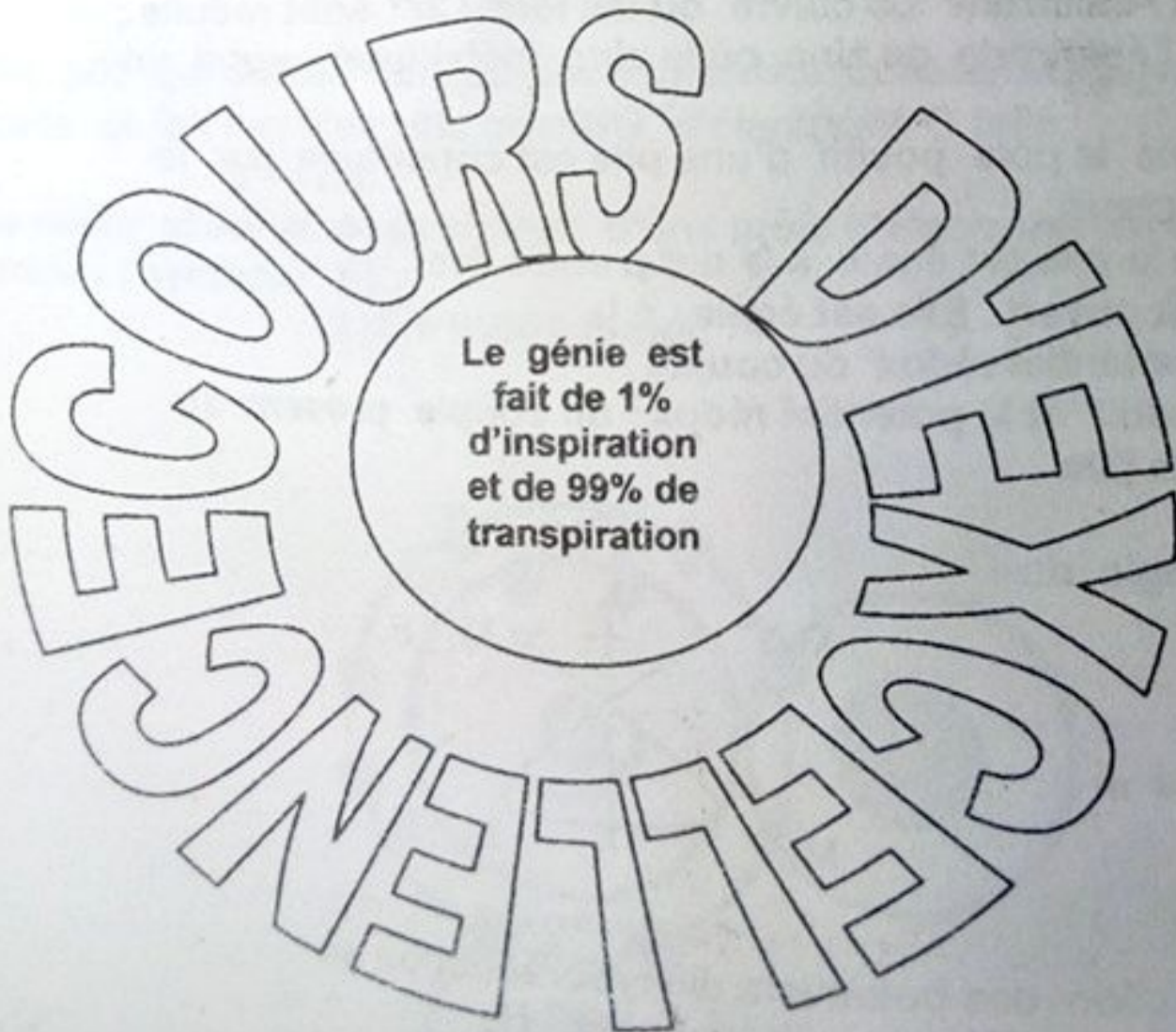


$$N(Zn) = \frac{1}{2} n(H_3O^+) = 0,075 \text{ mol}$$

$$\text{Masse de zinc pur} = 0,075 \times 65,4 = 4,9 \text{ g}$$

$$\text{Masse des impuretés} = 5 - 4,9 = 0,1 \text{ g.}$$

$$\text{Pourcentage de zinc pur} = \frac{4,9 \times 100}{5} = 98$$



## CHAPITRE II

# POTENTIEL ASSOCIE A UN COUPLE ; PILES

- Une plaque d'un métal M plongeant dans une solution contenant des cations  $M^{n+}$ , oxydant conjugué de M, constitue une demi-pile. La plaque de métal est appelée électrode.

- Un générateur électrochimique, appelé aussi pile, est formé de deux demi-piles reliées par un pont salin. Le pont salin permet le passage du courant entre les deux demi-piles, grâce au déplacement des ions qu'il contient,

- Ainsi la pile Daniell est constituée à partir de deux demi-piles métalliques  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Zn^{2+}/Zn$  reliées par un pont électrolytique qui assure la neutralité électrique des solutions.

Quand la pile débite du courant :

Le pôle positif est l'électrode de cuivre où les ions  $Cu^{2+}$  sont réduits ;  
Le pôle négatif est l'électrode de zinc où le zinc métallique subit une oxydation.

De manière générale le pôle positif d'une pile est constituée par le métal le moins réducteur.

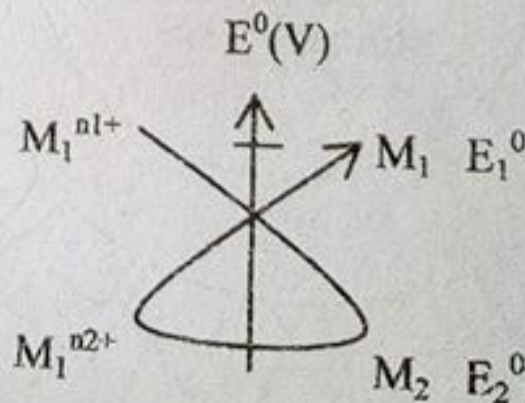
- La f.e.m de la pile est égale à la d.d.p entre les électrodes en circuit ouvert. Elle est égale à la différence entre le potentiel rédox du couple présent au pôle positif et le potentiel rédox du couple présent au pôle négatif de cette pile.

L'application de la règle du gamma donne

$$E = E_1^0 - E_2^0.$$

La réaction est totale si

$$E_1^0 - E_2^0 \geq 0,3$$



- La détermination des potentiels d'oxydoréduction se fait à partir d'un couple de référence : le couple  $H^+/H_2$ . La demi-pile correspondante s'appelle l'électrode standard à hydrogène (E.S.H).

$E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$  à toute température avec  $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$  et

$P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

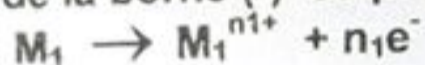
Le potentiel rédox d'un couple  $M^{n+}/M$  est la différence de potentiel entre la demi-pile  $M^{n+}/M$  et l'ESH.

Pour les métaux plus réducteurs que le dihydrogène, le potentiel standard est négatif, pour les métaux moins réducteurs que le dihydrogène ce potentiel standard est positif.

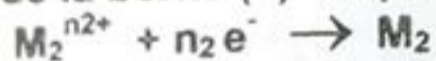
La réaction spontanée qui a lieu entre deux couples d'oxydoréduction se produit entre l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé et le réducteur de l'autre couple.

Une pile permet de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique. Lorsque la pile débite, elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée :

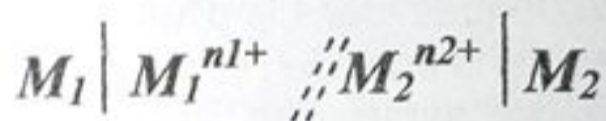
- du côté de la borne (-) se produit l'oxydation



du côté de la borne (+) se produit la réduction



Le schéma conventionnel de la pile s'écrit :

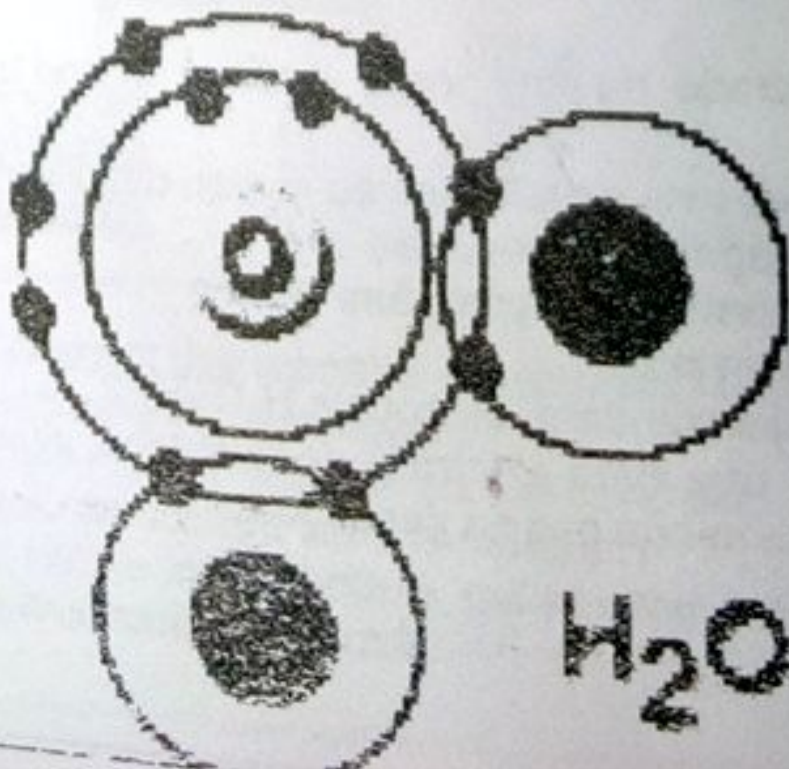


Une pile qui débite un courant d'intensité constante  $I$  pendant une durée  $\Delta t$  fait circuler une quantité d'électricité  $Q$  telle

$$Q = I \cdot \Delta t$$

La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons est appelée faraday (symbole  $F$ )

$$1 F = 96500 \text{ C/mol.}$$



1

1-) a) Faire le dessin annoté d'une pile mettant en jeu le couples  $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ .

b-) Donner le schéma conventionnel correspondant.

c-) Donner la définition d'une demi-pile métallique.

d-) Quel est le rôle du pont salin ?

e-) Préciser la nature des porteurs de charges dans le circuit extérieur à la pile. Quel est leur sens de déplacement ?

f-) Même question à l'intérieur de la pile.

2-) Pour chaque question, indiquer la (les) bonne(s) réponse(s)

2-1-) Lors du fonctionnement d'une pile :

a-) les porteurs de charges se déplacent dans le sens du courant à l'intérieur de la pile.

b-) Les réactions d'oxydoréduction se produisent à l'interface électrode-solution.

c-) La borne positive est l'électrode du métal correspondant au couple de potentiel le plus bas.

2-2) Les porteurs de charge :

a-) sont des électrons dans les parties métalliques du circuit ;

b-) se déplacent dans le sens du courant à l'extérieur de la pile ;

c-) sont des électrons dans le pont salin ;

d-) sont des ions dans les solutions contenues dans la pile

2-3-) La quantité d'électricité mise en jeu dans une pile :

a-) dépend de l'intensité du courant débité par la pile ;

b-) s'exprime en coulombs ;

c-) ne dépend pas de la durée de fonctionnement de la pile

2-4-) Lorsqu'une pile débite un courant d'intensité  $I$  pendant une durée  $\Delta t$ , la quantité d'électricité  $Q$  qui circule est telle que

$$\text{a-)} I = \frac{Q}{\Delta t} \quad \text{b-)} Q = I \cdot \Delta t \quad \text{c-)} I = \frac{Q}{\Delta t}$$

2-4) Pour une pile électrochimique donnée :

a-) la f.e.m augmente quand les concentrations en ions métalliques augmentent ;

b-) la masse de l'électrode du pôle positif diminue quand la pile fonctionne ;

c-) la concentration des ions métalliques au niveau de la demi-pile comportant la borne négative augmente ;

3-) a) Décrire l'électrode normale à hydrogène (ENH)

b-) Quel couple met-il en jeu ?

c-) Que vaut le potentiel standard du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  ?

d-) Connaissez-vous une autre électrode de référence plus commode que l'ENH ? (On ne demande pas sa description).

## 2

Recopier ce texte en complétant les phrases .

a-) La pile Daniell est constituée par deux .. séparées par une paroi .....ou reliées par un pont ..... ;chaque .....est constituée par l'oxydant et le réducteur d'un même couple ; les deux couples oxydant-réducteur sont.....et.....

La borne positive de la pile est le ..... ; la borne négative est le .....

b-)Lors du fonctionnement d'une pile Daniell, au niveau du pôle ....se produit une oxydation qui se traduit par l'équation..... → .....

Au niveau de l'autre pôle se produit la réduction

..... → .....

c-) Une pile permet de transformer en .....une partie de l'énergie libérée par une .....d'oxydoréduction (exothermique).

Dans une pile électrochimique, le métal le plus ..... constitue le pôle négatif , le métal le plus ..... constitue le pôle positif .

d-) La classification électrochimique des métaux est réalisée en mesurant .....des piles dans lesquelles la concentration des ions .....est égale à.....

e-) La définition des potentiels .....des différents couples se fait à partir de la demi-pile .....qui constitue la référence : son potentiel est

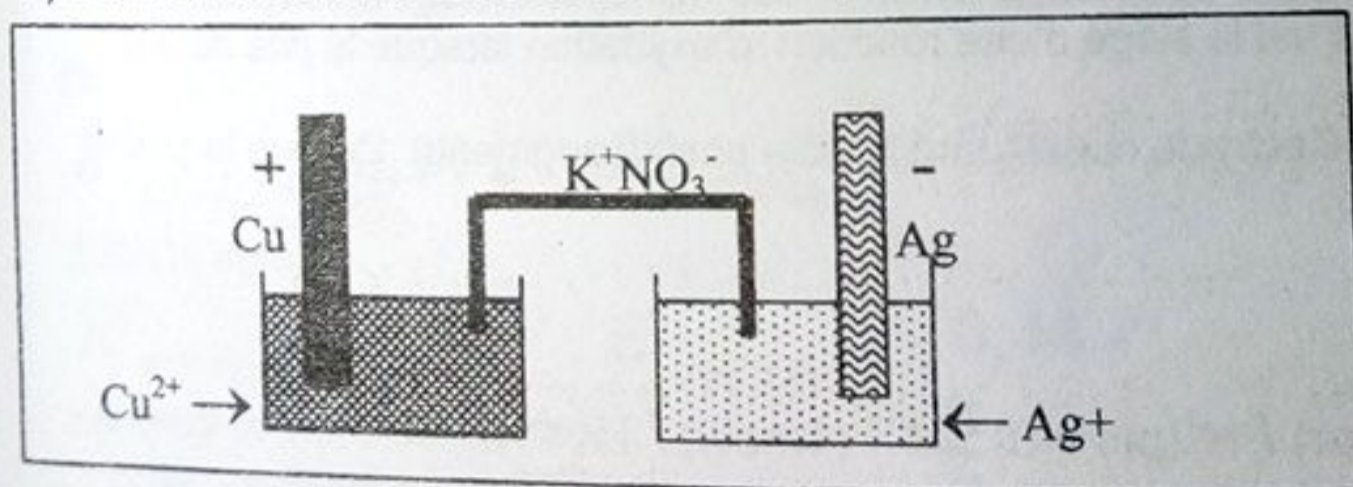
$E^0 = \dots\dots\dots$  à la pression de .....et à la .....

f-) Le potentiel..... d'un couple faisant intervenir un métal , est positif lorsque ce métal est .....réducteur que..... ; lorsque le métal est .....réducteur , le potentiel ..... est négatif.

Le potentiel .....du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  a le signe ..... ; celui de couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  a le signe .....

## 3

1-) Donner le schéma conventionnel de la pile représentée ci-dessous.



2-) Expliquer le mouvement des porteurs de charges à l'intérieur de la pile lorsque celle -ci fonctionne en générateur..

3-) On branche un petit moteur aux bornes de cette pile .

a-)Préciser le sens du courant dans le moteur .

b-) En déduire la nature des réactions qui se produisent aux électrodes .

Ecrire les équations correspondantes.

c-) Donner l'équation de la réaction qui traduit le fonctionnement global de cette pile.

d-) Comment évoluent les concentrations des ions argent  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et les masses des électrodes de cuivre et d'argent ?

#### 4

On donne les potentiels standard suivants :

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{V} ; E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,5\text{V}.$$

On rappelle  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge de l'électron  $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

1-) On réalise une pile en associant les deux demi-piles  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

Faire un schéma de la pile et indiquer :

- la polarité des électrodes ;
- la f.e.m
- le sens du courant débité dans un conducteur ohmique .
- le sens de circulation des électrons ;
- Ecrire les équations des réactions aux électrodes et l'équation bilan lorsque la pile débite du courant

2-On laisse la pile fonctionner pendant 3 heures et on constate que la masse de l'électrode d'or a varié de 98,5 mg

a-) Calculer la variation de masse de l'électrode d'argent.

b-) calculer l'intensité supposée constante du courant débité .

On donne les masses molaires en g/mol :

$$M(\text{Au}) = 197 ; M(\text{Ag}) = 108$$

#### 5

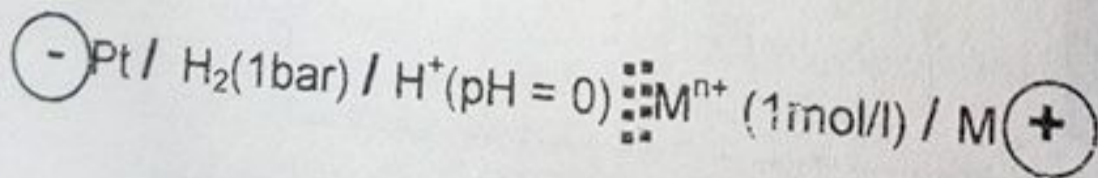
1-) Répondre par vrai ou faux .

a-) La fem d'une pile dépend de la forme et des dimensions des électrodes .

b-) Le pôle négatif est le siège d'une réaction d'oxydation lorsque la pile débite du courant.

c-) La masse de l'électrode constituant le pôle positif augmente lorsque la pile débite du courant.

d-) Soit la pile



Le potentiel standard  $E^0_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$  est positif

e-) La réaction  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$  est spontanée.

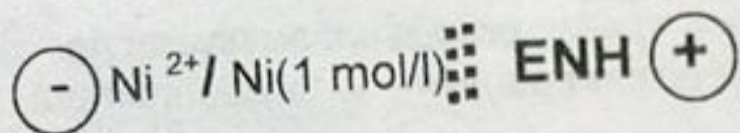
$$\text{On donne } E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{V} ; E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$$

2-) Choisir la bonne réponse .

2-1) La fem d'une pile associant deux couples ion métallique / métal dépend :

- a) de l'écartement des électrodes ;
- b) de la concentration des ions métalliques

2-2) La mesure de la fem d'une pile



donne  $E = 0,23 \text{ V}$ . On en déduit

a)  $E^0_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}} = 0,23 \text{ V}$

b)  $E^0_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}} = -0,23 \text{ V}$

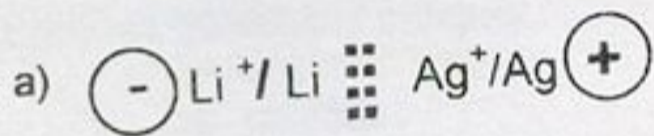
2-3) On constitue une pile "cadmium-argent" ; dans les conditions normales :

$$E^0_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}} = -0,40 \text{ V} ; E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$$

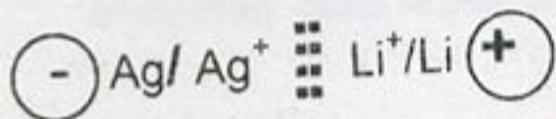
La fem de la pile est égale à

- a)  $0,40 \text{ V}$  ; b)  $1,20 \text{ V}$ .

2-4) la pile constituée par l'association des deux couples  $\text{Li}^+ / \text{Li}$  et  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  s'écrit :



b)



On donne :

$$E^0_{\text{Li}^+ / \text{Li}} = -0,34 \text{ V} ; E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$$

2-5) On donne

$$E^0_{\text{Ti}^{4+} / \text{Ti}} = -1,63 \text{ V} ; E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

Le réducteur le plus fort est

- a) le titane ;
- b) le fer .

## 6

On associe par un pont ionique au chlorure de potassium les demi-piles correspondant aux couples  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ .

La première demi-pile contient  $V = 150 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cuivre (II) telle que  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/l}$ , la deuxième demi pile contient  $V = 150 \text{ mL}$  de solution de sulfate de zinc telle  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/L}$ .

1-) Quelles masses de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre anhydre a-t-il fallu dissoudre dans chaque demi-pile ?

2-) Quel est le pôle positif de la pile obtenue ? Quelle est la valeur de la fem de la pile ?

Indiquer les demi-équations des réactions qui se produisent au niveau de chaque pile, puis l'équation bilan de la réaction traduisant le fonctionnement de la pile.

3-) La pile fonctionne pendant  $\Delta t = 10 \text{ h}$  en débitant un courant d'intensité  $I = 0,20 \text{ A}$ .

