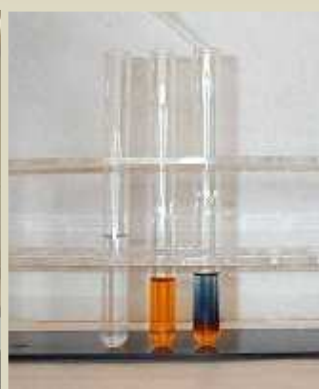
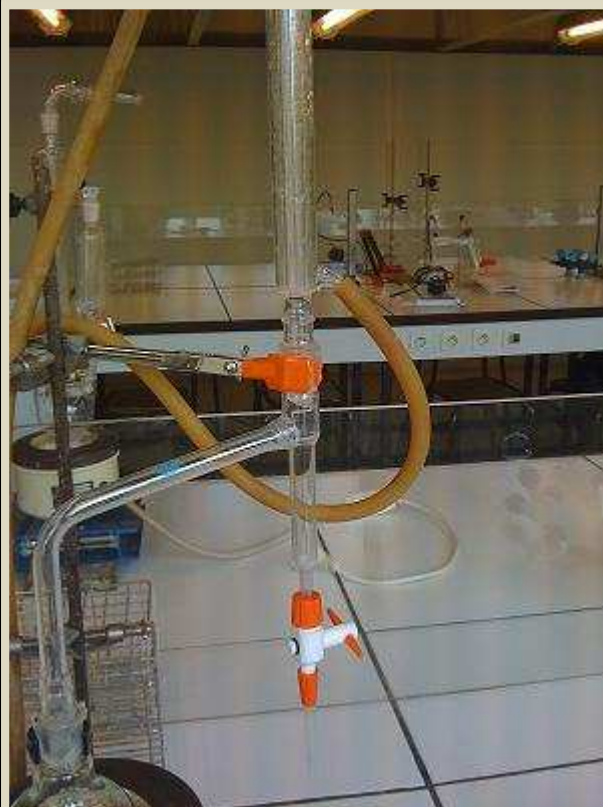


Tome 2

Cours de Chimie 1ère D

**Annale de cours
et d'exercices**

Proposé par KANGA Henri



Avant-propos

Mon combat est celui d'une école d'apprentissage, d'éducation et de réussite. Cet objectif est du reste largement partagé par l'ensemble de tous les acteurs de l'école ivoirienne. En effet, l'école est une institution dispensatrice de savoir et de valeurs à même de consolider la société. C'est en cela qu'elle participe au développement de la société dont elle est l'émanation.

Mais cette quête n'est réalisable que si les acteurs et les partenaires de l'école ivoirienne croient en la vertu du courage et de l'effort, aussi bien au niveau de l'apprenant que de l'enseignant. Ne dit-on pas que: « l'effort fait des forts » ?

La tricherie est un fléau et donc un obstacle au développement de nos sociétés. Tricher, c'est se tromper soi-même et ne mène nulle part. Par conséquent la persévérance au travail, l'endurance face aux diverses difficultés et la patience de reprendre une année d'étude en vue de parfaire le niveau et les acquis, valeurs qui cultivées par l'apprenant, l'engagerait résolument sur la voie de la réussite.

Ce faisant, ce document contient des exercices qui le familiariseront avec le type d'épreuve auquel il sera soumis aux devoirs de classe. Il permet un entraînement rigoureux, un bilan partiel au terme des objectifs spécifiques se rapprochant, donc à une préparation optimale qui seule conduit aux bonnes performances, gage de la réussite. Chers collègues, aidez les élèves à s'exercer afin de tirer de ce document les atouts de leur réussite.

NB : Les exercices regroupés dans cet ouvrage proviennent de devoirs de classe, de niveau et de livres au programme en classe de seconde. Les démarches utilisées pour la résolution des exercices ne sont pas absolues. Pour améliorer le rendement des apprenants, toutes les remarques et suggestions sont les bienvenues.

KANGA Henri
Professeur de Lycée

Progression première D

Année scolaire 2009 – 2010

	Sem	Physique	Chimie
Sept.	1	Prise de contact	Généralités sur les composés organiques
	2	Travail et puissance d'une force constante dans le cas d'un mouvement de translation	
Oct.	3		
	4		
	5		
	6	Energie potentielle de pesanteur	Les alcènes et les alcynes
7			
Nov.	8	Semaine tampon	
	9	Energie mécanique	Pétrole et gaz naturels
10	Le benzène		
Déc.	11	Le champ électrostatique	Quelques composés organiques oxygénés
	12		Ethanol
Janv.	13	Energie potentielle électrostatique	Estérification et hydrolyse des esters
	14	Puissance et énergie électriques	
	15	Semaine tampon	
	16	Puissance et énergie électriques	Les réactions d'oxydoréduction
17			
Févr.	18	Le condensateur	Classification des couples oxydo-réducteurs
	19		
Mars	20	L'amplificateur opérationnel	Couples d'oxydo-réducteurs en solution aqueuse. Dosage
	21		
	22		
	23	Semaine tampon	
Avril	24	- L'optique géométrique - Réflexion, réfraction de la lumière blanche	Couples d'oxydo-réducteurs en solution aqueuse. Dosage
	25		Oxydoréduction par voie sèche
	26		
Mai	27	Les lentilles minces	Electrolyse
	28		
	29		
	30	Révision	Révision

