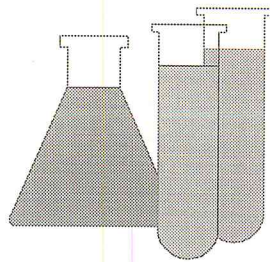


SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE C

CHIMIE



M.E.S.S.R.S.

D.I.F.P.E.

Inspection de Sciences Physiques

Coopération France Burkina

P.A.E.S.G.

1997

TABLE DES MATIERES

L'ELEMENT CARBONE-----	1
LES CARBURES SATURES -----	7
LES CARBURES INSATURES -----	13
LES COMPOSES AROMATIQUES-----	21
LES COMPOSES OXYGENES -----	27
NOTION D'OXYDO-REDUCTION-----	43
LES POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION -----	51
OXYDO-REDUCTION PAR VOIE SECHE-----	61

L'ELEMENT CARBONE

1. LES COMPOSÉS ORGANIQUES

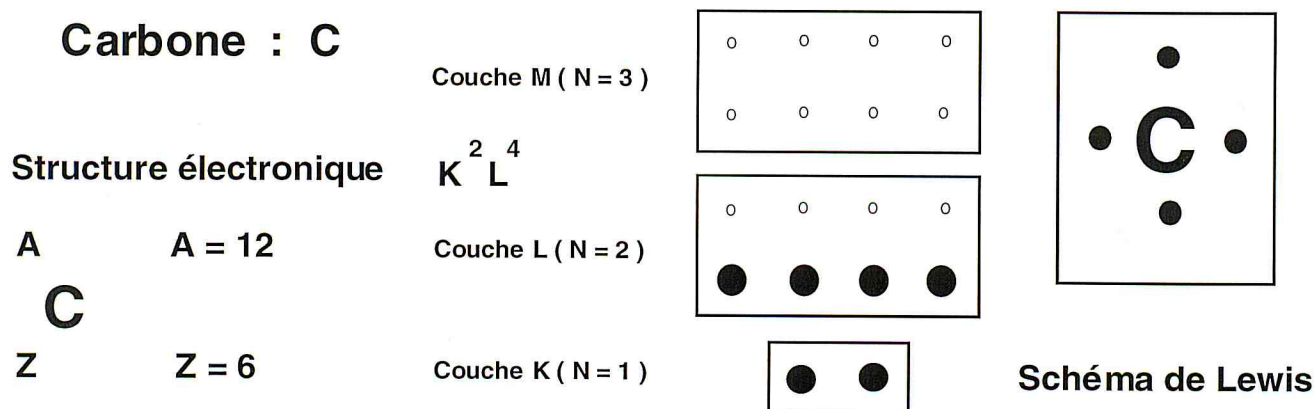
La Chimie organique est la chimie des composés dits organiques qui possèdent tous l'élément carbone.

Le nombre de composés organiques est important, car il est aisé de synthétiser de nouvelles molécules.

La structure des composés organiques est moléculaire.

2. L'ATOME DE CARBONE

La structure électronique de l'atome de carbone peut se représentée comme suit :



Pour mettre en place la structure électronique, il faut commencer à placer tous les singulets dans les niveaux d'énergie les plus bas, puis ensuite compléter en formant des doublets d'électrons.

Pour le carbone, nous placerons sur la couche K = 2 e⁻ maximum, deux singulets et sur la couche L = 8 e⁻ maximum, quatre singulets. Nous n'aurons donc pas de doublets d'électrons.

3. LA MISE EN ÉVIDENCE DU CARBONE

3.1. Par pyrolyse (de pyros : feu et lyse : coupure)

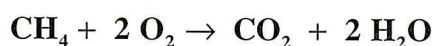
La pyrolyse d'un composé est sa décomposition chimique lorsqu'il est porté à très haute température.

Le sucre fond pour donner le caramel, lequel s'il est chauffé fortement fait place à un résidu noir : le carbone.

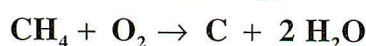
3.2. Par combustion

La combustion d'une substance est sa réaction chimique avec le dioxygène, accompagnée d'inflammation.

La combustion peut être complète et il se dégage alors du dioxyde de carbone.



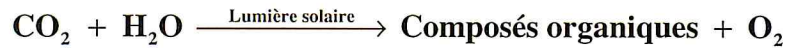
La combustion peut être incomplète et du carbone alors apparaît.



4. Le cycle du carbone

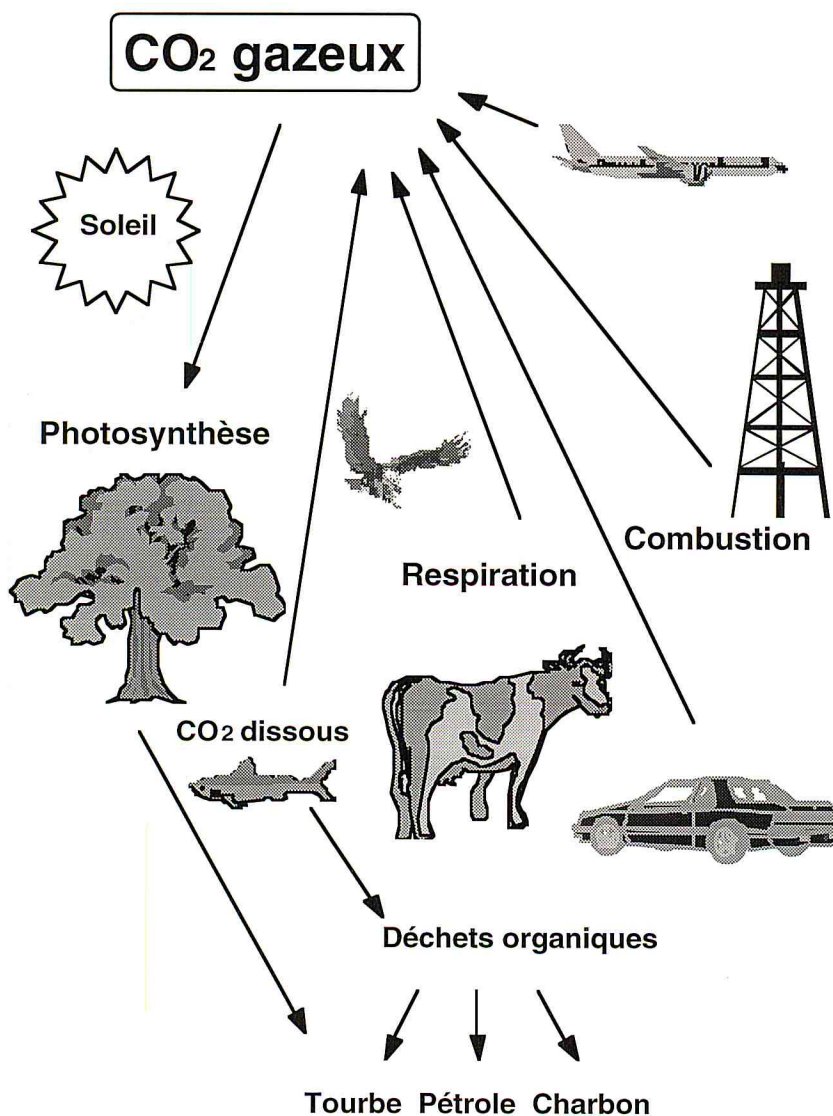
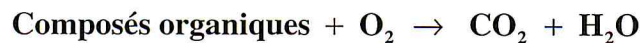
4.1. Consommation de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et dans l'eau est consommé par la photosynthèse, qui se réalise en présence de la lumière grâce à la chlorophylle des végétaux verts.



4.2. Production de dioxyde de carbone

La respiration des êtres vivants, les combustions, les fermentations apportent du dioxyde de carbone à l'atmosphère et à l'eau.



4.3. Conclusion

Photosynthèse d'une part, respiration combustion et fermentation d'autre part sont des phénomènes inverses conditionnant la circulation du carbone dans la nature. Ce fait aboutit à un équilibre naturel.

C'est le cycle du carbone

5. EXEMPLES DE COMPOSÉS ORGANIQUES

5.1. Les composés naturels

Ils proviennent des animaux ou des végétaux comme la cellulose, le coton, le latex, le lin ou la soie.

En biologie, on distingue trois grandes catégories de composés organiques : Les glucides, les lipides et les protéines

5.2 Les produits organiques fossiles

Le charbon qui provient de la décomposition très lente de végétaux.

Le pétrole et le gaz naturel qui doit son origine à la fermentation du plancton.

6. FORMULES DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

La plupart des corps rencontrés cette année ne contiennent que du carbone C, de l'hydrogène H et de l'oxygène O.

Soit un composé organique ne contenant que les éléments précisés ci-dessus. L'analyse élémentaire fournit la composition centésimale suivante :

% C = 55,0 % ; % H = 8,92 % et valeur approchée de la masse molaire $M = 43,8 \text{ g.mol}^{-1}$

Comment déduire de ces renseignements la formule de ce composé organique ?

Ecrivons d'abord la formule globale du corps soit : $C_x H_y O_z$

Pour une mole de composé, nous avons x moles d'atomes de carbone, soit une masse $m_c = 12.x \text{ g}$ et pour 100 g de composé nous avons une masse $m'_c = 55,0 \text{ g}$

Pour une mole de composé, nous avons y moles d'atomes d'hydrogène, soit une masse $m_h = 1.x \text{ g}$ et pour 100 g de composé nous avons une masse $m'_h = 8,92 \text{ g}$

Pour une mole de composé, nous avons z moles d'atomes d'oxygène, soit une masse $m_o = 16.z \text{ g}$ et pour 100 g de composé nous avons une masse $m'_o = 100 - (55,0 + 8,92) = 36,08 \text{ g}$

	Carbone	Hydrogène	Oxygène
Pour une mole	12. x	1.y	16.z
Pour 100 grammes	55,0	8,92	36,08

Du fait de la proportionnalité entre les masses des divers éléments dans une mole et dans 100 g, nous pouvons écrire :

$$\frac{12x}{55,0} = \frac{y}{8,92} = \frac{16z}{36,08} = \frac{12x + y + 16z}{55,0 + 8,92 + 36,08} = \frac{M}{100} = \frac{43,8}{100} = 0,438$$

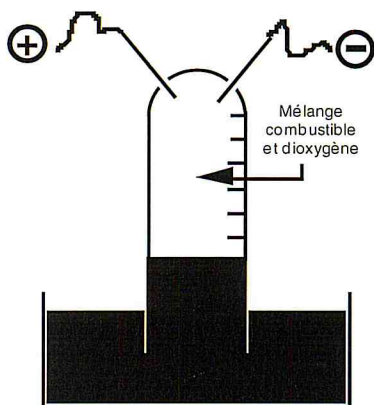
$$\text{Soit le nombre d'atomes de carbone : } x = \frac{55,0 \cdot 0,438}{12} \approx 2$$

$$\text{Soit le nombre d'atomes d'hydrogène : } y = 8,92 \cdot 0,438 \approx 4$$

Soit le nombre d'atomes d'oxygène : $z = \frac{36,08.0,438}{16} \approx 1$

Le composé organique de formule **C₂H₄O** est l'éthanal de masse molaire 44 g

- 1 Le glucose a pour formule $C_6H_{12}O_6$.
- Calculer sa masse molaire.
 - Calculer le pourcentage en masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
- 2 Un composé gazeux a, dans les conditions normales, une masse volumique de $1,34 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Déterminer sa formule sachant qu'il ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène avec les pourcentages massiques suivants :
- % C : 40,0 % ; % H : 6,67 %.
- 3 L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition centésimale d'un produit organique.
- C : 59,8 % ; H : 13,4 % ; O : 26,8 %
- La masse molaire de ce produit a été mesurée, on la trouve voisine de $60,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Déterminer la formule de ce composé organique.
 - Quelle est sa masse molaire ?
- 4 Dans un eudiomètre, on introduit 100 cm^3 de dioxygène et 30 cm^3 d'un mélange de méthane CH_4 et d'éthylène C_2H_4 .



Après passage de l'étincelle et refroidissement, il reste 70 cm^3 de gaz dont 36 cm^3 sont absorbables par la potasse et le reste par le phosphore. Tous les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions.

- Ecrire les équations de combustion.
 - Calculer les volumes de dioxygène entré en réaction et de dioxyde de carbone formé.
- Indication : la potasse absorbe le dioxyde de carbone et le phosphore fixe le dioxygène ; l'eau liquide condensée au cours du refroidissement a un volume négligeable.
- Déterminer la composition du mélange initial.

- 5 On réalise la combustion de $0,78 \text{ g}$ d'un hydrocarbure gazeux. Il se forme $2,64 \text{ g}$ de dioxyde de carbone et $0,54 \text{ g}$ d'eau.
- Déterminer la ou les formules possibles de ce corps.
 - La masse molaire est voisine de $26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire la formule brute de ce corps.
- Indication : Ecrire l'hydrocarbure sous la forme suivante : C_xH_y

- 6 Un liquide organique contenant que du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène est soumis à l'analyse. On en vaporise alors $0,018 \text{ g}$ dans un eudiomètre contenant un excès de dioxygène. Après passage de l'étincelle électrique, on trouve que la combustion a nécessité $30,8 \text{ cm}^3$ de dioxygène et donné $22,4 \text{ cm}^3$ d'un gaz absorbable par la potasse, les volumes gazeux étant mesurés dans les conditions normales.
- La masse molaire du composé est voisine de $72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Ecrire l'équation-bilan de cette réaction chimique en représentant le corps par la formule $C_xH_yO_z$.
 - Déterminer x, y et z.

- 7 On soumet à l'analyse élémentaire $0,45 \text{ g}$ d'un composé organique azoté gazeux. Sa combustion produit $0,88 \text{ g}$ de dioxyde de carbone et $0,63 \text{ g}$ d'eau par ailleurs, la destruction d'une même masse de substance en l'absence totale d'azote conduit à la formation de $0,17 \text{ g}$ d'ammoniac NH_3 (méthode de Kjeldahl).
- Déterminer les masses de carbone, d'hydrogène et d'azote contenues dans les $0,45 \text{ g}$ du composé. Celui-ci contient-il de l'oxygène ?
 - Quelle est la composition centésimale du composé ?
 - Sachant que, dans les conditions normales de température et de pression, la masse volumique du composé est voisine de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, calculer une valeur approchée de sa masse molaire et déterminer sa formule.

- 8 La cantharidine est une substance naturelle extraite de la " mouche d'Espagne ". Sa masse molaire vaut $198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur connue à $10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ près : $188 < M < 208 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- L'analyse élémentaire donne les résultats suivants
- % C : 61,2 % ; % H : 6,2 %
- Des tests montrent l'absence d'azote, de soufre, de phosphore. On peut donc penser que l'élément supplémentaire dans la molécule est l'oxygène.
- Déterminer la formule de la cantharidine.

- 9 L'analyse de la caféine donne la composition centésimale suivante :
- carbone : C : 49,68 %
hydrogène : H : 5,04 %
azote : N : 29,01 %
- La caféine comporte en outre de l'oxygène.
- Sa masse molaire est égale à $197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur connue à $5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ près.
- Déterminer la formule de la caféine

LES HYDROCARBURES SATURES

1. INTRODUCTION

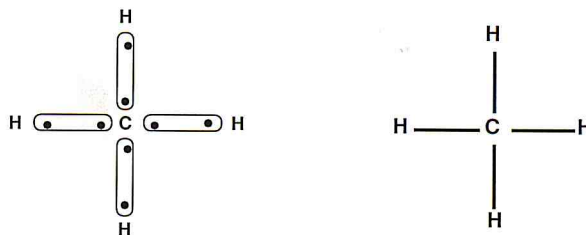
Les hydrocarbures sont des composés moléculaires formés uniquement de **carbone** et d'**hydrogène**, de ce fait leur formule générale s'écrira C_xH_y .

Les plus répandus sont les **ALCANES** constituants essentiels du **gaz naturel** et des **pétroles**.

2. UN EXEMPLE: LE METHANE

2.1. Les liaisons du carbone

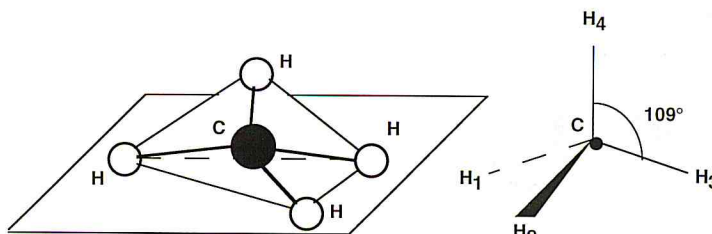
La molécule de méthane a pour formule **CH₄**. Quatre atomes H avec chacun un singulet, et un atome C avec quatre singlets forment quatre liaisons de covalence. Le **Carbone** est dit tétravalent, l'**hydrogène** étant lui monovalent. Chaque atome d'hydrogène est entouré de deux électrons et l'atome de carbone de quatre doublets, vérifiant ainsi **la règle de l'octet**.



2.2. Géométrie de la molécule

Cette représentation ne donne pas une image fidèle de la molécule de méthane car cette dernière est **tétraédrique**.

Les quatre atomes d'hydrogène formant un tétraèdre régulier (solide dont chaque face est un triangle équilatéral) et le centre de ce tétraèdre est occupé par l'atome de carbone.



La longueur de la liaison **C-H** est de **110 pm** avec **1 pm = 10⁻¹² m**.

Les quatre directions **C-H** sont disposées à **109°** les unes par rapport aux autres.

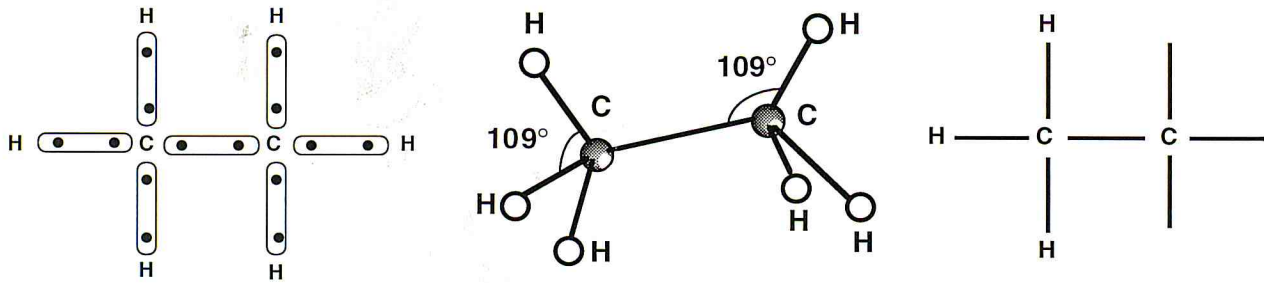
3. LES ALCANES

3.1. Formation des chaînes carbonées

Un atome de carbone peut se lier non seulement à des atomes d'hydrogène mais aussi à d'autres atomes de carbone et constituer ainsi une liaison de covalence **C-C**.

3.1.1. L'éthane

La formule brute de l'éthane est **C₂H₆** et sa formule semi-développée **CH₃-CH₃**.

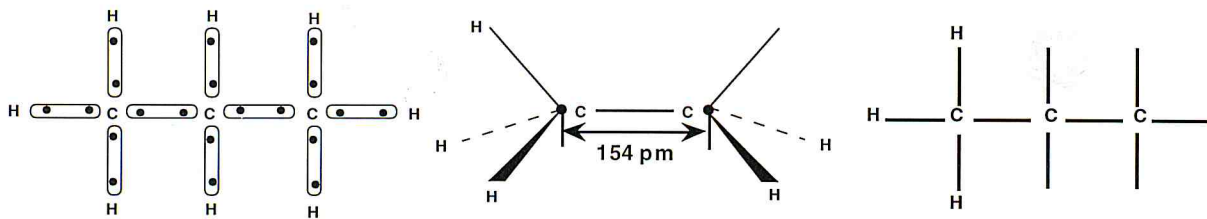


La longueur de la liaison C-C est de **154 pm**

3.1.2. Le propane

La construction de la molécule se fait de la même façon mais avec trois atomes de carbone.

Le propane répondant à la formule brute **C₃H₈** et à la formule semi-développée **CH₃-CH₂-CH₃**



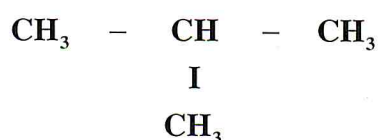
3.1.3. Le butane et son isomère.

La formule brute du butane est **C₄H₁₀** et sa formule semi-développée **CH₃-CH₂-CH₂-CH₃**.