Quelles sont alors les concentrations molaires des ions zinc et cuivre dans chaque demi-pile ? On suppose que les volumes des solutions n'ont pas varié.

4-) En supposant que la diminution de la fem  $E$  de la pile est inférieure à  $0,01 \text{ V}$  tant que le rapport  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$  est inférieure à 2, que peut-on penser de la fem de la pile étudiée au bout de 10 heures de fonctionnement ?

5-) Quelle devra être la masse minimale de l'électrode de zinc pour que la solution de sulfate de cuivre puisse être totalement décolorée ?

Dans une pile Daniell, la solution de sulfate de cuivre (II) est saturée. Peut-on le justifier ?

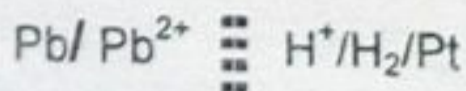
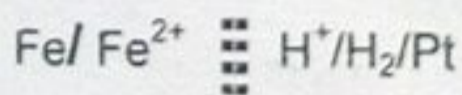
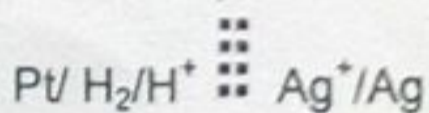
Données :

charge élémentaire  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;

nombre d'Avogadro  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 7

On donne 3 piles



Or

$$E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = 0,80 \text{ V} ; E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

$$; E^0_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} = -0,1 \text{ V}$$

1-) Indiquer les polarités pour chaque pile.

2-) On mesure successivement les fem des piles fer-argent et argent-plomb on trouve respectivement  $1,2 \text{ V}$  et  $0,9 \text{ V}$ .

- a) Faire la représentation conventionnelle de ces deux piles.  
 b) Trouver de deux façons différentes la valeur de la fem d'une pile fer-plomb en supposant toutes les solutions de même concentration.

## 8

On donne les potentiels normaux ;

$$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 V ; E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40 V$$

1-) Que se passe-t-il quand :

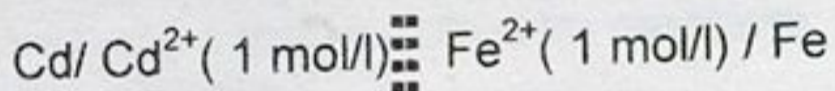
- on met du fer en poudre dans une solution de sulfate de cadmium ?
- on plonge du cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre  $CuSO_4$  ?

Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit. Cette réaction est-elle totale ?

NB : On peut considérer qu'une réaction d'oxydoréduction est totale si

$|E^0_1 - E^0_2| \geq 0,3 V$  ;  $E^0_1$  et  $E^0_2$  sont les potentiels standard des deux couples.

2-) Soit la pile théorique

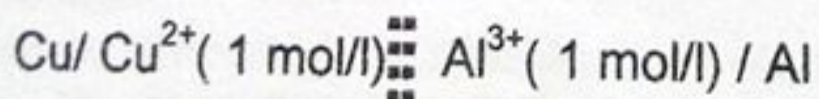


Faire un schéma et indiquer :

- sa fem ;
- sa polarité ;
- les réactions aux électrodes et l'équation bilan de la réaction qui s'effectue dans la pile lorsqu'elle débite du courant.

## 9

Calculer le potentiel normal du couple  $Al^{3+}/Al$  sachant que  
 - la fem de la pile



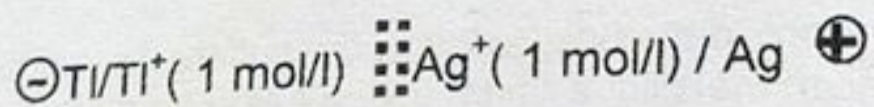
est de 2,00 V (le cuivre étant la borne positive)

- le potentiel du couple  $Cu^{2+}/Cu$  par rapport à l'électrode au calomel saturé (E.C.S ; potentiel par rapport à l'E.N.H : 0,24 V) est égal à 0,10 V.

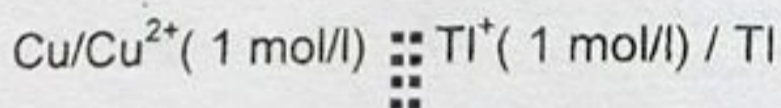
## 10

Le couple associé au métal Thallium est  $Tl^+/Tl$ .

- 1-) Calculer le potentiel normal du couple  $Tl^+/Tl$  sachant que :
- la f.e.m de la pile vaut  $E = 1,14 V$  ;
  - le potentiel du couple  $Ag^+/Ag$  par rapport à une électrode de référence à sulfate de mercure (I) (potentiel de cette électrode par rapport à l'E.N.H : 0,61 V) est égal à 0,19 V.



2-) On réalise la pile :



Connaissant  $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 V$ , déterminer :

- sa polarité ;
- sa f.e.m ;
- les réactions aux électrodes et l'équation bilan de la réaction dans la pile quand elle débite.

## 11

Une pile Leclanché est constituée d'un compartiment anodique qui contient 20,4 g de zinc .

- 1-) Comment le zinc se transforme-t-il lors du fonctionnement de la pile ?
- 2-) On admet que seulement 40% du zinc de l'anode est véritablement utilisable lors du fonctionnement de la pile.

Calculer la capacité électrique de cette pile en coulombs puis en Ah.

On donne :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$  ;  $M(Zn) = 65,4 \text{ g/mol}$  ;

Nombre d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 12

1-) On constitue une pile en associant une demi-pile standard au cuivre et une demi-pile standard à l'argent.

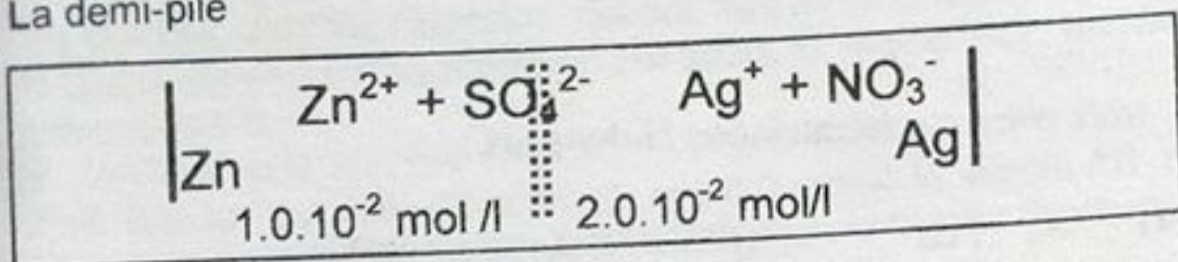
Indiquer la polarité de la pile et la réaction qui a lieu lorsqu'elle débite du courant.

Quelle relation existe-t-il entre la variation de la masse de l'électrode d'argent et celle de l'électrode de cuivre,

- 2-) Rappeler ce l'on observe lorsqu'on verse une solution de chlorure de sodium dans une solution de nitrate d'argent .  
 3-) Que se passe-t-il si on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de sodium dans une demi-pile à l'argent ?  
 Comment la f.e.m de la pile varie-t-elle ?

## 13

La demi-pile



débite dans un conducteur ohmique, de résistance  $R = 50 \text{ ohms}$ . La résistance de la pile est  $r = 225 \text{ ohms}$ .  
 Les potentiels d'oxydoréduction sont :

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,82 \text{ V} ; E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,70 \text{ V}$$

- 1-) Calculer la f.e.m initiale de la pile
- 2-) La pile est-elle constituée dans les conditions standard c'est-à-dire dans les conditions normales ?
- 3-) Ecrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile
- 4-) Calculer l'intensité du courant parcourant le circuit au début du fonctionnement.
- 5-) Les volumes des solutions contenues dans les deux compartiments sont égaux à 20 ml .  
 Quelle est la capacité théorique de cette pile ?  
 On donne 1 faraday =  $1 \mathcal{F} = 96.500 \text{ C}$ .

## 14

On considère une pile Daniell constituée par les demi-piles  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Zn^{2+}/Zn$ .

La première demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre plongeant dans  $V_1 = 0,50 \text{ litre}$  de solution de sulfate de cuivre de concentration  $C_1 = 0,20 \text{ mol/L}$ .

La deuxième demi-pile est constituée d'une électrode de zinc plongeant dans  $V_2 = 0,50 \text{ litre}$  de solution de sulfate de zinc de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol/l}$ .

- 1-) Faire un schéma de la pile.
- 2-) Ecrire les équations des réactions qui se produisent au niveau des électrodes lorsque la pile débite du courant.
- b-) Quel est le métal qui est consommé ?  
 Comment varient les concentrations des ions zinc  $Zn^{2+}$  et ions cuivre  $Cu^{2+}$  dans les deux solutions ?

Calculer l'intensité  $I$  du courant sachant que la résistance totale du circuit est  $R = 2$  ohms.

3-) Pendant combien de temps la pile peut-elle débiter dans les conditions précédentes ?

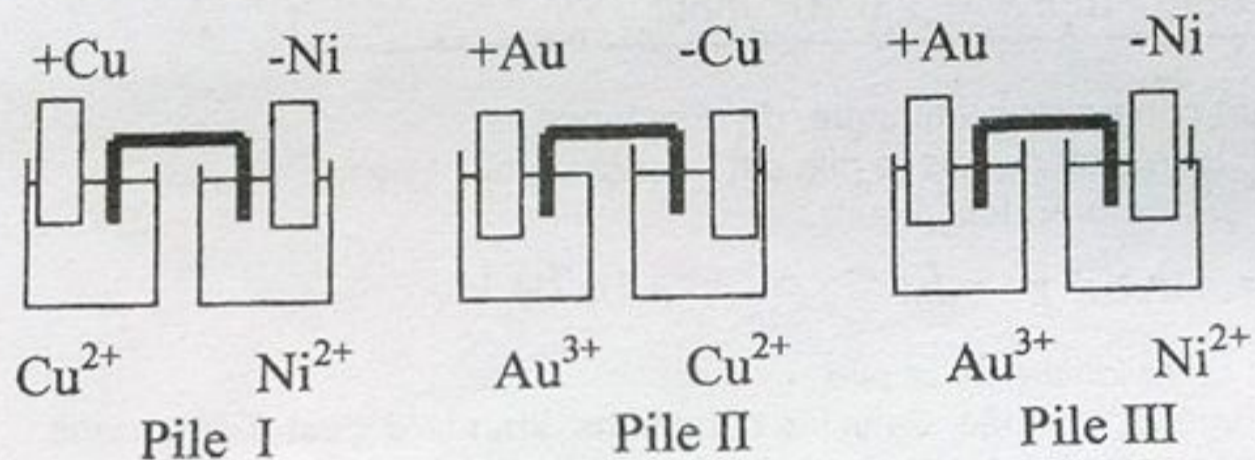
Trouver les variations de masses des électrodes lorsque la pile est utilisée.

On suppose que l'intensité du courant demeure constante et que la pile peut débiter du courant jusqu'à épuisement des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  ?

$$\text{On donne : } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}.$$

## 15

On considère les trois piles schématisées ci-dessous :



Les piles I et II sont montées en série et en concordance, la fem de l'association est  $E = 1,77 \text{ V}$ .

Les piles I et II sont montées en série et en opposition, la fem de l'association est  $E' = 0,55 \text{ V}$

1-) Trouver les fem des piles I et II.

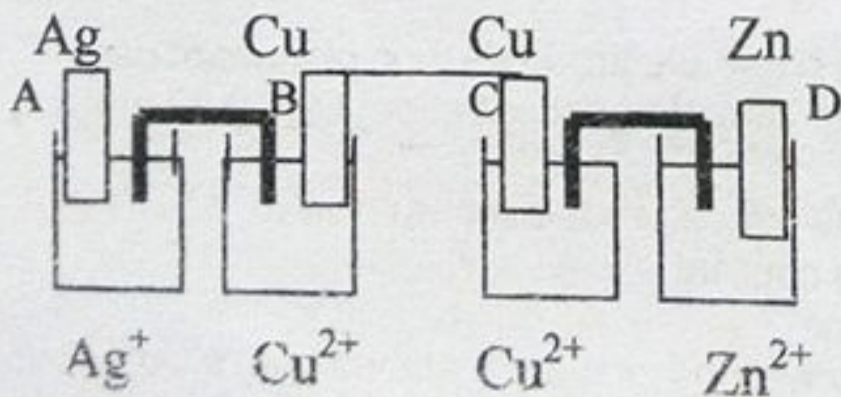
2-) Trouver la fem de la pile III.

3-) La pile faisant intervenir les couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  et  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  a une fem de  $1,5 \text{ V}$

Trouver les potentiels rédox des couples  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ .

## 16

On considère le montage représenté ci-dessous



-Chacune des électrodes métalliques est constituée d'un fil de 1 mm de diamètre.

-Chaque fil est immergé sur une hauteur de 4 cm dans la solution contenant 1 mol/L du cation correspondant.

- Chaque bécher contient 20 mL de solution

a-) Indiquer la polarité de chacune des piles puis celle de l'ensemble.

Ces piles sont-elles montées en série ou en opposition ?

b-) Quelle est la fem  $(V_A - V_D)_{t=0}$  du dipôle ?

c-) Quelles sont les réactions qui ont lieu lorsque la pile débite du courant ?

d-) On réalise un circuit fermé en associant le dipôle AD, un résistor et un interrupteur K.

A l'instant pris comme origine, on ferme le circuit.

Soit  $q(t)$  la quantité d'électricité ayant traversé le dipôle AB à l'instant  $t$ .

Exprimer, en fonction de  $q(t)$  et des données, la masse de chacune des électrodes à cet instant.

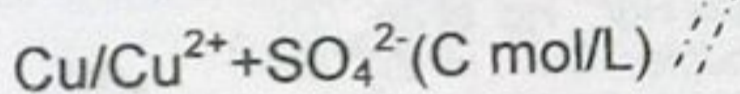
e-) Quelle est la valeur maximale de  $q(t)$  ?

**Données :** on donne en  $g/cm^3$  la masse volumique de chacun des métaux

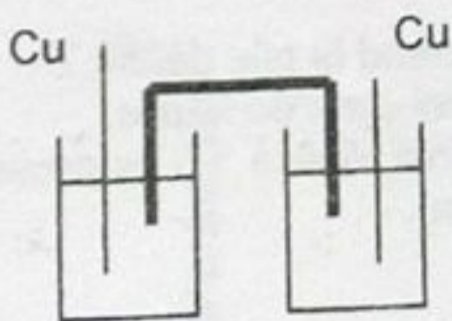
$\rho(Ag) = 10,49$  ;  $\rho(Cu) = 8,92$  ;  $\rho(Zn) = 7,14$

## 17

On constitue une pile en associant deux demi-piles



de même volume et de concentrations différentes en sulfate de cuivre.



$$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

1-) On mesure une ddp :  $V_2 - V_1 = 0,06 \text{ V}$

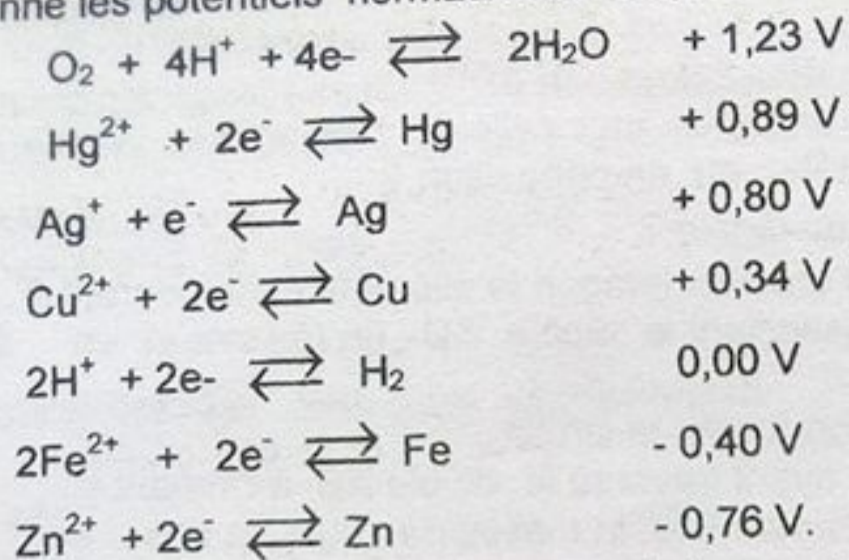
a-) A quelle électrode se produit l'oxydation ?

b-) Quelle est l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de cette pile ?

2-) Quelles seront les concentrations en ions  $Cu^{2+}$  dans chaque bécher lorsque la pile est usée ?

## 18

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants



- 1-) Comment utiliser la notion de potentiel normal dans la comparaison de deux couples rédox ?
- 2-) Quels sont les métaux qui sont attaqués par un acide comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué ?
- 3-) La réaction  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$  est-elle possible ?
- 4-) On réalise les demi-piles constituées par des solutions d'ions métalliques et les électrodes métalliques correspondants, ces demi-piles sont associées à l'aide de ponts salins.  
Quelle est la fem de chacune des piles suivantes
  - Pile mettant en jeu les couples  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
  - Couple mettant en jeu les couples  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
  - Pile mettant en jeu les couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$
- 5-) On associe deux électrodes à gaz : l'une est une électrode à hydrogène, l'autre est une électrode à oxygène.
  - a) Quel est le bilan de la réaction globale quand la pile débite ?
  - b) Quelle la fem de la pile réalisée ? Faire un schéma de la pile.
  - c) Quel est l'intérêt pratique du montage ainsi réalisé ? (Les pressions d'hydrogène et d'oxygène sont égales à 1 atm).

## 19

On réalise une pile mettant en jeu le couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

- 1-) Quelle est la borne positive de cette pile ? Faire un schéma pour représenter le déplacement des porteurs de charges dans le circuit.
- 2-) Quelle est la fem de la pile ?
- 3-) On ajoute une solution d'ammoniac dans le compartiment de la pile  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . On constate que les bornes de la pile changent. Comment peut-on expliquer ce phénomène ?
- 4-) On remplace maintenant le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  par le couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ . Quelle est la borne positive de cette nouvelle pile ? On mesure avec un voltmètre la fem de cette pile et l'on trouve 0,57 V. Cette valeur correspond-elle à celle donnée par le calcul ? Pourquoi ?

## 20

1-) On prend un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cuivre que l'on verse dans un calorimètre de capacité calorifique  $\mathcal{C} = 50 \text{ J/kg}$ . La température initiale du mélange est  $\theta_1 = 18,0^\circ\text{C}$ . On ajoute lentement une masse  $m = 2,00 \text{ g}$  de zinc en poudre.

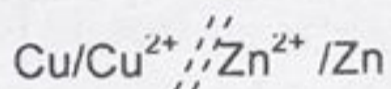
La température d'équilibre est  $\theta_2 = 32,2^\circ\text{C}$  (On admettra que la dissolution du cuivre ne change pas la chaleur massique de la solution qu'on assimile à celle de l'eau  $c = 4,18 \text{ kJ/kg.K}$

(On néglige la chaleur mise en jeu par les  $2,00 \text{ g}$  de zinc)

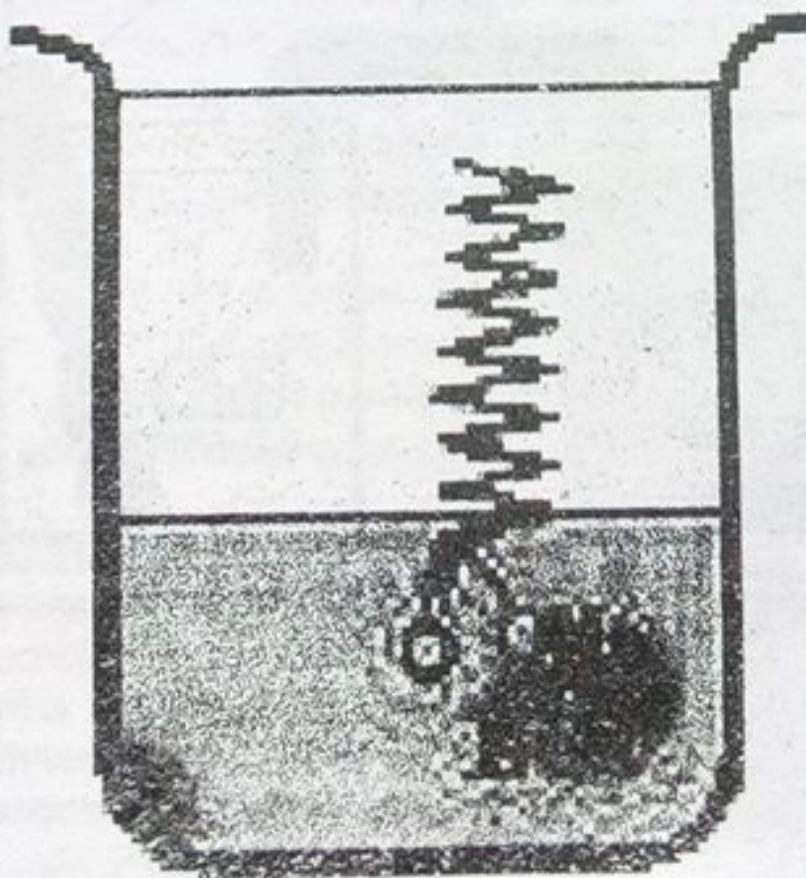
Déterminer la variation d'énergie chimique du système zinc-cuivre.