U.P Sciences Physiques de SOUBRE

Je ne saurai écrire ce document sans faire un clin d'œil à mes collègues professeurs des Sciences physiques des Lycées modernes 1 et 2 de Soubré. Mes remerciements sont en particulier adressés au collègue Lobognon Ahouman Hubert pour m'avoir remis des documents de cours collectés sur le net. Merci cher collègue.

KANGA Henri

Chimie organique

Chapitre 1

Titre du cours : **Généralités sur les composés organiques**

Objectifs spécifiques

- Définir les composés organiques.
- Donner les caractéristiques des composés organiques
- Etablir la formule d'un composé organique.

Plan du cours

Voir cours

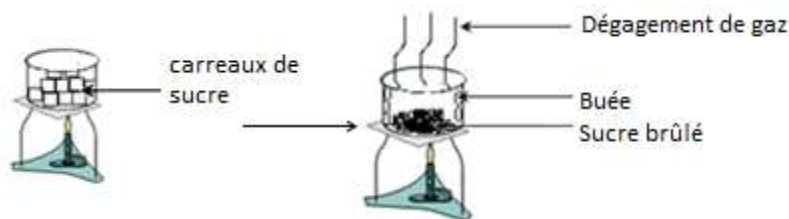
Généralités sur les composés organiques

I - Mise en évidence de l'élément carbone

1. La pyrolyse du sucre

La pyrolyse est décomposition chimique d'une substance sous l'action de la chaleur, dans une atmosphère réduite en oxygène.

1.1. Expérience et observations



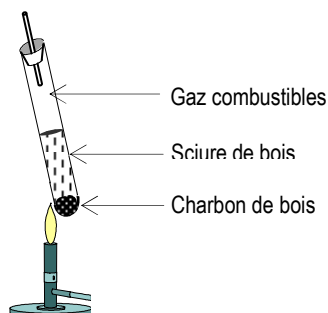
En chauffant du sucre dans un bécher, on observe un dégagement de gaz, une apparition de buée (eau) et un dépôt noir de charbon de sucre.

1.2. Conclusion

Le sucre contient l'élément carbone.

2. La pyrolyse du bois

2.1. Expérience et observations



La sciure de bois disparaît progressivement et il se forme du charbon de bois au fond du tube à essai.

2.2. Conclusion

Le bois contient l'élément carbone.

II – Analyse d'un composé organique

1. Définition

Un composé organique est un composé dont la molécule est constituée d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, ...

Exemples

Les hydrocarbures (C_xH_y), les composés oxygénés ($C_xH_yO_z$), les composés azotés ($C_xH_yO_zN_t$), ...

2. Composition centésimale massique d'un composé organique A

La composition centésimale massique d'un composé organique A qui contient les éléments carbone, hydrogène et oxygène, est le pourcentage de ces éléments (carbone, hydrogène, oxygène), contenu dans le composé organique A.

	Carbone	Hydrogène	Oxygène
Pourcentage massique	$\% C = \frac{m_C}{m_A} \times 100$	$\% H = \frac{m_H}{m_A} \times 100$	$\% O = \frac{m_O}{m_A} \times 100$

Application 1

10 g d'un composé organique A ($C_xH_yO_z$) renferme 5,2g de carbone et 1,3g d'hydrogène.

1. Calculer la masse de l'élément oxygène.
2. En déduire la composition centésimale massique de A.

Résolution de l'application 1

1. La masse de l'élément oxygène. $m(O) = 100 - (5,2 + 1,3) = 3,5$ g.
2. La composition centésimale
 $\% C = \frac{m_C}{m_A} \times 100 = 52$, $\% H = \frac{m_H}{m_A} \times 100 = 13$, $\% O = \frac{m_O}{m_A} \times 100 = 35$.

3. Analyse élémentaire quantitative d'un composé organique A

Principe

- L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique A se fait essentiellement à partir de sa combustion dans le dioxygène. Cette réaction de combustion conduit au dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O).
- Connaissant la masse des produits (CO_2 et H_2O), on détermine la masse des éléments carbone, hydrogène, oxygène, ... que contient le composé organique A.
- Enfin, l'on détermine la composition centésimale massique du composé organique A.