Nous venons de voir les quatre premiers termes de la série des alcanes qui répondent tous à la formule



A partir du butane, on peut déterminer plusieurs formules développées correspondant à une seule formule brute. Les composés sont alors des **isomères**. Il existe donc un isomère du butane à chaîne linéaire : c'est l'**isobutane** dont la formule semi-développée est la suivante :

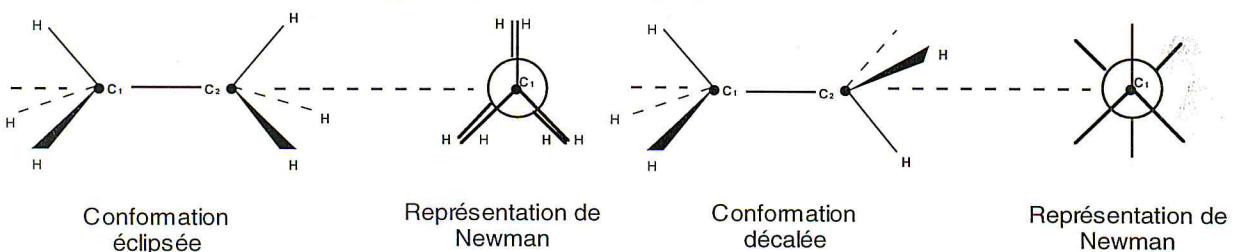


3.2. La libre rotation

Les deux atomes de carbone sont liés par une liaison ayant une symétrie de révolution autour de l'axe constitué par les deux atomes de carbone. Le groupe **CH₃** peut donc librement tourner autour de l'axe constitué par la liaison.

Dans une molécule d'alcane, il y a libre rotation autour de toute liaison **C-C**

Deux conformations de l'éthane



3.3. Nomenclature des alcanes

La présence de la terminaison "**ane**" dans le nom d'un composé caractérise un **alcane**.

Les quatre premiers que nous venons de voir sont consacrés par le langage courant, quant aux suivants, le nom est constitué d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de la chaîne suivi de la terminaison **ane**

Atomes	Noms	Atomes	Noms	Atomes	Noms
5	Pentane	6	Hexane	7	Heptane
8	Octane	9	Nonane	10	Décane

Cas des alcanes à chaîne ramifiée

Dans les composés précités, nous pouvons mettre en évidence au niveau de la molécule des groupements d'atomes qui portent le nom d'**alkyle** et ces derniers vont jouer un grand rôle dans la dénomination de ces composés.

L'ensemble **CH₃-** est le groupe **méthyle**, **CH₃CH₂-** le groupe **éthyle** et **CH₃CH₂CH₂-** le groupe **propyle**.

Prenons un exemple :

a- Rechercher la chaîne carbonée la plus longue, elle donnera au composé le nom de l'alcane correspondant, ici le **butane** et non le pentane.

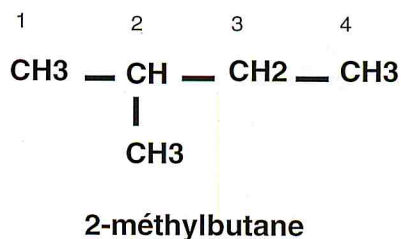
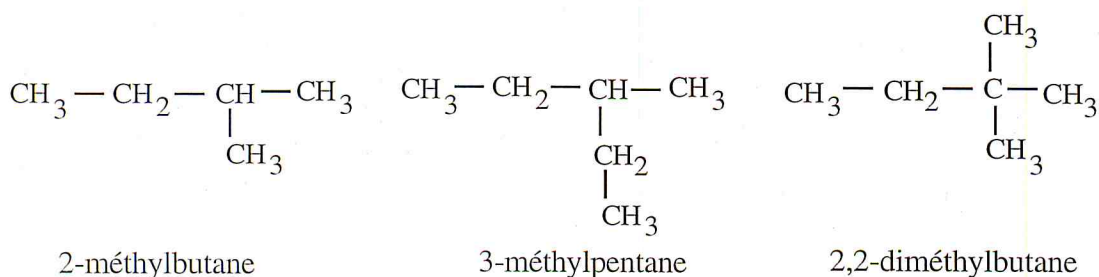
b- Numérotter les atomes de carbone, de cette chaîne soit les atomes **1, 2, 3, 4**

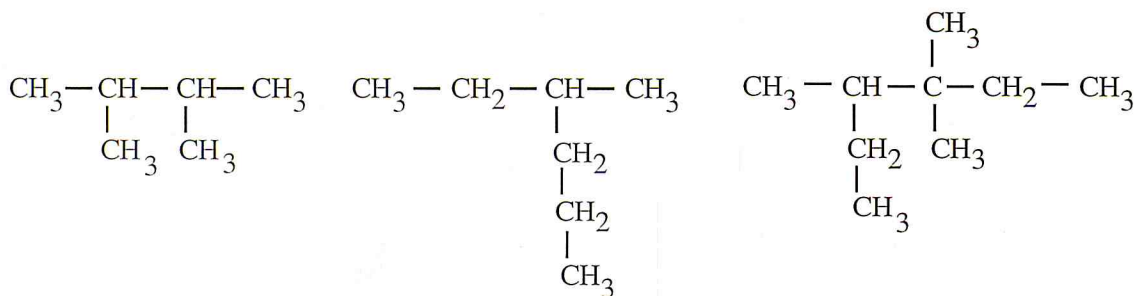
c- Repérer les groupes alkyles et leur place sur la chaîne, ici **un groupe méthyle** sur le carbone **2**.

Remarque : Le sens de numérotation est important car les groupes doivent toujours se trouver sur un carbone de petit rang. Si la numérotation était 4, 3, 2, 1 le groupe méthyl aurait été sur le carbone 3, ce qui n'est pas valable.

Remarque : Dans la dénomination **le groupe alkyle perd son e**.

Exemples : donner les noms des composés suivants

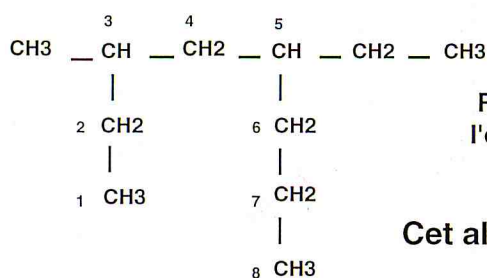




2,3-diméthylbutane

2-méthylhexane

2-éthyl-3,3-diméthylpentane



Remarque : L'ordre alphabétique détermine l'ordre des groupes "alkyle"

Cet alcane est le 5-éthyl-3-méthyl-octane

4. PROPRIETES DES ALCANES

4.1. Propriétés physiques

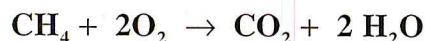
Les quatre premiers termes sont gazeux, les suivants liquides et au delà d'une quinzaine d'atomes de carbone dans la molécule, solides.

Les isomères ramifiés ont une température d'ébullition inférieure à celle de l'alcane linéaire à même nombre d'atomes de carbone.

Tous les alcanes sont insolubles dans l'eau.

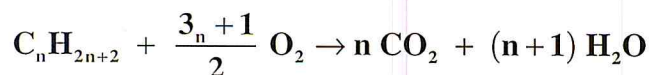
4.2. Combustions

La combustion complète d'un alcane produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone et s'accompagne d'une forte libération d'énergie thermique. Pour le méthane : 890 kJ



Si les proportions sont respectées le mélange détonne après l'approche d'une flamme. Ce phénomène est à la base des coups de "grisou" dans les mines de charbon.

L'équation chimique de la combustion complète d'un alcane est donnée par la formulation suivante :

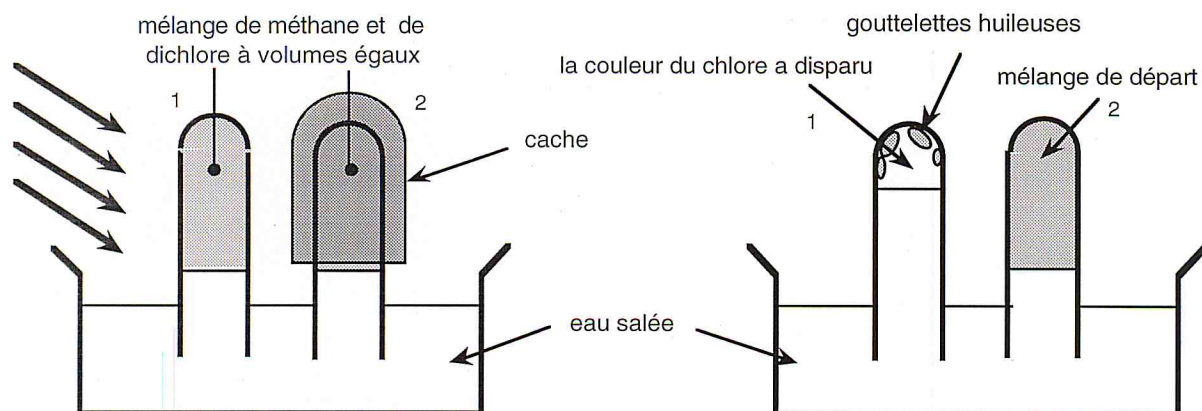


Les alcanes sont utilisés comme combustibles de chauffage (gaz naturel, propane, butane, etc...) et comme carburants (essences, gazole, gaz de pétrole liquéfié ou G.P.L)

Les alcanes sont des sources d'énergie thermique et par suite d'énergie mécanique et électrique.

4.3. Réactions d'halogénéation

4.3.1. Chloration du méthane



Début de l'expérience

Fin de l'expérience (après 30 minutes environ)

On observe à la fin de l'expérience dans l'éprouvette 1, une ascension de l'eau salée, la disparition de la couleur jaune-vert du dichlore et l'apparition de gouttelettes huileuses sur les parois, tandis que dans l'éprouvette aucune réaction ne s'est produite.

L'analyse chimique montre qu'il s'est formé quatre dérivés :

Le chlorométhane (gaz) CH_3Cl , le dichlorométhane (liquide) CH_2Cl_2 , le trichlorométhane (liquide) CHCl_3 et le tétrachlorométhane (liquide) CCl_4 .

Dans la réaction chimique, décrite ci-dessus un atome a été remplacé par un autre, ici les atomes de chlore se substituent à ceux d'hydrogène. **Une telle réaction est dite de substitution**

On peut écrire les équations-bilan suivantes :



Le chlorure d'hydrogène HCl se dissolvant dans l'eau de la cuve, on assiste à l'ascension du liquide.

La lumière est nécessaire à cette réaction dite photochimique car elle apporte l'énergie de démarrage.

4.3.2. Bromation des alcanes

L'opération de bromation des alcanes se fait bien sûr avec le brome Br_2 , liquide rouge et toxique.

Cette réaction est aussi une **substitution** avec obtention d'un gaz, le bromure d'hydrogène HBr .

Exemple de la bromation de l'heptane : $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{HBr}$

5. CONCLUSION

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

Les alcanes peuvent subir des réactions de substitution comme la chloration, la bromation ainsi que la fluoration. Ces dérivés interviennent dans la fabrication des résines, solvants, gaz propulseurs d'aérosols, fluides caloporteur (fréon des réfrigérateurs) etc...

Il faut noter que ces dérivés, surtout les fréons provoquent la diminution de la couche d'ozone qui nous protège des rayons ultraviolets du soleil, en favorisant la transformation de l'ozone en dioxygène.

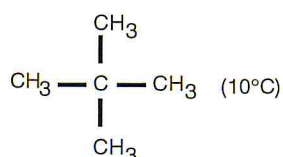
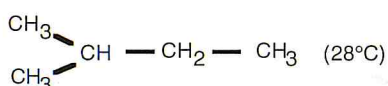
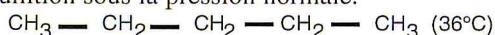
Pour cette raison, leur utilisation est très réglementée et de nombreux pays interdisent l'emploi de fréon comme gaz propulseur d'aérosol, en leur préférant le diazote.

1 Représenter les formules semi-développées de tous les isomères de formule brute C_4H_{10} et C_5H_{12} . Les nommer en nomenclature officielle.

2 Représenter les formules semi-développées des alcanes suivants :

- 2-méthylbutane
- 2,2-diméthylpropane
- 5-éthyl-3-méthyl-octane
- 2,3-dibromo-2-méthylbutane

3 On donne les trois alcanes et leur température d'ébullition sous la pression normale.



- Que pensez-vous de ces trois alcanes ?
- Est-il étonnant que leurs températures d'ébullition soient différentes ?
- Quels sont leurs noms dans la nomenclature officielle ?

4 Pour porter la température d'un litre d'eau de $20^\circ C$ à $100^\circ C$, il faut brûler environ 0,15 mole de propane.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion complète du propane.
- Quel est le nombre de moles de dioxygène nécessaire à la combustion de 0,15 mole de propane ?
- Quelles sont les masses respectives des réactifs avant réaction et des produits après réaction ?
- Quel est le volume d'air mis en jeu ? On est dans les conditions normales et l'air contient, en nombre de moles, 20 % de dioxygène.
- Reprendre toutes les questions en supposant qu'on s'intéresse maintenant à la quantité de propane nécessaire pour porter de $20^\circ C$ à $100^\circ C$ la température de 2,25 litres d'eau.

5 Un mélange contenant n_1 moles de méthane et n_2 moles d'éthane produit, par combustion complète avec du dioxygène en excès, du dioxyde de carbone et de l'eau.

La masse d'eau condensée et recueillie est de 21,6 g. Le dioxyde de carbone formé est "piégé" dans un absorbeur à potasse. La masse de l'absorbeur s'accroît de 30,8 g.

- Ecrire les équations des réactions de combustion du méthane et de l'éthane.
- Calculer la quantité de matière d'eau formée.
- Calculer la quantité de matière de dioxyde de carbone produit.

d) En considérant les coefficients stœchiométriques des équations de réaction, exprimer les quantités de matières d'eau et de dioxyde de carbone formés en fonction de n_1 et de n_2 .

Calculer n_1 et n_2 .

e) Calculer dans le mélange initial d'alcanes, la composition en masse (exprimée en %) de chacun des deux composés.

6 La microanalyse d'un alcane A montre que le rapport entre la masse de l'hydrogène et la masse du carbone qu'il renferme est égale à 0,20.

En déduire :

- La formule C_xH_y de l'alcane A.
- Sa formule semi-développée, sachant que tous les atomes d'hydrogène qu'il contient appartiennent à des groupes méthyle.
- Son nom en nomenclature internationale.
- Combien existe-t-il de dérivés de substitution monochlorés de l'alcane A ? En donner le(s) nom(s).
- Même question mais pour les dérivés dichlorés.

7 On fait le vide dans un flacon, puis on le remplit successivement, dans les mêmes conditions de température et de pression, avec un alcane gazeux inconnu A, puis avec de l'éthane E.

On détermine, par pesée, les masses introduites :

$$m_A = 6,473 \text{ g} ; m_E = 3,348 \text{ g}$$

- Déterminer la masse molaire de l'alcane A.
- Donner sa formule semi-développée et son nom sachant que sa chaîne carbonée est non-ramifiée.

8 On procède à la microanalyse d'un corps A qui est un produit de substitution monochloré d'un alcane. Les pourcentages en masse trouvés pour les éléments C et Cl présents dans A sont :

$$\% C = 45,86 \% ; \% Cl = 45,21 \%$$

- Déterminer la formule C_xH_yCl du corps A.
- Quelle est la formule semi-développée de A sachant que sa molécule possède deux groupes méthyle ? Quel est son nom ?
- Proposer une méthode de synthèse de A à partir d'un alcane B et de dichlore.

Quel est son nom ?

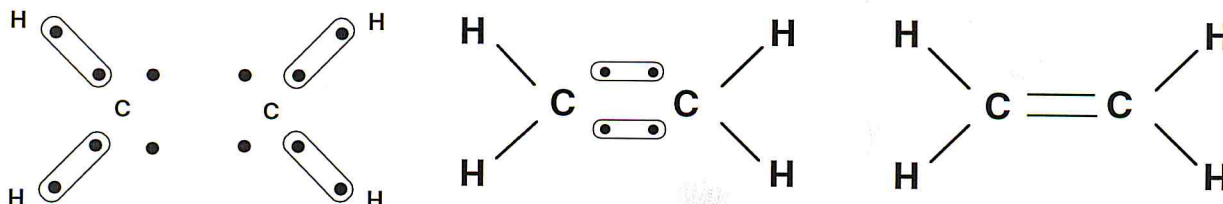
Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui l'engendre .

LES HYDROCARBURES INSATURES

1. LA MOLÉCULE D'ÉTHYLÈNE

1.1. Etude de la molécule

L'éthylène ou éthène est un hydrocarbure de formule brute : C_2H_4 dans laquelle chaque atome de carbone est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons de covalence et de ce fait il reste deux électrons célibataires sur chaque atome de carbone. Ils vont permettre de réaliser deux liaisons de covalence entre les atomes de carbone soit **une double liaison**.



La formule semi-développée s'écrit : $CH_2 = CH_2$.

Une liaison C-C est très stable donc difficile à rompre, l'autre est peu stable, donc fragile et de ce fait réactive. Cette molécule est plane. Tous les angles formés par les liaisons valent 120° .

La double liaison C=C de longueur 134 pm, **interdit toute libre rotation**.

1.2. Les alcènes

On appelle alcènes ou carbures éthyléniques tous les hydrocarbures à chaîne ouverte qui contiennent dans leur molécule, **une double liaison**. Ils répondent à la formule générale C_nH_{2n}

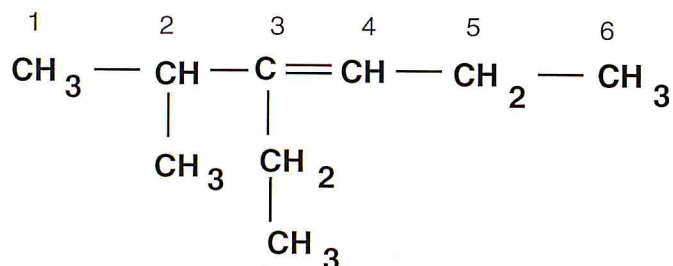
1.2.1. exemples et nomenclature

La terminaison "**ène**" caractérise un **alcène**.

Le propène : $n = 3$, pour formule brute C_3H_6 et de formule semi-développée $CH_3 - CH = CH_2$

Le butène pour lequel $n = 4$ de formule brute C_4H_8 admet deux formules semi-développées :

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ qui est le **but-1-ène** et $CH_3 - CH = CH - CH_3$ qui est le **but-2-ène**



L'alcène dont la formule développée est proposée ci-contre à gauche est

le : 3-éthyl-2-méthylhex-3-ène

1.2.2. isomérisie

La double liaison, dans une chaîne carbonée ouverte conduit à deux types d'isomérisie :

- L'isomérisie de position de la double liaison qui différencie le but-1-ène et le but-2-ène par exemple.

- la stéréoisomérisie qui résulte non pas de la position de la double liaison, mais de la disposition des atomes dans l'espace.

On adopte alors la convention **Z-E** (**Z**usammen = ensemble, **E**ntgegen = opposé) comme le montre le schéma de la page suivante présentant deux stéréoisomères du but-2-ène.

Ces deux stéréoisomères ont des propriétés physiques différentes, en particulier, leurs températures de fusion et d'ébullition ne sont pas les mêmes.



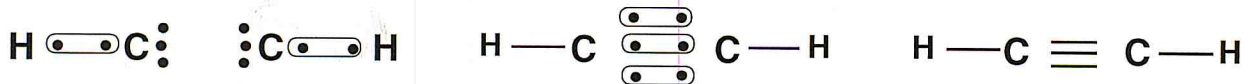
Configuration Z : (Z) but-2-ène

Configuration E : (E) but-2-ène

2. LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE

2.1. Etude de la molécule

L'acétylène ou éthyne est un hydrocarbure de formule brute : C_2H_2 dans laquelle chaque atome de carbone est lié à un atome d'hydrogène par une liaison de covalence et de ce fait il reste trois électrons célibataires sur chaque atome de carbone. Ils vont permettre de réaliser trois liaisons de covalence entre les atomes de carbone soit **une triple liaison**.



La formule semi-développée s'écrit : $CH \equiv CH$

Une liaison C-C est très stable, donc difficile à rompre, les deux autres sont peu stables donc fragiles et de ce fait, réactives. Les quatre atomes de la molécule sont situés sur une même droite, la molécule est linéaire. La longueur de la triple liaison $C \equiv C$ est de 120 pm.

2.2. les alcynes

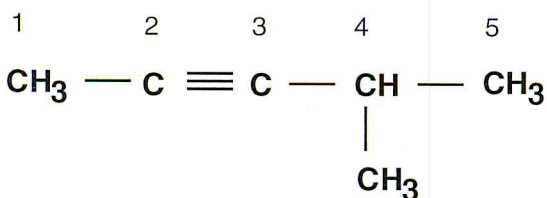
On appelle alcynes tous les hydrocarbures à chaîne ouverte qui contiennent dans leur molécule, **une triple liaison**. Ils répondent à la formule générale C_nH_{2n-2}

Exemple et nomenclature

La terminaison "**yne**" caractérise un alcyne.