Préciser l'état initial et l'état final ; en déduire l'énergie de la réaction en  $\text{kJ/mol}$ .

2-) Les potentiels rédox des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  étant respectivement  $-0,007 \text{ V}$  et  $+0,763 \text{ V}$ , calculer la fem standard de la pile que l'on peut constituer suivant la chaîne



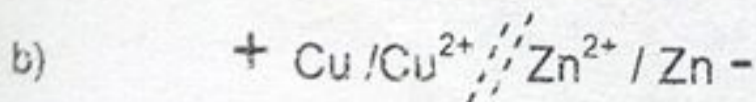
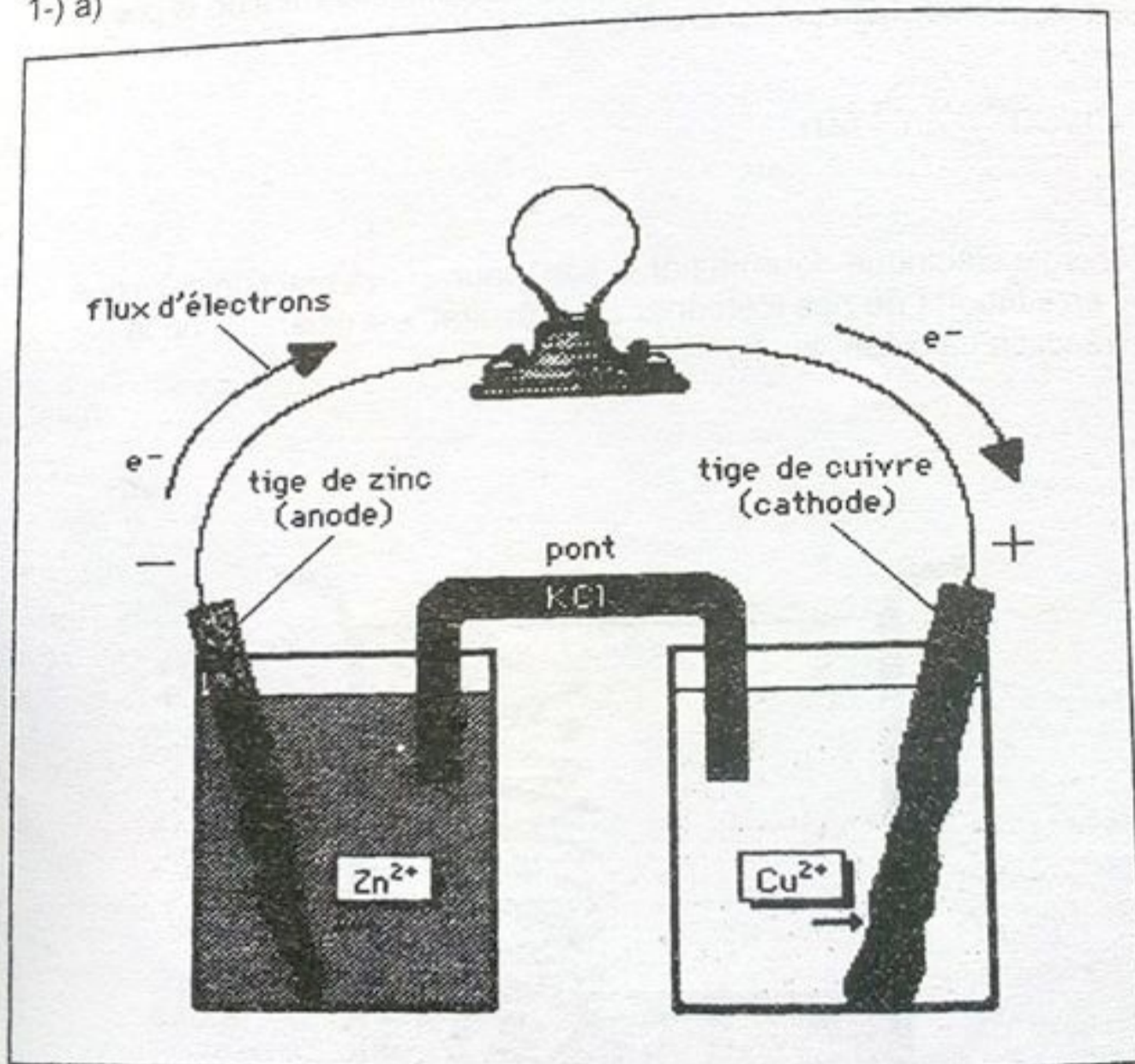
Calculer l'énergie électrique fournie par la pile pour la réaction chimique précédente, en  $\text{kJ/mol}$  (ne pas s'étonner si le résultat est différent de la chaleur de réaction calculée au 1-)



## CORRECTION

1

1-) a)



c-) Une demi-pile est constituée d'un métal plongé dans une solution contenant les ions du même métal.

d) Il per  
assura  
e-) Les  
se dép  
f-) A l'  
anion  
que le  
2-)  
2-1)  
2-2)  
2-3)  
2-4)  
2-5)

3-) a  
acide  
dihy  
b-)

c-)

tem  
d-)

((  
par

2

a-)  
po  
l'o  
ré  
La  
b-  
pr  
Ar  
C  
c-  
l'e  
D  
n  
d  
f  
à  
s  
c

d) Il permet la circulation de porteurs de charges entre les deux demi-piles assurant ainsi l'électroneutralité des solutions.

e-) Les porteurs de charges dans le circuit extérieur sont des électrons ; ils se déplacent de la borne négative à la borne positive à l'extérieur du circuit.

f-) A l'intérieur de la pile, les porteurs de charges sont des ions (cations et anions) : les cations se déplacent dans le même sens que le courant alors que les anions se déplacent en sens contraire.

2-)

2-1) b)

2-2) a) d)

2-3) a) ; b ; c)

2-4) b) ; c ;

2-5) a) ; c ;

3-) a-) C'est une plaque de platine platinée qui plonge dans une solution acide et reliée à un fil de platine qui baigne dans un courant de dihydrogène..

b-)  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}^+ / \text{H}_2$

c-)  $\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00\text{V}$  ( $[\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$  ;  $p_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$ ) à toute température.

d-) L'électrode au calomel

( $\text{Pt}/\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{K}^+ + \text{Cl}^- (\text{saturée})$ ) dont le potentiel

par rapport à l'E.N.H est 0,24 V

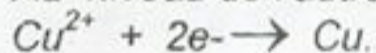
## 2

a-) La pile Daniell est constituée par deux demi-piles séparées par une paroi poreuse ou reliées par un pont salin ; chaque demi-pile est constituée par l'oxydant et le réducteur d'un même couple ; les deux couples oxydant-réducteur sont  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

La borne positive de la pile est le cuivre ; la borne négative est le zinc.

b-) Lors du fonctionnement d'une pile Daniell, au niveau du pôle négatif se produit une oxydation qui se traduit par l'équation  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Au niveau de l'autre pôle se produit la réduction



c-) Une pile permet de transformer en énergie électrique une partie de l'énergie libérée par une réaction d'oxydoréduction (exothermique).

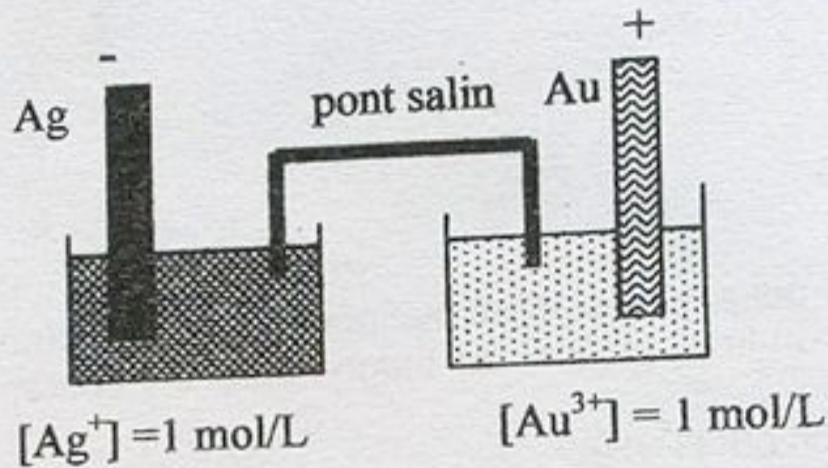
Dans une pile électrochimique, le métal le plus réducteur constitue le pôle négatif, le métal le plus oxydant constitue le pôle positif.

d-) La classification électrochimique des métaux est réalisée en mesurant *emf* des piles dans lesquelles la concentration des ions métalliques est égale à 1 mol/L.

e-) La définition des potentiels normaux ou standard des différents couples se fait à partir de la demi-pile  $\text{E.N.H.}$  qui constitue la référence ; son potentiel est  $E^0 = 0,00\text{V}$  à la pression de 1 atm et à  $[\text{H}^+] = 1\text{mol/L}$ .

f-) Le potentiel *normal* d'un couple faisant intervenir un métal, est positif lorsque ce métal est *moins* réducteur que le dihydrogène ; lorsque le métal est *plus* réducteur, le potentiel *standard* ou *normal* est négatif. Le potentiel *normal* ou *standard* du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  a le signe *négatif* ; celui de couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  a le signe positif.

4



La borne positive est le métal le plus réducteur donc appartenant au couple ayant le potentiel le moins élevé : c'est donc l'argent.  
La borne positive est donc l'électrode en or.

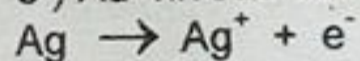
b-)

$$\mathcal{E} = E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 1,5 - 0,8 = 0,70 \text{ V};$$

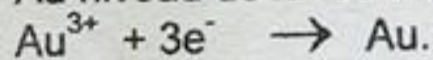
c-) Le courant circule à l'extérieur de la pile de la borne positive vers la borne négative.

d-) Les électrons circulent à l'extérieur de la pile de la borne négative vers la borne positive.

e-) Au niveau de la borne négative, le métal argent est oxydé :



Au niveau de la borne positive les ions or  $\text{Au}^{3+}$  sont réduits



2-)a-) La quantité de matière d'or déposée pendant  $t = 3 \text{ h}$  est

$$n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{98,5 \cdot 10^{-3}}{197} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le nombre de mol d'argent est  $n_{\text{Ag}} = 3n_{\text{Au}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La masse de l'électrode d'argent a diminué de

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}}$$

$$m_{\text{Ag}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 108 = 0,162 \text{ g}.$$

b-) I

ayant

Nous

Dans

I =

appli

6

1-) I

= [

Dar

n:

la

la

2-

L:

c

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

L

$$b-) I = \frac{Q}{\Delta t} \text{ avec } Q = n \cdot |e| \text{ où } n \text{ est le nombre de moles d'électrons}$$

ayant circulé pendant le temps  $\Delta t$ .

Nous avons  $n = n_{Ag}$

Dans une mol d'électrons, il y a  $\mathcal{N}$  électrons.

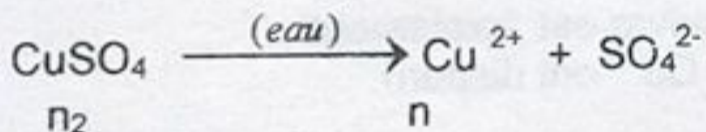
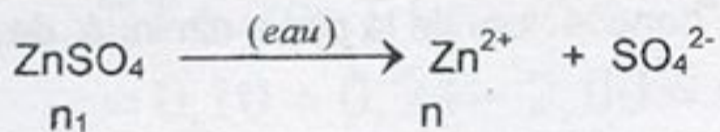
$$I = \frac{n_{Ag} \mathcal{N} \cdot e}{\Delta t}$$

application numérique :  $I = 13,4 \text{ mA}$

## 6

1-) Nombre de moles  $n$  d'ions  $Zn^{2+}$  est égal au nombre de moles d'ions  $Cu^{2+}$   
 $= [Cu^{2+}]V = 0,150 \text{ mol}$ .

Dans l'eau



$n_1 = n_2 = 0,120 \text{ mol}$  :

la masse de sulfate de zinc  $m(ZnSO_4) = n_1 \cdot M(ZnSO_4) = 24 \text{ g}$

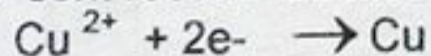
la masse de sulfate de cuivre est :  $m_2(CuSO_4) = n_2 \cdot M(CuSO_4) = 24 \text{ g}$

2-) Le pôle positif est constitué par le métal le moins réducteur, ici le cuivre

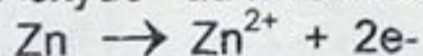
La fem est

$$\mathcal{E} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Les ions cuivre sont réduits au niveau de la borne positive



Le métal Zn est oxydé au niveau de la borne négative



L'équation bilan s'écrit



3-) Pendant la durée  $\Delta t = 10 \text{ h} = 36000 \text{ s}$ , la quantité d'électricité  $Q = I \Delta t$

Le nombre de moles d'électrons pendant cette durée est

$$n = \frac{Q}{\mathcal{N}e} = \frac{Q}{\mathcal{N}e} = \frac{I \cdot \Delta t}{\mathcal{N}e} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'après les demi-équations

$$n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}} = \frac{n}{2} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}^{2+})_{\text{total}} = n(\text{Zn}^{2+})_{\text{initial}} + n(\text{Zn}^{2+})_{\text{final}} = 0,15 + 3,75 \cdot 10^{-2} \\ = 0,1875 \text{ mol}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{n(\text{Zn}^{2+})_{\text{total}}}{V} = 1,25 \text{ mol/l}$$

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{disparu}} = \frac{n}{2} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{restant}} = n(\text{Cu}^{2+})_{\text{initial}} - n(\text{Cu}^{2+})_{\text{disparu}} \\ = 0,15 - 3,75 \cdot 10^{-2} = 1,125 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+})_{\text{restant}}}{V} = 0,75 \text{ mol/l}$$

4-) Au bout de 10 h

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1,25}{0,75} = 1,7 ; \text{ donc la fem de la pile a diminué de moins de}$$

0,01 V : elle peut donc être considérée comme constante .

5-) La solution de sulfate de cuivre est totalement décolorée lorsque tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont disparu.

Or  $n(\text{Cu}^{2+})_{\text{initial}} = 0,150 \text{ mol}$

D'après l'équation bilan , le nombre de moles de zinc ayant réagi est

$$n(\text{Zn}) = n(\text{Cu}^{2+})_{\text{initial}} = 0,150$$

La masse de zinc minimale est

$$m(\text{Zn})_{\text{minimale}} = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 0,150(65,4) = 9,8 \text{ g}$$

Dans une pile Daniell , la solution de sulfate de cuivre est saturée (présence de cristaux de sulfate de cuivre) car au fur et à mesure du fonctionnement de la pile les ions  $\text{Cu}^{2+}$  disparaissent et il y a dissolution des cristaux . Ce qui assure une plus grande longévité à la pile .

## 7

Solution partielle

$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V} > E^0_{\text{ENH}}$  : l'électrode d'argent sera la borne positive

$E^0_{\text{ENH}} > E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  : l'électrode de fer est la borne négative

$E^0_{\text{ENH}} > E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$  : l'électrode de plomb est la borne négative

2-)

a-)  $E^0(\text{Fe/Ag}) = 1,2 \text{ V}$  ; borne positive = électrode d'argent. $E^0(\text{Ag/Pb}) = -0,9 \text{ V}$  ; borne positive = électrode d'argent.

$$\circ \text{ b-)} E^0(\text{Fe/Pb}) = E^0(\text{Fe/Ag}) + E^0(\text{Ag/Pb}) = -1,2 + 0,9 = -0,3 \text{ V}$$

$$\circ E^0(\text{FePb}) = [E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})] + [(E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}))] = -0,4 - (-0,8) + [0,8 - (-1)] = -0,3 \text{ V}$$

## 9

Solution partielle

$$E^0_{\text{Cu/Al}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} =$$

$$V_{\text{Cu/ENH}} - V_{\text{Al/ENH}} = (V_{\text{Cu/ECS}} + V_{\text{ECS/ENH}}) - V_{\text{Al/ENH}}$$

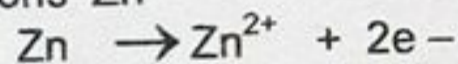
$$\Rightarrow E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = V_{\text{Al//ENH}}$$

$$= V_{\text{Cu/ECS}} + V_{\text{ECS/ENH}} - E^0_{\text{Cu/Al}}$$

$$= 0,10 + 0,24 - 2,00 = -1,66 \text{ V}$$

## 11

1-) A l'anode d'une pile, il y a une oxydation qui se produit : le zinc est oxydé en ions  $\text{Zn}^{2+}$



2-) La capacité de la pile est la quantité d'électricité que cette pile peut débiter lors de son fonctionnement.

Calculons la masse de zinc  $m(\text{Zn})$  pouvant être transformée en ions zinc

$$m(\text{Zn}) = \frac{20,4 \times 40}{100} = 8,16 \text{ g}$$

Le nombre de moles correspondant est

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = 0,125 \text{ mol}$$

La quantité d'électrons  $n_e$  qui circulent est d'après l'équation (1)

$$n_e = 2n(\text{Zn}) = 0,25 \text{ mol}$$

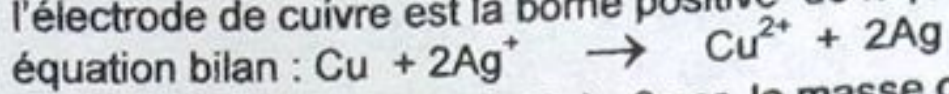
La quantité d'électricité qui circule est donc  $Q = n_e \mathcal{F} = 2,4 \cdot 10^4 \text{ C}$

La capacité électrique de la pile est donc  $Q = 2,4 \cdot 10^4 \text{ C} = 6,6 \text{ Ah}$ .

## 12

Solution partielle .

1-) Le tableau de classification quantitative des couples rédox montre que l'électrode de cuivre est la borne positive de la pile



$\Delta n(\text{Ag}) = -\Delta n(\text{Cu})$  avec  $\Delta n(\text{Cu}) < 0$  car la masse de l'électrode de cuivre diminue.

$$\text{Or } \Delta n(\text{Ag}) = \frac{\Delta m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

et

$$\Delta n(\text{Cu}) = \frac{\Delta m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})}$$

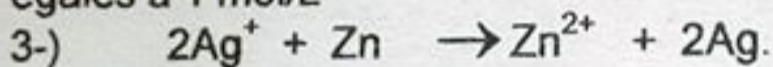
$$\Rightarrow \frac{\Delta m(\text{Ag})}{108} = \frac{-\Delta m(\text{Cu})}{63,5}$$

## 13

Solution partielle

$$1-) E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,70 + 0,82 = 1,52V .$$

2-) Non , car les concentrations initiales des ions métalliques ne sont pas égales à 1 mol/L



4-) Loi de Pouillet

$$I = \frac{E}{R + r} = 5,5 \cdot 10^{-3} A$$

$$5-) n(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Sachant que le zinc est en excès et que  $n(\text{Ag}^+) = n_e$  (nombre de moles d'électrons qui circulent quand la pile fonctionne) , la capacité théorique de

la pile est  $Q = n_e \mathcal{F} = 38,6 C$

## 15

1-) Si les piles I et II sont montées en série et en concordance, on aura  $E = E_1 + E_2 = 1,73 V$

Si les piles I et II sont montées en série et en opposition , on aura

$$E = |E_1 - E_2| = 0,55 V$$

Premier cas possible

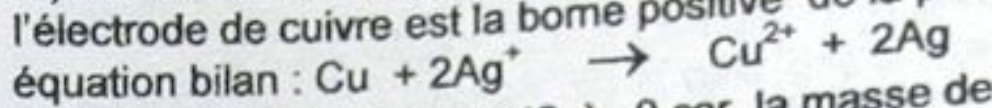
$$E_1 + E_2 = 1,73$$

$E_1 - E_2$   
Le sy  
 $E_2 =$   
Deuxi  
 $E_1 +$   
 $E_2 -$   
Le sy  
 $E_1 =$   
2-)  $E$   
 $I$   
3-)  
avec  
Si  $E$   
Si  
 $E^0$   
 $E^0$

## 12

Solution partielle .