Application 2 On donne en g/mol. C:12, H : 1 et O : 16.

La combustion de 10 g d'un composé organique A ($C_xH_yO_z$) donne 19,2g de dioxyde de carbone et 11,7g d'eau. Détermine la composition massique du composé organique A.

Résolution de l'application 2

Equation-bilan de la combustion de A : $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

Composition massique du composé organique A.

Passage de l'élément carbone au dioxyde de carbone : $C + O_2 \rightarrow CO_2$

La masse de carbone est $m(C) = \frac{12}{44} \times m(CO_2) = 5,2$ g.

Passage de l'élément hydrogène l'eau : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

La masse de l'hydrogène est $m(H) = \frac{2}{18} \times m(H_2O) = 1,3$ g.

La masse de l'oxygène est $m(O) = 3,5$ g.

4. Formule brute d'un composé organique A

On peut déterminer la formule brute d'un composé organique A si l'on connaît sa composition centésimale (ou sa masse molaire), ou sa densité.

Pour un composé organique A de formule brute $C_xH_yO_z$ et de densité de vapeur d, on montre que :

$$\frac{12.x}{\% C} = \frac{1.y}{\% H} = \frac{16.z}{\% O} = \frac{M_A}{100} \text{ avec } M_A = 29.d.$$

Application 3 On donne en g/mol. C:12, H : 1 et O : 16.

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

La molécule d'un alcool contient un seul atome d'oxygène. Déterminer :

1. Les masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans le composé A. en déduire la composition centésimale de l'alcool A.

2. La masse molaire du composé A.
3. La formule brute du composé A.

Résolution de l'application 3

1. Calcul de masses :

$$\text{La masse de carbone : } m(\text{C}) = \frac{12}{44} \times m(\text{CO}_2) = \frac{12}{44} \times 19,1 = 5,2\text{g} ;$$

$$\text{La masse d'hydrogène : } m(\text{H}) = \frac{2}{18} \times m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2}{18} \times 11,7 = 1,3\text{g} ;$$

$$\text{La masse d'oxygène : } m(\text{O}) = 10 - (5,21 + 1,3) = 3,5\text{g}.$$

La composition centésimale de A.

$$\%C = 100 \times m(\text{C})/m(\text{A}) = (100 \times 5,21)/10 = 52$$

$$\%H = 100 \times m(\text{H})/m(\text{A}) = (100 \times 1,3)/10 = 13$$

$$\%O = 100 \times m(\text{O})/m(\text{A}) = (100 \times 3,49)/10 = 35$$

2. La masse molaire de A.

La formule brute est de la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$

$$M/100 = 16 \times \%O \Rightarrow M = 1600/\%O = 1600/35 = 45,71\text{g/mol}.$$

3. La formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$.

$$M/100 = 12x/\%C = y/\%H.$$

$$x = (45,71 \times 51)/1200 = 1,94 \approx 2 ; y = (45,71 \times 13)/100 = 5,91 \approx 6 ; \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}.$$

Travaux dirigés

Dans tous les exercices qui suivent, on prendra molaires en g/mol. C:12, H: 1 et O: 16

Exercice 1

1. 1,56g d'un hydrocarbure A brûle dans un excès de dioxygène en donnant 5,28g de dioxyde de carbone et 1,08g d'eau. Calculer la composition centésimale massique de A.
2. La densité de vapeur de A par rapport à l'air est $d = 0,9$. Déterminer la formule brute de A.

Exercice 2

La combustion complète de 10g d'un alcool A donne 19,1g de dioxyde de carbone et 11,7g d'eau. La molécule d'un alcool contient un seul atome d'oxygène. Déterminer :

1. Les masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans le composé A.
- En déduire la composition centésimale de l'alcool A.

2. La masse molaire du composé A.
3. La formule brute du composé A.

Exercice 3

La combustion complète de 0,358g d'un composé B formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène donne 0,851g de dioxyde de carbone (CO_2) et 0,435g d'eau (H_2O).

Sa densité de vapeur par rapport à l'air est $d = 2,55$. Déterminer :

1. Les masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans le composé B.
2. La composition centésimale du composé B.
3. La formule brute du composé B.

Exercice 4

Un composé organique contient en masse 85,7% de carbone et 14,3% d'hydrogène. Sa vapeur a pour densité par rapport à l'air $d = 2,4$. Déterminer sa formule brute.