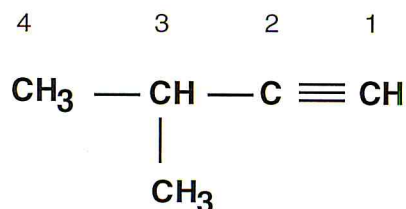
Le propyne ou prop-1-yne : $n = 3$, pour formule brute C_3H_4 et semi-développée $CH_3 - C \equiv CH$

Le but-2-yne : $n = 4$ de formule brute C_4H_6 aura comme semi-développée $CH_3 - C \equiv C - CH_3$



L'alcyne dont la formule développée est proposée ci-contre à gauche est

le : 4- méthylpent-2-yne



L'alcyne dont la formule développée est proposée ci-contre à gauche est

le : 3- méthylbut-1-yne

3. PROPRIÉTÉS DES CARBURES INSATURÉS : LES REACTIONS D'ADDITION

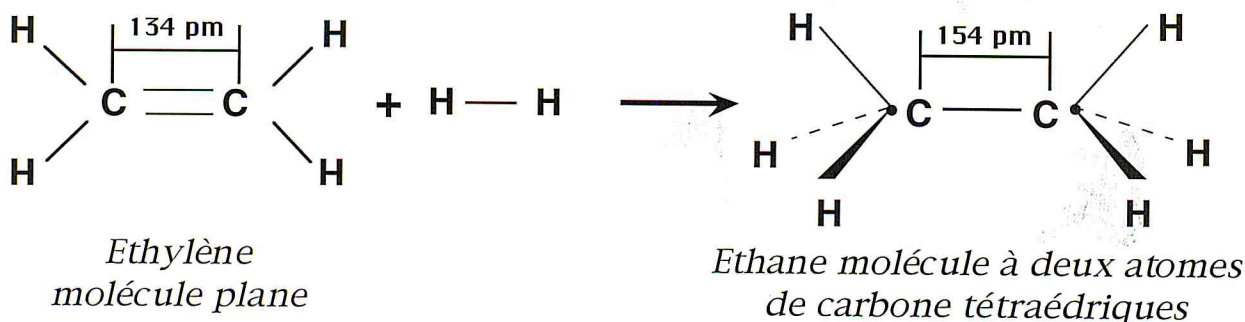
3.1. Addition de dihydrogène

3.1.1. hydrogénation des alcènes

Tous les alcènes additionnent du dihydrogène en présence d'un catalyseur, dont le rôle, est d'agir sur la vitesse de réaction, en général, en l'augmentant. Les catalyseurs classiques sont le nickel, le platine, etc...

- Pour l'éthylène, l'hydrogénation conduit à l'éthane : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3 - \text{CH}_3$
éthylène éthane

La liaison réactive de l'éthylène s'ouvre et chaque atome de carbone retrouve un électron célibataire. Dans une réaction d'addition, une molécule vient se fixer sur une autre molécule, bouleversant la géométrie de la molécule première.



- Pour le but-2-ène : $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
but-2-ène butane

3.1.2. hydrogénation des alcynes

Avec un catalyseur peu actif, le palladium désactivé, on additionne une seule molécule de dihydrogène par molécule d'acétylène, mais en présence de nickel plus actif, on en additionnera deux.



- Dans le cas de l'acétylène



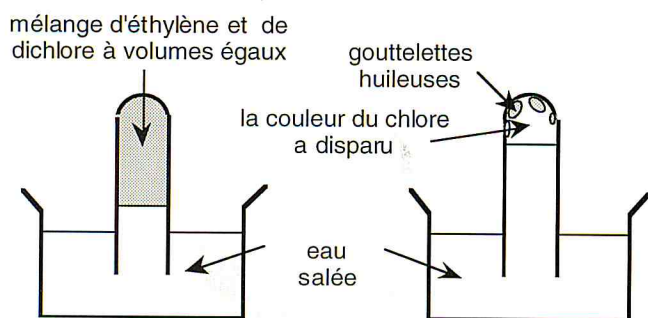
3.2. Addition de dihalogènes

3.2.1. addition de dichlore sur l'éthylène

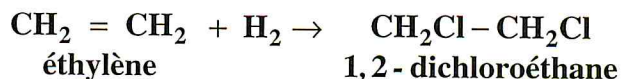
Un mélange de dichlore et d'éthylène à volumes égaux donc **équimolaire**, est placé dans une éprouvette.

Le mélange qui avait la couleur jaune-verte du dichlore se décolore.

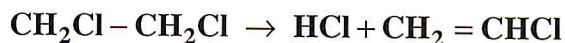
L'eau monte dans l'éprouvette et des gouttelettes huileuses apparaissent sur les parois du tube.



Addition du dichlore sur l'éthylène

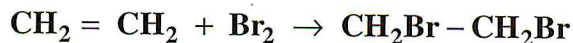


Une application industrielle consiste à traiter le **1,2-dichloroéthane** obtenu sous 30 bars de pression, à 400 °C par pyrolyse, de façon à obtenir du chlorure d'hydrogène et du **chlorure de vinyle**.



3.2.2. addition de dibrome sur l'éthylène

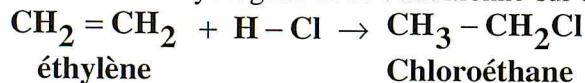
Le dibrome **Br₂** s'additionne sur l'éthylène



3.2.3. addition de chlorure d'hydrogène

- Sur l'éthylène

Le chlorure d'hydrogène **HCl** s'additionne sur l'éthylène et conduit au **chloroéthane**.



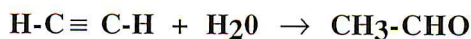
- Sur le propène

Le chlorure d'hydrogène **HCl** s'additionne sur le propène, alcène dissymétrique : **CH₂ = CH - CH₃** et conduit à deux types de composés :

Si H vient sur le C n°1 et Cl sur le C n°2 on obtiendra le 2-chloropropane **CH₃ - CHCl - CH₃**

Si H vient sur le C n°2 et Cl sur le C n°1 on obtiendra le 1-chloropropane **CH₂Cl - CH₂ - CH₃**

De façon générale, l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné : Règle de Markovnikov



L'éthanal est un liquide très volatil qui réagit en présence du réactif de Schiff en le faisant virer de l'incolore au rouge violacé.

Le réactif de Schiff agit sur le groupe $-\text{CH}=\text{O}$ caractéristique des **aldéhydes**.

L'addition d'eau sur l'acétylène conduit donc à l'**éthanal** de formule semi développée **CH₃-CHO**

4. POLYMERISATION

4.1. Généralités

Il y a **polymérisation** lorsque plusieurs molécules d'un même composé appelé le **monomère** s'unissent entre elles pour former **une molécule unique** ayant même composition que le monomère.

Le degré de polymérisation n est le nombre de molécules de monomère qui se sont unies. Par exemple si $n = 2$, on obtient un dimère, si $n = 3$, un trimère, si n est important, il s'agira d'un polymère.

La polyaddition est donc l'addition de n molécules inaturées les unes aux autres. Les polymères obtenus peuvent être linéaires ou ramifiés. Les polymères représentent, en général, les matières plastiques.

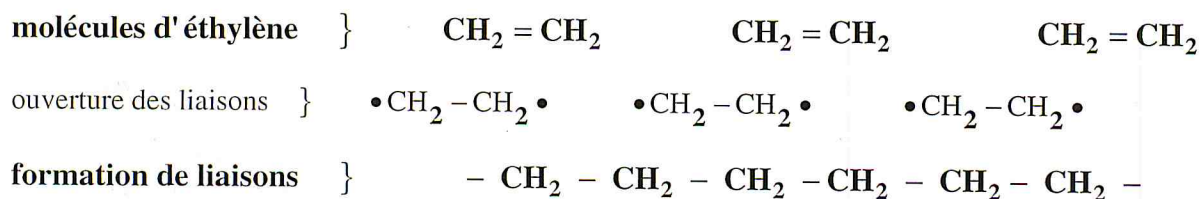
Les matières plastiques sont classées en deux catégories :

- Les thermoplastiques qui deviennent fluides par chauffage
- Les thermodurcissables qui durcissent à la chaleur.

4.2. Exemple

4.2.1. Le polyéthylène

Il est fabriqué industriellement à partir de l'éthylène. La formation du polymère se schématisera ainsi :



L'équation-bilan de la polymérisation est donc : $n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$

Le motif du polyéthylène étant $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)$

Le polyéthylène a été découvert en 1933 par Fawcett et Gibson et il est fabriqué industriellement depuis 1938, selon deux procédés industriels de fabrication :

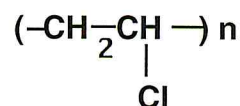
- Le procédé haute pression dit **HP** où l'éthylène est comprimé sous une pression de 1000 à 2000 bars, avec un degré de polymérisation voisin de 1000. Le matériau obtenu est thermoplastique et est utilisé pour les emballages rigides, isolants, "sacs plastiques" quand il se présente en feuilles souples.

- Le procédé basse pression dit **BP** qui permet d'obtenir un polyéthylène à degré de polymérisation voisin de 20000. Le matériau thermoplastique possède une température de fusion de 420°C et sert à fabriquer des récipients dits plastiques (bouteilles, flacons, etc...).

4.2.2. Le polychlorure de vinyle ou PVC

Le chlorure de vinyle : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ se polymérise par addition pour donner le PVC, polymère dur et rigide. Le PVC est utilisé dans la fabrication des tuyaux, des emballages. Il se ramollit vers 80°C.

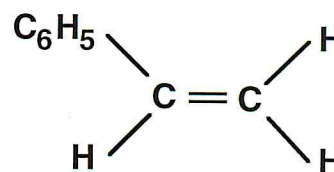
Le chlorure de vinyle : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ se polymérise par addition pour donner le PVC, polymère dur et rigide. Le PVC est utilisé dans la fabrication des tuyaux, des emballages.



Il se ramollit vers 80°C.

4.2.3. Le polystyrène

Le monomère est le styrène ou phényl-éthylène qui se présente comme un liquide incolore. Mélangé à un amorceur de polymérisation, il épaissit et devient un polymère très dur nommé polystyrène $(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 -)_n$. Il intervient dans la fabrication des emballages, des jouets, des casques de sécurité. Une variété, le polystyrène expansé est utilisé comme isolant phonique et thermique.



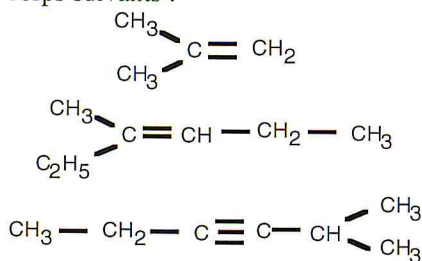
C_6H_5 - représente le groupe phényle du styrène

5. CONCLUSION

Les composés étudiés dans ce chapitre, du fait de leur insaturation, sont très réactifs et entrent dans de nombreuses réactions d'addition, leur hydrogénation conduisant à l'alcane correspondant. La polymérisation qui est une réaction d'addition donne des produits de très grande importance. Le tableau ci-dessous rappelle les structures spatiales des familles de composés étudiées jusqu'ici.

	Ethane	Ethylène	Acétylène
Formule	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH} \equiv \text{CH}$
Géométrie	<p>Deux atomes de carbone tétraédriques</p>	<p>Molécule plane</p>	<p>Molécule linéaire</p>
Liaison C-C	154 pm	132 pm	120 pm

- 1) Nommer dans la nomenclature officielle, les corps suivants :



- 2) Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

- 2,3- diméthylbut-1-ène
- 3- éthyl- 2- méthylhex-3-ène
- 4- méthylpent-2-yne
- 2-méthylbuta-1,3- diène

Vous noterez la présence du a après le préfixe "but" pour une meilleure consonnance.

- 3) Chercher tous les alcènes isomères de formule brute C_4H_8 et donner leur nom dans la nomenclature officielle.
Lesquels présentent la stéréoisométrie Z-E

- 4) On met en présence 2 litres de dichlore et 4 l d'éthylène.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction
- Quels sont la nature et le volume du gaz restant lorsque la réaction est terminée ?
- On dispose d'une solution de dibrome dans le tétrachlorométhane préparée en dissolvant 10 g de dibrome dans 100 ml du solvant.

Quel volume de cette solution de dibrome faut-il faire réagir sur 0,4 l d'éthylène pour que la réaction d'addition soit complète ?

Masse atomique molaire du brome Br : 80 g.mol^{-1} .

- 5) On fait réagir, par une réaction d'addition un volume de dichlore égal à 1 m^3 sur la quantité suffisante d'éthylène.

- Déterminer la masse minimale d'éthylène nécessaire pour que la réaction soit complète.
- Quel produit obtient-on ?
- Déterminer sa masse.

- 6) On peut obtenir le chlorure de vinyle en additionnant le chlorure d'hydrogène sur l'acétylène.

Le rendement de la réaction est supposé de 0,8.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Déterminer la masse de chlorure de vinyle obtenue à partir de 200 m^3 d'acétylène.

- 7) Calculer le pourcentage de carbone (en masse) dans l'alcène C_5H_{10} , puis dans l'alcène C_nH_{2n} .
Conclure.

Même question pour les alcynes C_5H_8 et $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

- 8) Un alcène A réagit avec le bromure d'hydrogène HBr et donne naissance à un composé B qui contient 48,5 % de brome en masse.

- Sachant que la masse atomique du brome Br vaut 80 g.mol^{-1} , déterminer les formules brutes de B et de A.
- Ecrire toutes les formules semi-développées possibles pour l'alcène A.
- Nommer les composés correspondants et préciser ceux qui donne lieu à l'isométrie Z-E.

- 9) Compléter les schémas réactionnels et puis nommer les produits des réactions :

- | | | | | |
|------------------|---|----------------------|--------|---|
| a) Méthylpropène | + | H_2 | -----> | X |
| b) But-2-ène | + | Br_2 | -----> | Y |
| c) Propène | + | HBr | -----> | Z |
| d) But-2-ène | + | HBr | -----> | T |
| e) But-1-ène | + | H_2O | -----> | V |

- 10) Calculer le degré de polymérisation du polyéthylène de masse molaire 150 kg.mol^{-1} .
Même question pour le polystyrène de même masse molaire.

- 11) L'hydrogénation catalytique du but-2-yne ne fournit que le (Z)-but-2-ène; celle de l'hex-3-yne que du (Z)-hex-3-ène.

- Ecrire les formules semi-développées de tous les alcynes et alcènes concernés.
- Les résultats trouvés précédemment semblent mettre en évidence une propriété importante de l'hydrogénation catalytique des alcynes.
Quelle est-elle ?

LES COMPOSES AROMATIQUES

1. INTRODUCTION

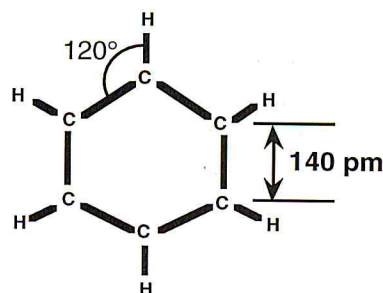
Les composés aromatiques, isolés au 19^e siècle, sont des composés odorants qui dérivent tous d'un corps découvert par Michael Faraday en 1825 : le **Benzène** d'où aussi le terme de composé benzénique.

Le benzène ou benzine est un liquide à température ordinaire, insoluble dans l'eau mais qui présente des qualités de solvant remarquable.

2. STRUCTURE DE LA MOLECULE DE BENZENE

2.1. La molécule de benzène est cyclique

La formule brute du benzène est C_6H_6 , c'est donc une **molécule insaturée** puisque la formule de l'hexane est C_6H_{14} . Un chimiste allemand Frédéric Kékulé montre dès 1865, que la molécule de benzène est plane et que la chaîne des 6 atomes de carbone est fermée.

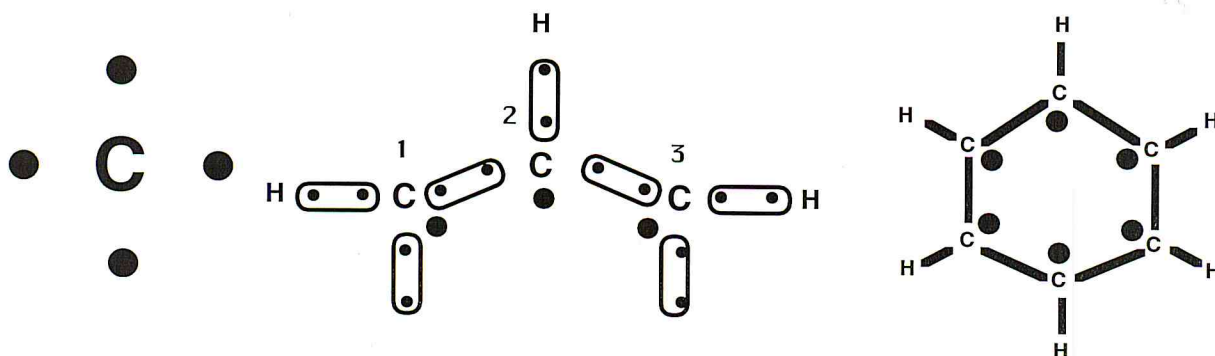


La molécule a la forme d'un hexagone régulier et les 6 liaisons carbone-carbone sont égales de longueur 140 pm.

La formule brute du benzène est C_6H_6 , c'est donc une molécule insaturée puisque la formule de l'hexane est C_6H_{14} . Un chimiste allemand Frédéric Kékulé montre dès 1865, que la molécule de benzène est plane et que la chaîne des 6 atomes de carbone est fermée selon un hexagone régulier.

Cependant, en adoptant cette représentation, on remarque qu'un électron de chaque atome de carbone n'est pas engagé dans une liaison.

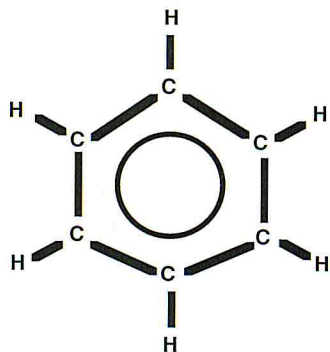
2.2. Le sextet aromatique



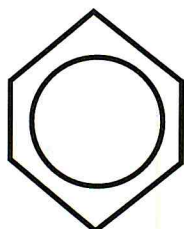
Dans une molécule de benzène, les 6 électrons non engagés des atomes de carbone sont mis en commun pour former une liaison collective entre les 6 atomes de carbone du cycle.

On dit qu'il se forme un sextet d'électrons ou **un sextet aromatique**, dont le nuage électronique s'étend sur l'ensemble de la molécule.

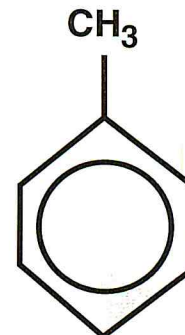
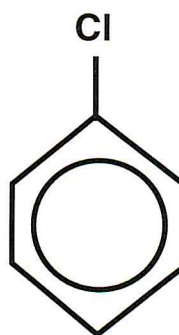
Ce **sextet aromatique est délocalisé** sur la molécule de benzène et forme une "liaison" stable.



Représentation du benzène



Représentation simplifiée de la molécule de benzène



Le chlorobenzène et le toluène

3. LES REACTIONS D'ADDITION

Nous venons de le voir, le benzène présentant une molécule insaturée, se prête donc à des réactions d'addition, cependant quelque peu différentes de celles qui mettaient en jeu alcènes ou alcynes.

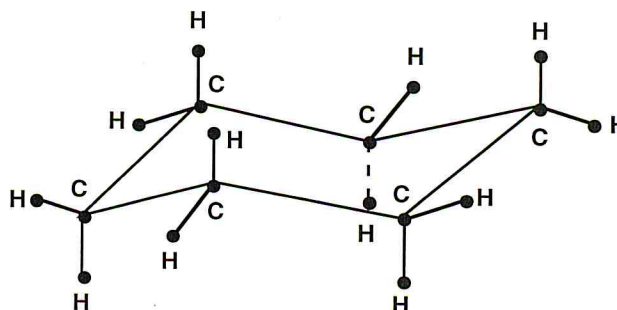
Ces réactions difficiles sont limitées à l'addition de dihydrogène et de dichlore.

3.1. Addition du dihydrogène sur le benzène

C'est une réaction difficile qui se réalise à 200°C, sous forte pression de dihydrogène et en présence de platine, qui conduit au cyclohexane : C_6H_{12}



Trois molécules H_2 se fixent en bloc sur une molécule de benzène, et l'on obtient un **cyclane** : le **cyclohexane**.