1-) Le tableau de classification quantitative des couples rédox montre que l'électrode de cuivre est la borne positive de la pile



$\Delta n(\text{Ag}) = -\Delta n(\text{Cu})$  avec  $\Delta n(\text{Cu}) < 0$  car la masse de l'électrode de cuivre diminue.

$$\text{Or } \Delta n(\text{Ag}) = \frac{\Delta m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

et

$$\Delta n(\text{Cu}) = \frac{\Delta m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})}$$

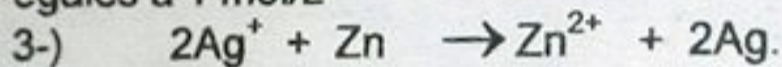
$$\Rightarrow \frac{\Delta m(\text{Ag})}{108} = \frac{-\Delta m(\text{Cu})}{63,5}$$

## 13

Solution partielle

$$1-) E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,70 + 0,82 = 1,52V .$$

2-) Non , car les concentrations initiales des ions métalliques ne sont pas égales à 1 mol/L



4-) Loi de Pouillet

$$I = \frac{E}{R + r} = 5,5 \cdot 10^{-3} A$$

$$5-) n(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Sachant que le zinc est en excès et que  $n(\text{Ag}^+) = n_e$  (nombre de moles d'électrons qui circulent quand la pile fonctionne) , la capacité théorique de

la pile est  $Q = n_e \mathcal{F} = 38,6 C$

## 15

1-) Si les piles I et II sont montées en série et en concordance, on aura

$$E = E_1 + E_2 = 1,73 V$$

Si les piles I et II sont montées en série et en opposition , on aura

$$E = |E_1 - E_2| = 0,55 V$$

Premier cas possible

$$E_1 + E_2 = 1,73$$

$$E_1 - E_2 = 0,55$$

Le système de deux équations à deux inconnues donne  $E_1 = 1,14 \text{ V}$  et  $E_2 = 0,59 \text{ V}$

Deuxième cas possible

$$E_1 + E_2 = 1,73$$

$$E_2 - E_1 = 0,55$$

Le système de deux équations à deux inconnues donne  $E_2 = 1,14 \text{ V}$  et  $E_1 = 0,59 \text{ V}$ .

$$2-) E' = E^0_{\text{Au/Ni}} = E^0_{\text{Au/Cu}} + E^0_{\text{Cu/Ni}} = 1,73 \text{ V}$$

$$E_2 = E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$3-) \Rightarrow E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E_2$$

$$\text{avec } E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = +1,5 \text{ V}$$

$$\text{Si } E_2 = 0,59 \Rightarrow E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,5 - 0,59 = 0,91 \text{ V}$$

$$\text{Si } E_2 = 1,14 \Rightarrow E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,5 - 1,14 = 0,36 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Au/Ni}} = E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} + E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} \Rightarrow$$

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E^0_{\text{Au/Ni}} = 1,5 - 1,73 = -0,23 \text{ V}$$

# CHAPITRE III

## GENERALISATION DE L'OXYDOREDUCTION ; DOSAGES.

Les notions introduites au cours des chapitres précédents ( couple oxydant -réducteur , potentiel rédox ) peuvent être généralisées à toutes les réactions d'oxydoréduction se produisant dans l'eau et faisant intervenir :

- des ions :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ;  
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  .....
- un ion et une molécule :  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ;  $\text{I}_2/\text{I}^-$  .....
- des molécules :  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}$  ....

On peut associer à chacun de ces couples une demi-pile comportant une électrode inattaquable (platine , graphite ....)

La connaissance des potentiels standard des couples rédox permet de :

- classer quantitativement tous ces couples ;
- de connaître la polarité et la fem des piles ;
- de prévoir les réactions spontanées entre les espèces qui constituent deux couples rédox à partir de la règle du gamma.

Une application de l'oxydoréduction est le dosage qui a pour but de déterminer la concentration molaire en oxydant d'une solution oxydante ou en réducteur d'une solution réductrice .

La réaction de dosage doit être totale , unique et si possible rapide et nécessite un indicateur de fin de réaction .

L'indicateur de fin de réaction est souvent l'une des formes oxydante ou réductrice, participant à la réaction . La fin de réaction ou équivalence est généralement décelée par un changement de coloration du milieu réactionnel .

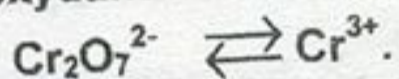
L'équivalence est obtenue lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation bilan de la réaction .

La connaissance du volume équivalent et l'utilisation du bilan de quantités de matière déduit de l'équation du dosage permettent de déterminer la concentration molaire de l'espèce dosée.

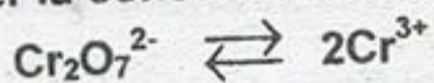
La manganimétrie (faisant intervenir le couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ), l'iodométrie, (faisant intervenir le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ), la chromatométrie ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ) sont des méthodes employées pour doser les solutions oxydantes ou réductrices.

Comment équilibrer une demi équation rédox en milieu acide  
Nous allons partir de l'exemple du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

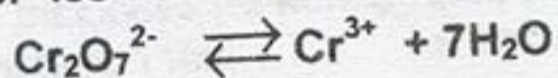
- Ecrire l'oxydant et le réducteur du couple



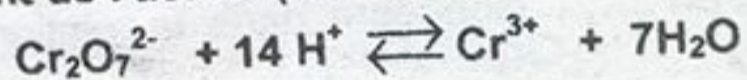
- Appliquer la conservation des atomes de chrome Cr



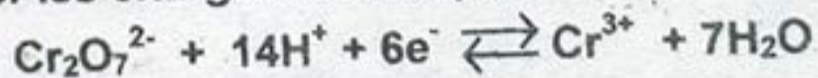
- Equilibrer les atomes d'oxygène en ajoutant de l'eau



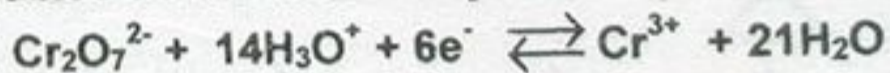
- Equilibrer les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions  $\text{H}^+$  provenant de l'acide (ici l'acide sulfurique)



- Equilibrer les charges électriques en ajoutant des électrons



- Si on préfère utiliser la notation  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour les ions responsables de l'acidité on ajoute  $14\text{H}_2\text{O}$  de part et d'autre.



**COURS  
D'EXCELLENCE**

1

Recopier le texte en complétant les phrases :

1-) Les ions fer (II) peuvent être oxydés en ..... par l'eau de ..... ; les deux sortes d'ions constituent le couple .....

2-) L'ion dichromate de formule ..... et l'ion ..... de formule  $\text{Cr}^{3+}$  constituent un couple oxydant-réducteur ; la demi-équation électronique s'écrit .....  $\rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \dots$

3-) L'ion permanganate de formule ..... et l'ion ..... de formule  $\text{Mn}^{2+}$  constituent un couple oxydant-réducteur en milieu ..... ; la demi-équation électronique s'écrit : .....  $\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \dots$

4-) L'ion nitrate de formule ..... et le ..... de formule NO constituent un couple oxydant-réducteur en milieu ..... ; la demi-équation électronique s'écrit : .....  $\rightleftharpoons \text{NO} + \dots$

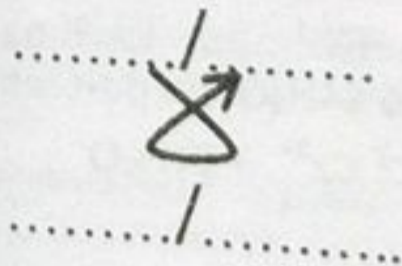
Ainsi l'acide nitrique attaque le cuivre ; l'équation-bilan de la réaction s'écrit ..... +  $\text{Cu} \rightarrow \text{NO} + \dots$

5-) Lorsque l'ion dichromate oxyde l'éthanol (formule.....), ce dernier se transforme en..... de formule .....

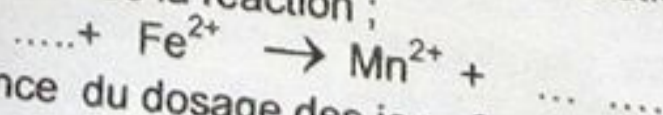
6-) On écrit une équation-bilan d'oxydoréduction en associant deux ..... de telle sorte qu'il y ait ..... d'électrons ..... par l'oxydant que d'électrons..... par le réducteur.

7-) Pour déterminer le potentiel ..... d'un couple oxydant-réducteur ne faisant pas intervenir de métal, on utilise une électrode ..... par exemple, une électrode en..... ou en ..... plongeant dans la solution contenant le couple à étudier.

8-) Sachant que le diode  $\text{I}_2$  oxyde le ..... en ion fer (II) d'une part, que l'ion fer (III) oxyde l'ion iodure de formule ..... en ..... d'autre part, on peut écrire les deux schémas suivants :



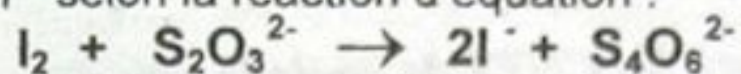
9-) L'ion permanganate oxyde l'ion ..... ce qui permet le dosage d'une solution fer (II) en milieu..... ; la fin de la réaction s'apprécie par ..... L'équation bilan de la réaction ;



A l'équivalence du dosage des ions fer (II) la relation qui existe les ..... et les ..... est ..... = .....

## 2

En solution, le diiode  $I_2$  réagit sur les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  pour donner des ions iodure  $I^-$  selon la réaction d'équation :



- 1-) Quels sont les couples Ox/Réd mis en jeu ?
- 2-) Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples oxydant /réducteur mis en jeu .
- 3-) Quelles sont les transformations subies par les réactifs ?
- 4-) Identifier l'oxydant et le réducteur qui agissent .

## 3

Pour mesurer le potentiel standard du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , il faut utiliser une solution dont les concentrations en ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  sont :  $[Fe^{3+}] = 1 \text{ mol/l}$  et  $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$ .

Quelles masses de sulfate de fer (III) et de sulfate de fer (II) doit-on prévoir pour préparer 0,50 litre de cette solution ?

## 4

Ecrire les demi-équations relatives aux couples :

- |                                |                              |                        |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1-) a) $F_2/F^-$               | b) $Co^{3+}/Co^{2+}$         | c) $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ |
| 2-) a) $MnO_4^-/Mn^{2+}$       | b) $MnO_4^-/MnO_2$           | c) $H_2O_2/H_2O$       |
| d) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$      | e) $O_2/H_2O$                | f) $NO_3^-/NO$         |
| g) $IO_3^-/I_2$                | h) $CO_2/H_2C_2O_4$          | i) $NO_2^-/N_2$        |
| 3-) a) $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ | b) $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ |                        |
| 4-) a) $CH_3CHO / C_2H_5OH$    | b) $CH_3COOH / CH_3CHO$      |                        |
| c) $CH_3COOH / C_2H_5OH$       |                              |                        |
| 5-) a) $O_2/H_2O_2$            | b) $S/H_2S$ .                |                        |

## Quelques mots sur l'iode

**Iode** : élément chimique, solide dans les CNTP de couleur noir d'ivoire à température ambiante, de symbole I et de numéro atomique 53. C'est un halogène.

L'iode fut isolé pour la première fois à partir d'algues en 1811 par le pharmacien français Bernard Courtois. Sa nature fut déterminée plus tard, en 1813, par Gay-Lussac, qui lui donna son nom actuel.

L'iode fond vers 114 °C et bout vers 185 °C ; sa masse atomique est égale à 126,905.

L'iode est un élément relativement rare. Ses composés se trouvent en petites quantités dans l'eau de mer. L'iode est également présent dans les organismes marins, tels que les algues brunes, qui le concentrent dans leurs tissus.

L'iode est principalement obtenu à partir de saumures et de minerais du nitrate du Chili, dans lesquels il constitue une impureté.

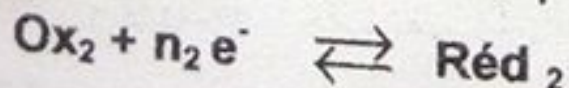
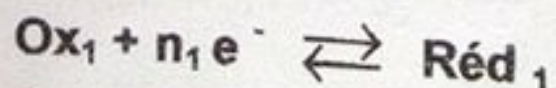
L'iode pur est toxique. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout facilement dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium, dans l'alcool ou l'éther (solutions brunes), le chloroforme (solutions violettes), et les autres solvants organiques.

L'iode est un oligo-élément essentiel pour l'organisme humain, car il intervient dans le fonctionnement de la glande thyroïde. Cette dernière est impliquée dans le contrôle de la croissance et dans d'autres fonctions métaboliques. En cas de carence en iode, la croissance de l'individu est retardée et des déformations, telles que le goitre, peuvent survenir. Ainsi, dans les zones géographiques où l'iode est insuffisant, on emploie un sel fortement iodé afin de combler ce déficit.

### 5

1-) A quelles conditions une réaction d'oxydoréduction peut-elle être utilisée pour un dosage?

2-) Soit les couples  $Ox_1/Réd_1$  et  $Ox_2/Réd_2$  correspondant aux équations électroniques suivantes



a) Si  $E^0_1 > E^0_2$ , écrire l'équation-bilan de la réaction spontanée entre ces deux couples.

b) En supposant celle-ci totale, établir la relation à l'équivalence

## 6

1-) L'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est orangé en solution aqueuse alors que son réducteur conjugué  $\text{Cr}^{3+}$  est vert.

Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

2-) L'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  est l'alcool contenu dans le vin, les apéritifs,.....

C'est le réducteur conjugué de l'acide éthanoïque  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

3-) En déduire l'équation de la réaction qui se produit entre l'ion dichromate et l'éthanol en milieu acide.

## 7

Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle une même espèce chimique réagit en tant qu'oxydant d'un couple et en tant que réducteur d'un autre couple.

L'eau de javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) et de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ .

Le chauffage prolongé d'une solution d'eau de javel conduit à la formation d'ions chlorate  $\text{ClO}_3^-$  et chlorure  $\text{Cl}^-$

1-) Ecrire les demi équations d'oxydoréduction relatives aux couples  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$  et  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$

2-) En déduire l'équation bilan de la réaction de dismutation des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .

## 8

On donne les potentiels des couples qui suivent :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}; \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,29 \text{ V}$$

$$; \quad E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,84 \text{ V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$$

Prévoir si on observe une réaction dans les cas suivants et écrire s'il y a lieu l'équation bilan.

1) On immerge une lame d'argent dans une solution de chlorure de cobalt (II).

2) On immerge une lame de cobalt dans une solution de nitrate d'argent.

3) On mélange une solution de chlorure de cobalt (II) avec une solution de chlorure de fer (II).

4) On mélange une solution de chlorure de fer (II) avec une solution de chlorure de cobalt (II).

5) On mélange une solution de chlorure de cobalt (III) avec une solution de chlorure de fer (II).

9

On dispose d'une solution d'iodure de potassium dont on veut déterminer la concentration. Pour cela on utilise  $10,0\text{cm}^3$  de cette solution à laquelle on verse goutte à goutte une solution de dichromate de potassium additionnée de quelques gouttes d'acide.

1-) Quelles sont les espèces chimiques en présence au début de la réaction ?

2-) Pourquoi le dichromate de potassium est-il acidifié ?

3-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

4-) La concentration de la solution de dichromate de potassium est  $C_0 = 10^{-2}\text{ mol/l}$ .

On observe un changement de couleur (apparition d'une coloration brune) lorsqu'on a versé  $15,0\text{cm}^3$  de solution de dichromate de potassium. Calculer la concentration de l'iodure de potassium.

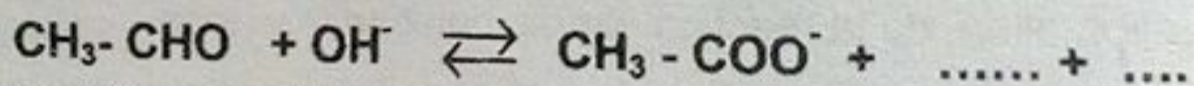
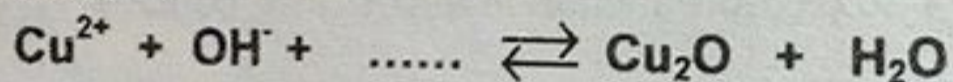
10

La liqueur de Fehling est une solution de tartrate de cuivre (II), en milieu basique. Cette solution a une coloration bleue.

1-) Dans un petit tube à essais contenant 1mL de liqueur de Fehling, on verse quelques gouttes d'éthanal.

Décrire le mode opératoire pour effectuer le test. Qu'observe-t-on ?

2-) Au cours de la réaction, les ions cuivre (II) et l'éthanal réagissent suivant une réaction d'oxydoréduction. Compléter les demi-équations électroniques de cette réaction :



3-) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

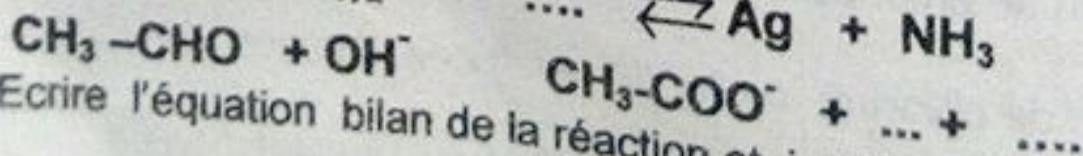
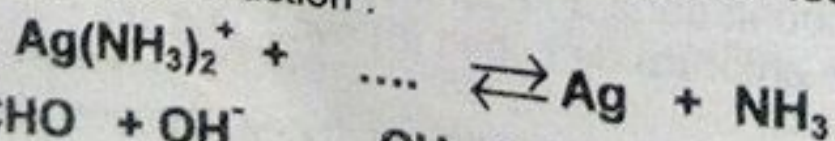
11

Le réactif de Tollens est une solution de nitrate d'argent ammoniacal contenant un ion complexe diamineargent (I) de formule  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

1-) Dans un tube à essais contenant 1 mL de réactif de Tollens, on verse quelques gouttes d'éthanal.

Comment doit-on procéder pour réussir ce test ? Qu'observe-t-on ?

2-) Au cours de la réaction, les ions diamine-argent (I) et l'éthanal réagissent suivant une réaction d'oxydoréduction. Compléter les demi-équations électroniques de cette réaction :



3-) Ecrire l'équation bilan de la réaction et justifier l'observation du 1-).

## 12

On se propose de déterminer la concentration molaire d'une eau oxygénée du commerce dont la concentration est d'environ 10 mol/L.

Comme cette solution est trop concentrée, donc dangereuse à manipuler, on la dilue au préalable 100 fois : on prélève  $V = 10$  mL d'eau oxygénée de la solution commerciale qu'on introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Soit  $S$  la solution obtenue. On place  $V_1 = 10$  mL de la solution  $S$  dans un bécher ; on y ajoute 1 mL de solution d'acide sulfurique concentré et on y verse progressivement une solution de permanganate de potassium titrée  $C_2 = 0,02$  mol/L. On observe une teinte violette persistante pour un volume versé  $V_2 = 19$ , mL.

1-) Dans cette réaction, l'eau oxygénée  $H_2O_2$  donne lieu à un dégagement de dioxygène  $O_2$ .

Ecrire la demi-équation électronique correspondante ; la molécule d'eau oxygénée agit-elle comme oxydant ou comme réducteur ?

2-) Ecrire la demi-équation relative au couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et en déduire l'équation-bilan de la réaction.

3-) Calculer en mol/L, la concentration  $C_1$  de la solution  $S$  puis la concentration  $C$  de la solution commerciale d'eau oxygénée.

## 13

On dose  $V_1 = 10$  mL de solution de sel de Mohr  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  de masse molaire  $M = 392,14$  g/mol par une solution de sulfate de cérium (IV)  $Ce(SO_4)_2$  de concentration  $C_2 = 0,10$  mol/L.

On donne ;

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,41 V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 V$$

1-) Montrer que le dosage des ions  $Fe^{2+}$  par les ions  $Ce^{4+}$  est possible.

Ecrire les demi-équations et l'équation bilan de la réaction de dosage.

2-) Le virage en fin de dosage n'est pas visible car les ions  $Ce^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  ont la même couleur jaune rouille. On utilise alors un indicateur coloré de fin de réaction ; l'orthophénantroline ferreuse qui vire du rouge au bleu pour un volume de solution de sulfate de cérium versé égal à  $V_e = 12,0$  cm<sup>3</sup>.

Calculer la concentration de la solution de sel de Mohr utilisée.

3-) Calculer la masse de ce sel qu'il a fallu dissoudre dans l'eau pour préparer 100 mL de solution.

## 14

On verse une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C_1 = 0,20$  mol/L dans un volume  $V_2 = 20$  mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration molaire  $C_2 = 0,50$  mol/L

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

2-) Quel volume de solution oxydante faut-il utiliser pour oxyder tous les ions fer (II) ?

3-) Lorsque tous les ions fer (II) ont été oxydés, on évapore la solution finale obtenue.

Quelles sont les formules des cristaux obtenus ? En quelles quantités les obtient-on ?

## 15

Une solution de permanganate de potassium ( de coloration violette caractéristique des ions permanganate ) versée dans une solution de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  se

décolore instantanément, montrant la réduction de ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  en ions manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  par le dioxyde de soufre.

1-) Ecrire la demi-équation électronique relative au couple  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ .

2-) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

La solution de  $\text{SO}_2$  présente des propriétés acides (formation d'ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$ ).

Montrer qu'il n'est pas nécessaire d'acidifier le milieu.

3-) Calculer la quantité d'ions  $\text{MnO}_4^-$  nécessaire pour oxyder  $V = 100 \text{ cm}^3$  d'une solution de dioxyde de soufre dans laquelle on a dissous  $V_g = 0,50$  litre de dioxyde de soufre gazeux volume mesuré dans les CNTP.

## 16

On veut connaître la masse de cobalt contenue dans un alliage. Pour cela, on utilise un échantillon de cet alliage sur lequel on verse  $V_1 = 50,0 \text{ cm}^3$  d'une solution de diiode de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) On verse ensuite dans le mélange précédent une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon. On observe un changement de coloration lorsqu'on a versé  $V_2 = 32,0 \text{ cm}^3$  de cette solution de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol/L}$ .

a) Ecrire l'équation bilan de cette nouvelle réaction.

b) Calculer la masse de cobalt dans l'échantillon.

c) La masse de l'échantillon est  $m = 0,50 \text{ g}$ . Calculer le pourcentage massique du cobalt dans l'alliage

On donne  $M(\text{Co}) = 59 \text{ g/mol}$

Les couples mis en jeu sont :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ;  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$

## 17

1-) a) Décrire le protocole expérimental de la lampe sans flamme.

b-) Quelle observation permet d'affirmer que la réaction est exothermique ?

c-) Comment peut-on caractériser la présence de l'acide volatil formé ?