Chapitre 2Titre du cours : Les alcanesObjectifs spécifiques

- Connaître la structure et la nomenclature des alcanes.
- Identifier la formule des alcanes.
- Connaître les propriétés chimiques des alcanes.
- Découvrir des exemples utilisés dans la vie courante.

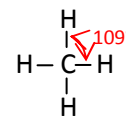
Plan du cours

Voir cours

Les alcanesI- Squelette carboné1- MéthaneFormule brute ; CH_4

Formule développée ;

Chaque atome d'hydrogène est lié à l'atome de carbone par une liaison de covalence simple.

2- EthaneFormule brute ; C_2H_6 Formule semi-développée ; $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Chaque groupe groupement -CH_3 peut tourner autour de l'axe de la liaison **C-C** (liaison carbone-carbone). On parle de libre rotation autour de la liaison **C-C**.

3- Formule générale

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (les liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène sont simples), de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (où $n \in \mathbb{N}^*$). Tout atome de carbone de la molécule d'un alcane est **tétraédrique**.

II- Nomenclature1- Alcanes à chaînes linéaires

Le nom d'un alcane à chaîne linéaire se forme en associant un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée, à la terminaison « **ane** », à l'exception des quatre premiers alcanes qui ont des usuels.

Formule brute	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}
Formule semi-développée		$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$
Nom	Méthane	Ethane	Propane	Butane	Pentane	Hexane

2- Groupe alkyle

C'est un groupe monovalent d'atomes obtenu en retirant un atome d'hydrogène à une molécule de l'alcane. Le nom d'un groupe alkyle est obtenu en remplaçant dans le nom de l'alcane correspondant, le suffixe « ane » par « **yle** ». La formule générale d'un groupe alkyle est $\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Formule brute	-CH_3	$\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{-C}_3\text{H}_7$	
Formule semi-développée		$\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$
Nom	Méthyle	Ethyle	Propyle	Méthyléthyle (ou isopropyle)

Formule brute	-C ₄ H ₉			
Formule semi-développée	-CH(CH ₂) ₂ -CH ₃	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
Nom	Butyle	1-méthylepropyle	2-méthylepropyle	1,1-diméthyléthyle

3- Alcanes à chaînes ramifiées

Le nom d'un alcane à chaîne ramifiée est constitué des noms des groupes alkyles (sans la voyelle « e ») précédé de leur indice de position et suivis du nom de l'alcane linéaire de même chaîne carbonée.

Formule semi-développée	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -CH(CH ₃)-CH(C ₂ H ₅)-C ₃ H ₇	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₃
Nom	2-méthylpropane	2,3-diméthylpentane	4-éthyl-3-méthylheptane	2,2-diméthylpropane

4- Isomérisation

Deux composés sont des isomères s'ils ont la même formule brute mais des formules semi-développées (ou développées) différentes.

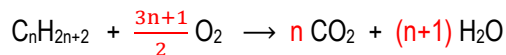
Formule brute	C ₄ H ₁₀	
Formule semi-développée	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃
Nom	Butane	2-méthylpropane

5- Les cycloalcanes

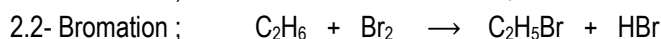
Les cycloalcanes ou cyclanes sont des dérivés des alcanes ayant un cycle dans la molécule.

III- Propriétés chimiques

1- Réaction de combustion



2- Réaction de substitution



3- Rôle des alcanes et dérivés

Les alcanes et leurs dérivés sont utilisés comme des combustibles de chauffage, carburants, ...

Application 1

On prendra molaires en g/mol. C:12, H: 1 et O: 16

Le pentane est un alcane qui possède cinq(05) atomes de carbone dans la molécule.

- Combien d'atomes d'hydrogène a-t-on dans la molécule du pentane.
- Ecrire la formule semi-développée et nommer tous les isomères possibles de cet alcane.
- La combustion complète de pentane dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

Application 2

On prendra molaires en g/mol. C:12, H: 1 et O: 16

- Le pourcentage massique en carbone d'un alcane B est 82,75%.
 - Quel est la formule brute de l'alcane B ?
 - Ecrire la formule semi-développée et nommer tous les isomères possibles de cet alcane.
- La combustion complète de 18g d'un alcane C donne 27g d'eau. Quel est la formule brute de l'alcane C ?

Travaux dirigés

Dans tous les exercices qui suivent, on prendra molaires en g/mol. C:12, H : 1 et O : 16

Exercice 1

Un mélange de 30mL d'éthane et de propane fournit, après combustion complète, 80mL de dioxyde de carbone dans les conditions normales de température et de pression.

1. Ecrire les équations-bilans correspondant à la combustion de chaque alcane.
2. Quelle est la composition du mélange gazeux ?
3. Quel est le volume de dioxygène nécessaire à cette combustion ?