Conformation chaise du cyclohexane

Cette molécule n'est pas plane, les 6 atomes de carbone ayant une structure tétraédrique.

3.2. Addition du dichlore sur le benzène

Cette réaction, qui nécessite la présence de la lumière, donc **photochimique**, a lieu entre les molécules gazeuses de dichlore et celles de benzène. Il se forme alors un produit solide, sous forme de fumées blanches : l'**hexachlorocyclohexane** de formule : $C_6H_6Cl_6$. Ce composé se forme donc par fixation de trois molécules de dichlore par molécule de benzène.

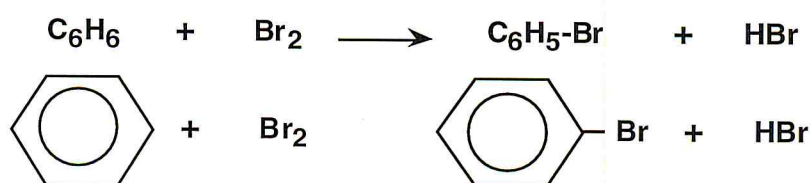


4. LES REACTIONS DE SUBSTITUTION

Ce type de réaction est par contre très facile à réaliser, ce qui à priori, est quelque peu surprenant.

4.1. Bromation du benzène

Quelques gouttes de dibrome sur des cubes de benzène, en présence de poudre de fer, réagissent pour former un brouillard gazeux identifié comme étant du bromure d'hydrogène : **HBr**.



Il se forme aussi un autre composé, le **bromobenzène** dont la formule est **C₆H₅-Br**. Cette molécule a une structure semblable à celle de la molécule de benzène.

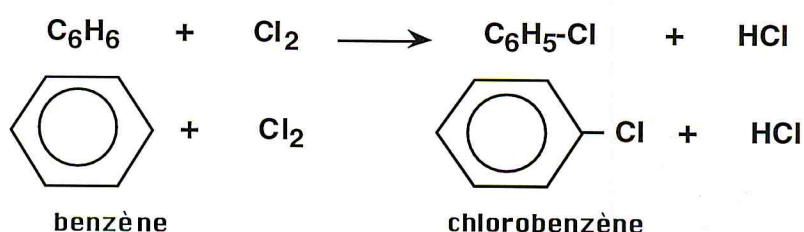
benzène **bromobenzène**
Un atome H a été remplacé par un atome Br

Il s'agit bien d'une réaction de substitution

4.2. Chloration du benzène

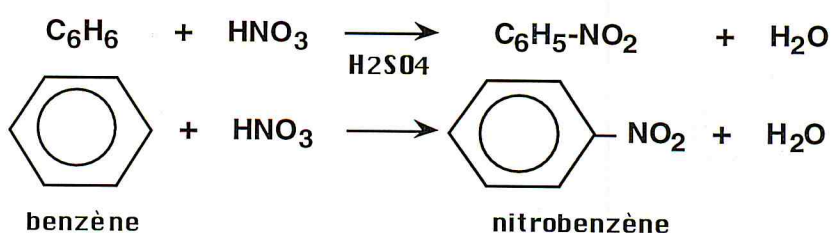
La réaction se réalise en présence de chlorure d'aluminium, à la température ordinaire.

On peut la considérer comme une **monosubstitution** semblable à celle que donne le dibrome sur ce même benzène.



4.3. Nitration du benzène

La réaction consiste à faire réagir du benzène et de l'acide nitrique, en présence d'acide sulfurique. On obtient alors de l'eau et du nitrobenzène, liquide jaune et huileux à forte odeur d'amande.



Un groupe **-NO₂** se substitue à un atome **H**

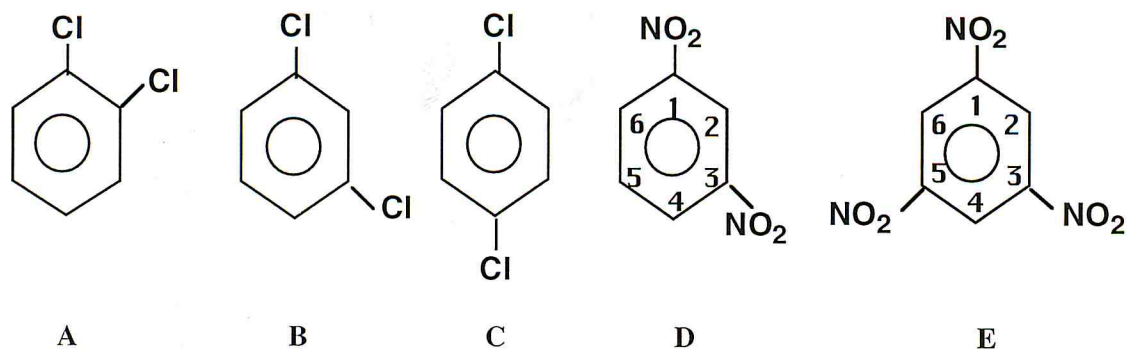
4.4. Polysubstitution sur le benzène

4.4.1. Polychloration et polynitration du benzène

A partir du chlorobenzène, vu précédemment, on peut obtenir des composés résultant du remplacement successif des 6 atomes de dihydrogène par 6 atomes de chlore. Ces produits vont du dichlorobenzène C₆H₄Cl₂ à l'hexachlorobenzène C₆Cl₆ en passant par le tri-, tétra-, et pentachlorobenzène.

Dans le cas du dichlorobenzène, il existe 3 isomères correspondant aux 3 positions possibles des Cl.

De même, à partir du nitrobenzène, à température élevée, des composés dinitrés et trinitrés peuvent être



A : le 1,2-dichlorobenzène en isomère **ortho** soit l'orthodichlorobenzène

B : le 1,3-dichlorobenzène en isomère **méta** soit le métadichlorobenzène

C : le 1,4-dichlorobenzène en isomère **para** soit le paradichlorobenzène

D : le 1,3-dinitrobenzène en isomère **méta** soit le métadinitrobenzène

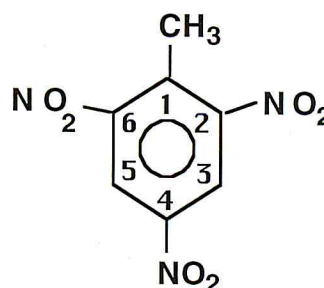
E : le 1,3,5-trinitrobenzène en isomère **méta** soit le métatrinitrobenzène (explosif puissant)

4.4.2. Polynitration du toluène

Le dérivé trinitré du toluène, dont la molécule est représentée ci-contre est :

le **1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène**

ou le **2,4,6-trinitrotoluène**, appelé aussi **T.N.T.**



Le trinitrotoluène

Le trinitriphénol est de structure semblable, mais un groupe **-OH** remplace le groupe méthyle **-CH₃**. C'est également un explosif.

5. CONCLUSION : LE CARACTERE AROMATIQUE

La liaison "collective" entre les six atomes de carbone du cycle benzénique se retrouvent dans tous les composés aromatiques. L'existence de ce sextet aromatique explique les réactions du benzène.

Les réactions d'addition, du fait que la molécule est insaturée, sont difficiles car elles supposent la destruction du sextet aromatique. Ces dernières se faisant globalement.

Les réactions de substitution sont en revanche faciles car elles ne perturbent pas le sextet aromatique.

1 La longueur de la liaison C - C est 0,154 nm dans l'éthane, 0,134 nm dans l'éthylène. On peut prévoir que dans le benzène, elle sera :

- a) inférieur à 0,134 nm;
- b) compris entre 0,134 nm et 0,154 nm;
- c) supérieur à 0,154 nm

2 Le groupe $-C_6H_5$ porte le nom de groupe

- a) hexyle; b) phényle;
- c) pentyle; d) éthyle

3 Le dichlorobenzène compte :

- a) 2 isomères
- b) 3 isomères
- c) 2 isomères *ortho*, 2 isomères *mé*ta, 1 isomère *para*.

4 Le benzène peut être considéré plutôt comme un composé :

- a) saturé;
- b) insaturé;
- c) ayant à la fois un caractère saturé et insaturé.

5 L'addition du dichlore sur le benzène :

- a) est possible et se fait en plusieurs étapes;
- b) est possible et conduit d'un coup à l'hexachlorocyclohexane;
- c) est possible et se fait en présence de fer;
- d) est possible et se fait à la lumière;
- e) est impossible .

6 L'hydrogénation du benzène est une réaction

- a) facile ;
- b) difficile;
- c) impossible .

7 La proportion de carbone d'un carbure d'hydrogène est 12/13; peut-on en déduire automatiquement que c'est du benzène ?

8 1- On s'intéresse aux hydrocarbures de formule brute C_8H_8 et C_8H_{10} et ayant un noyau aromatique .

- a) Ecrire leur formule développée .
- b) Comparer les longueurs des liaisons $-C-C-$ que l'on peut rencontrer dans chacun d'eux.

9 Ecrire les formules des composés ci-dessous et préciser la position relative des substituants dans la nomenclature *ortho*, *mé*ta, *para* :

- a) 1,3- dinitrobenzène
- b) 1,4-dichlorobenzène
- c) 1-bromo-2-méthylbenzène

10 Ecrire la formule développée de l'isomère du trinitrobenzène où les trois groupes *nitro* sont en position *mé*ta les uns par rapport aux autres.

11 Donner la formule semi-développée des corps suivants :

- a) 1,2- diméthylbenzène
- b) Ortho-diméthylbenzène
- c) Para-diméthylbenzène
- d) 1-bromo-2,6- dinitrobenzène
- e) 1,2,5- trichlorobenzène
- f) 1,3,5- trinitobenzène
- g) 2,4,6- trinitrotoluène

12 Comment pourrait-on appeler également le 1-méthyl-2,4,6- trinitrobenzène ? Donner sa formule développée.

13 La combustion complète de 69 g d'un hydrocarbure produit 261 g de dioxyde de carbone. La masse molaire de cet hydrocarbure vaut 92 g.mol⁻¹.

- a) Déterminer sa formule brute
- b) Déterminer sa formule semi-développée, sachant qu'il contient un noyau aromatique.

14 On réalise l'hydrogénation de 1 cm³ de benzène

- a) Quel corps obtient-on ?
 - b) Quel volume de dihydrogène doit-on utiliser ?
 - c) Quelle est la masse de produit obtenu ?
- Masse volumique du benzène 880 kg.m⁻³.

15 On fait barboter très lentement un litre de dichlore dans un excès de benzène en présence de trichlorure d'aluminium.

- a) Quelle masse de chlorobenzène obtient-on ?
- b) Quel est l'autre produit de la réaction ?
- c) Déterminer le volume de ce produit, dans les conditions normales.

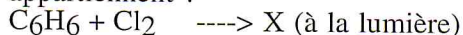
On supposera la réaction complète.

17 On désire préparer à partir de benzène une tonne de 1,4- dichlorobenzène.

- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- b) Calculer la masse de benzène nécessaire sachant que le rendement de la réaction est 60 %.
- c) Quel est le sous produit de la réaction ?
- d) Calculer le volume de ce sous produit dans les conditions normales.

18 Ecrire l'équation-bilan de la formation du TNT (2,4,6- trinitrotoluène) à partir du toluène

19 Compléter les réactions suivantes du noyau aromatique en précisant à quelle catégorie elles appartiennent :



$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow Y + X$ (catalysé par le fer)

$C_6H_5 - CH_3 + H_2 \rightarrow X'$ (catalysé par le platine)

$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow T + V$ (catalysé par H_2SO_4)

$C_6H_5Cl + H_2 \rightarrow V$ (catalysé par le platine)

Quand la réaction est une substitution, vous écrirez l'équation qui correspond à une monosubstitution.

Quand la réaction conduit à plusieurs isomères (ortho, méta, para), écrire les formules semi-développées des isomères possibles.

20 Un hydrocarbure A a pour formule : C_9H_{12} .

Par hydrogénation et en présence d'un catalyseur, le composé A donne un corps de formule : C_9H_{18} . En

présence de dibrome et de trichlorure d'aluminium, le composé A conduit à un produit de substitution B contenant 40,2 % de brome en masse.

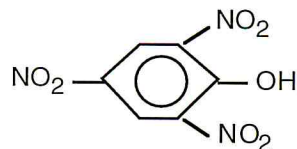
a) Montrer que A renferme un noyau benzénique.

b) Montrer que le brome ne se substitue qu'une fois sur A.

c) Ecrire toutes les formules possibles pour A. (elles sont au nombre de 8).

d) Il n'existe qu'un seul dérivé mononitré de A. En déduire la formule semi-développée de A.

21 L'acide picrique est le 2,4,6- trinitrophénol de formule :



Quand on le chauffe il se décompose de façon explosive en :

vapeur d'eau, diazote, dioxyde de carbone et carbone.

a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de décomposition.

b) Quel est le volume de gaz dégagé (ramené dans les conditions normales de température et de pression) par la décomposition de 1g d'acide picrique (l'eau est liquide dans ces conditions) ? Conclure.

LES COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

1. LES LIAISONS DE L'OXYGENE

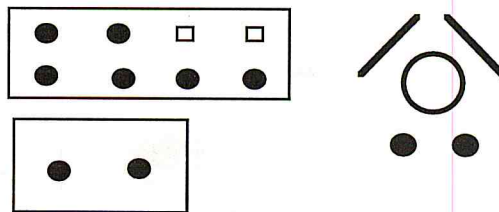
1.1. L'atome d'oxygène

Le numéro atomique de l'oxygène est : $Z = 8$.

Les électrons se répartissent de la façon suivante :

2 sur le niveau K , 6 sur le niveau L .

Sa structure électronique s'écrit donc : K^2L^6



Structure électronique de l'atome d'oxygène et schéma de Lewis

Puisque l'atome d'oxygène a deux électrons célibataires , il peut former deux liaisons de covalence .

Lorsque ces deux liaisons sont formées l'oxygène est entouré de 8 électrons , la règle de l'octet est donc bien vérifiée .

1.2. Les liaisons de l'oxygène

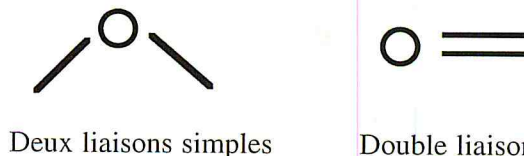
Pour un atome d'oxygène , il existe deux façon d'établir deux liaisons de covalence :

- Il se lie à deux atomes différents par deux liaisons de covalence . Exemple la molécule d'eau H_2O

L'angle formé par les deux liaisons est voisin de 105°

- Il peut former une double liaison avec un seul atome.

Dans ce cas cette liaison est formée d'une liaison dite forte (σ) et d'une liaison dite faible (π).

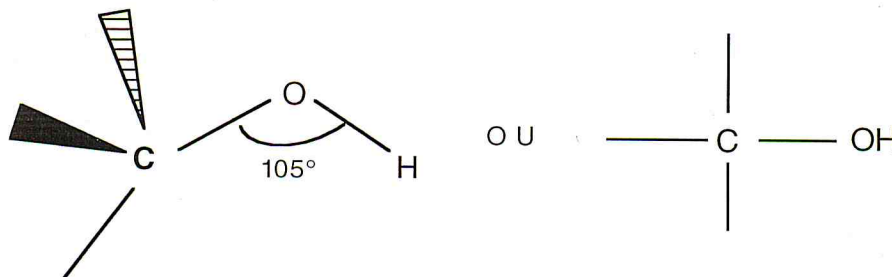


2. MOLECULES ORGANIQUES COMPORTANT UN SEUL ATOME D'OXYGENE

2.1. Construction des molécules

En chimie organique , l'atome d'oxygène peut être lié à :

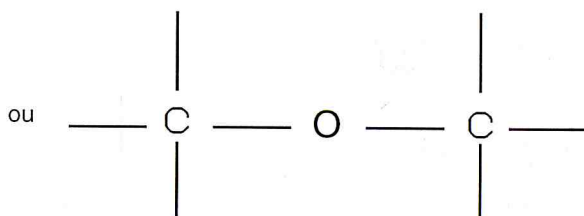
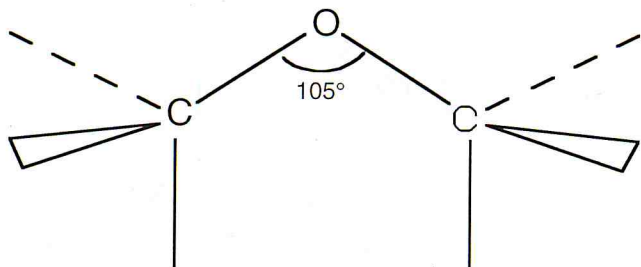
- Un atome C et un atome H , on a alors un enchaînement que l'on peut représenter :



On obtient un composé où le groupe hydroxyle OH est fixé sur un atome de carbone.

C'est un **ALCOOL**

- Deux atomes de carbone ; on forme ainsi l'enchaînement suivant :



On obtient un composé qui est un **ÉTHÉR OXYDE**

2.2. Les Alcools

2.2.1. Définition

Un alcool est un composé organique qui possède un groupement hydroxyle - OH fixé sur un atome de carbone à structure tétraédrique

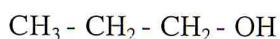
La formule générale des alcools est $R - OH$; avec R radical alkyle

2.2.2. Nomenclature

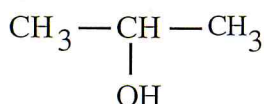
La terminaison **OL** est caractéristique du nom d'un alcool. Soit les exemples ci-dessous :



c'est l'éthanol

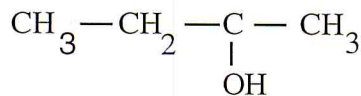


c'est le propan-1-ol



c'est le propan-2-ol

On forme le nom d'un alcool à partir de celui de l'alcane correspondant en lui ajoutant la terminaison "**ol**"
Exemple: Voir exercices



2-methylutan-2-ol

La formule générale des alcools est $C_nH_{2n+1}OH$

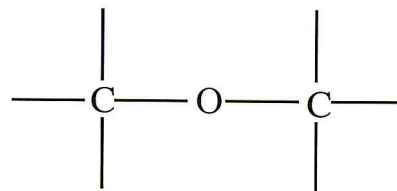
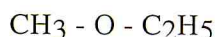
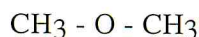
Remarque : Pour une même formule brute , on peut avoir plusieurs formules développées d'un alcool :
C'est l'**isomérisation de position**. Cette notion sera expliquée plus tard dans le cours .

2.3. Les Ethers oxydes

2.3.1. Définition

Un éther oxyde est un composé contenant un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone à structure tétraédrique

Exemples :



2.3.2. Nomenclature et formule générale

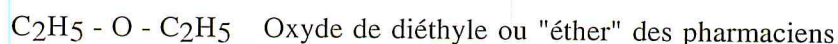
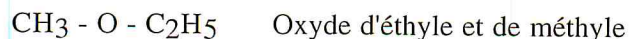
La formule générale des ether-oxydes est :



R et R' étant des groupes alkyles

Les éthers oxydes sont nommés comme des oxydes des deux groupes R et R', ces groupes étant écrits dans l'ordre alphabétique ; on utilise le préfixe "di" lorsque les deux groupes sont identiques .

Exemples :



Attention!

Un alcool et un éther oxyde peuvent être isomères (même formule brute). Cette isomérisie s'appelle **l'isomérisie de fonction** .

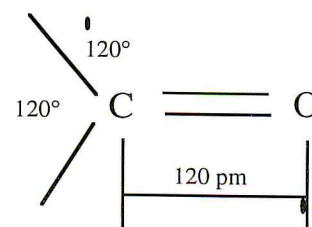
3. MOLECULES A UN ATOME D'OXYGENE DOUBLEMENT LIE A UN ATOME DE CARBONE

3.1. Construction de molécules

Lorsqu'un atome de carbone se lie à un atome d'oxygène par une double liaison, il reste sur cet atome de carbone deux électrons célibataires susceptibles de former deux liaisons de covalence : Cet ensemble porte le nom de groupe **carbonyle**.

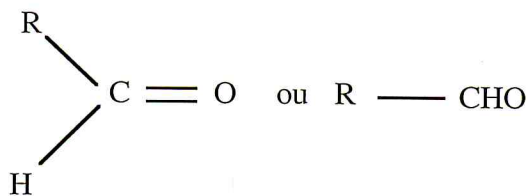
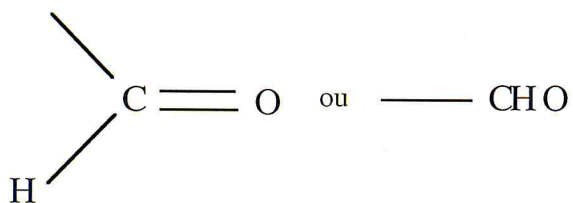
Ce groupe carbonyle est plan.