2-) Sachant que  $10 \text{ cm}^3$  d'éthanol ont été initialement introduits, et les pertes par évaporation sont évaluées à 40% (tout le reste réagissant), calculer la masse d'éthanol oxydée.

La masse volumique de l'éthanol est  $\mu = 800 \text{ kg/m}^3$ .

3-) Quelle est la masse maximale d'acide éthanoïque qu'on peut espérer obtenir ?

4-) En réalité, on a obtenu 3,1 g d'acide. Comment expliquer cette différence ?

5-) Quel volume de dioxygène, mesuré dans les CNTP cette oxydation a-t-elle consommé ?

## 18

Le fonctionnement de l'alcootest est basé sur le changement de couleur observé lors de l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque par le dichromate de potassium acidifié.

1-) Quels sont les deux couples rédox mis en jeu ?

2-) Quelle est l'équation bilan de la réaction intervenant lors de l'alcootest ?

3-) Le cylindre de verre constituant l'alcootest contient  $11,6 \cdot 10^{-6}$  mol de dichromate de potassium acidifié.

Celui-ci imprègne uniformément un support inerte chimiquement sur une longueur de 8 cm.

Lorsque l'automobiliste souffle dans un ballon, si l'air qu'il expire est chargé de vapeurs d'alcool, celles-ci font virer au vert le dichromate initialement orangé.

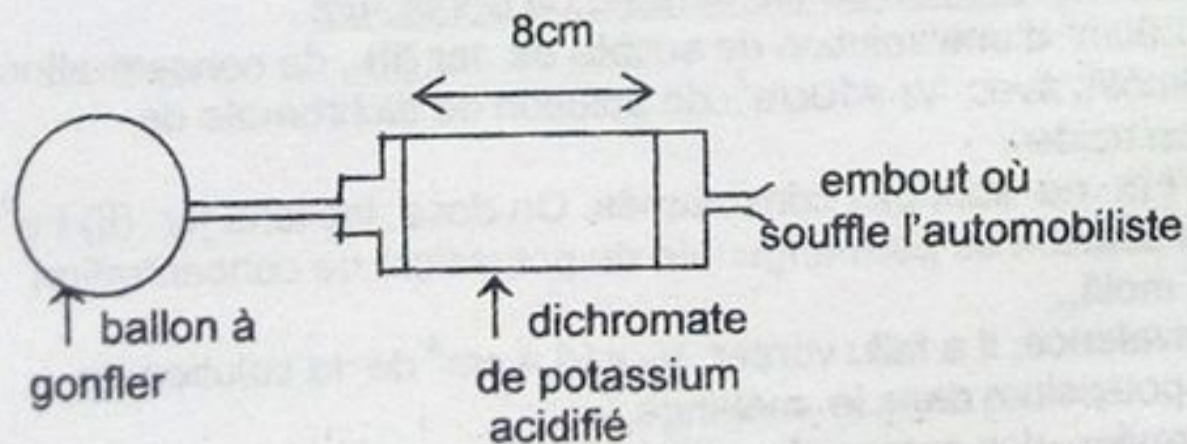
Si la moitié du dichromate est devenue verte, alors on peut dire que l'automobiliste a 0,8 g d'alcool par litre dans le sang.

A quelle quantité d'alcool expiré cela correspond-il ?

4-) En supposant l'alcoolémie sanguine proportionnelle à la quantité de vapeur d'alcool expirée, calculer l'alcoolémie d'une personne faisant virer le dichromate de potassium sur une longueur de 6 cm.

5-) Quel est le taux d'alcoolémie minimale faisant virer la totalité du dichromate contenu dans le tube (taux d'intoxication alcoolique ?

Calculer alors la quantité de vapeurs d'alcool expirée dans le ballon



*Taux légal d'alcoolémie : il est fixé dans la plupart des pays européens à 0,5 g/l.*

Pour vérifier l'indication portée sur l'étiquette d'une bouteille de cidre, on dose l'éthanol qu'il contient en l'oxydant par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire  $C_2 = 0,50 \text{ mol/L}$ . Tout l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque.

1-) Quels sont les deux couples rédox mis en jeu ?

Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) Rappeler le principe du dosage et définir l'équivalence. Comment peut-on savoir qu'elle est atteinte ?

3-) Il faut utiliser  $V_{2e} = 11,5 \text{ mL}$  de solution de permanganate pour oxyder complètement  $V_1 = 10,0 \text{ ml}$  de cidre prélevé d'une bouteille de cidre.

Calculer la concentration molaire de l'éthanol dans le cidre.

4-) En déduire le degré alcoolique du cidre (nombre de  $\text{cm}^3$  d'alcool présent dans  $100 \text{ cm}^3$  de cidre).

5-) Sachant qu'un cidre est dit « doux » lorsque son degré est inférieur à 3 et « brut » lorsque celui-ci est compris entre 3 et 4,5, quelle doit être l'indication portée sur l'étiquette ?

## 20

On dispose d'une solution d'eau oxygénée de volume  $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ , de concentration molaire  $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ . La solution est additionnée de quelques gouttes d'acide.

Dans la solution ainsi obtenue, on ajoute des cristaux de permanganate de potassium de masse  $m = 3,16 \text{ g}$ .

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

2-) Montrer que l'un des réactifs est en excès.

3-) Trouver le volume de dioxygène dégagé à la fin de l'expérience (volume mesuré dans les CNTP).

4-) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution à la fin de l'expérience.

Calculer les concentrations molaires de ces différentes espèces.

## 21

Dosage en retour d'une solution de dichromate de potassium.

On mélange  $V_1 = 20 \text{ cm}^3$  d'une solution de sulfate de fer (II), de concentration molaire  $C_1 = 0,200 \text{ mol/L}$  avec  $V_2 = 10 \text{ cm}^3$  de solution de dichromate de potassium en milieu acide.

Tous les ions fer (II) ne sont pas consommés. On dose les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  en excès par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire  $C_3 = 0,010 \text{ mol/L}$ .

Pour obtenir l'équivalence, il a fallu verser  $V_E = 16,4 \text{ cm}^3$  de la solution de permanganate de potassium dans le mélange

1-) Donner les formules des composés cités.

2-) Les couples qui interviennent sont :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .  
Ecrire les demi-équations correspondant aux différents couples.

3-) Donner les équations bilan des réactions d'oxydoréduction qui se produisent :

a-) entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ;

b-) entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{MnO}_4^-$ .

4-) Déterminer la concentration molaire de la solution de dichromate de potassium.

Lors du dosage direct des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , le changement de couleur qui se produit à l'équivalence n'est pas net. La méthode utilisée ici permet d'obtenir à « l'équivalence » un changement de teinte franc (violet-incolore), au lieu d'un changement de teinte douteux.

## 22

La vitamine C est un composé organique appelé acide ascorbique, de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Elle possède des propriétés réductrices qui permettent de la doser par le diiode.

Le couple rédox dans lequel intervient la vitamine C est  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

1-) Ecrire les demi équations électroniques correspondant aux couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

Ecrire l'équation bilan traduisant l'action de la vitamine C sur le diiode.

2-) Le dosage est réalisé de la manière suivante :

A un volume  $V_1 = 20,0 \text{ cm}^3$  de la solution de vitamine C à doser, on ajoute un volume  $V_2 = 30,0 \text{ cm}^3$  de solution de

diiode de concentration  $C_2 = 0,020 \text{ mol/l}$  et  $1 \text{ cm}^3$  d'empois d'amidon. L'excès de diode est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration

$C_3 = 0,050 \text{ mol/l}$ . Il faut verser  $V_3 = 2,0 \text{ cm}^3$  de solution de thiosulfate pour décolorer la solution. Trouver la masse de vitamine C contenue dans 1 litre de la solution dosée.

**Remarque :** Cette méthode de dosage est un exemple de dosage par différence.

## Quelques mots sur l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)

*Eau oxygénée : composé chimique de formule  $H_2O_2$ ; oxydant puissant. L'eau oxygénée pure, anhydre, est un liquide incolore, sirupeux et de densité 1,44. Au contact de la peau, elle provoque des ampoules. Le liquide se solidifie à  $-0,41\text{ }^\circ\text{C}$ . Les solutions concentrées sont instables et le liquide pur peut exploser violemment s'il est chauffé au-dessus de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . L'eau oxygénée est soluble dans l'eau en toute proportion et est couramment commercialisée en solutions aqueuses de 3 à 30 p. 100. Pour ralentir sa décomposition en eau et en oxygène, des composés organiques sont ajoutés aux solutions et celles-ci sont conservées dans des bouteilles à basse température et à l'abri de la lumière.*

*L'eau oxygénée est produite en grande quantité par électrolyse de solutions aqueuses d'acide sulfurique ou de sulfates de potassium ou d'ammonium. Elle est également préparée par action d'un acide sur d'autres peroxydes, comme les peroxydes de sodium ou de baryum. L'eau oxygénée agit comme un oxydant et également comme un réducteur. Ses propriétés oxydantes sont utilisées pour le blanchiment de produits, comme les cheveux, l'ivoire, les plumes et les tissus délicats qui seraient détruits par d'autres réactifs. Elle est également employée en médecine, en solution aqueuse à 3 p. 100, comme antiseptique. Elle est également utilisée comme une source d'oxygène dans les mélanges de carburants de nombreuses fusées et torpilles. Comme agent réducteur, elle ne réagit qu'avec les composés qui se réduisent facilement, comme l'oxyde d'argent et le permanganate de potassium.*

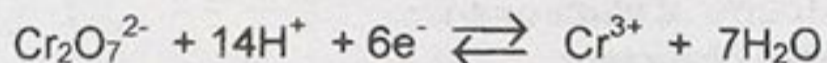
## CORRIGE



1

1-) Les ions fer (II) peuvent être oxydés en ions fer (III) par l'eau de chlore ; les deux sortes d'ions constituent le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

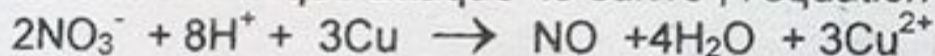
2-) L'ion dichromate de formule  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et l'ion chrome (III) de formule  $\text{Cr}^{3+}$  constituent un couple oxydant-réducteur ; la demi-équation électronique s'écrit



3-) L'ion permanganate de formule  $\text{MnO}_4^-$  et l'ion manganèse (II) de formule  $\text{Mn}^{2+}$  constituent un couple oxydant-réducteur en milieu acide ; la demi-équation électronique s'écrit :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

4-) L'ion nitrate de formule  $\text{NO}_3^-$  et le monoxyde d'azote de formule  $\text{NO}$  constituent un couple oxydant-réducteur en milieu acide ; la demi-équation électronique s'écrit :  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ainsi l'acide nitrique attaque le cuivre ; l'équation-bilan de la réaction s'écrit

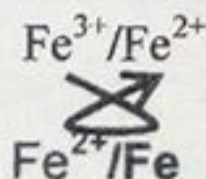


5-) Lorsque l'ion dichromate oxyde l'éthanol (formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ), ce dernier se transforme en éthanal de formule  $\text{CH}_3\text{-CHO}$  ou acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ .

6-) On écrit une équation-bilan d'oxydoréduction en associant deux couples de telle sorte qu'il y ait autant d'électrons gagnés par l'oxydant que d'électrons cédés par le réducteur.

7-) Pour déterminer le potentiel standard ou normal d'un couple oxydant-réducteur ne faisant pas intervenir de métal, on utilise une électrode inattaquable, par exemple, une électrode en carbone ou en platine plongeant dans la solution contenant le couple à étudier.

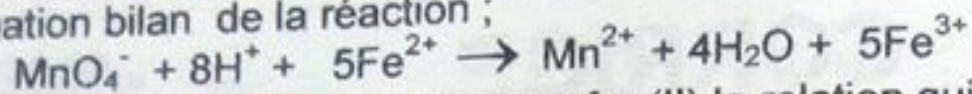
8-) Sachant que le diode  $\text{I}_2$  oxyde le fer en ion fer (II) d'une part, que l'ion fer (III) oxyde l'ion iodure de formule  $\text{I}^-$  en diode  $\text{I}_2$  d'autre part, on peut écrire les deux schémas suivants :



9-) L'ion permanganate oxyde l'ion fer (II), ce qui permet le dosage d'une solution fer (II) en milieu acide ; la fin de la réaction s'apprécie par un changement de couleur

( persistance de la couleur violette de la solution de permanganate)

L'équation bilan de la réaction ;



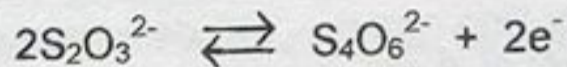
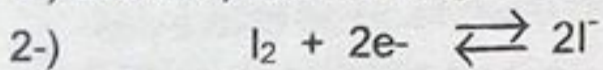
A l'équivalence du dosage des ions fer (II) la relation qui existe les volumes et les concentrations est

$$5 [\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

## 2

SOLUTION PARTIELLE

1-) Les couples mis en jeu sont  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



3-)  $\text{I}_2$  subit une réduction (gain d'électrons).

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  subit une oxydation (perte d'électrons).

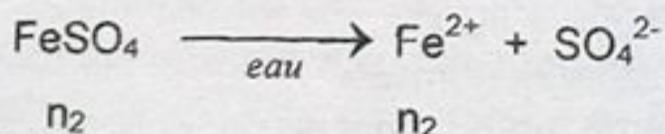
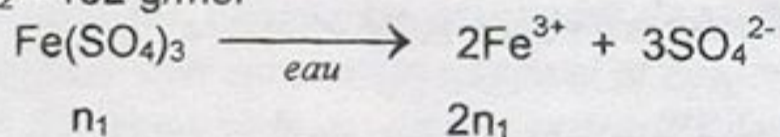
4-)  $\text{I}_2$  est l'oxydant et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est le réducteur.

## 3

Les cristaux à dissoudre ont pour formule

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ;  $M_1 = 400 \text{ g/mol}$

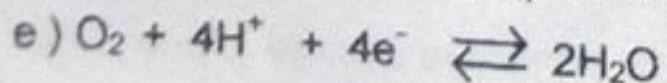
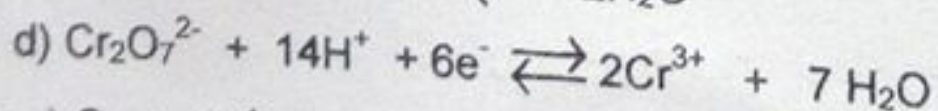
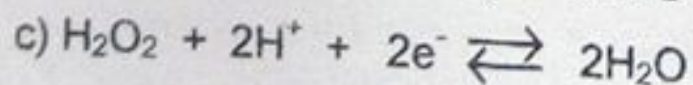
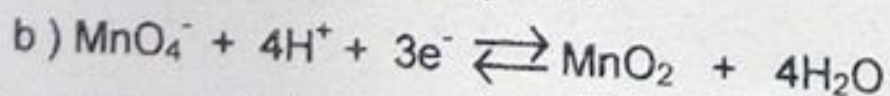
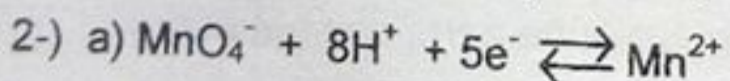
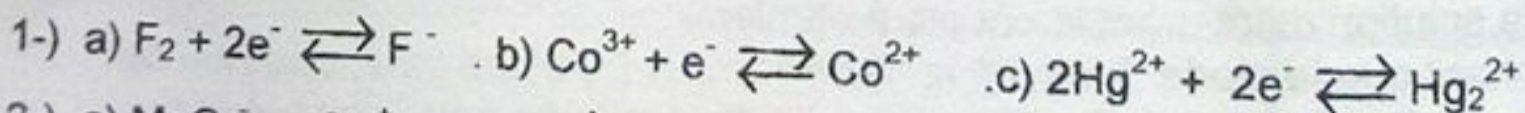
$\text{FeSO}_4$  ;  $M_2 = 152 \text{ g/mol}$

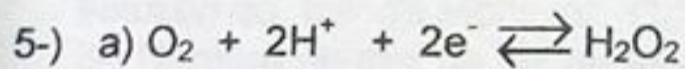
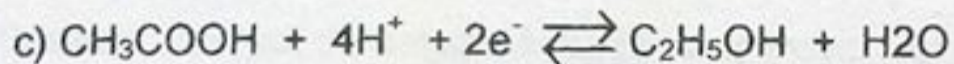
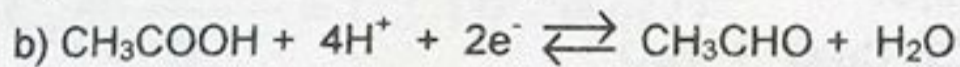
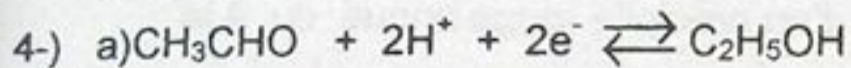
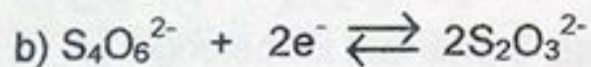
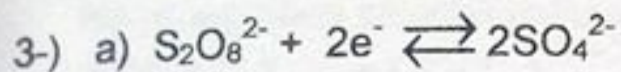
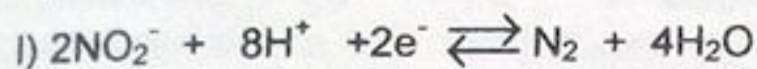
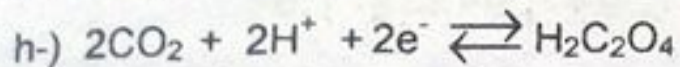
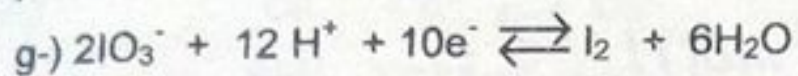
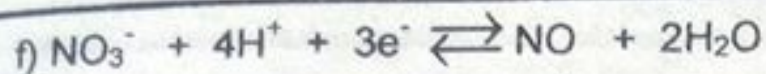


Or  $2n_1 = [\text{Fe}^{3+}]V = 0,5 \text{ mol} \Rightarrow n_1 = 0,25 \text{ mol} \Rightarrow m_1 = 100 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

et  $n_2 = [\text{Fe}^{2+}]V = 0,5 \text{ mol} \Rightarrow n_2 = 0,50 \text{ mol} \Rightarrow m_2 = 76 \text{ g de } \text{FeSO}_4$ .

## 4

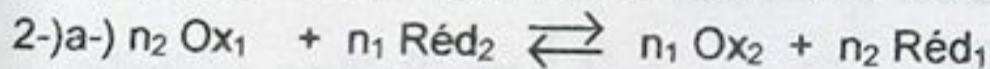




## 5

### solution partielle

1-) Elle peut être utilisée pour un dosage si elle est : totale, rapide et si l'équivalence est facile à observer.



b-)

$$\text{A l'équivalence on a : } \frac{C_{\text{Ox}_1} V_{\text{ox}_1}}{n_2} = \frac{C_{\text{Réd}_2} V_{\text{Réd}_2}}{n_1}$$

## 8

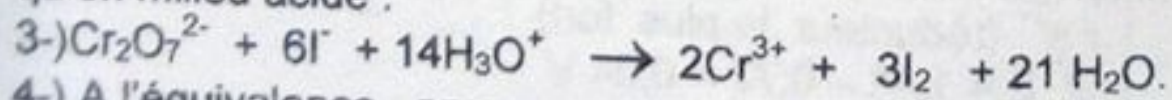
### Indications

On observe une réaction dans tous les cas où on peut appliquer la règle du gamma : l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.

## 9

1-) Espèces en présence au début du dosage :  $\text{I}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

2-) Parce qu'il n'agit qu'en milieu acide ; son pouvoir oxydant ne s'exerce qu'en milieu acide.



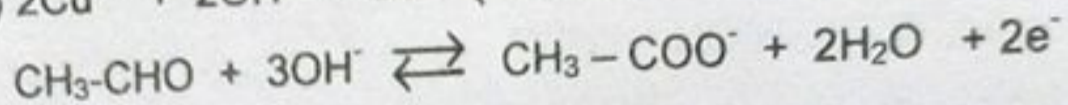
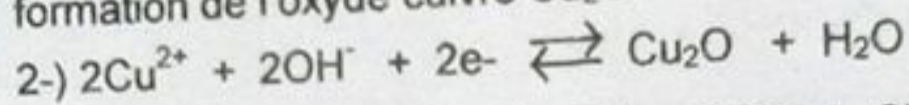
4-) A l'équivalence on a

$$\frac{C_0 V_0}{1} = \frac{C_1 V_1}{6} \Rightarrow C_1 = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

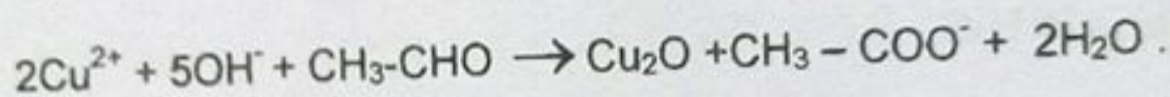
## 10

### Solution partielle

1-) Il suffit de chauffer légèrement le tube à essais contenant le mélange réactionnel pour observer l'apparition d'un précipité rouge brique dû à la formation de l'oxyde cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

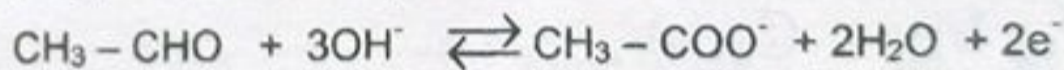
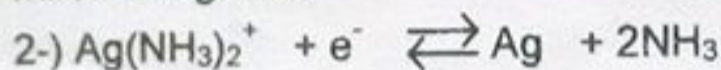


3-)

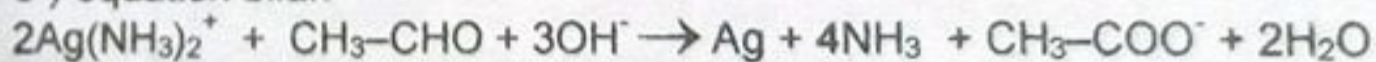


## 11

1-) Il suffit de chauffer au bain-marie le tube à essais contenant le mélange réactionnel. On observe après quelques minutes un dépôt d'argent métallique sur la paroi du tube. C'est pourquoi on l'appelle «expérience du miroir d'argent».