Exercice 2

1. La densité d'un alcane par rapport à l'air est égale à 2. Déterminer :
 - 1.1. Sa formule brute.
 - 1.2. Les formules semi-développées et les noms de ses isomères.
2. La combustion complète de 3,6g d'un alcane A donne 11g de dioxyde de carbone.
 - 2.1. Donner la formule brute de cet alcane.
 - 2.2. Écrire les formules semi-développées et le nom de tous les alcanes qui obéissent à cette formule brute.
 - 2.3. Sachant que sa monochloration ne donne qu'un seul produit, identifier cet alcane.

Exercice 3

1. Ecrire les formules semi-développées des alcanes de formule brute C_4H_{10} .
2. On fait réagir un de ces isomères avec le dichlore en présence de lumière. On obtient 2 produits monochlorés différents.
 - 2.1. Quel type de réaction se produit-il ? Donner son nom. Quel est le rôle de la lumière ?
 - 2.2. Écrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer les produits obtenus.
 - 2.3. Quel isomère a-t-on utilisé ?

Exercice 4

On introduit dans un eudiomètre (tube retourné sur une cuve à mercure) 60cm³ de dioxygène et 10cm³ d'un hydrocarbure gazeux : C_xH_y . Après le passage d'une étincelle et refroidissement, il reste 40cm³ d'un mélange gazeux dont 30cm³ sont absorbables par la potasse et 10cm³ par le phosphore.

1. Sachant que tous les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions, déterminer les coefficients x et y.
2. Ecrire la formule brute de l'hydrocarbure et nommer-le.

Indication : la potasse absorbe le dioxyde de carbone et le phosphore fixe le dioxygène.

Exercice 3

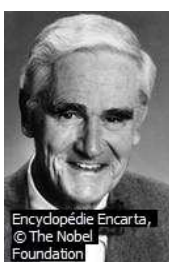
La combustion complète de 2,9 g d'un hydrocarbure A de formule C_xH_y nécessite exactement 10,4g de dioxygène, et fournit de l'eau et 8,8g de dioxyde de carbone.

1. Ecrire l'équation-bilan de la combustion.
2. Déterminer la masse d'eau formée
3. Calculer les quantités de matière d'eau et de dioxyde de carbone mises en jeu dans cette réaction. En déduire le rapport $\frac{x}{y}$.
4. La masse molaire de l'hydrocarbure étudié est de 58 g.mol⁻¹ ; en déduire sa formule brute.
5. Donner la formule développée et le nom des isomères de A.

Exercice 4

- 1 - La combustion d'un composé A donne uniquement du dioxyde de carbone et de l'eau. Que peut-on déduire quand a la nature de A ?
- 2 - En partant de 7,2g de A, on obtient 22g de CO_2 et 10,8g d'eau. Sachant que A est un alcane, écrire l'équation générale de sa combustion puis établit la formule brute de A.
- 3 - Donner les isomères de chaines de cet hydrocarbure.
- 4 - Ecrire l'équation bilan de monochloration de A en présence de lumière.
- 5 - L'analyse des dérivés monochlorés de A montre qu'il n'existe qu'un seul produit.
En déduire l'isomère correspondant à A.

Un peu d'histoire de la science



Cram, Donald James (1919-2001), organicien américain, colauréat du prix Nobel de chimie en 1987 pour sa contribution au développement de la chimie supramoléculaire. Né à Chester (Vermont), Donald James Cram obtient son doctorat à l'université Harvard en 1947. À partir de 1958, il enseigne la chimie à l'université de Californie de Los Angeles (UCLA). Il y obtient, en 1985, la chaire Saul Winstein en tant que professeur de chimie organique.

Chapitre 3Titre du cours : **Les alcènes et alcynes****Objectifs spécifiques**

- Connaître la structure et la nomenclature des composés insaturés.
- Identifier la formule de l'alcène et de l'alcyne.
- Connaître les propriétés chimiques des composés insaturés.
- Découvrir quelques applications pratiques.

Plan du cours

Voir cours

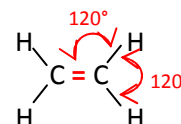
Alcènes et alcynes**I- Les alcènes****1- Structure des alcènes****1.1- Ethylène**

L'hydrocarbure le plus simple ayant une double liaison entre deux atomes de carbone est l'éthylène (ou éthène).

Formule brute ; C_2H_4

Formule développée ;

Chaque atome de carbone est trigonal.

La libre rotation autour de la liaison $C=C$ est impossible.**1.2- Définition**

Tout hydrocarbure qui possède une double liaison entre deux atomes de carbone est un **alcène**. La molécule d'un alcène est insaturée et plane.