L'atome de carbone du groupe carbonyle n'a pas de structure tétraédrique, on lui donne le nom de **carbone trigonal**.



3.2. Les Aldéhydes

Lorsque l'un des atomes fixé sur le carbone trigonal est l'hydrogène H, on obtient un composé appelé **ALDEHYDE**



H - CHO : le méthanal

CH₃ - CHO : l'éthanal

Formule générale des aldéhydes

Le groupe -CHO porte le nom de groupe fonctionnel des aldéhydes

3.2.1. Nomenclature

- On cherche la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carbonyle
- On compte les atomes de carbone en donnant à l'atome qui porte le groupe fonctionnel le numéro 1
- Le nom de l'aldéhyde s'obtient en ajoutant la terminaison "al" au nom de la chaîne carbonée.

3.2.2. Exemples

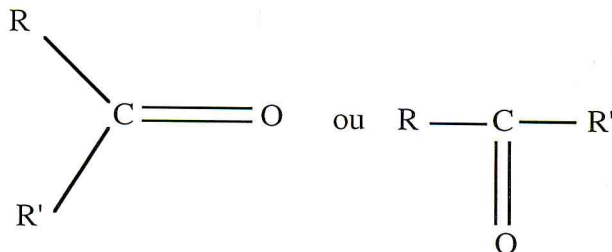
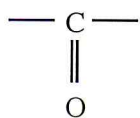
H - CHO	méthanal
CH ₃ - CHO	éthanal
C ₂ H ₅ - CHO	propanal
CH ₃ - CH - CHO CH ₃	2-méthyl propanal

3.3. Les Cétones

Lorsque les deux liaisons du groupe carbonyle sont occupées par deux groupement alkyles autres que H, on obtient des composés organiques appelés **CETONES**.

Le groupe fonctionnel des cétones ne peut pas se trouver en bout de chaîne

Leur formule générale est :



3.2.1. Nomenclature

La terminaison "ONE" caractérise une cétone.

La place du groupe fonctionnel doit être indiquée par un nombre qui doit être le plus petit possible .

3.2.2. Exemples

CH ₃ - CO - CH ₃	propanone
CH ₃ - CO - CH ₂ - CH ₃	butanone
CH ₃ - CO - CH - CH ₃ CH ₃	3-méthyl butanone

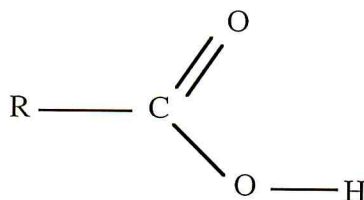
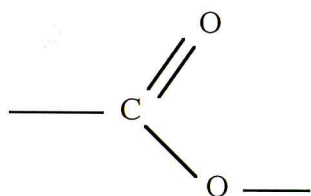
Attention! Un aldéhyde et une cétone peuvent être isomères . C'est une **isomérisation de fonction**.

4. MOLECULES ORGANIQUES COMPORTANT DEUX ATOMES D'OXYGÈNE

4.1. Construction de molécules

Nous nous intéresserons uniquement aux composés où les deux atomes d'oxygène sont liés à un seul atome de carbone ; l'un par une simple liaison , l'autre par une double liaison .

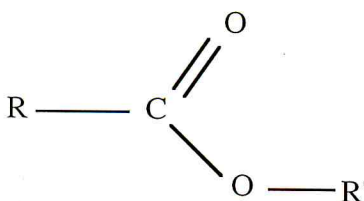
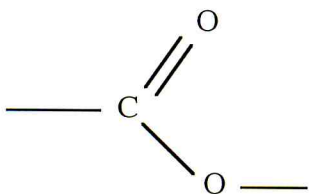
L'atome d'oxygène est susceptible de se lier à un autre atome , on a alors deux cas possibles :



A un atome d'hydrogène

on obtient alors

Un acide carboxylique



A un autre atome de carbone tétraédrique c'est à dire à un autre groupement alkyle R'

on obtient alors

Un ester

4.2. Les acides carboxyliques

4.2.1. Formule générale et nomenclature : **R - COOH**

- La terminaison "oïque " caractérise un acide carboxylique.
- Le nom de l'acide s'obtient grâce au préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne suivi de la terminaison oïque :

4.2.2. Exemples

H - COOH	Acide méthanoïque
CH ₃ - COOH	Acide éthanoïque
CH ₃ - CH - COOH CH ₃	Acide 2-méthyl propanoïque

4.3. Les esters

4.3.1. Formule générale et nomenclature : **R - COO - R'**

- R peut être un atome d'hydrogène mais R' ne peut pas .
- Le nom de l'ester s'obtient à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant R - COOH et du nom du groupe - R'

4.3.2. Exemples

CH₃ - COO - CH₂ - CH₃ Ethanoate d'éthyle .

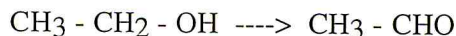
C₃H₇ - COO - CH₃ Propanoate de méthyle

Les esters sont très répandus dans la nature, ils sont responsables entre autre de l'arôme des fruits.

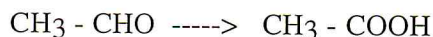
5. TABLEAU DES PRINCIPAUX COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

FONCTION	FORMULE	GROUPE FONCTIONNEL	EXEMPLE
ALCOOL	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ ou R - OH	$\begin{array}{c} \text{---} \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ éthanol
ETHER OXYDE	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \quad \text{R}' \end{array}$ ou R - O - R'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ oxyde de diéthyle
ALDEHYDE	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ ou R - CHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ Ethanal
CETONE	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ / \\ \text{R}' \end{array}$ ou R - CO - R'	$\begin{array}{c} \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ / \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ propanone (acétone)
ACIDE CARBOXYLIQUE	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ ou R - COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$ acide éthanoïque
ESTER	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OR}' \end{array}$ ou R - COOR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O} - \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ Ethanoate d'éthyle

Si on verse une solution acide de dihydrogène de potassium de couleur orangée dans un tube à essais contenant de l'éthanol, la solution devient verte, on peut caractériser dans cette solution un aldéhyde : **l'éthanal**. Il y a eu oxydation ménagée de l'éthanol en éthanal.



Si le dichromate est en excès, on peut oxyder l'éthanal en acide éthanóique



Les mêmes réactions se produiront si on remplace l'ion dichromate par l'ion permanganate MnO_4

7. ETUDE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION

7.1. Définition de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool : elle donne naissance à un ester et de l'eau.



Ce que l'on peut résumer symboliquement par : **Acide carboxylique + Alcool ----> Ester + Eau**

7.2. Nomenclature

Attention : Il faut savoir écrire sans erreur ces équations. Pour obtenir la formule de l'ester il faut procéder de la façon suivante :

- Ecrire la formule de l'acide $\text{R} - \text{COOH}$
- Remplacer l'atome H de son groupe fonctionnel par le groupe R' figurant dans la formule de l'alcool.

7.3. Exemples

- Acide $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ Acide éthanóique
- Alcool $\text{CH}_3 - \text{OH}$ Méthanol
- L'ester formé est : **L'ETHANOATE DE METHYLE**

7.4. Etude de la réaction d'estérification

L'étude complète de la réaction d'estérification a été effectuée par Marcellin BERTHELOT et Péan de SAINT GILLES. Les résultats ont été publiés à partir de 1862 (voir document ci-joint)

A partir d'un mélange équimoléculaire d'acide éthanóique et d'éthanol la réaction d'estérification ne peut former plus de 2/3 de mole d'ester : **C'EST UNE REACTION LIMITEE ET LENTE.**

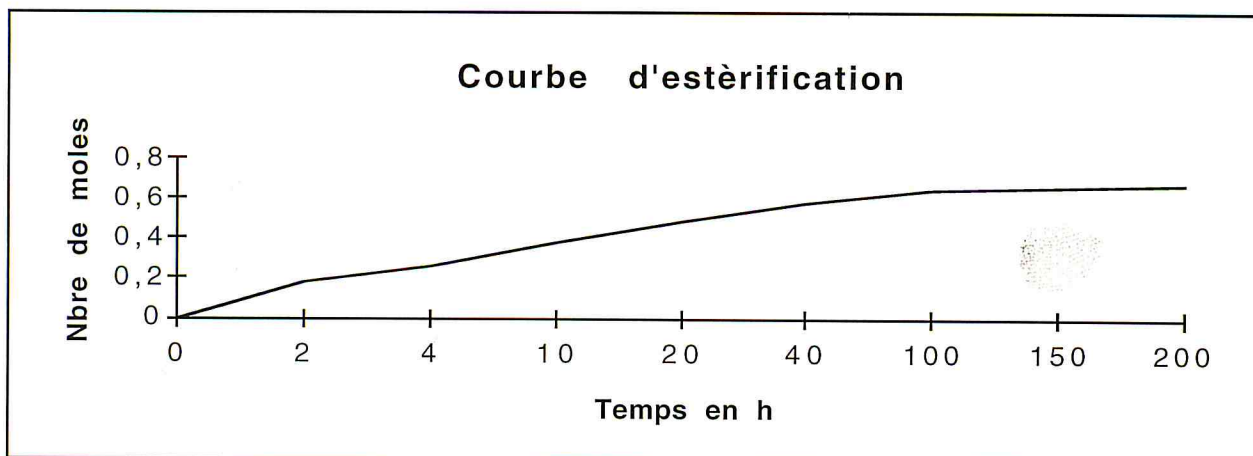
7.5. La courbe d'estérification

Pour une estérification s'effectuant à 100°C , il faut suivre l'évolution pendant 8 jours environ. Le tableau ci-dessous indique l'évolution des nombres de mole d'ester formé en fonction du temps. On part d'un mélange équimoléculaire.

temps h	0	2	4	10	20	40	100	150	200
n (mol)	0	0.18	0.26	0.38	0.49	0.58	0.64	0.66	0.67

Si on trace la courbe : Nombre de mole d'ester formé en fonction du temps , on obtient le graphe suivant :

Tracé du graphe



8. ETUDE DE LA REACTION D'HYDROLYSE

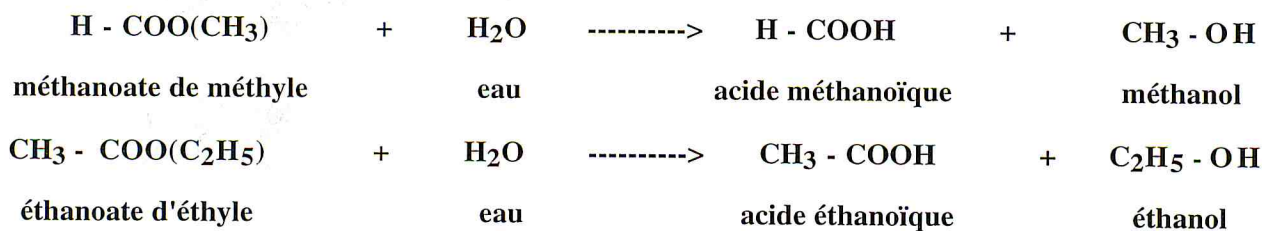
8.1. Définition de la réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse d'un **ester** est son action sur l'**eau** ; elle donne naissance à un **acide** carboxylique et à un **alcool**. On peut donc noter qu'estérification et hydrolyse sont deux réactions **inverses**.



Ce que l'on peut résumer symboliquement par : **Ester + Eau -----> Acide carboxylique + Alcool**

8.2. Exemples



A partir de la formule d'un ester, vous devez être capable de trouver les formules de l'acide dont il dérive et de l'alcool qu'il produit par hydrolyse.

acide : R - COOH

acide : CH₃ - COOH

R - COOR'

soit

CH₃ - COO(C₂H₅)

alcool : R' - OH

alcool : C₂H₅ - OH

8.3. Etude de la réaction d'hydrolyse

A partir d'un mélange de une mole d'éthanoate d'éthyle et une mole d'eau, il reste au moins 2/3 de mole d'ester :

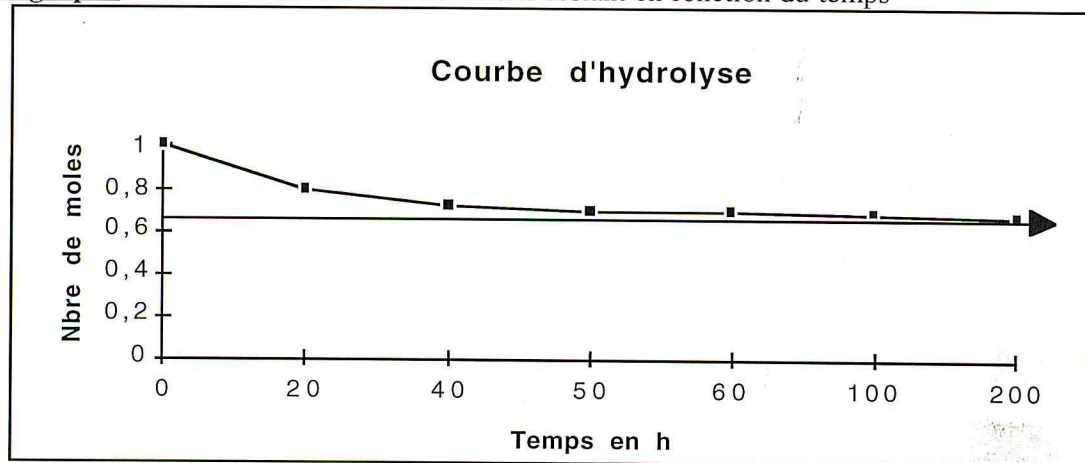
C'EST UNE REACTION LIMITEE ET LENTE.

8.4. La courbe d'hydrolyse

Pour une hydrolyse à 100° C, il faut encore suivre l'évolution pendant une huitaine de jours. Le tableau ci-dessous indique l'évolution du nombre de moles d'ester restant en fonction du temps. On part d'un mélange équimolaire :

temps h	0	20	40	50	60	100	200
n (mol)	1	0.80	0.72	0,70	0,69	0,68	0,67

Tracé du graphe: Nombre de mole d'ester restant en fonction du temps



9. EQUILIBRE ESTERIFICATION-HYDROLYSE

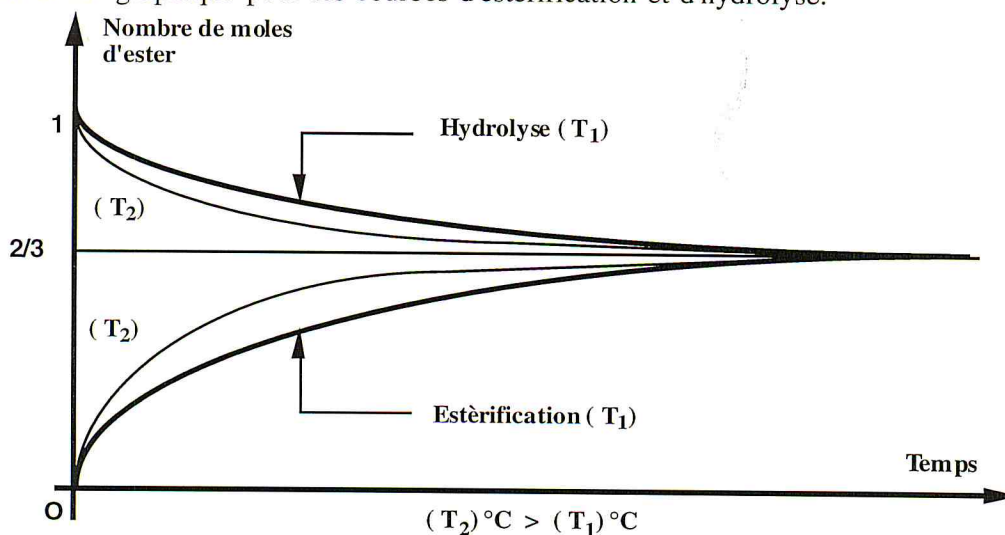
9.1. Notion de réaction réversible

L'ensemble estérification-hydrolyse d'un ester constitue une réaction réversible.



9.2. Notion d'équilibre chimique

L'équilibre d'estérification-hydrolyse représente un mélange d'acide carboxylique, d'alcool, d'ester et d'eau en proportion déterminées, terme commun d'une réaction d'estérification ou hydrolyse. A partir de mélanges équimolaires (1 mole - 1 mole), l'estérification et l'hydrolyse ont la même limite. Utilisons un même graphique pour les courbes d'estérification et d'hydrolyse.



On peut noter qu'à la température T_1 (courbes grasses), les deux courbes ont la même asymptote.

A la température T_2 , plus élevée, la limite reste inchangée mais est atteinte plus rapidement.

Les équilibres chimiques sont qualifiés de **dynamiques** parce que les deux réactions inverses s'y produisent simultanément et se compensent exactement.

9.3. Facteurs intervenant sur ces réactions

- Rôle de la température : Une augmentation de température ne modifie pas la limite de l'équilibre d'estérification - hydrolyse, mais permet de l'atteindre plus rapidement. (voir la courbe ci-dessus)
- Rôle d'un catalyseur : L'utilisation d'un catalyseur ne modifie pas l'équilibre chimique, mais permet de l'atteindre plus rapidement. (Exemple : les ions H_3O^+)

9.4. Déplacement de l'équilibre

C'est faire évoluer cet équilibre vers un nouvel état où les proportions des constituants sont différentes.

- On accentue l'estérification par excès d'alcool ou d'acide qui devient pratiquement totale.
- On accentue l'hydrolyse par excès d'eau, laquelle devient pratiquement totale.

De même, si on élimine du milieu réactionnel l'un des produits, la réaction qui le forme devient totale.

- Pour l'estérification, l'élimination de l'ester formé (par distillation) rend cette réaction presque totale.
- Pour l'hydrolyse, l'élimination de l'acide formé (par une base) rend cette réaction totale.

C'est la réaction de **saponification** qui sera vue plus tard.

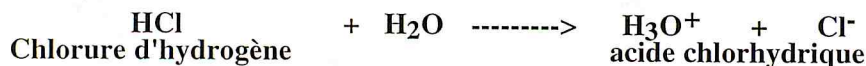
- 1 Donner les noms des composés qui présentent les formules semi-développées placées ci-dessous :
- a) $\text{CH}_3\text{-CHO}$ b) $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$
 c) $\text{CH}_3\text{-COO(C}_2\text{H}_5)$ d) $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$
 e) H-CHO f) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
- 2 Ecrire les formules semi-développées des corps suivants :
- a) Propan-1-ol b) Propan-2-ol
 c) Propanal d) Propanone
- 3 Donner la formule semi-développée des corps suivants :
- a) 3-méthylpentan-1-ol e) 3-méthylcyclohexan-1-ol
 b) 3,4-diméthylpentan-2-ol f) 3-méthylbutan-1-ol
 c) 3,4-diméthylhexan-2-ol g) 2,3,4-triméthylpentanal
 d) Cyclohexanol
- 4 La combustion de 11,2 g d'un alcool saturé a donné 15,4 g de dioxyde de carbone et 12,6 g d'eau. Déterminer la formule de cet alcool et son nom.
- 5 Le propan-1-ol est oxydé par le dioxygène de l'air en aldéhyde, lui-même oxydé en acide. Ecrire les équations-bilan des oxydations et donner le nom des produits obtenus.
- 6 Ecrire l'équation de l'hydratation de l'éthylène. Quel est le volume d'éthylène, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, nécessaire à la fabrication de 1 litre d'éthanol ? On supposera le rendement de l'hydratation égal à 60 %. Masse volumique de l'éthanol : $790 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- 7 Le rendement de l'oxydation bactérienne de l'éthanol, contenu dans le vin, en acide éthanoïque est de 70 %. Un vin à 12° contient 12 mL d'éthanol pour 100 mL de vin. Déterminer la masse d'acide éthanoïque que l'on peut obtenir en laissant un litre de vin s'oxyder à l'air. Masse volumique de l'éthanol : $790 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- 8 L'analyse d'un composé A a donné les résultats suivants : % de C = 54,5 %, % de H = 9,1 % et le % de O = 36,4 %. Le composé ne comporte qu'un atome d'oxygène par molécule. Il donne une coloration rose violacé en présence de réactif de Schiff.
- a) Déterminer la formule de A.
 b) Quel produit obtient-on par oxydation ménagée de A.
- w Ecrire la formule semi-développée :
- a) de l'éthanoate d'éthyle
 b) du propanoate de méthyle
 c) du 2-méthylpropanoate d'éthyle
 d) du 2,2-diméthylpropanoate d'éthyle
- 10 On oxyde de façon ménagée 10 g d'éthanal. On dissout le produit obtenu dans 100 cm^3 d'eau, et on prélève 10 cm^3 que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration : $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de soude nécessaire pour obtenir le virage de la phtaléine est égal à $18,2 \text{ cm}^3$. En déduire le rendement de la réaction d'oxydation (nombre de moles oxydées divisé par le nombre de moles soumises à l'oxydation). Indication : La réaction entre un acide carboxylique et l'hydroxyde de sodium s'effectue mole à mole. Le virage de la phtaléine marque l'équivalence acido-basique.
- 11 On réalise la combustion de 0,5 g d'un corps de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$. On obtient 0,6 g d'eau et 1,1 g de dioxyde de carbone.
- a) Déterminer sa formule brute.
 b) Déterminer sa formule semi-développée, sachant qu'il ne réagit pas avec le réactif de Schiff.
- 12 L'analyse d'un ester a donné les pourcentages en masse suivants : C : 54,5 % et H : 9,1 %. Déterminer la formule brute et les formules semi-développées possibles de ce composé.
- 13 2,5 g d'éthanol ont subi une oxydation dite biologique, en acide éthanoïque par l'oxygène de l'air. Le rendement de la réaction a été de 75 %. On étend le mélange obtenu à 100 cm^3 , et on fait un prélèvement de 10 cm^3 dans lequel on verse quelques gouttes de phtaléine. Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ faut-il verser pour faire virer l'indicateur ?
- 14 On chauffe un mélange contenant une mole d'acide éthanoïque et une mole d'un alcool inconnu R-OH.
- a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
 b) On dose d'heure en heure l'acide qui reste dans le mélange et on trouve les résultats suivants :
 Après 1 h : 0,57 mol Après 2 h : 0,42 mol
 Après 3 h : 0,37 mol Après 4 h : 0,34 mol
 Après 5 h : 0,335 mol Après 6 h : 0,33 mol
 Après 7 h : 0,33 mol
 Tracer la courbe d'estérification : quantité de matière d'ester formé en fonction du temps et en précisant bien les échelles.
 c) Quelle est la limite de l'équilibre ?
 d) On fait ensuite l'analyse de l'ester. L'oxydation complète de 0,51 g d'ester donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau. Déterminer la composition centésimale de l'ester.
 e) Quelle est sa formule brute ?
 f) Quelle est la formule brute de l'alcool qui a été traité par l'acide éthanoïque ? A-t-il des isomères ? et dans ce cas, préciser leurs noms.
 g) Ecrire les formules semi-développées possibles pour l'ester.