3-) équation bilan

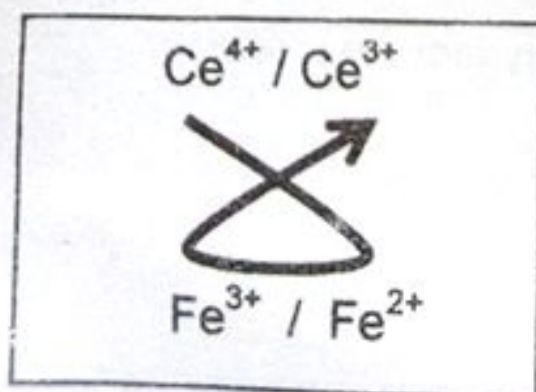


## 12

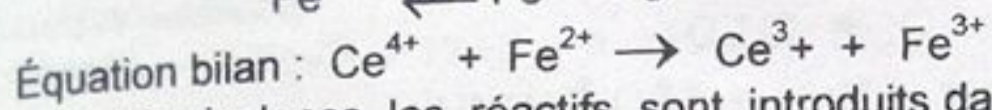
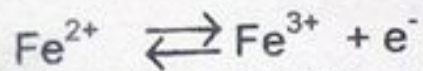
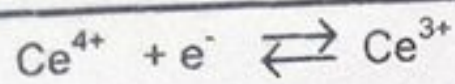
Réponses:

3-)  $C' = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $C = 9,8 \text{ mol/L}$ .

## 13



**solution partielle** : La règle du gamma étant possible,  $\text{Ce}^{4+}$  oxydant le plus fort, réagit avec  $\text{Fe}^{2+}$  (réducteur le plus fort) et  $E = 1,41 - 0,77 = 0,64 \text{ V}$   
 $E = 0,64 \text{ V} > 0,3 \text{ V}$  : la réaction est totale, et on peut si on dispose d'un indicateur de fin de réaction effectuer le dosage.



2-) A l'équivalence les réactifs sont introduits dans le milieu réactionnel dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(\text{Ce}^{4+})}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{1} \Rightarrow C_2 V_{\text{éq}} = C_1 V_1$$

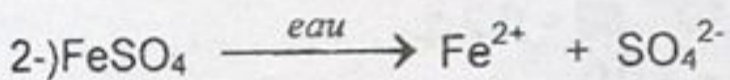
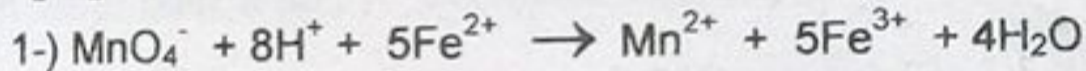
$$C_1 = \frac{C_2 V_{\text{éq}}}{V_1} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

Comme une mol de sel de Mohr libère un ion  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentration de la solution de sel de Mohr est  $C_1 = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ .

3-) Nombre de mol de sel de Mohr :  $n_1 = C_1 V = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Masse de Mohr  $m_1 = n_1 \cdot M = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 392,14 = 47 \text{ g}$ .

## 14



$$n(\text{FeSO}_4) = n(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = C_2$$

D'après l'équation de la réaction de dosage :

$$\frac{C_1 V_1}{1} = \frac{C_2 V_2}{5} \Rightarrow V_1 = \frac{C_2 V_2}{5 C_1} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ litre} = 10 \text{ mL}$$

3-) Lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont oxydés, la solution contient les ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Après évaporation les ions s'associent pour former des cristaux :

- $\text{K}_2\text{SO}_4$  : sulfate de potassium ; nombre de

$$\text{moles : } n = \frac{n_1}{2} = \frac{C_1 V_1}{2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

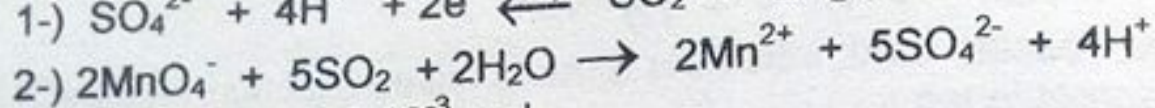
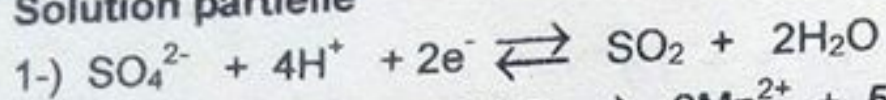
- $\text{MnSO}_4$  : sulfate de manganèse ;  
 $n = n_1 = C_1 V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  : sulfate de fer (III) ; quantité de matière

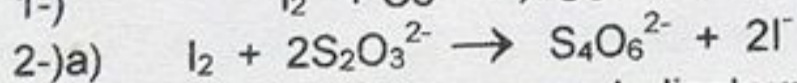
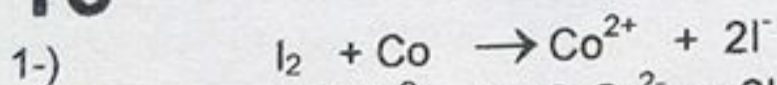
$$n = \frac{C_2 V_2}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**15**

Solution partielle



3-)  $n(\text{MnO}_4^-) = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

**16**

b-) L'empois d'amidon est un indicateur de fin de réaction. En présence de solution renfermant du diode il prend une coloration bleue.

Le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  permet de doser le diode en excès.

$$n(\text{I}_2)_{\text{excès}} = \frac{1}{2} C_2 V_2 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

 $\Rightarrow n(\text{I}_2)$  ayant réagi avec le cobalt est

$$n(\text{I}_2)_{\text{réagi}} = C_1 V_1 - n(\text{I}_2)_{\text{excès}} = 5 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3} \\ = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après la réaction (1)

$$n(\text{Co}) = n(\text{I}_2)_{\text{réagi}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Masse de cobalt } m(\text{Co}) = n(\text{Co}) M(\text{Co}) = 3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 59 = 0,2 \text{ g.}$$

c-) Pourcentage massique de cobalt : 
$$\frac{0,2 \times 100}{0,5} = 40\%$$

**17**

Solution partielle

1-) a) Voir cours

b) L'incandescence du ruban de cuivre

c) à l'aide d'un papier pH humide (qui rougit).

2-) masse d'éthanol :  $m = \mu V r = 4,8 \text{ g}$  ( avec  $r = 0,6$ )

3-) masse d'acide  $m' = 6,3 \text{ g}$

4-)  $3,1 \text{ g} < 6,3 \text{ g}$  : il y a formation d'éthanal (aldéhyde) non oxydé.

5-) Volume de dioxygène = 1,75 litre.

**19**

Solution partielle

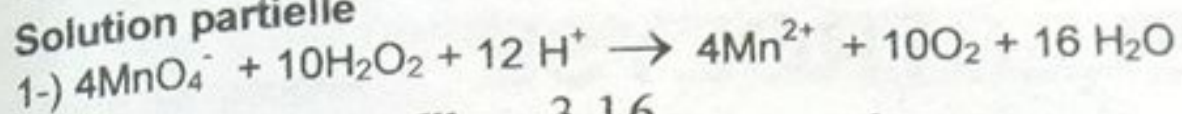
3-) Concentration d'éthanol  $C = \frac{5 C_2 V_{2e}}{4 V_1} = 0,72 \text{ mol/l}$

4-) Volume d'alcool contenu dans 1 litre de cidre :  $41 \text{ cm}^3$   
Degré alcoolique :  $4,1^\circ$ .

5-) Cidre « brut ».

20

Solution partielle



$$2-) n(\text{MnO}_4^-) = \frac{m}{M} = \frac{3,16}{158} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Nous avons  $\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{10} < \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{4}$  : l'ion permanganate est le réactif en

excès.

$$3-) V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) V_m = 0,224 \text{ litre .}$$

$$4-) \text{MnO}_4^- ; \text{Mn}^{2+} ; \text{K}^+ ; \text{H}_2\text{O} (\text{solvant}) .$$

On ne peut calculer la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  car on ne connaît pas la quantité initiale d'acide versé.

On remarque que  $\text{K}^+$  est un ion spectateur.



Le professeur ne doit pas apprendre des pensées mais à penser. Il ne doit pas porter l'élève mais le guider si l'on veut qu'à l'avenir il soit capable de marcher de lui-même .

**Emmanuel Kant.**

## CHAPITRE IV ELECTROLYSE

Une électrolyse se manifeste par des réactions d'oxydoréduction localisées à la surface des électrodes et qui se produisent lors du passage du courant électrique dans une solution ou une substance fondue.

L'équation bilan d'une électrolyse se ramène en général à une réaction d'oxydoréduction provoquée qui se déroule en sens inverse de la réaction spontanée entre les couples mis en jeu.

Pour que les réactions d'électrolyse démarrent, il faut que la tension aux bornes de l'électrolyseur atteigne une valeur qui dépend des potentiels rédox des couples en interaction. Cependant en raison des phénomènes de surtension les réactions obtenues peuvent être complexes et différentes de celles prévues.

### En général

- la réaction d'oxydation anodique est celle des anions du soluté ou des molécules d'eau (solvant) ou de l'anode (électrode).
- La réduction cathodique fait intervenir les cations du soluté ou les molécules d'eau (solvant).
- Les variations des quantités de matière des réactifs ou des produits de la réaction d'électrolyse sont proportionnelles à la charge électrique transportée par le courant.

1

Recopiez le texte ci-dessous en complétant les phrases.

A-) Dans la pile Daniell se produit une réaction spontanée d'oxydoréduction entre les couples ..... et ..... ; le pôle négatif est le ....., le pôle positif est le .....

Dans un électrolyseur, on peut produire la réaction dans les sens ..... parce qu'on ..... de l'énergie.

b-) Un accumulateur est une cellule électrolytique pouvant fonctionner, soit en ....., soit en ..... : les deux réactions qui se produisent aux électrodes pendant les deux modes de fonctionnement sont.....

c-) Au cours d'une électrolyse, il se produit toujours une ..... à l'électrode reliée au pôle négatif du générateur et une ..... à l'autre électrode.

Dans le cas d'une solution acide, c'est souvent l'ion ..... qui est ..... à l'électrode reliée à la borne négative du générateur.

Dans le cas d'une solution d'iodure de potassium (KI) l'iode est obtenu à l'électrode reliée à la borne ..... suivant la réaction

.....  $\rightarrow I_2 + \dots\dots\dots$

d-) Une mole d'électrons porte une charge appelée le ..... et égale à ..... coulomb par mole.

Les quantités de matière obtenues aux électrodes sont ..... aux quantités d'électricité ayant circulé dans le circuit de l'électrolyseur.

e-) L'électrolyse est un procédé industriel pour la préparation de corps très ..... (métaux alcalins, aluminium par exemple) ou très ..... (le fluor par exemple).

Le dichlore est obtenu par électrolyse d'une solution de ..... mais il faut éviter qu'il se forme du .....

L'hydrogène et l'oxygène peuvent être obtenus par électrolyse de .....

2

On veut déposer de l'argent sur du cuivre.

Est-il nécessaire de réaliser une électrolyse ?

3

Rappeler le bilan de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II). Si la ddp est suffisante, on observe un dégagement gazeux à la cathode.

Quel est ce gaz ?

Ecrire l'équation de la réaction d'électrode qui lui donne naissance.

4

On réalise l'électrolyse sur électrode de platine d'une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et de sulfate de cuivre (II).

Les potentiels normaux des couples à considérer sont :

$$E^0_{H_3O^+/H_2} = 0 ; E^0_{O_2/H_2O} = 1,23V ;$$

$$E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2,01V ; E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$$

1-) Ecrire les équations bilan des réactions possibles.

Prévoir les réactions qui doivent se produire.

2-) Quelle est la valeur minimale de la tension à appliquer à l'électrolyseur ?

## 5

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de fer (III)  $FeCl_3$ .

Les potentiels normaux des couples à considérer sont

$$E^0_{H_3O^+/H_2} = 0 ; E^0_{O_2/H_2O} = 1,23V ;$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V ; E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1,36V$$

1-) Ecrire les équations bilan des réactions possibles aux électrodes.

Prévoir les réactions qui devraient se produire .

2-) On observe en réalité un dégagement de dichlore .

Pour quelle raison ?

Sur quelle électrode se produit ce dégagement ?

## 6

On réalise sur électrodes inattaquables , l'électrolyse d'une solution de 50 ml d'un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de cuivre et de sulfate de nickel  $NiSO_4$ .

Les potentiels normaux à considérer sont :

$$E^0_{H_3O^+/H_2} = 0 ; E^0_{O_2/H_2O} = 1,23V ;$$

$$E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2,01V ; E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$$

$$E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23V$$

1-) Ecrire les équations bilan des réactions possibles aux électrodes .

2-) Prévoir les réactions qui doivent effectivement se produire.

3-) Le dépôt cathodique a une masse  $m = 206$  mg.

Calculer l'intensité du courant électrique supposée constante si l'électrolyse a une durée  $t = 2$  heures à intensité constante.

4-) Calculer la concentration initiale de l'ion métallique qui a été réduit si on considère qu'il ne reste plus que la moitié à la fin de la réaction qui a duré 2 heures .

$M(Cu) = 63,5$  g/mol ;  $M(Ni) = 58,7$  g/mol ; 1 faraday = 96500 C

7

On fait passer un courant d'intensité  $I = 200 \text{ mA}$  pendant une durée  $\Delta t = 10 \text{ min}$  dans un électrolyseur contenant une solution d'acide sulfurique. Calculer les volumes gazeux mesurés dans les CNTP recueillis aux électrodes qui sont inattaquables.  
Utiliser les valeurs des potentiels rédox de l'exercice 5).

8

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) dans un électrolyseur à anode de cuivre mais à cathode inattaquable (en graphite par exemple).

- 1-) Faire le schéma du dispositif.
  - 2-) Que se passe-t-il aux électrodes ?
  - 3-) Un courant d'intensité  $I = 2 \text{ A}$  circule dans l'électrolyseur pendant  $\Delta t = 4 \text{ min}$ .
- a) Que se passe-t-il pour l'électrode de cuivre ?

Données :

$$E^0_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2} = 0,00\text{V} ; E^0_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V} ;$$

$$E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}} = 2,01\text{V} ; E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34\text{V}$$

9

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc (II), les électrodes étant des fils de platine inattaquables.

- 1-) Quelles sont les réactions qui devraient avoir lieu aux électrodes ?
- 2-) On observe à la cathode un dépôt de zinc.

Comment peut-on l'expliquer ?

- 3-) Un courant d'intensité  $I = 0,8 \text{ A}$  passe dans cette cuve à électrolyse pendant une durée  $t = 3 \text{ h}$ .

Calculer la masse de zinc déposée à la cathode ?

$$E^0_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2} = 0,00\text{V} ; E^0_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V} ;$$

$$E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}} = 2,01\text{V} ; E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76\text{V}$$

$$M(\text{Zn}) 65,4 \text{ g} ; e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; \mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## 10

On réalise l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium.

On installe une source de potentiel variable et on mesure la ddp aux bornes de l'électrolyseur ainsi que l'intensité du courant qui traverse le circuit.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

U(V)	0,5	1	1,25	1,5	1,75	1,95	2,0	2,05	2,25	2,5
I(mA)	0	0	0,3	0,6	2,5	12	18	26	64	120

1-) Tracer la courbe  $I = f(U)$ .

2-) Lorsque l'électrolyse se produit la ddp aux bornes de l'électrolyseur s'écrit

$$U = E + RI.$$

Déterminer la valeur de E à partir du graphe.

3-) Dans une autre expérience, on se place dans les conditions ci-après :

- il ne se forme que du diiode à l'anode ;
- l'intensité du courant est constante égale à  $1,2 \cdot 10^{-2}$  A ;
- l'expérience dure 30 min.

L'iode qui apparaît est dosée par une solution contenant

$C_2 = 10^{-2}$  mol/l d'ion thiosulfate.

La disparition de la couleur de l'iode a lieu quand on a ajouté  $21,5 \text{ cm}^3$  de solution contenant l'ion thiosulfate.

En déduire une valeur approchée du nombre d'Avogadro.

## 11

Pour chromer un objet, on réalise l'électrolyse d'une solution renfermant des ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide.

1-) Ecrire la demi équation électronique de réduction des ions dichromate en chrome métal.

2-) On chrome un objet de surface  $S = 100 \text{ cm}^2$  en utilisant un courant d'intensité  $I = 20$  A pendant  $\Delta t = 3$  min.

Calculer l'épaisseur du film de chrome qui se dépose.

On donne  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g/mol}$ .

Masse volumique du chrome  $\mu = 7200 \text{ kg/m}^3$ .

## 12

Le cadmium entre dans la composition de certains accumulateurs, de fusibles, de pigments colorés ....

Il est obtenu industriellement par électrolyse.

La solution traitée est une solution de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique.

On utilise une cathode en aluminium et une anode en plomb..

L'intensité du courant utilisé, maintenue constante, est égale à 25 Ah ; la tension entre les électrodes est de 1,7 V.

1-) Ecrire les demi-équations des réactions qui peuvent se dérouler au niveau de chaque électrode.

2-) Lors de l'électrolyse, on observe la formation d'un dépôt métallique à la cathode et la formation d'un gaz à l'anode. Quels sont les produits formés? Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu.

3-) Quelle est la masse de métal déposée au bout de 12,0 heures d'électrolyse?

Données : Couples rédox  $Al^{3+}/Al$ ;  $Pb^{2+}/Pb$ ;  $Cd^{2+}/Cd$ ;  $O_2/H_2O$ ;  $H_3O^+/H_2, H_2O$ ;  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ;  $SO_4^{2-}/SO_2$ ;

1 faraday = 96500 C/mol;  $M(Cd) = 112,4$  g/mol. ;

## 13

On dispose de 4 électrolyseurs en série numérotés 1, 2, 3 et 4.

Dans l'électrolyseur 1 on introduit de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Dans l'électrolyseur 2, on introduit une solution de nitrate d'argent.

Dans l'électrolyseur 3, on introduit une solution de nitrate de cuivre et dans l'électrolyseur 4 une solution de chlorure d'or.

Toutes les électrodes sont en platine.

1-) A l'aide des potentiels normaux, prévoir les réactions chimiques pouvant se produire aux électrodes par lesquelles le courant sort de l'électrolyseur (sens conventionnel)

On donne  $E^0_{Au^{3+}/Au} = 1,5V$

2-) On fait passer un courant d'intensité constante  $I = 1,2$  A pendant une durée  $\Delta t$ ; on recueille 0,145 litre de gaz au niveau de l'électrode reliée au pôle négatif du générateur dans l'électrolyseur 1. Calculer  $\Delta t$ .

On suppose que le volume molaire dans les conditions expérimentales est  $V_m = 25$  litres.

4-) On appelle  $n(Ag)$ ,  $n(Cu)$ ,  $n(Au)$  les quantités de matière d'argent, de cuivre et d'or obtenues dans l'expérience précédente.

Trouver une relation simple entre ces 3 grandeurs.

5-) Calculer les masses d'argent, de cuivre et d'or obtenues lors de l'expérience précédente.

## 14

On envisage de chromer entièrement le pare chocs métallique d'une voiture en y déposant une couche de chrome d'épaisseur  $e = 50$  m.

Le pare chocs est considéré comme un bloc parallélépipédique de longueur  $L = 2,00$  m, de largeur

$\ell = 0,10$  m et de hauteur  $h = 5$  mm

On plonge le pare chocs dans une solution contenant des ions chrome (III), puis on procède à l'électrolyse de la solution entre une électrode constituée par le pare chocs et une seconde électrode de nature adéquate. L'opération est réalisée dans une durée  $\Delta t = 10$  h et son rendement électrochimique est 95%.

1-) a) Ecrire l'équation de la réaction d'électrode qui permet la formation de chrome métallique à partir des ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

b-) Le pare chocs constitue-t-il l'anode ou la cathode de l'électrolyseur ?

2-) a) Calculer le volume  $V$  de la couche de chrome que l'on souhaite déposer sur le pare chocs.

b-) En déduire la masse de chrome à déposer puis la quantité de matière

c-) Indiquer la relation entre la quantité de matière de chrome et la quantité d'électricité  $Q$  ayant traversé l'électrolyseur pendant l'opération

d) Calculer  $Q$

e) Quelle est la valeur de l'intensité  $I$  du courant qui traverse la cuve pendant l'opération ?