1.3- Formule générale

La formule générale des alcènes non cycliques est C_nH_{2n} (où $n \geq 2$ et $n \in \mathbb{N}$).

2- Nomenclature

Le nom d'un alcène dérive de celui de l'alcane correspondant en indiquant l'indice de position qui est le numéro du 1^{er} atome de carbone rencontré dans la double liaison.

Le suffixe « **ane** » de l'alcane est remplacé par « **ène** » précédé de son indice de position dans la chaîne principale.

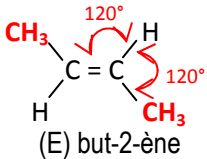
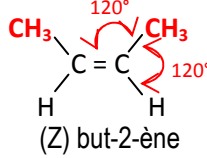
Formule semi-développée	$CH_2=CH-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH=CH-CH_3$	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$
Nom	Propène	But-1-ène	But-2-ène	2-méthylpropène

3- Isomérisation**3.1- Isomère de position et isomère de chaîne**

Formule brute du composé	Isomère de position	Nom	Isomère de chaîne	Nom
C_4H_8	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	But-1-ène	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (ou $CH_3-CH=CH-CH_3$)	But-1-ène (ou but-2-ène)
	$CH_3-CH=CH-CH_3$	But-2-ène	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	2-méthylpropène

3.1- Isomère Z-E

L'isomérisation Z-E concerne la disposition spatiale des groupes alkyles par rapport à l'axe de la double liaison C=C.

Disposition des groupes alkyles	Isomérisation	Composé	Représentation
Les groupes alkyles sont de part et d'autre de l'axe de la liaison C=C.	Isomère E	C ₄ H ₈	 (E) but-2-ène
Les groupes alkyles sont du même côté de l'axe de la liaison C=C.	Isomère Z		 (Z) but-2-ène

II- Les alcynes

1- Structure des alcynes

1.1- Acétylène

L'hydrocarbure le plus simple ayant une triple liaison entre deux atomes de carbone est l'acétylène.

Formule brute ; C₂H₂

Formule développée ; H-C ≡ C-H

Chaque atome de carbone est digonal. La molécule est linéaire.

1.2- Définition

Tout hydrocarbure qui possède une triple liaison entre deux atomes de carbone est un **alcyne**. La molécule d'un alcyne est insaturée.

1.3- Formule générale

La formule générale des alcynes non cycliques est C_nH_{2n-2} (où n ≥ 2 et n ∈ N).

2- Nomenclature

Le nom d'un alcyne dérive de celui de l'alcène correspondant. Le suffixe « **ène** » de l'alcène est remplacé par « **yne** ».

Formule semi-développée	CH ≡ C-CH ₃	CH ≡ C-CH ₂ -CH ₃	CH ₃ -C ≡ C-CH ₃	CH ≡ C-CH(CH ₃)-CH ₃
Nom	Propyne	But-1-yne	But-2-yne	3-méthylbut-1-yne

3- Isomère de position et isomère de chaîne

Formule brute du composé	Isomère de position	Nom	Isomère de chaîne	Nom
C ₅ H ₈	CH ≡ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Pent-1-yne	CH ≡ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ (ou CH ₃ -C ≡ C-CH ₂ -CH ₃)	Pent-1-ène (ou pent-2-ène)
	CH ₃ -C ≡ C-CH ₂ -CH ₃	Pent-2-yne	CH ≡ C-CH(CH ₃)-CH ₃	3-méthylbut-1-yne

III- Propriétés chimiques des alcènes et alcynes

1- Réaction de combustion

Types de réaction	Equation-bilan	Exemples
Combustion des alcènes	$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow n CO_2 + n H_2O$	$C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$
Combustion des alcynes	$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 \rightarrow n CO_2 + (n-1) H_2O$	$C_2H_2 + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$