NOTION D'OXYDO-REDUCTION

1. REACTION ENTRE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LES METAUX.

1.1. Rappel

Les solutions acides contiennent des ions hydronium H_3O^+ en quantité importante.



1.2. Réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et le zinc.

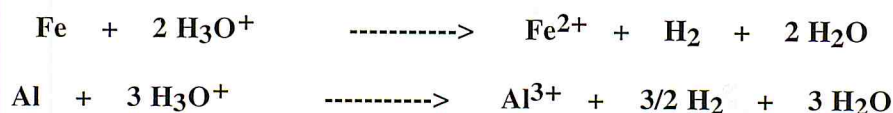
Cette réaction donne un intense dégagement gazeux de dihydrogène H_2 .



L'addition d'hydroxyde de sodium dans la solution fait apparaître un précipité blanc d'hydroxyde de zinc témoin de la présence de l'ion zinc (classe de seconde).

1.3. Réactions entre une solution d'acide chlorhydrique et des métaux tels le fer ou l'aluminium.

Ces réactions donnent toujours un dégagement de dihydrogène.



1.4. Interprétation de ces réactions.

1.4.1. Oxydation du métal

Dans chaque cas, il y a **oxydation du métal** qui perd ainsi un ou plusieurs électrons :



Une réaction d'oxydation est une réaction dans laquelle des électrons sont cédés.

OXYDATION = PERTE D'ELECTRONS

Lorsqu'une espèce chimique cède un ou plusieurs électrons, elle est oxydée. C'est aussi **un réducteur**.

UN REDUCTEUR CEDE DES ELECTRONS

1.4.2. Réduction des ions H_3O^+

Dans chaque cas, les ions H_3O^+ captent deux électrons pour donner du dihydrogène et de l'eau.



Une réaction de réduction est une réaction dans laquelle des électrons sont captés.

REDUCTION = GAIN D'ELECTRONS

REDUCTION = GAIN D'ELECTRONS

Lorsqu'une espèce chimique capte un ou plusieurs électrons, elle est réduite. C'est aussi **un oxydant**.

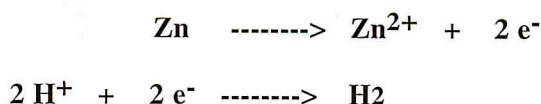
UN OXYDANT CAPTE DES ELECTRONS

1.4.3. Ce type de réaction est une oxydo-réduction

La réaction entre les ions H_3O^+ et un métal (Zn, Fe ou Al) est une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle, simultanément :

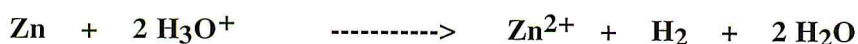
- Le métal est oxydé (en ions Zn^{2+} , Fe^{2+} ou Al^{3+})
- L'ion H_3O^+ est réduit avec dégagement de dihydrogène H_2 .

Remarque : Il est préférable d'utiliser l'ion H^+ , par souci de simplification, bien que ce dernier n'existe pas à l'état libre dans l'eau. Soit, par exemple pour l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc :



Les électrons mis en jeu n'apparaissent jamais dans les solutions car transférés directement du réducteur à l'oxydant, ne seront pas écrits dans l'équation-bilan.

En ajoutant autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ pour donner l'ion H_3O^+ , nous aurons :



1.5. Comportement de l'acide chlorhydrique avec l'argent ou le cuivre .

Une lame de cuivre ou un fil d'argent plongés dans une solution d'acide chlorhydrique restent inattaqués, il en est de même pour des métaux tels que l'or, le mercure ou le platine .

L'ion H_3O^+ n'est pas capable d'oxyder tous les métaux, mais nous reviendrons plus tard sur ce problème

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

2.1. Existence du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Nous venons de voir la réaction : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \text{ -----} > \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

dans laquelle H_3O^+ est l'**oxydant** du couple et H_2 le **réducteur** conjugué.

Ce couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ est un couple **oxydant-réducteur**.

2.2. Condition pour que l'ion H_3O^+ réagisse avec un métal.

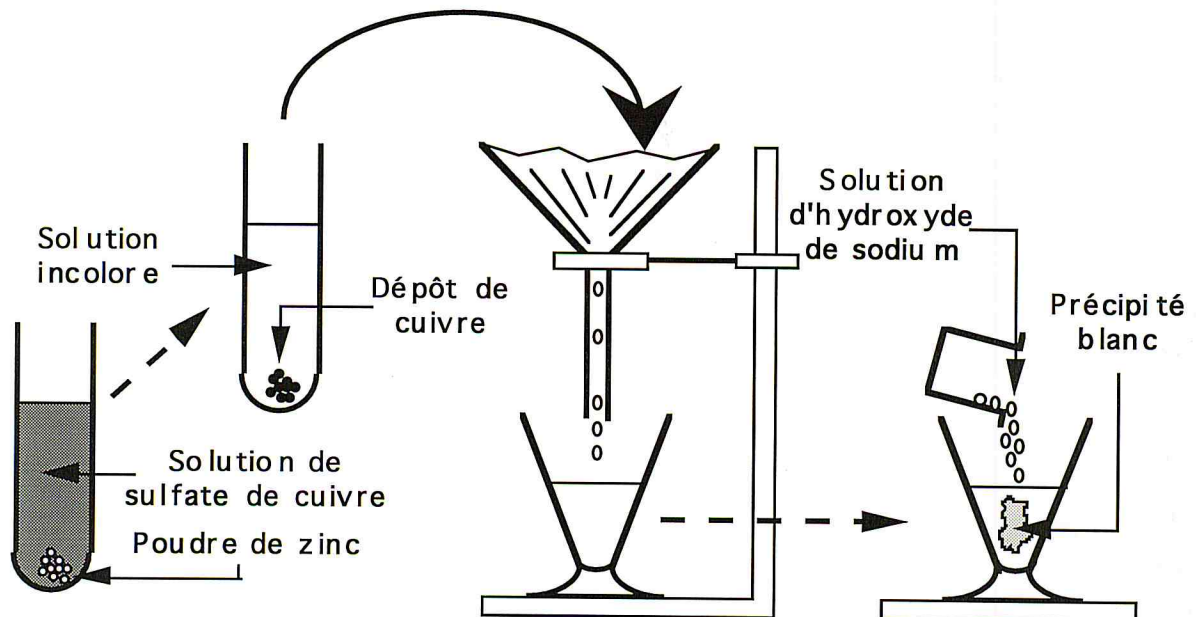
Nous avons vu que le zinc était capable de réduire les ions H_3O^+ , mais le dihydrogène est incapable de réduire les ions Zn^{2+} , sinon la réaction se ferait en sens inverse. On dit que le zinc est plus réducteur que le dihydrogène et en généralisant on peut alors écrire :

Seuls les métaux plus réducteurs que le dihydrogène réagissent avec l'ion H_3O^+ .

3. REACTION ENTRE LE ZINC ET LES IONS CUIVRE.

3.1. Expérience

Plaçons un peu de poudre de zinc dans une solution de sulfate de cuivre. Après agitation, on remarque que la solution est devenue incolore et que la poudre de zinc prend une coloration brun-noirâtre. On recueille ensuite par filtration une solution limpide et incolore à laquelle on ajoute quelques gouttes d'hydroxyde de sodium. on constate alors la présence d'un précipité blanc gélatineux.



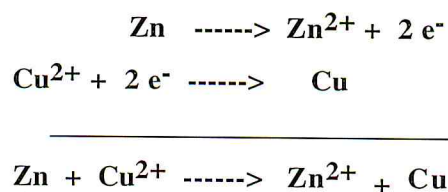
3.2. Interprétation.

La réaction du zinc avec les ions Cu^{2+} s'est traduite par l'apparition d'un dépôt de cuivre métal et la formation d'ions Zn^{2+} dans la solution mis en évidence par la présence d'un précipité blanc gélatineux d'hydroxyde de zinc (Classe de seconde).

Il y a eu transfert d'électrons entre le **zinc** métal et l'ion Cu^{2+} , en effet :

- L'atome de zinc a cédé deux électrons et s'est oxydé en ion Zn^{2+} soit $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- L'ion Cu^{2+} a capté deux électrons et s'est réduit en métal cuivre soit $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Soit le bilan suivant :



Une telle réaction est une **oxydo-réduction** au cours de laquelle :

- Le **zinc** est oxydé en ion zinc Zn^{2+}
- Les ions Cu^{2+} sont réduits en **cuivre** métal



4. LES COUPLES OXYDANT / REDUCTEUR M^{n+} / M

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

4.1.1. Oxydation du cuivre par les ions argent Ag^+

Si l'on place de la tournure de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, le cuivre se recouvre d'un dépôt gris d'argent métallique et on constate que la solution prend une coloration bleue, ce qui prouve la présence d'ion cuivre Cu^{2+} .



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

Dans ce cas le cuivre est oxydé par les ions Ag^+ soit $\text{Cu} \text{-----} > \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Nous avons vu auparavant que les ions Cu^{2+} étaient réduits par le zinc soit $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \text{-----} > \text{Cu}$



Les espèces Cu et Cu^{2+} forment un couple oxydant-réducteur noté : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

4.2. Généralisation.

L'équation électronique réversible est associée au couple oxydant-réducteur M^{n+} / M



Attention : l'oxydant est toujours à gauche et le réducteur à droite.

5. CLASSIFICATION DES COUPLES M^{n+} / M

5.1. Mode de classification

Considérons les deux couples oxydant-réducteur étudiés Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+} / Zn . Cu^{2+} oxyde le zinc mais Zn^{2+} ne peut oxyder le cuivre.

Le pouvoir oxydant de Cu^{2+} est supérieur à celui de Zn^{2+} .

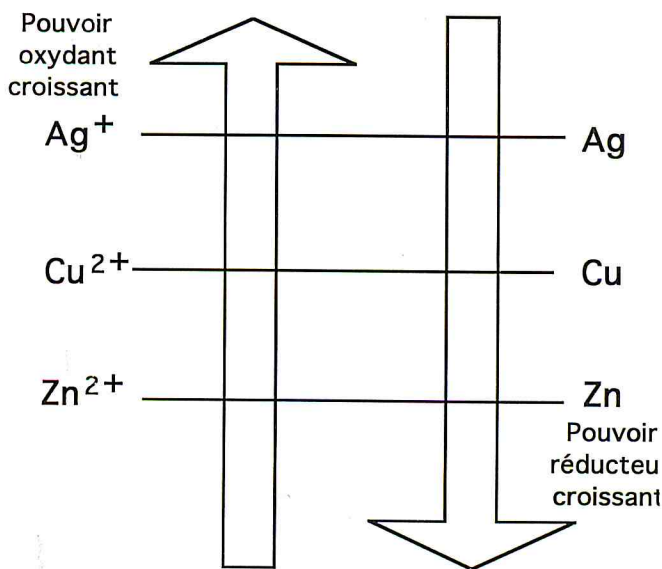
Le zinc Zn réduit les ions Cu^{2+} mais le cuivre ne peut réduire les ions Zn^{2+} .

Le pouvoir réducteur du zinc est supérieur à celui du cuivre.

Tous les oxydants sont placés à gauche et les réducteurs à droite.

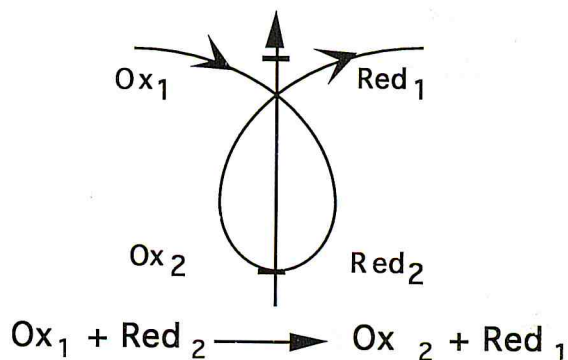
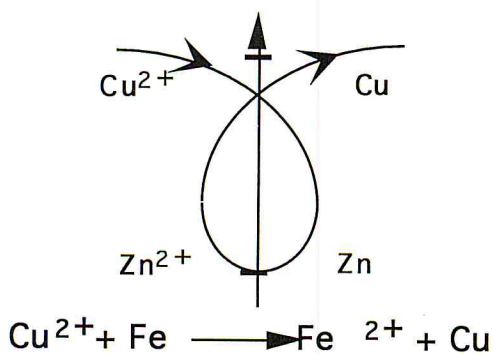
La classification s'obtient de proche en proche par comparaison.

Les oxydants les plus forts se trouvent donc en haut et à gauche du tableau et les réducteurs les plus forts en bas et à droite.



5.2. Utilisation de la classification

5.2.1. La règle du gamma.

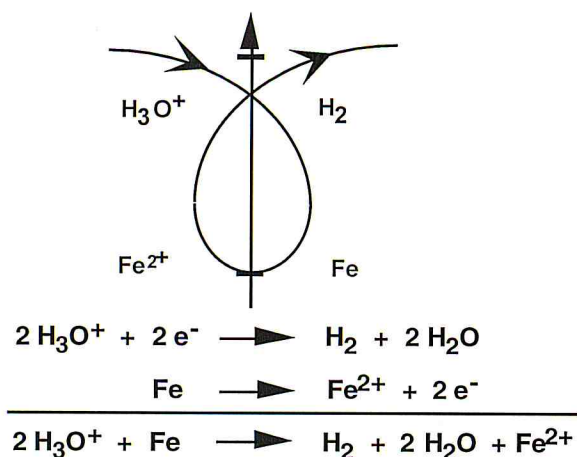


- Un oxydant peut oxyder tout réducteur placé au-dessous de lui dans la classification :
L'oxydant est transformé en son réducteur conjugué ; le réducteur engendre son oxydant conjugué.
- Un oxydant est sans action sur un réducteur placé au dessus de lui dans la classification.

5.2.2. Exemples de réactions d'oxydo-réduction

La classification ci-contre rend de grands services pour prévoir si la réaction entre un oxydant donné et un réducteur donné est possible et aussi pour écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante si cette dernière a lieu.

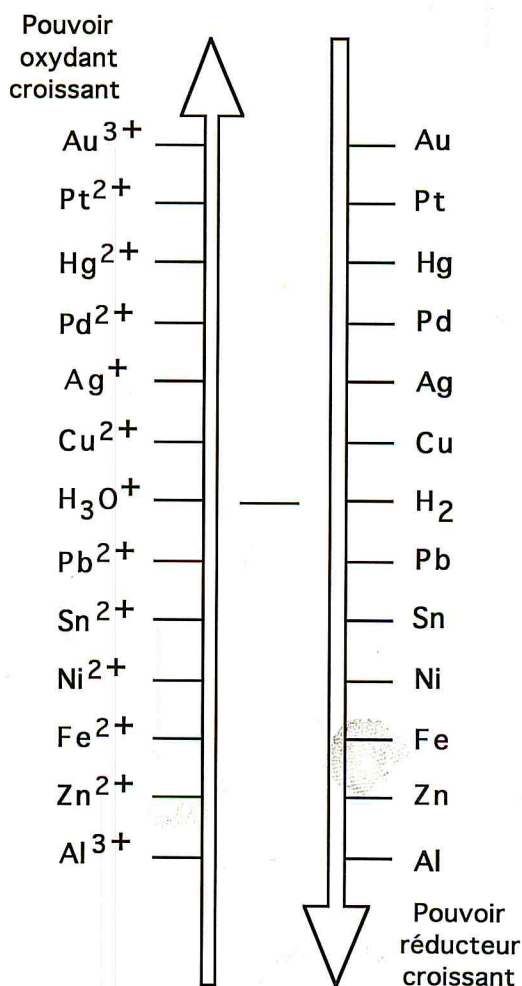
- Exemple entre l'ion H_3O^+ et le métal fer Fe



- Exemple entre l'ion H_3O^+ et le métal or Au

Les ions H_3O^+ ne peuvent oxyder le métal or car ce dernier est placé au dessus du dihydrogène dans la classification.

Vous pouvez alors sans risque placer un bijou en or dans une solution d'acide chlorhydrique.



5.2.3. Exercice d'application

On agite pendant plusieurs heures, un mélange contenant 50 mL de solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 224 mg de poudre de fer.