3-) Les 5% de l'électricité non utilisée pour le dépôt de chrome sont consommés par une réaction secondaire d'électrolyse du solvant (eau).

a-) S'agit-il de l'oxydation ou de la réduction du solvant ?

b-) Donner le couple Ox / Réd mis en jeu

c-) Ecrire l'équation de la réaction d'électrode correspondante.

On donne :  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g/mol}$  ;

Masse volumique du chrome  $= 7,2 \text{ g/cm}^3$  ;

1 faraday  $= 96500 \text{ C}$ .

**COURS D'EXCELLENCE**

# CORRECTION



## 1

A-) Dans la pile Daniell se produit une réaction spontanée d'oxydoréduction entre les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ; le pôle négatif est le zinc, le pôle positif est le **cuivre**.

Dans un électrolyseur, on peut produire la réaction dans les sens *inverse* parce qu'on **fournit** de l'énergie.

b-) Un accumulateur est une cellule électrolytique pouvant fonctionner, soit en **récepteur**, soit en **générateur** : les deux réactions qui se produisent aux électrodes pendant les deux modes de fonctionnement sont *inverses*.

c-) Au cours d'une électrolyse, il se produit toujours une **réduction** à l'électrode reliée au pôle négatif du générateur et une **oxydation** à l'autre électrode.

Dans le cas d'une solution acide, c'est souvent l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui est **réduit** à l'électrode reliée à la borne négative du générateur.

Dans le cas d'une solution d'iodure de potassium (KI) l'iode est obtenu à l'électrode reliée à la borne positive suivant la réaction  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

d-) Une mole d'électrons porte une charge appelée le **faraday** et égale à **96500** coulomb par mole.

Les quantités de matière obtenues aux électrodes sont **proportionnelles** aux quantités d'électricité ayant circulé dans le circuit de l'électrolyseur.

e-) L'électrolyse est un procédé industriel pour la préparation de corps très **réducteurs** (métaux alcalins, aluminium par exemple) ou très **oxydants** (le fluor par exemple).

Le dichlore est obtenu par électrolyse d'une solution de **chlorure de sodium** mais il faut éviter qu'il se forme du **sodium**

L'hydrogène et l'oxygène peuvent être obtenus par électrolyse de **solutions d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium**.

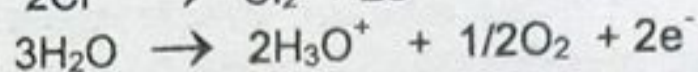
## 2

Non, car le cuivre est plus réducteur que l'argent. Une réaction spontanée a lieu entre le cuivre et les ions  $\text{Ag}^+$  et il se forme un dépôt d'argent sur le cuivre.

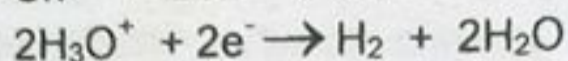
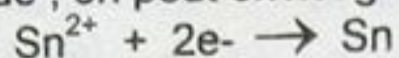
## 3

Si l'électrolyse se fait en milieu acide avec électrodes de graphite inattaquables, le système comporte de l'eau  $H_2O$ , des ions  $H_3O^+$ ,  $Cl^-$  et  $Sn^{2+}$  ..

A l'anode, on peut envisager les oxydations suivantes :



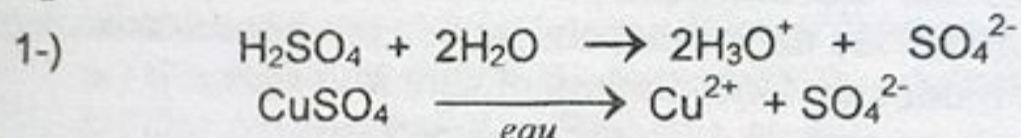
A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :



A l'anode le gaz qui se dégage peut être du dichlore ou du dioxygène.

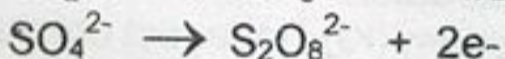
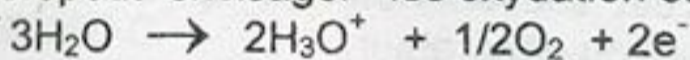
A la cathode, des écailles métalliques d'étain peuvent se former ou (et) un dégagement de dihydrogène.

## 4

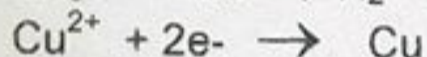
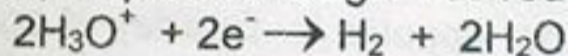


Les espèces chimiques présentes au voisinage des électrodes sont des molécules d'eau  $H_2O$ , des ions  $H_3O^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$ .

A l'anode on peut envisager les oxydation suivantes



A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :



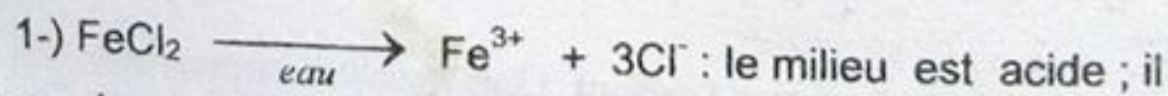
Les réactions qui doivent se produire sont :

- la réduction de  $Cu^{2+}$  en  $Cu$  ;
- l'oxydation de l'eau en  $O_2$

		$E^0$		
$S_2O_8^{2-}$	$SO_4^{2-}$	2,01V	}	Oxydations possibles
$O_2$	$H_2$	1,23 V		
$Cu^{2+}$	$Cu$	0,34V	}	Réductions possibles
$H_3O^+$	$H_2$	0,0V		

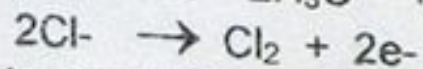
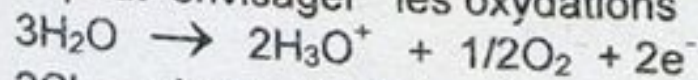
$$2-) U_m = 1,23 - 0,34 = 0,89 V$$

## 5

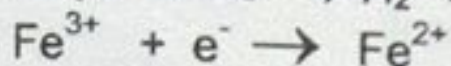
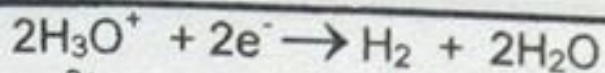


y a donc présence d'ions  $H_3O^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$  et des molécules d'eau.

A l'anode on peut envisager les oxydations suivantes



A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :



Les réactions qui doivent se produire sont :

- la réduction de l'eau en  $\text{O}_2$  ;
- l'oxydation de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$

2-) On observe un dégagement de dichlore (ce qui est en

contradiction avec les réactions prévues à partir des potentiels normaux) parce que l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  en dichlore  $\text{Cl}_2$  est beaucoup plus rapide et finit par s'imposer.

D'autre part, on peut considérer que l'oxydation de l'eau ne se produit pas parce qu'elle nécessite une surtension importante et tout se passe comme

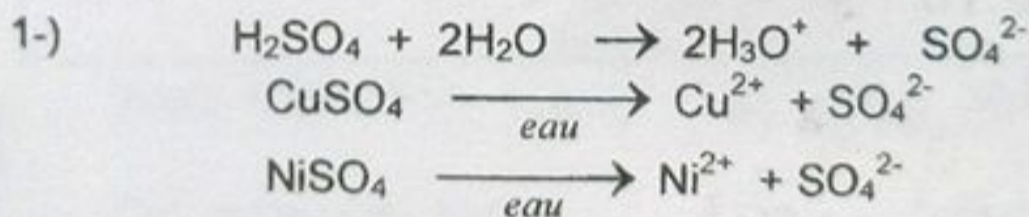
si le potentiel du couple  $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2} = \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ne se situait pas à 1,23 V mais

à  $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2} > E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$ .

Le dégagement de dichlore se produit à l'anode.

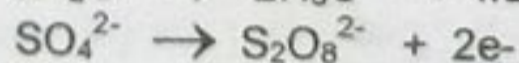
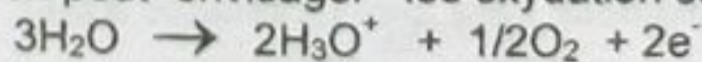
		$E^0$		
$\text{Cl}_2$		$\text{Cl}^-$	1,36V	} Oxydations possibles
$\text{O}_2$		$\text{H}_2\text{O}$	1,23V	
↑				
$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Fe}^{2+}$	0,77V	} Réductions possibles
$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_2$	0,0V	

## 6

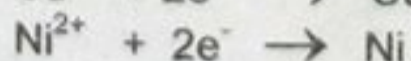
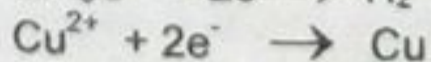
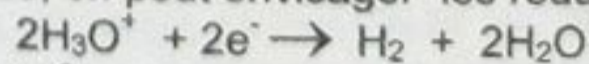


Les espèces présentes en solution sont :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Ni}^{2+}$  ;  $\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{H}_2\text{O}$

A l'anode on peut envisager les oxydations suivantes



A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :



		$E^0$		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		$\text{SO}_4^{2-}$	2,01V	} Oxydations possibles
$\text{O}_2$		$\text{H}_2\text{O}$	1,23V	
↑				
$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cu}$	0,34V	} Réductions possibles
$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_2$	0,0V	
$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Ni}$	-0,23V	

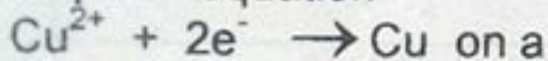
Les réactions qui doivent effectivement se produire sont :

- la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}$  ;
- l'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$

3-) Le dépôt cathodique est du cuivre

$$n(\text{Cu}) = \frac{m}{M(\text{Cu})} = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'après l'équation



$$n(e^-) = 2n(\text{Cu}) \Rightarrow Q = n(e^-) \mathcal{F} \text{ et}$$

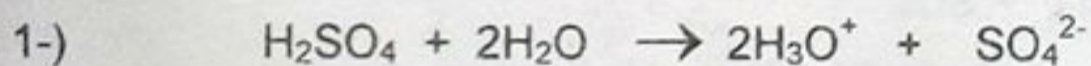
$$I = \frac{Q}{t} = \frac{n(e^-) \mathcal{F}}{t} = \frac{2n(\text{Cu}) \mathcal{F}}{t} = \frac{2 \cdot 3,24 \cdot 10^{-3} \cdot 96500}{2 \times 3600} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ A}$$

3-) D'après l'hypothèse le nombre de moles initial d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  est le double de celui qui a réagi :

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = 2n(\text{Cu}) = 2 \cdot 3,24 \cdot 10^{-3} = 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Cu}^{2+})}{V} = \frac{6,48 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,13 \text{ mol/l}$$

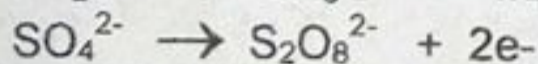
## 7



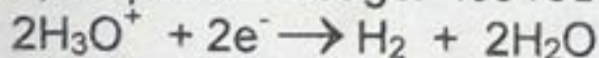
Les électrodes sont inattaquables

Les espèces chimiques présentes en solution sont des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

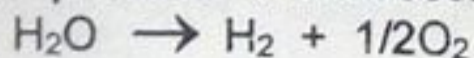
A l'anode on peut envisager les oxydations suivantes



A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :



La réaction qui a lieu est la décomposition de l'eau

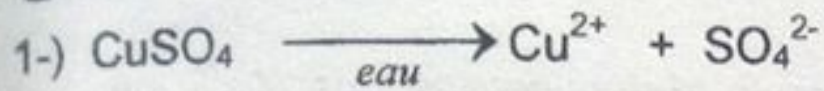


$$q = I\Delta t \Rightarrow n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après les équations aux électrodes

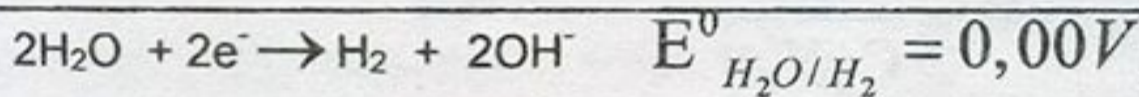
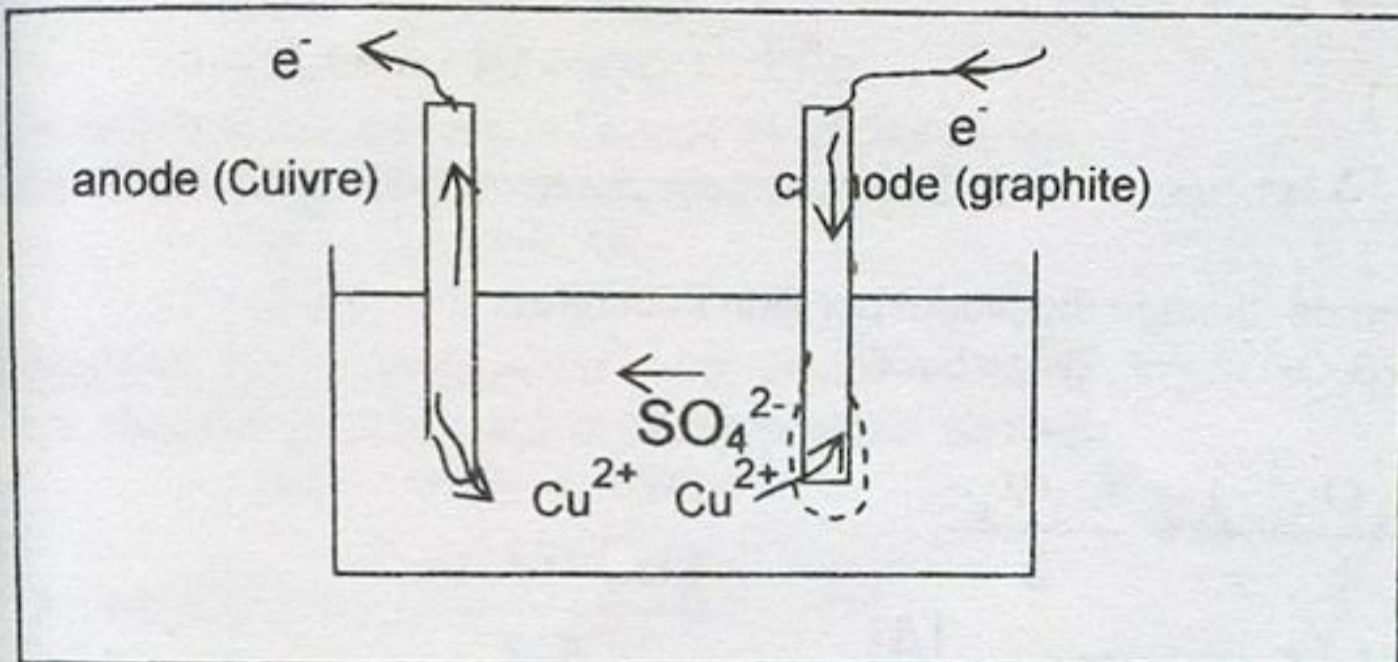
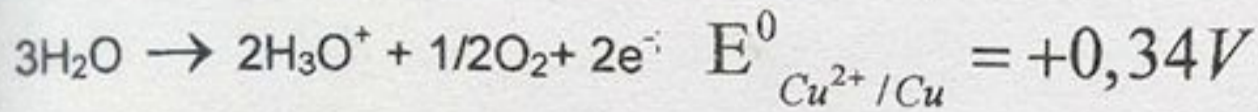
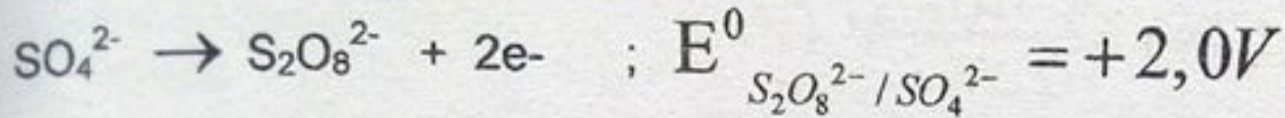
$$n(\text{H}_2) = \frac{n(e^-)}{2} \Rightarrow v(\text{H}_2) = \frac{(n e^-)}{2} V_m = \frac{1,24 \cdot 10^{-3}}{2} \times 22,4 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ l}$$

8

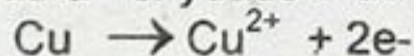


Anode de cuivre soluble ; cathode inattaquable.

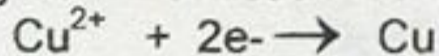
Espèces chimiques en présence : Cu, Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O.



2-) A l'anode il y aura oxydation du plus bas potentiel



A la cathode, il y aura réduction du plus haut potentiel



Du cuivre disparaît de l'anode et se dépose à la cathode ; c'est le résultat d'une électrolyse à anode soluble qui permet de purifier un métal.

$$3-) Q = I\Delta t \text{ et } n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}} ; \text{ d'autre part,}$$

$$n(\text{Cu})_{\text{ayant réagi}} = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}}$$

La masse de cuivre déposé à la cathode est

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \times M(\text{Cu}) = 158 \text{ mg}$$

La masse de l'électrode de cuivre diminue de 158 mg.

## 9

1-) Procéder comme dans l'exercice 7.

2-) Le dépôt de zinc s'explique par le fait qu la réduction des ions  $Zn^{2+}$  est plus rapide que celle de l'eau.

$$3-) m(Zn) = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} \times M(Zn) = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{N} e} M(Zn)$$

## 10

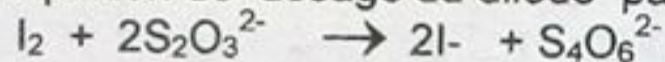
Solution partielle



$$n(e^-) = 2n(I_2)$$

$$\text{Or } n(I_2) = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}}$$

D'après l'équation de dosage du diiode par l'ion thiosulfate



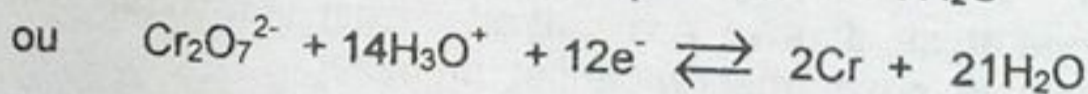
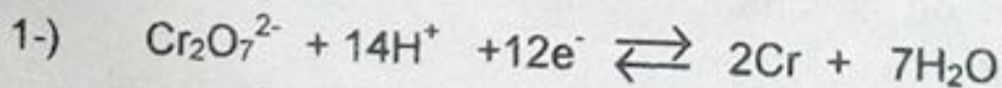
On a

$$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_2 V_E}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F} e} = \frac{C_2 V_E}{2} \Rightarrow \mathcal{N} = \frac{I \Delta t}{C_2 V_E e}$$

Application numérique :  $\mathcal{N} = 6,28 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 11



$$2-) n(Cr) = \frac{n(e^-)}{6} \text{ avec } n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{I \Delta t}{\mathcal{F}}$$

Ce qui donne : la masse de chrome

$$m(Cr) = n(Cr) M(Cr) = \frac{I \Delta t}{6 \mathcal{F}} \times M(Cr)$$

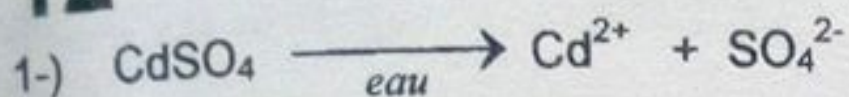
$$\mu = \frac{m}{V} = \frac{m}{h \cdot S} \Rightarrow h = \frac{m}{\mu S} \Rightarrow h = \frac{m}{\mu S} = \frac{I \Delta t \cdot M(Cr)}{6 \mu S \mathcal{F}}$$

$h$  est l'épaisseur ;

On peut convertir  $\mu$  en  $g/cm^3$  pour avoir  $h$  en cm.

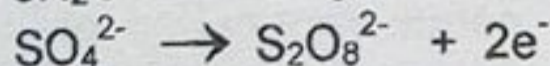
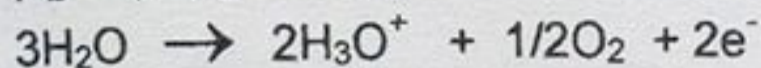
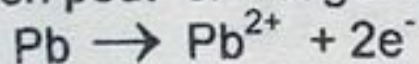
Les calculs donnent  $h = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ .

12

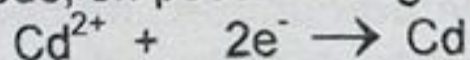


Les espèces chimiques présentes sont le plomb Pb (anode), l'aluminium Al (cathode), des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

A l'anode on peut envisager les oxydations suivantes

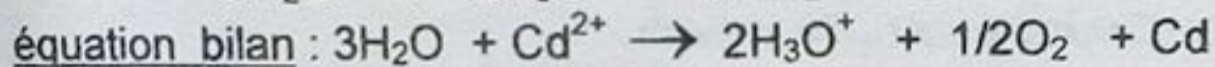
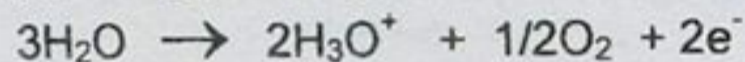
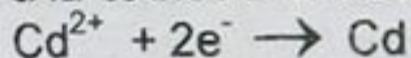


A la cathode, on peut envisager les réductions suivantes :

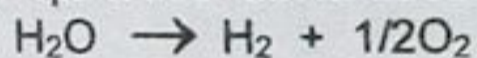


le dégagement gazeux à l'anode ne peut être que du dioxygène .