2- Réaction d'addition

Types de réaction	Equation-bilan	Exemples
Hydratation des alcènes symétriques	$C_nH_{2n} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_nH_{2n+1}-OH$ L'hydratation d'un alcène symétrique conduit à un alcool	$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-OH$
Hydratation des alcènes dissymétriques	$R-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} R-CH(OH)-CH_3 \text{ (1)} \\ R-CH_2-CH_2-OH \text{ (2)} \end{cases}$ L'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit à deux alcools (1) et (2), dont l'alcool (1) est majoritaire.	$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} CH_3-CH(OH)-CH_3 \text{ (1)} \\ CH_3-CH_2-CH_2-OH \text{ (2)} \end{cases}$ L'alcool (1) est majoritaire. L'alcool (2) est minoritaire.
Hydratation des alcynes	1. Alcynes ayant la triple liaison en bout de chaîne $R-C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} R-CH_2-CH=O$ 2. Alcynes n'ayant pas la triple liaison en bout de chaîne $R-C \equiv C-R' + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} R-CH_2-CO-R'$	$CH_3-C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} CH_3-CH_2-CH=O$ $CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
Hydrogénation des alcènes	$C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{Pt/Ni} C_nH_{2n+2}$ L'hydrogénation d'un alcène conduit à un alcane	$CH_3-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$
Hydrogénation des alcynes	$R-C \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Ni} R-CH=CH_2$	$CH_3-C \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Ni} CH_3-CH=CH_2$
Addition de HCl sur des alcènes	$R-CH=CH_2 + HCl \rightarrow R-CH(Cl)-CH_3$	$CH_3-CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH(Cl)-CH_3$
Addition de HCl sur des alcynes	$R-C \equiv CH + HCl \rightarrow R-C(Cl)=CH_2$	$CH_3-C \equiv CH + HCl \rightarrow CH_3-C(Cl)=CH_2$

Remarque

Au cours d'une réaction d'addition de chlorure d'hydrogène sur une molécule d'alcène ou d'alcyne, l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le plus hydrogéné.

Application 1

Un hydrocarbure de la famille des alcynes contient en masse 9 fois plus de carbone que d'hydrogène.

- Déterminer sa formule brute et son nom.
- On réalise une hydrogénation complète de 20cm³ de cet hydrocarbure dans les conditions normales.
 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction
 - Donner la formule semi-développée du composé saturé puis calculer sa masse.

Résolution de l'application 1

- la formule brute

La formule générale des alcynes est C_nH_{2n-2} donc $m(C)/m(H) = 9$

$\Rightarrow 12n/(2n-2) = 9$ et $n = 3$ et la formule brute est C_3H_4 nom : le propyne.

- Equation-bilan de la réaction ; $C_3H_4 + 2H_2 \xrightarrow{Ni \text{ ou } Pt} C_3H_8$

- Le produit obtenu est le propane ; $CH_3-CH_2-CH_3$

La masse de propane ; $m = nxM = \frac{V}{V_0} \cdot M = (20/22,4) \times (12 \times 3 + 8) = 39,28g$

Application 2

On donne en g/mol : $M(C) = 12$; $M(Br) = 80$ et $M(H) = 1$.

Un hydrocarbure A contient 85,71% en masse de carbone.

- A quelle famille appartient A sachant que sa chaîne carbonée est ouverte ?

- A l'obscurité, A réagit mole à mole avec le dibrome.

Le composé B obtenu contient 74% en masse de dibrome.

- Quelle est la masse molaire du produit B obtenu ?
- En déduire la masse molaire et la formule brute de l'hydrocarbure A.
- Donner toutes les formules semi-développées possibles de A. Nommer les.
- On désire connaître l'hydrocarbure A.

Pour y parvenir, on procède à l'hydratation de l'hydrocarbure A en milieu acide sulfurique. On obtient majoritairement à l'alcool C, alors que l'hydratation des isomères de l'hydrocarbure A en milieu acide sulfurique, donne majoritairement l'alcool D, isomère de l'alcool C.

- 4.1. Ecrire l'équation-bilan de l'hydratation de tous les composés compatibles à la formule brute de A.
4.2. Identifier (formules semi-développée et nom) les composés A, B, C et D.

Application 3

Un hydrocarbure A contient 85,71% en masse de carbone.

1. A quelle famille appartient A sachant que sa chaîne carbonée est ouverte ?
2. A l'obscurité, A réagit mole à mole avec le dibrome.

Le composé B obtenu contient 74% en masse de brome.

- 2.1. Calculer la masse molaire de A et déterminer sa formule brute.
2.2. En déduire la formule brute de B.

Résolution de l'application 3

1. La famille de A : C_xH_y .

$\%H = 100 - 85,7 = 14,29$ et $12x/y = 85,71/14,29 = 6 \Rightarrow y = 2x$ donc A est un alcène.

- 2.1. La masse molaire de A.

Equation-bilan de la réaction ; $C_xH_{2x} + Br_2 \rightarrow C_xH_{2x}Br_2$.

De l'équation-bilan, on a : $m(B)/M(B) = m(Br_2)/M(Br_2)$ or $M(B) = M(A) + M(Br_2)$

$$\Rightarrow m(B)/m(Br_2) = [M(A) + M(Br_2)]/M(Br_2)$$

donc $M(A) = M(Br_2)[(100/74) - 1] = 2 \times 80 \times [(100/74) - 1] = 56,21 \text{ g/mol}$.

La formule brute de A. $M(A) = 14x = 56 \Rightarrow x = 4$ donc C_4H_8 .