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

b) La réaction étant totale, déterminer les concentrations de tous les ions métalliques dans la solution, et les masses du dépôt métallique et du fer éventuellement excédentaire. $M(\text{Fe})$: 56 g et $M(\text{Cu})$: 63,5 g

Réponses :

a) le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ étant au dessus du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$, nous aurons : $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

b) Quantité de matière de réactifs en présence :

$$\bullet \quad n \text{ Cu}^{2+} = (\text{Cu}^{2+}) \times V = 5 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\bullet \quad n \text{ Fe} = m / M(\text{Fe}) = 0,224 / 56 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il y a plus d'atomes de fer Fe que d'ions Cu^{2+} donc tous les ions Cu^{2+} vont disparaître en formant :

$n \text{ Cu} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de cuivre métal et $n \text{ Fe}^{2+} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Fe^{2+} et en laissant en excès

$n \text{ Fe} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de métal fer Fe

On en déduit la masse du dépôt de cuivre soit : $m \text{ Cu} = n \text{ Cu} \times M(\text{Cu}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 63,5 = \mathbf{0,159 \text{ g}}$

La masse de fer excédentaire sera : $m \text{ Fe} = n \text{ Fe} \times M(\text{Fe}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 56 = \mathbf{0,084 \text{ g}}$

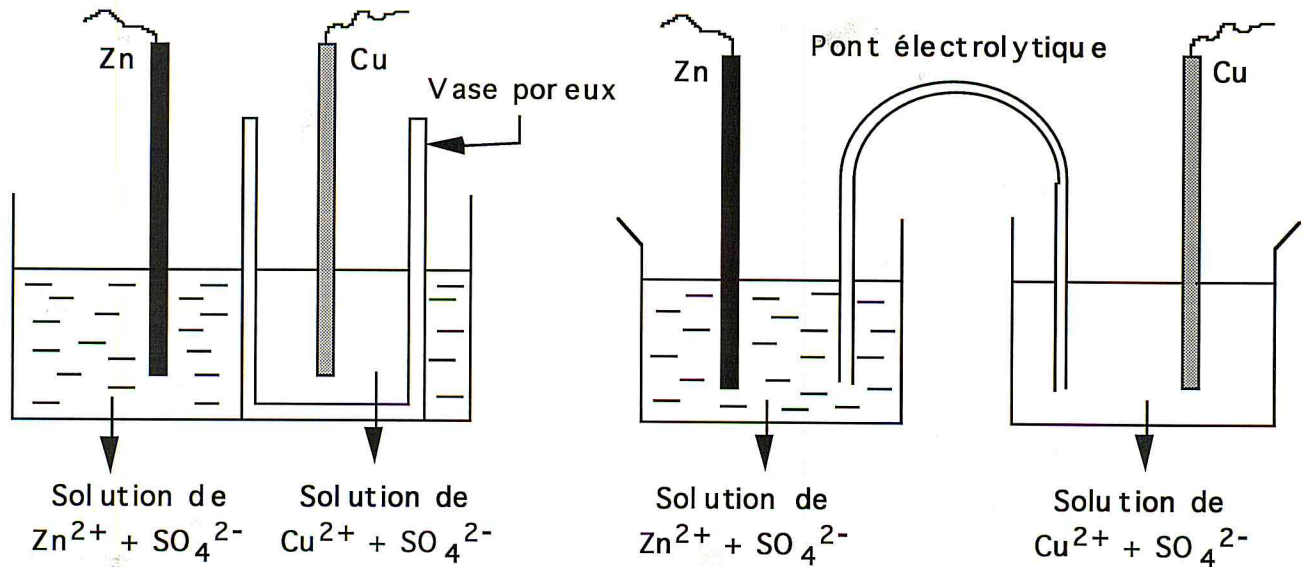
La concentration de l'ion Fe^{2+} sera : $(\text{Fe}^{2+}) = n \text{ Fe}^{2+} / V = 2,5 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

- 1 Dans la réaction d'oxydoréduction qui suit :
- $$\text{Fe} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- le fer agit-il comme oxydant ou comme réducteur ?
Même question pour l'ion H_3O^+ .
Dans la réaction d'oxydoréduction qui suit :
- $$\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pd} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$$
- le dihydrogène est-il oxydant ou réducteur ?
Même question pour l'ion Pd^{2+} .
- 2 Un clou en fer de masse 500 mg est plongé dans 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - Calculer le volume de dihydrogène dégagé, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, lorsque tout le clou a été oxydé.
 - Calculer la concentration de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution en fin de réaction :
Masse atomique molaire du fer : 56 g.mol⁻¹.
Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- 3 10 g d'un mélange de poudres de cuivre, de fer et d'aluminium sont oxydés par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.
- Quelles sont les réactions qui se produisent ?
 - On recueille 6,38 L de dihydrogène mesurés dans les conditions normales et un résidu solide de 2,5 g. Calculer la masse de chaque métal dans l'échantillon
Masses atomiques molaires en g.mol⁻¹ :
M (Al) = 27 M (Fe) = 56 M (Cu) = 63,5
- 4 Le Zamak-5 est un alliage de zinc, d'aluminium (4%) de cuivre (1%) et de magnésium (0,05 %). Les pourcentages sont donnés en masse. On oxyde un échantillon de 1 g de zamak avec de l'acide sulfurique dilué.
- Ecrire les demi-équations électroniques de toutes les réactions d'oxydation et de réduction, ainsi que les équations-bilan. Le magnésium donne l'ion Mg^{2+} .
 - Quelle est la quantité de matière minimale d'acide sulfurique nécessaire pour oxyder les métaux de l'échantillon ?
 - Quel est le volume de dihydrogène dégagé, mesuré dans les conditions normales ?
 - Le volume de la solution étant de 1 L, calculer la concentration des ions métalliques qu'elle renferme.
Masses atomiques molaires en g.mol⁻¹ :
M (Al) = 27. M (Zn) = 65. M (Cu) = 63,5. M (Mg) = 24. Indication: Action de H_2SO_4 et H_2O
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
- 5 Compléter les équations-bilan des réactions qui suivent à conditions qu'elles soient possibles:
- $$\text{Ni} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 + \dots$$
- $$\text{Al} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2 + \dots$$
- $$\text{Pd} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Pd}^{2+} + \text{H}_2 + \dots$$
- Les métaux Ni et Al sont plus réducteurs que le dihydrogène. Le palladium l'est moins.
- 6 On agite pendant plusieurs heures, un mélange contenant 50 mL de solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et 224 mg de poudre de fer.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - On admet que la réaction est totale. Déterminer alors les concentrations de tous les ions métalliques dans la solution, ainsi que les masses du dépôt métallique et du fer éventuellement excédentaire.
Masses atomiques molaires en g.mol⁻¹ :
M (Fe) = 56 M (Cu) = 63,5.
- 7 Y a-t-il une réaction, et si oui, laquelle, quand on met en présence une solution :
- de sulfate de cuivre et du mercure
 - du nitrate de plomb et du cuivre
 - du sulfate de nickel et de l'aluminium
 - du chlorure d'or et du zinc
- 8 L'étain est-il attaqué par l'acide chlorhydrique ?
Même question pour le mercure Hg.
Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 9 Que se passe-t-il lorsqu'on plonge une lame de plomb dans une solution :
- de nitrate d'argent
 - de sulfate de cuivre II
 - de sulfate de fer II
 - de chlorure d'aluminium
- Lorsque la réaction a lieu, écrire les deux demi-équations électroniques et l'équation-bilan.
- 10 On prépare une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 en dissolvant 16 g de ce composé pur et anhydre dans de l'eau et en complétant le volume à 1 litre.
- Calculer la masse du dépôt métallique obtenue si on fait réagir du zinc en poudre et en grande quantité sur 200 mL de la solution. On suppose que les réactifs sont en présence suffisamment longtemps pour que la réaction soit totale.
 - Même question si on fait réagir, dans les mêmes conditions, du fer en poudre sur un prélèvement de même volume.
Masses atomiques molaires en g.mol⁻¹ :
M (O) = 16. M (Zn) = 65,4. M (Cu) = 63,5.
M (S) = 32. M (Fe) = 56.
- 11 Le cuivre, au contact d'une solution de chlorure de mercure II contenant les ions mercure Hg^{2+} , se recouvre d'un dépôt grisâtre de mercure Hg qui s'amalgame avec le cuivre.
- Ecrire l'équation de la réaction et situer les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$ l'un par rapport à l'autre dans la classification.
 - Sachant que le mercure est plus réducteur que l'or, écrire l'équation de la réaction qui se produit entre les couples $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$ et $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$.
Indication : Un amalgame est un alliage de mercure et d'un autre métal.

LES POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION

1. LA PILE DANIELL.

1.1. Constitution de la pile Daniell



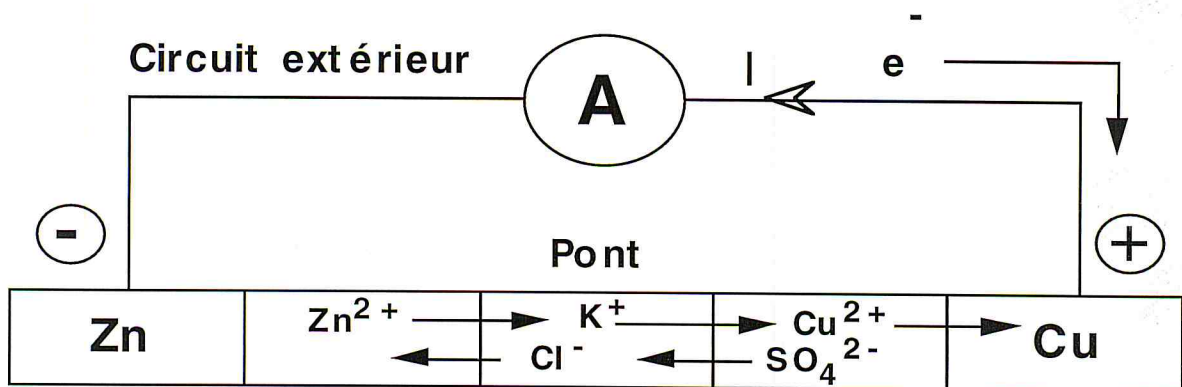
↳ Pile Daniell constituée avec un vase poreux

Les ions peuvent migrer par la paroi poreuse sans pour autant que les solutions se mélangent.

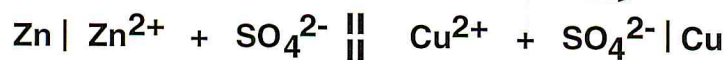
Pile Daniell utilisant un pont électrolytique

Le pont est constitué par un tube de verre en U rempli d'une solution riche en sels de potassium.

1.2. Fonctionnement de la pile Daniell.



Sens du courant dans la pile



Dans la pile Daniell le pôle positif est le cuivre et le pôle négatif est le zinc.



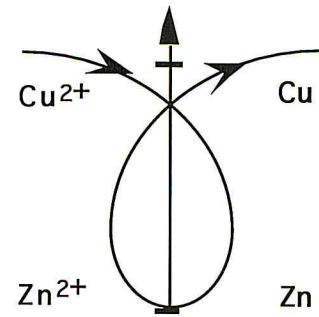
Quand la pile Daniell débite dans un circuit électrique :

- Au pôle positif le métal zinc **Zn** est oxydé en ions **Zn²⁺**
- Au pôle négatif les ions **Cu²⁺** sont réduits en métal cuivre **Cu**

Cette réaction spontanée entre les couples **Zn²⁺/Zn** et **Cu²⁺/Cu**

est en accord avec la règle du **gamma** ci-contre.

Le passage du courant électrique dans la pile est assuré par une double migration d'ions car les cations se déplacent dans le sens du courant du pôle - vers le pôle + et les anions en sens inverse.



2. LA FORCE ELECTROMOTRICE D'UNE PILE

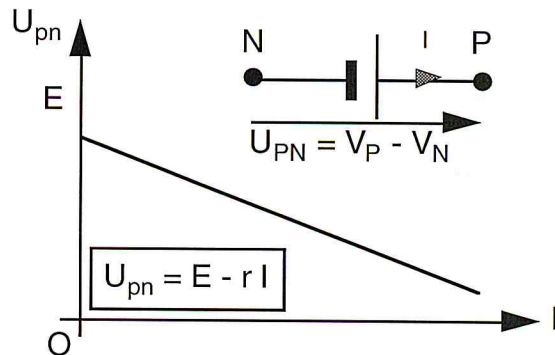
2.1. Rappel sur la mesure d'une force électromotrice E d'une pile

La caractéristique $U_{PN} = f(I)$ d'une pile est une droite d'ordonnée à l'origine E ou f.e.m de la pile

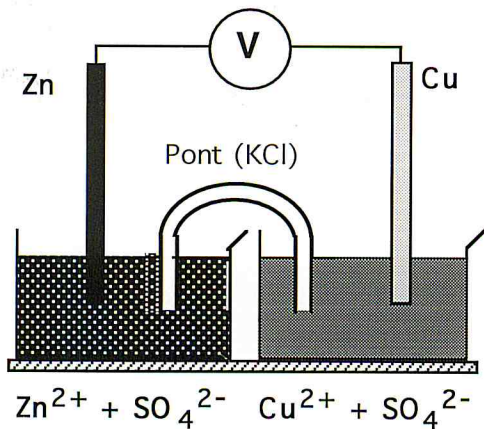
Son équation étant : $U_{pn} = E - r.I$

E ou force électromotrice de la pile (f.e.m) est égale à la tension U_{PN} lorsque la pile ne débite pas. (tension à vide).

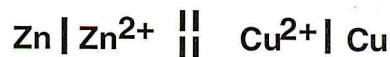
$U_{pn} = E - r.0 = E$



2.2. Méthode de classification de quelques couples oxydant réducteur.



Soit la pile formée par les couples

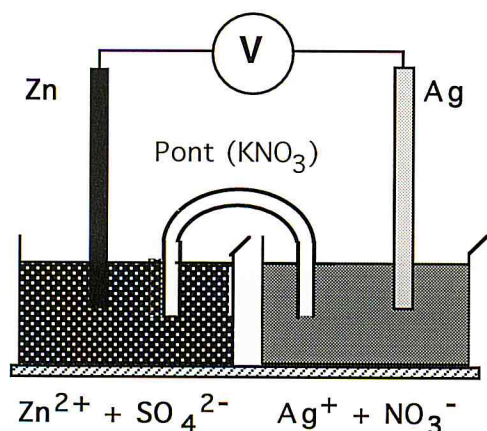


Le pôle positif est l'électrode de cuivre

Le pôle négatif est l'électrode de zinc

En effet le **cui**vre appartient à un couple placé dans la classification **au dessus** de celui auquel appartient le **zinc**.

$E1 = V_{Cu} - V_{Zn} = 1,08 V$



Soit la pile formée par les couples

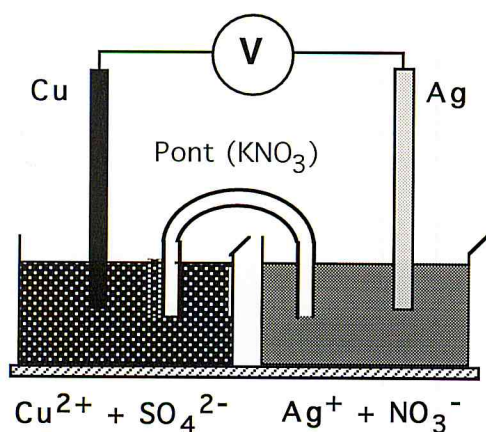


Le pôle positif est l'électrode d'argent

Le pôle négatif est l'électrode de zinc

En effet **l'argent** appartient à un couple placé dans la classification **au dessus** de celui auquel appartient le **zinc**.

$$E_2 = V_{Ag} - V_{Zn} = 1,54 \text{ V}$$



Soit la pile formée par les couples



Le pôle positif est l'électrode d'argent

Le pôle négatif est l'électrode de cuivre

En effet **l'argent** appartient à un couple placé dans la classification **au dessus** de celui auquel appartient le **cuivre**.

$$E_3 = V_{Ag} - V_{Cu} = 0,46 \text{ V}$$

Le pôle positif d'une pile est constitué par le métal placé le plus haut dans la classification

On remarque : $E_2 = E_3 + E_1 = 0,46 + 1,08 = 1,54 \text{ V}$ ou $V_{Ag} - V_{Zn} = (V_{Ag} - V_{Cu}) + (V_{Cu} - V_{Zn})$

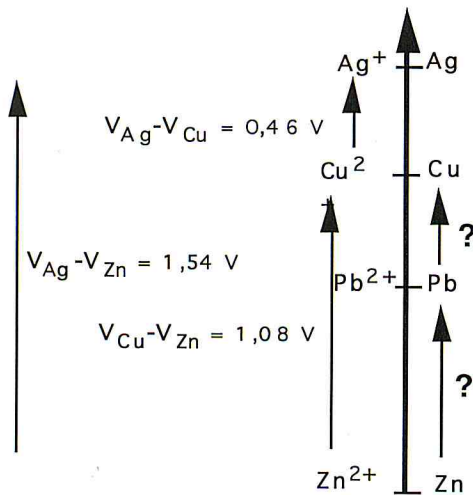
Cette étude, sur quelques couples, permet de construire une classification électrochimique quantitative bien utile pour déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes.

En effet, lorsqu'une pile débite dans un circuit :

- La demi-pile correspondant au **pôle -** est le siège d'une **oxydation**.
- La demi-pile correspondant au **pôle +** est le siège d'une **réduction**.

La réaction chimique qui se produit est la réaction spontanée entre les couples mis en présence dans les deux demi-piles.

2.3. Classification électrochimique quantitative des couples oxydant réducteur étudiés.



Si on réalise la pile symbolisée ci-dessous



L'électrode de plomb est immergée dans une solution de nitrate de plomb et celle de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. On utilisera un pont à nitrate de potassium

On observe que le **pôle +** est l'électrode de **cuivre** et que la f.e.m vaut : **0,47 V**. Il faut donc placer le couple **Pb²⁺ / Pb** à 0,47 V en dessous du couple **Cu²⁺ / Cu**.

On peut alors prévoir la polarité et la valeur de la f.e.m de la pile ci-dessous.



$$\text{Soit : } E = V_{\text{Pb}} - V_{\text{Zn}} = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}) - (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Pb}})$$

$$= 1,08 \text{ V} - 0,47 \text{ V} = \mathbf{0,61 \text{ V}}$$

- Lorsqu'on constitue une pile en associant deux demi-piles de type M^{n+} / M , le pôle **positif** de la pile est l'**électrode** faite du **métal le moins réducteur**.
- La mesure des forces électromotrices de ces piles permet de classer quantitativement les couples oxydant / réducteur.

3. L'ELECTRODE NORMALE A HYDROGENE

3.1. Nécessité d'un potentiel de référence .

Le couple de référence est le couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$

dans les conditions standard, c'est à dire à $\text{pH} = 0$, le dihydrogène étant sous la pression $p = 1 \text{ bar}$.

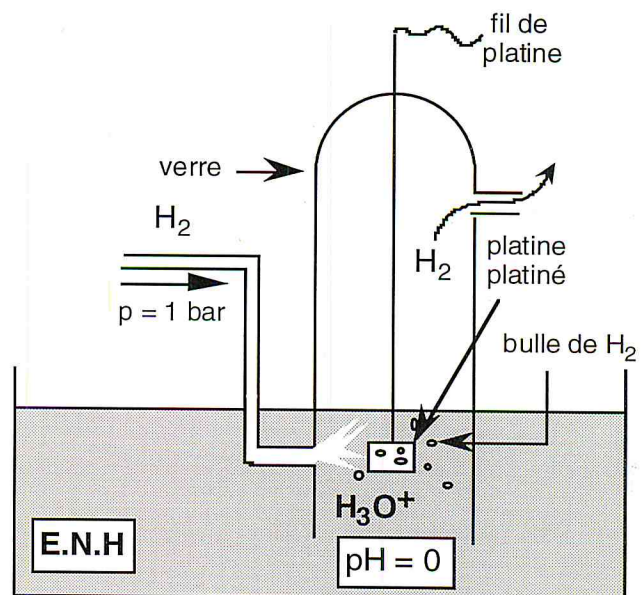
L'électrode normale à hydrogène (ENH) est une demi-pile (voir le schéma ci-contre) constituée par une solution très acide ($\text{pH} = 0$) contenant des ions H_3O^+ en grande quantité. On plonge dans cette solution une électrode de platine recouverte d'une couche très fine de platine (platine platiné). Du dihydrogène barbote alors dans cette solution au voisinage de l'électrode où se cotoient alors H_3O^+ et H_2 . On assiste au transfert électronique



Le couple **redox** mis en jeu dans l'**E.N.H** est :

$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$. Par convention, le potentiel de l'ENH est choisi nul à toute température et sera noté :

$$E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = \mathbf{0}$$



4. POTENTIEL NORMAL D'OXYDOREDUCTION D'UN COUPLE M^{n+}/M

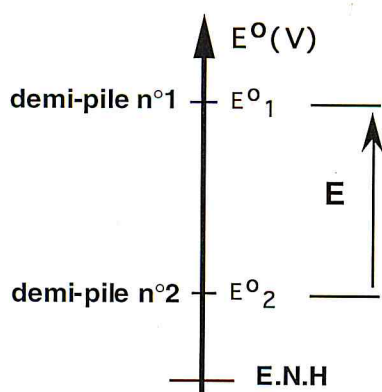
4.1. Potentiel normal d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M est le potentiel de l'électrode M mesuré par rapport à l'E.N.H, dans la pile obtenue en associant la demi-pile M^{n+}/M et l'E.N.H. On le notera dans les conditions standard (espèce dissoute à la concentration de 1 mol.L^{-1} ou gazeuse à la pression de 1 bar)

$$E^{\circ} M^{n+} / M$$

4.2. Utilisation d'un tableau de potentiels normaux

Les valeurs des potentiels normaux d'oxydoréduction permettent de déterminer la f.e.m des piles fonctionnant dans les conditions standard.



La force électromotrice (f.e.m) d'une pile s'obtient en faisant la différence des potentiels normaux des couples mis en jeu dans les deux demi-piles.

$$E = E^{\circ} 1 - E^{\circ} 2$$

Attention : E est une grandeur positive que l'on écrit sans se soucier des valeurs de $E^{\circ} 1$ et $E^{\circ} 2$

A retenir : Le pôle positif de la pile est le métal du couple de potentiel normal le plus élevé.

Vous devez connaître : $E^{\circ} \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,34 \text{ V}$

On peut considérer qu'une réaction d'oxydoréduction est totale si la différence des potentiels normaux des deux couples mis en jeu est supérieure ou égale à $0,3 \text{ V}$.

5. TABLEAU DES POTENTIELS NORMAUX DES COUPLES OXYDANT / REDUCTEUR.

Pouvoir oxydant				Pouvoir réducteur		Potentiel normal
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 II	1,51
Ion or	Au^{3+}		Au		Or	1,50
Dichlore	Cl_2		Cl^-		Ion chlorure	1,36
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		Peroxyde d'hydrogène	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
Ion hydronium	H_3O^+		H_2		Dihydrogène	0,00
Ion plomb	Pb^{2+}		Pb		Plomb	-0,13
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

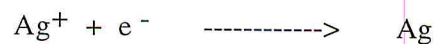
5. EXEMPLES DE REACTIONS D'OXYDOREDUCTION.