Le dépôt à la cathode est du cadmium (solide )



La réaction qui a lieu est la décomposition de l'eau



$$3-) m(\text{Cd}) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cd})}{2\mathcal{F}}$$

application numérique :  $m(\text{Cd}) = 629 \cdot 10^3 \text{ kg}$ .

# CHAPITRE V

## OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

Les réactions d'oxydoréduction par voie sèche sont celles qui sont réalisées en l'absence d'eau.

Pour identifier et interpréter une réaction d'oxydoréduction, on peut utiliser les nombres d'oxydation. Ce sont des nombres algébriques écrits en chiffres romains et qui caractérisent le degré d'oxydation des éléments.

L'attribution des n.o des éléments d'une même entité chimique fait intervenir rigoureusement l'électronégativité de ces éléments.

Quelques règles conventionnelles sont à retenir.

- Le n.o de l'élément d'un corps pur simple est nul.
- Le n.o d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.
- Dans la plupart des composés le n.o de l'oxygène est (-II), celui de l'hydrogène est (+I).
- La somme algébrique des n.o des atomes d'une molécule est nulle.
- La somme algébrique des n.o des atomes d'un ion complexe est égale à la charge globale de l'ion.
- Un élément est oxydé quand son n.o augmente, il est réduit lorsque son n.o diminue.
- Le réducteur est l'entité chimique qui contient l'élément dont le n.o augmente.
- Les coefficients stœchiométriques de l'équation rédox équilibrée sont tels que la somme algébrique des n.o des éléments oxydés et réduits soit nulle.

1

1-) Quel est le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple ?

2-) Quels sont les nombres d'oxydation des éléments présents dans les ions suivants :

$\text{Cl}^-$  ;  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{Ni}^{2+}$  ;  $\text{H}^+$  ;  $\text{Ca}^{2+}$  ;  $\text{O}^{2-}$  ;  $\text{S}^{2-}$  ,  $\text{H}^-$

b-) Quel est le n.o du carbone dans les espèces carbonées ci-dessous :

$\text{CO}$  ;  $\text{C}$  ,  $\text{CO}_2$   $\text{HCO}_3^-$  ;  $\text{CO}_3^{2-}$

c-) Quel est le n.o

- de Mn dans  $\text{MnO}_4^-$  ?
- de N dans  $\text{NO}_3^-$  ?
- de Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ?

3-) Quel est le n.o de l'élément oxygène dans :

- la molécule  $\text{O}_2$  ?
- dans les oxydes ?

b-) Quel est le n.o de l'élément hydrogène dans :

- la molécule  $\text{H}_2$  ?
- la plupart des composés hydrogénés (hydrures non compris) ?

4-) Quand dit-on au cours d'une réaction par voie sèche

- qu'un élément est oxydé ?
- qu'un élément est réduit ?

6-) Le n.o de l'élément oxygène est égal à (-II) dans tous les composés suivants, celui du chlore est égal à (-I)

$\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{SO}_3$  ;  $\text{SOCl}_2$  ;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ;  $\text{SCl}_2$ .

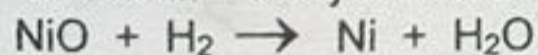
Quels sont les n.o respectifs de l'élément soufre dans ces espèces ?

6-) Reprendre les n.o de la question 5-).

Quels sont les n.o respectifs de l'élément phosphore dans les espèces suivantes :

$\text{PCl}_3$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{POCl}_3$  ;  $\text{PO}_4^{3-}$  ;  $\text{HPO}_3^-$  ?

7-) On donne la réaction d'oxydoréduction suivante



Préciser :

- les n.o de tous les éléments
- le nom de l'élément oxydé ;
- le nom de celui qui est réduit.

2

1-) Quels sont les n.o des éléments présents dans l'oxyde d'aluminium (ou alumine)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ?

2-) Au cours de la préparation industrielle de l'aluminium, l'alumine est transformée en ion aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?

3

Calculer le n.o de chaque élément dans les composés suivants : CuO ; CuS ;  
et Cu<sub>2</sub>SSO<sub>2</sub>

Donner le nom de chaque composé.

La réaction

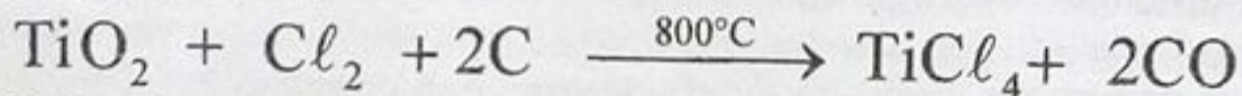


est une réaction d'oxydoréduction ?

4

Le minerai de titane est le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est transformé en tétrachlorure de titane suivant  
l'équation bilan ;



Cette réaction est-elle une oxydoréduction ?

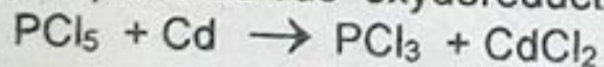
Si oui, préciser l'élément oxydé et l'élément réduit.

5

1-) Calculer les n.o de l'élément phosphore dans les molécules ou ions  
suivants ;

P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ; P<sub>4</sub> ; PCl<sub>3</sub> ; PCl<sub>5</sub> ; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ; P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ; PH<sub>3</sub>.

2-) Analyser, au point de vue oxydoréduction, la réaction suivante



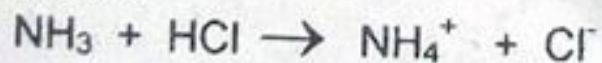
6

Quel est le n.o de l'élément soufre dans les espèces chimiques suivantes :  
S ; H<sub>2</sub>S ; SO<sub>2</sub> ; SO<sub>3</sub> ; SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Classer ces espèces dans l'ordre du nombre d'oxydation croissant du soufre.

7

Montrer que la réaction



n'est pas une oxydoréduction.

Donnée : on rappelle que dans les différents composés ci-dessus le n.o de  
l'hydrogène est (+1)

## 8

On fait passer à chaud de l'hydrogène sec sur de l'oxyde de cuivre (II)  $\text{CuO}$  : on obtient de la vapeur d'eau et du cuivre.

- 1-) Quelle précaution impérative faut-il prendre pour réaliser cette expérience ?
- 2-) Quelles sont les variations relatives des n.o des éléments cuivre et hydrogène ?

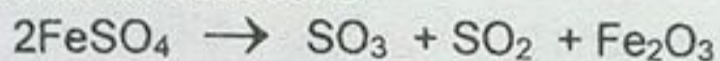
Que peut-on en déduire ?

(On rappelle que le n.o de l'élément oxygène est (-II)).

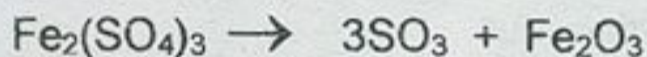
- 3-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

## 9

Les sulfates de fer(II) et de fer (III) se décomposent par chauffage vers  $700^\circ\text{C}$  selon les réactions



et



Montrer que ces deux réactions dites de décomposition sont de types fondamentalement différents.

## 10

Lorsqu'on chauffe du dichromate d'ammonium solide

(orange) de formule  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , on observe des projections de poudre verte de trioxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  provoquées par un dégagement d'azote.

- 1-) Montrer que cette réaction est une oxydoréduction.
- 2-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

## 11

Déterminer le n.o

- 1-) du soufre dans la molécule  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;
- b-) du phosphore dans l'ion dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;
- c-) du fer dans l'oxyde magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Le résultat « curieux » trouvé pour le fer résulte du fait que certains ions fer dans l'oxyde sont au nombre d'oxydation (II) (ion  $\text{Fe}^{2+}$ ), les autres étant au n.o (III) (ion  $\text{Fe}^{3+}$ )

Préciser la répartition qui existe entre ces deux n.o.

## 12

Une solution d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ ) peut réagir sur l'hémisulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  pour donner du monoxyde d'azote  $\text{NO}$ , du soufre et de l'eau.

- 1-) Quel est l'élément qui est oxydé ? Quel est celui qui est réduit ?  
 2-) Equilibrer l'équation bilan de cette réaction d'oxydoréduction.  
 Données : dans tous les corps entrant en jeu dans cette réaction, le n.o de l'hydrogène est (+I) celui de l'oxygène est (-II)

## 13

- 1-) Quels sont les n.o de l'élément silicium dans  $\text{SiH}_4$  et dans  $\text{SiO}_2$  ?  
 2-) Quels sont les n.o de l'élément manganèse Mn dans  $\text{MnO}_4^-$  et dans  $\text{Mn}^{2+}$  ?  
 3-) En utilisant les résultats précédents, déterminer les valeurs des coefficients (a), (b) ..... de l'équation rédox suivante
- $$a [\text{SiH}_4] + b [\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-] + c [2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}] \rightarrow d [\text{SiO}_2] + e [\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}] + f [2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}] + g [\text{H}_2\text{O}]$$

## 14

- 1-) Quels sont les n.o de l'élément chlore dans ;  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_2$  ?  
 2-) En utilisant les résultats précédents déterminer les valeurs des coefficients (a), (b) ..... dans l'équation ci-dessous .
- $$a [\text{K}^+ + \text{ClO}_3^-] + b [2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}] \rightleftharpoons c [\text{ClO}_2] + d [\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-] + e [2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}] + f [\text{H}_2\text{O}]$$

## 15

On fait brûler 2 g de soufre dans du dioxygène en excès.

- 1-) Quelle quantité de dioxyde de soufre peut-on obtenir ?  
 2-) On dissout le dioxyde de soufre obtenu dans  $25 \text{ cm}^3$  d'eau . La solution obtenue est abandonnée à l'air : l'oxygène dissout oxyde progressivement une partie du dioxyde de soufre en ions sulfate .  
 Ecrire l'équation bilan de cette réaction.  
 3-) Pour connaître la quantité de dioxyde de soufre transformée en ions sulfate, on prélève  $50 \text{ cm}^3$  de la solution obtenue et on ajoute un excès de chlorure de baryum dans des conditions expérimentales où seul le sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  précipite. On obtient 1,70g de précipité.  
 Calculer le nombre de mole de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  de la solution initiale ayant été oxydé en ions sulfate .  
 4-) On verse une solution de permanganate de potassium à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  jusqu'à apparition de la couleur rose persistante.  
 Quel volume a-t-on versé ?  
 Est-il nécessaire d'acidifier la solution de permanganate ?



# CORRIGE

## 1

1-1)  $n.o = 0$

1-2)

a)  $n.o(Cl) = -I$  ;  $n.o(H) = +I$  ;  $n.o(S) = -II$   
 $n.o(Al) = +III$  ;  $n.o(Ca) = +II$  ;  $n.o(H) = -I$   
 $n.o(Ni) = +II$  ;  $n.o(O) = -II$

b)

C :  $n.o(C) = 0$

CO :  $n.o(C) + n.o(O) = 0$

$n.o(C) = -n.o(O) = +II$

CO<sub>2</sub> :  $n.o(C) + 2n.o(O) = 0$

$n.o(C) = -2n.o(O) = +IV$

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> :  $n.o(H) + n.o(C) + 3n.o(O) = -1$

$n.o(C) = -3n.o(O) - n.o(H) = +IV$

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> :  $n.o(C) + 3n.o(O) = -2$

$n.o(C) = +IV$

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> :  $n.o(Mn) + 4n.o(O) = -2$

$n.o(Mn) = +VII$

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> :  $n.o(N) + 3n.o(O) = -1$

$n.o(N) = +V$

Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> :  $2n.o(Cr) + 7n.o(O) = -2$

$n.o(Cr) = +VI$

1-3) a) O<sub>2</sub> :  $n.o(O) = 0$

Oxydes :  $n.o(O) = -II$

b-) H<sub>2</sub> :  $n.o(H) = 0$

composés hydrogénés (hydrures exceptés)  $n.o(H) = +I$

1-4)

- Quand son n.o augmente.
- Quand son n.o diminue.

1-5)

SO<sub>2</sub> :  $n.o(S) = +IV$

SO<sub>3</sub> :  $n.o(S) = +VI$

SOCl<sub>2</sub> :  $n.o(S) + n.o(O) + 2n.o(Cl) = 0$

$n.o(S) = -n.o(O) - 2n.o(Cl) = +IV$

SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :  $n.o(S) = +VI$

SCl<sub>2</sub> :  $n.o(S) = +II$

1-6)

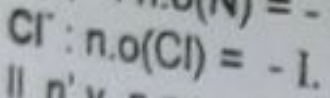
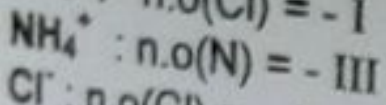
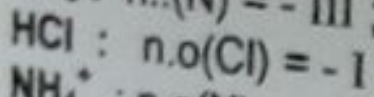
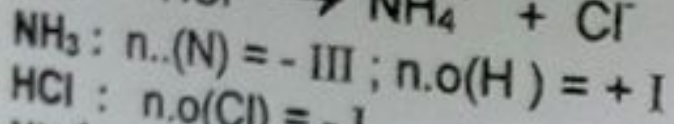
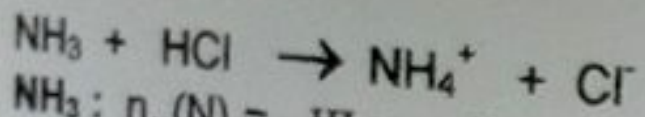
PCl<sub>3</sub> :  $n.o(P) = +III$

PCl<sub>5</sub> :  $n.o(P) = +V$



Le n.o du carbone passe de 0 à + II : le carbone a subi oxydation.

7



Il n'y a pas de variation de n.o pour les différents éléments qui interviennent.

La réaction n'est donc pas une oxydoréduction.

ANNEXE

## Rappels

### 1-) Equation d'état des gaz parfaits

La pression  $P$  d'un gaz est proportionnelle

- aux nombres de moles  $n$ ,
- à la température  $T$ .

Elle est inversement proportionnelle au volume  $V$  occupé

Elle peut s'écrire  $P = \frac{nRT}{V}$

Cette relation peut s'écrire

$$PV = nRT$$

Dans le système international

La pression  $P$  est exprimée en pascals ( $P$ )

le volume  $V$  en  $m^3$ ,

la température  $T$  en kelvin ( $K$ )

La constante  $R$  (constante des gaz parfaits) est exprimée alors égale à 8,31 .

$$R = 8,31 \text{ SI}$$

### 2) Masse volumique, densité.

La masse volumique d'une substance est la masse de l'unité de volume de cette substance .

Si une substance (solide, liquide, gaz) de masse  $m$  occupe un volume

$V$ , sa masse volumique est  $\mu = \frac{m}{V}$ .

L'unité de masse volumique est fonction de l'unité de volume et de l'unité de masse .

La masse volumique d'un gaz varie de manière notable avec la pression et la température .

La densité d'une substance solide ou liquide est le rapport de la masse d'un certain volume de cette substance à la masse d'un égal volume d'eau .

Elle peut donc s'écrire

$$d = \frac{m'}{m}$$

Elle peut aussi s'écrire

$$d = \frac{\mu_{\text{substance}}}{\mu_{\text{eau}}}$$

$\mu_{\text{substance}}$  = masse volumique de la substance

$\mu_{\text{eau}}$  = masse volumique de l'eau.

La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz à la masse d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression. .

Elle peut donc s'écrire

$$d = \frac{m'}{m}$$

Elle peut aussi s'écrire

$$d = \frac{\mu_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{air}}}$$

Pour un corps pur gazeux de masse molaire  $M$ , on montre que la densité peut s'écrire

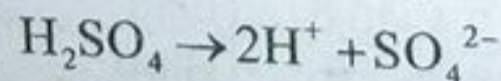
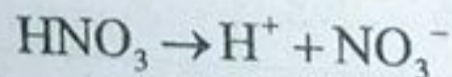
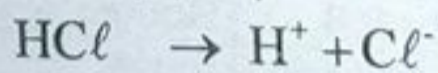
$$d = \frac{M}{29}$$

La densité s'exprime par un nombre sans unité.

### 3-) Acides, bases

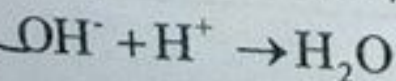
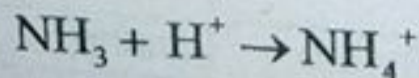
On appelle acide une espèce chimique pouvant libérer un proton  $H^+$ .

Exemples :  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$



On appelle base une espèce chimique pouvant fixer un proton  $H^+$

Exemples :  $NH_3$ ,  $OH^-$



( Par extension les hydroxydes métalliques tels que  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ... pouvant libérer des ions  $OH^-$  sont des bases .

# CONSTANTES PHYSIQUES

## Les constantes physiques fondamentales

Célérité de la lumière dans le vide  $c = 2,997 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Constante d'Avogadro  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante des gaz parfaits  $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$   
 $= 0,082 \text{ litre.atm/mol.K}$

### Constantes utiles

Masse du proton  $m_p = 1,00727 \text{ u} = 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

Masse du neutron  $m_N = 1,67496 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

Masse de l'électron  $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

### EXEMPLES D'INDICATEURS COLORES

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Phénolphtaléine	incolore	8,2 - 9,8	Rouge
Jaune d'alizarine	Jaune	10,1 - 12,0	rouge
Thymolphtaléine	incolore	9,4 - 10,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 - 7,6	Bleu
Violet de méthyle	Jaune	0,0 - 1,6	Bleu
Jaune de méthyle	Rouge	2,9 - 4,0	Jaune

**MASSES MOLAIRES  
ATOMIQUES**

Elément		M	Elément		M
Aluminium	Al	27	Iridium	Ir	192
Antimoine	Sb	122	Krypton	Kr	84
Argent	Ag	108	Lithium	Li	7
Argon	A	40	Magnésium	Mg	24,5
Arsenic	As	75	Manganèse	Mn	55
Azote	N	14	mercure	Hg	200,5
Baryum	Ba	137	Neon	Ne	20
Beryllium	Be	9	Nickel	Ni	59
Bismuth	Bi	209	Or	Au	198
Brome	Br	11	Oxygène	O	16
Bore	B	80	Palladium	Pd	106,5
Cadmium	Cd	112	Phosphore	P	31
Calcium	Ca	40	Platine	Pt	195
Carbone	C	12	Plomb	Pb	207
Césium	Cs	133	Potassium	K	39
Chlore	Cl	35,5	Radium	Ra	226
Chrome	Cr	52	Radon	Rn	222
Cobalt	Co	59	Rubidium	Rb	85,5
Cuivre	Cu	63,5	Silicium	Si	28
Etain	Sn	119	Sodium	Na	23
Fer	Fe	56	Soufre	S	32
Fluor	F	19	Strontium	Sr	88
Germanium	Ge	72,5	Titane	Ti	48
Hélium	He	4	Tungstène	W	184
Hydrogène	H	1	Uranium	U	238
Iode	I	127	Zinc	Zn	65,4

## POTENTIELS NORMAUX

Oxydant	réducteur	Potentiel normal : 298K : E <sup>0</sup> (V)	
<b><u>Pouvoir oxydant</u></b>			
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-}$	$SO_4^{2-}$ ion sulfate	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	$H_2O$ eau	1,77
Acide hypochloreux	$HClO$	$Cl_2$ dichlore	1,62
Ion permanganate	$MnO_4^-$	$Mn^{2+}$ ion manganèse	1,51
Ion or	$Au^{3+}$	Au or	1,50
Dichlore	$Cl_2$	$Cl^-$ ion chlorure	1,38
Ion dichromate	$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr^{3+}$ ion chrome III	1,33
Dioxygène	$O_2$	$H_2O$ eau	1,23
Dibrome	$Br_2$	$Br^-$ ion bromure	1,07
Ion platine II	$Pt^{2+}$	Pt Platine	1,00
Ion nitrate	$NO_3^-$	NO monoxyde d'azote	0,96
Ion mercure II	$Hg^{2+}$	Hg mercure	0,85
Ion argent	$Ag^+$	Ag argent	0,80
Ion fer III	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$ ion fer II	0,77
Dioxygène	$O_2$	$H_2O_2$ eau oxygénée	0,68
Diode	$I_2$	$I^-$ ion iodure	0,54
Ion cuivre II	$Cu^{2+}$	Cu cuivre	0,34
Ion sulfate	$SO_4^{2-}$	$SO_2$ dioxyde de soufre	0,17
Ion tétrathionate	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$ ion thiosulfate	0,08
<b>Ion hydronium</b>	<b><math>H_3O^+</math></b>	<b><math>H_2</math> dihydrogène</b>	<b>0,00</b>
Ion plomb	$Pb^{2+}$	Pb plomb	- 0,19
Ion étain	$Sn^{2+}$	Sn étain	- 0,14
Ion nickel	$Ni^{2+}$	Ni nickel	- 0,23
Ion fer II	$Fe^{2+}$	Fe fer	- 0,44
Ion zinc	$Zn^{2+}$	Zn zinc	- 0,76
Ion aluminium	$Al^{3+}$	Al aluminium	- 1,67
Ion sodium	$Na^+$	Na sodium	- 2,71
<b><u>Pouvoir réducteur</u></b>			