5.1. Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions Ag^+ .

Mélangeons des volumes égaux de deux solutions de $AgNO_3$ et de $FeSO_4$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, chacune.

Après le mélange, une coloration jaune apparaît prouvant la présence des ions Fe^{3+} et des particules d'argent Ag créent un trouble dans la solution.

Les ions Ag^+ ont été réduits en métal argent :



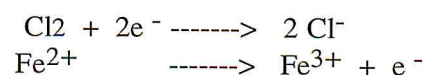
Les ions Fe^{2+} ont été oxydés en ions Fe^{3+} :



5.2. Réduction du dichlore par les ions Fe^{2+} .

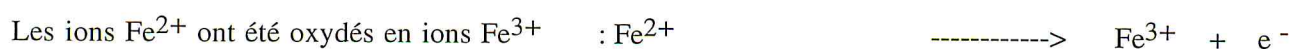
Mélangons une solution d'eau de chlore (solution aqueuse de dichlore) avec une solution de FeSO_4 .

La solution devient jaune prouvant la présence des ions Fe^{3+} .



5.3. Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- .

Versons une solution de permanganate de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 50 cm^3 d'une solution de sulfate de fer II de même concentration en milieu acide. La décoloration du permanganate de potassium est instantanée, l'ion MnO_4^- (couleur violette) a été réduit en ion Mn^{2+} (incolore). L'addition supplémentaire de permanganate de potassium fait apparaître une coloration jaune de la solution qui montre la présence des ions fer III.



En multipliant les termes de la première demi-équation par 5, on obtient l'équation-bilan suivante :



5.4. Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Versons un peu de solution orangée de dichromate de potassium dans une solution de sulfate de fer II en milieu acide. La couleur orangée due aux ions dichromate disparaît et la solution prend une teinte verte due aux ions Cr^{3+} .

Les ions Fe^{2+} ont été oxydés en ions Fe^{3+} et les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ont été réduits en ions Cr^{3+}



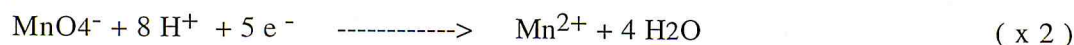
En multipliant les termes de la première demi-équation par 6, on obtient l'équation-bilan suivante :



6. EQUILIBRAGE DES REACTIONS REDOX ETUDIEES EN CHIMIE ORGANIQUE.

6.1. Oxydation de l'éthanol en éthanal par une solution acide d'ions permanganate.

Les deux couples à considérer sont $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



6.2. Oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque par une solution acide d'ions dichromate.

Les deux couples à considérer sont $\text{CrO}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3 - \text{COOH} / \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$



1 On veut constituer une pile en utilisant les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$.

- a) Quel est le pôle positif de la pile ?
b) Que vaut sa f.e.m ?

$E^{\circ} \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ et $E^{\circ} \text{Ni}^{2+} / \text{Ni} = -0,23 \text{ V}$

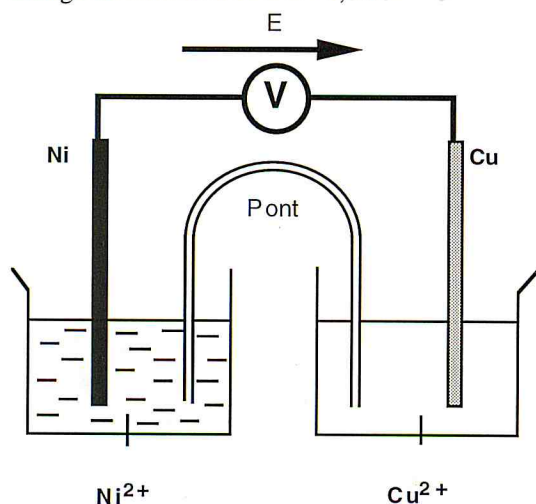
c) Comment la masse de l'électrode négative varie-t-elle lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant deux heures ?

Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$M(\text{Ni}) = 58,7$ et $M(\text{Cu}) = 63,5$.

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge de l'électron : $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$



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

- a) Prévoir la réaction qui s'effectue.
b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
c) Est-elle totale ?
d) Calculer en fin de réaction, la masse du dépôt métallique et la concentration de chacun des ions métalliques en solution.

Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$M(\text{Au}) = 197$ et $M(\text{Cu}) = 63,5$

3 On donne les potentiels normaux suivants :

$E^{\circ} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ et $E^{\circ} \text{Cd}^{2+} / \text{Cd} = -0,4 \text{ V}$

Prévoir si une réaction s'effectue :

- a) quand on met du cadmium métal dans une solution de sulfate de zinc.
b) quand on met du zinc métal dans une solution de sulfate de cadmium.
c) quand on mélange des solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cadmium.

4 En associant les couples suivants deux à deux

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$.

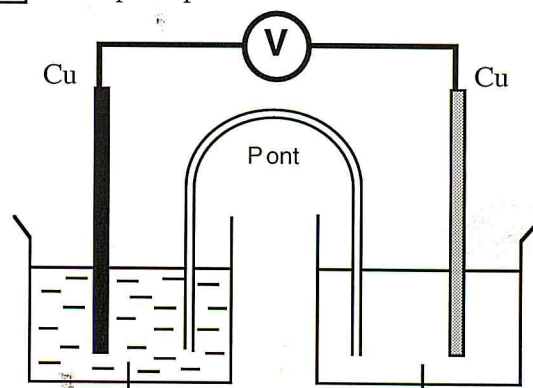
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$.

$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ et $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$

- a) Schématiser les piles obtenues en plaçant le pôle négatif à gauche.

b) Ecrire les équations-bilan des réactions aux électrodes lorsque la pile est en fonctionnement, ainsi que l'équation-bilan de la pile.

5 Soit la pile représentée ci-dessous :



$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ de concentration C_1 $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ de concentration C_2

a) Si $C_1 = C_2 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, quelle est la f.e.m de la pile.

b) Si $C_1 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la f.e.m de la pile est de 0,06 V. Le pôle positif est l'électrode de droite qui plonge dans la solution la plus concentrée.

Lorsque la pile débite, quelles sont les équations des réactions aux électrodes et comment évoluent les concentrations en ions Cu^{2+} des deux solutions.

6 On réalise une pile Daniell à l'aide de deux béchers et d'un pont électrolytique en U renversé contenant une solution gélifiée de chlorure de potassium.

Le bécher n°1 contient 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre II à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans laquelle plonge une lame de cuivre.

Le bécher n°2 contient 100 mL d'une solution de sulfate de zinc à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans laquelle plonge une lame de zinc.

On relie les électrodes de la pile par un circuit conducteur comprenant un milliampèremètre.

a) A quels pôles faut-il relier, respectivement, les bornes d'entrée + et - du milliampèremètre ?

b) La pile débite, pendant 50 heures, un courant d'intensité constante $I = 5 \text{ mA}$.

Calculer :

La variation Δm_1 de la masse de l'électrode en zinc, ainsi que la variation Δm_2 de celle de cuivre.

La variation Δc_1 de la concentration (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) des ions Zn^{2+} , ainsi que la variation Δc_2 de la concentration (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) des ions Cu^{2+} dans les solutions.

Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$M(\text{Zn}) = 65,4$ et $M(\text{Cu}) = 63,5$

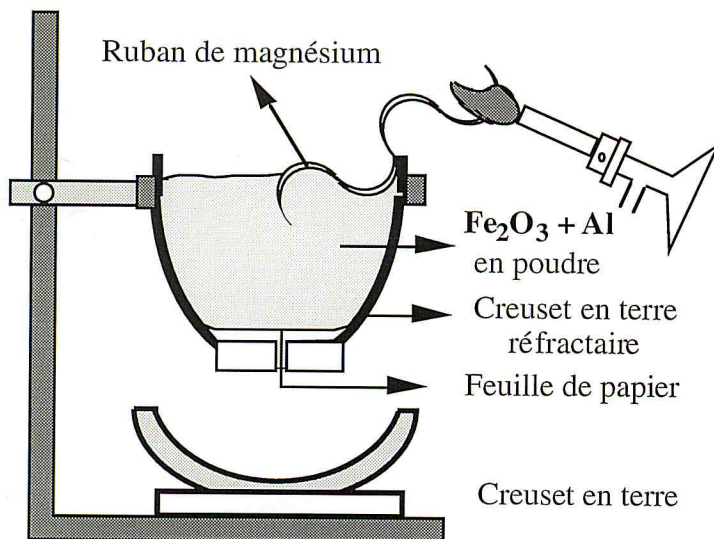
Charge d'une mole d'électrons = $-1 F = 96500 \text{ C}$

OXYDO-REDUCTION PAR VOIE SECHE

1. EXEMPLES DE REACTIONS D'OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE.

Ce sont des réactions qui ont lieu en absence d'eau, directement entre solides, entre solides et gaz, entre gaz ou en milieu fondu.

1.1. Réaction entre l'aluminium et l'oxyde ferrique. (Aluminothermie)



Expérience d'aluminothermie

Dans un creuset en terre réfractaire, on place un mélange intime de poudres bien sèches d'aluminium et d'oxyde de fer III.

Le tout est ensuite porté, par l'intermédiaire d'un ruban de magnésium que l'on enflamme, à l'incandescence.

La réaction est vive et il s'écoule au fond du creuset une masse incandescente liquide, qui après refroidissement, peut être attirée par un aimant : **c'est du fer**.

Il se dégage aussi une "fumée" blanche qui s'avère être en fait un solide blanc pulvérulent : **l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou alumine**.

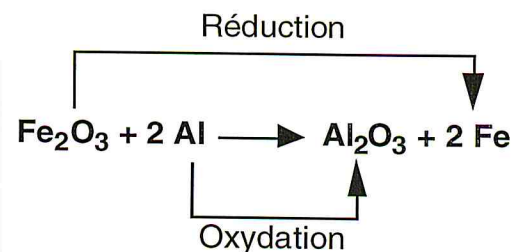
Cette réaction est utilisée pour la préparation de petites quantités de fer pur liquide, dont une application est la soudure des rails de chemin de fer.

Les oxydes Fe_2O_3 et Al_2O_3 sont des oxydes ioniques dont les réseaux cristallins sont obtenus, respectivement, par l'empilement des ions Fe^{3+} et O^{2-} et celui des ions Al^{3+} et O^{2-} .

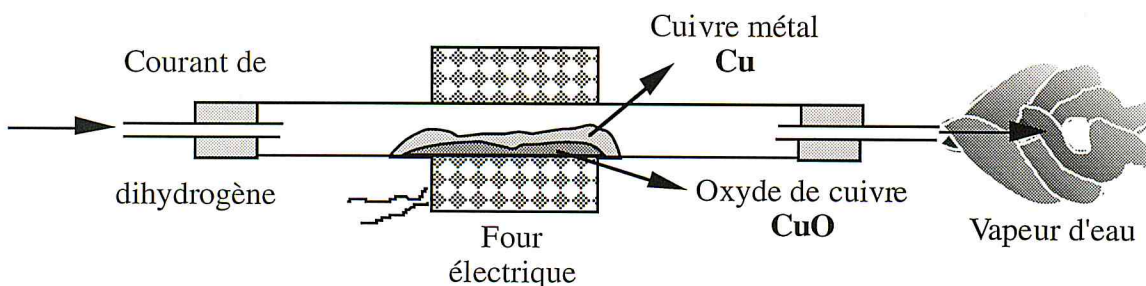
L'élément oxygène O n'est pas modifié car on le retrouve dans les deux oxydes.

L'élément Fe est **réduit** : Fe^{3+} (dans Fe_2O_3) + $3 e^-$ ----> Fe

L'élément Al est **oxydé** : Al ----> Al^{3+} (dans Al_2O_3) + $3 e^-$



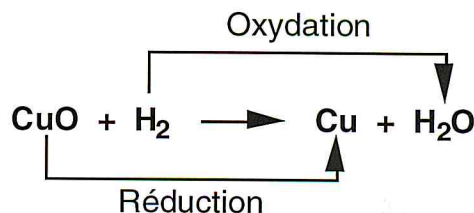
1.2. Réduction du CuO par le dihydrogène



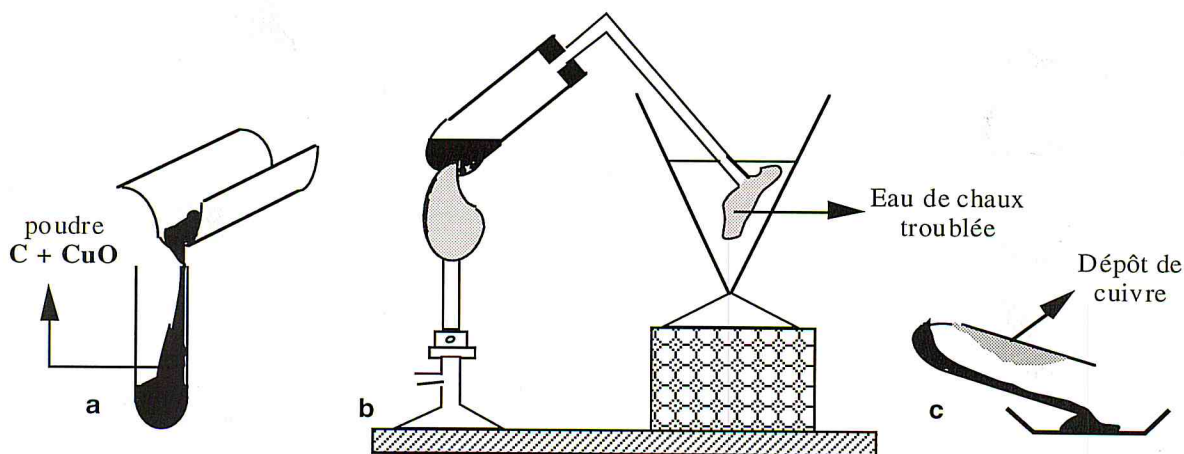
Un courant de dihydrogène sec passe sur de l'oxyde de cuivre. On constate, qu'une partie de la poudre noire d'oxyde de cuivre a changé de couleur et que de l'eau s'est condensée sur la partie froide du tube et s'échappe sous forme de vapeur.

On peut déceler sur les parois du tube des particules rougeâtres de cuivre métallique.

Le dihydrogène a été oxydé en eau par fixation d'oxygène et l'oxyde de cuivre réduit en cuivre par perte d'oxygène, ce qui correspond à la définition classique de l'oxydoréduction.



1.3. Réduction de l'oxyde de cuivre par le carbone.

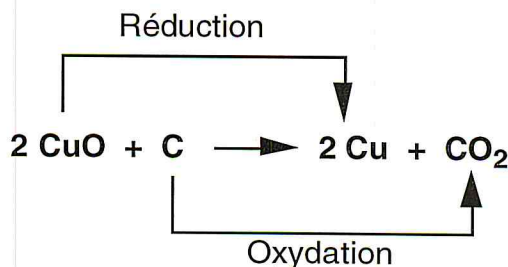


Un mélange d'oxyde de cuivre et de carbone pulvérulent (a) est fortement chauffé dans un tube à essais (b).

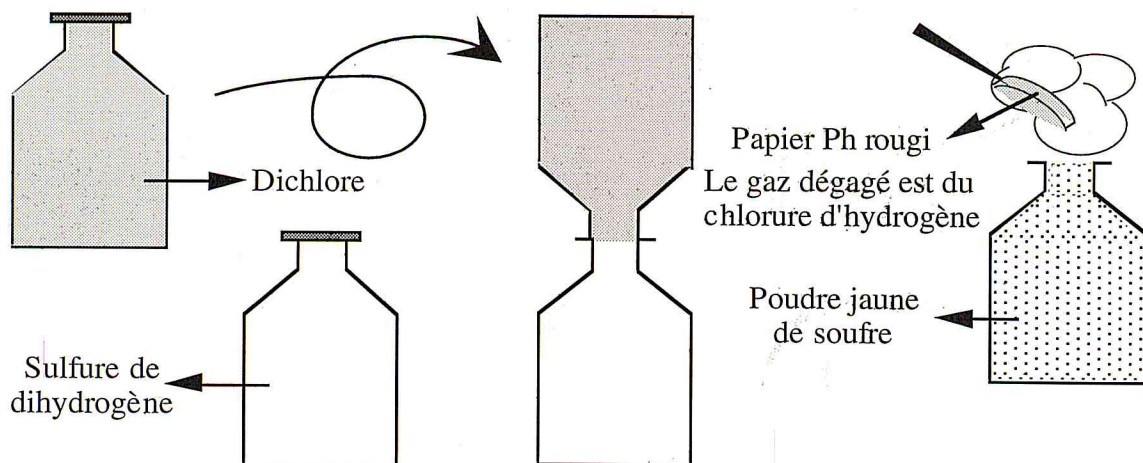
Le mélange devient incandescent et il se dégage du dioxyde de carbone qui trouble l'eau de chaux (b).

On remarque sur les parois du tube la présence d'une poudre rougeâtre qui est du cuivre métallique (c).

Le carbone est le réducteur car il s'oxyde et l'oxyde de cuivre l'oxydant car il se réduit. Cela correspond toujours à la définition classique de l'oxydoréduction.



1.4. Réaction entre le sulfure de dihydrogène H₂S et le dichlore Cl₂.



Un facon de dichlore est renversé sur un facon de sulfure de dihydrogène.

Les parois des flacons se recouvrent d'une fine poudre jaune : c'est du soufre et il se dégage du chlorure d'hydrogène mis en évidence par la papier Ph qui rougit en présence d'un gaz acide.

Les réactifs comme les produits ont une structure moléculaire et ne renferment pas l'élément oxygène.

Comment interpréter cette réaction d'oxydoréduction ?

Il faut introduire une notion nouvelle :

Le nombre d'oxydation d'un élément.

2. LE NOMBRE D'OXYDATION D'UN ELEMENT.

Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément est un nombre algébrique qui indique l'état d'oxydation de cet élément dans une espèce chimique. On le note par un chiffre romain précédé du signe + ou -.

2.1. Détermination du nombre d'oxydation.

2.1.1. Corps simples

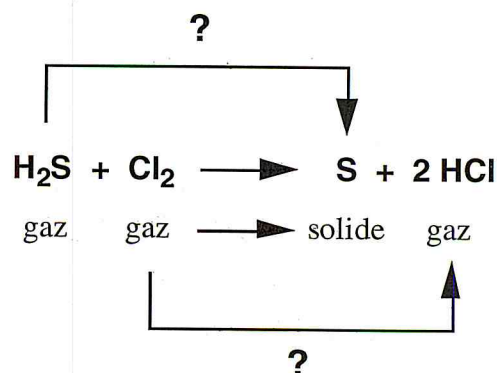
Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est nul .

Exemple : Cu -----> n.o = 0 S -----> n.o = 0 Cl₂ -----> n.o = 0

2.1.2. Ions monoatomiques

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal au nombre de charges de l'ion

Exemple : Na⁺ -----> n.o = +I Cu²⁺ -----> n.o = +II Fe³⁺ -----> n.o = +III



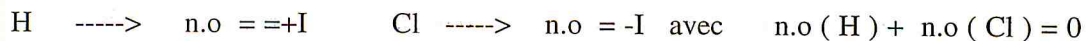


2.1.3. Molécules

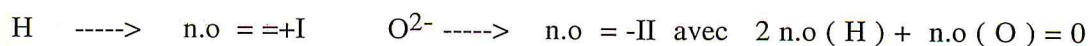
Le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule est la charge de l'ion fictif correspondant, de manière que la somme des nombres d'oxydation des éléments constituant la molécule soit égale à 0.

$$\boxed{\sum \text{n.o} = 0}$$

Exemple : Pour le chlorure d'hydrogène HCl, on forme les ions fictifs H^+ et Cl^- et on détermine :



Pour l'eau H_2O , on forme les ions fictifs H^+ et O^{2-} et on détermine :



2.1.4. Ions polyatomiques

La somme des nombres d'oxydation des éléments constituant un ion polyatomique est égale au nombre de charge q de cet ion.

$$\boxed{\sum \text{n.o} = q}$$

Exemple : Pour l'ion MnO_4^- , l'élément Mn aura pour n.o : x tel que:

$$x + 4(-\text{II}) = -\text{I} \text{ soit } x = +\text{VII}$$

Pour l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, l'élément Cr aura pour n.o x tel que $2x + 7(-\text{II}) = -\text{II}$ soit $x = +\text{VI}$

2.2. Utilisation du nombre d'oxydation pour quelques réactions d'oxydoréduction étudiées.

Il y a oxydation d'un élément si son nombre d'oxydation augmente et réduction si ce dernier diminue.

Au cours d'une telle réaction, la somme de tous les nombres d'oxydation gagnés est égale à la somme de tous les nombres d'oxydation perdus.