- 2.2. La formule brute de B est $C_4H_8Br_2$.

Application 4 : Alcènes et alcynes

I- L'hydratation en milieu acide de 2,8g d'un alcène A donne 3,7g d'un composé B.

1. Donner la nature de B.
2. Ecrire la formule brute de A
3. En déduire les isomères de A. nommer-les.
4. A est un alcène à chaîne ramifiée.
4.1. Donner son nom.
4.2. Ecrire l'équation de l'hydratation de A en milieu acide sulfurique.

II- C est un alcyne symétrique de même chaîne carbonée que l'isomère non ramifiée de A.

1. Donner la formule semi-développée de C. Nommer-le.
2. D est l'unique isomère de C. Donner sa formule semi-développée et son nom.
3. L'hydratation de C en présence de mercure/nickel donne C_1 . Celle de D donne D_1 .
Ecrire la formule semi-développée de C_1 et celle de D_1 .

Application 5

L'addition du dichlore sur un alcène donne un composé contenant en masse 62,5% de chlore.

1. Déterminer la formule brute de cet alcène.
2. L'hydratation de cet alcène donne un composé A, et l'addition de chlorure d'hydrogène sur le même alcène donne un composé B.

Déterminer la formule semi-développée et le nom des composés A et B.

3. L'alcène utilisé a été obtenu par hydrogénation en présence de palladium d'un composé C.

- 3.1. A quelle famille des hydrocarbures appartient le composé C ?
3.2. Déterminer sa formule semi-développée et son nom.
4. L'hydratation du composé C en présence de sulfate de mercure et d'acide sulfurique donne un composé D.
4.1. A quelle famille appartient le composé D ?
4.2. Donner la formule semi-développée du composé D.

3- Réaction de polymérisation

3.1- Définition

La polymérisation est l'addition les unes aux autres de petites molécules insaturées appelées des **monomères** (ou des **motifs**). Cet enchainement conduit à des grosses molécules appelées **polymères** qui sont des constituants principaux dans la synthèse des matières plastiques.

3.2- Quelques application de la polymérisation

Motif (ou monomère)	Equation-bilan	Nom	Rôle
$-(CH_2-CH_2)-$	$n (CH_2=CH_2) \rightarrow -(CH_2-CH_2)_n-$ pour $n = 2$ $2 (CH_2=CH_2) \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	Polyéthylène	Le polyéthylène est utilisé dans la fabrication des sachets d'emballages, isolants électriques, ...
$-(CH_2-(Cl)CH)-$	$n (CH_2=CH-Cl) \rightarrow -(CH_2-(Cl)CH)_n-$	Polychlorure de vinyle (PVC)	Le polychlorure de vinyle est utilisé dans la fabrication des tuyaux, ...
$-(CH(C_6H_5)-CH_2)-$	$n (CH(C_6H_5)=CH_2) \rightarrow -(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	Polystyrène	Le polystyrène est utilisé dans la protection des matériaux fragiles, ...

Travaux dirigés

Dans tous les exercices qui suivent, on prendra molaires en g/mol. C:12, H : 1, O : 16, Br : 80.

Exercice 1

Un hydrocarbure A réagit très rapidement mole à mole avec le dibrome.

Le produit B obtenu contient 74% en masse de brome.

1. préciser la nature du composé A.
 2. Quelle est la masse molaire et la formule brute de A.
 3. En déduire la masse molaire et la formule brute du produit B obtenu ?
 4. Donner toutes les formules semi-développées possibles de A.
 5. L'hydratation de l'hydrocarbure A conduit majoritairement à l'alcool C, alors que l'hydratation des isomères de A donne majoritairement l'alcool D, isomère de C.
- Donner les formules semi-développées et le nom de A, B, C et D.

Exercice 2

Une masse de 4,2g d'un alcène A décolore de l'eau de brome. On obtient 16,2g de dérivé bromé.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner le nom de cette réaction.
 2. Déterminera la formule brute de A.
- En déduire les formules semi-développées des isomères de A et les nommer.
3. Quel volume d'hydrogène serait-il nécessaire pour réaliser l'hydrogénation de 12,6g de A dans les conditions normales de température et de pression ?
 4. Sachant que l'hydratation de A conduit un alcool unique B, donner la formule semi-développée et le nom des composés A et B.

Exercice 3

On mélange un alcane A, un alcène B et du dihydrogène dans les conditions normales de température et de pression. Les composés A et B possèdent le même nombre d'atomes de carbone.

Réaction 1. La combustion de 50cm³ du mélange produit 105cm³ de dioxyde de carbone.

Réaction 2. Si l'on fait passer 50cm³ du mélange sur du nickel, on obtient 35cm³ d'un gaz unique.

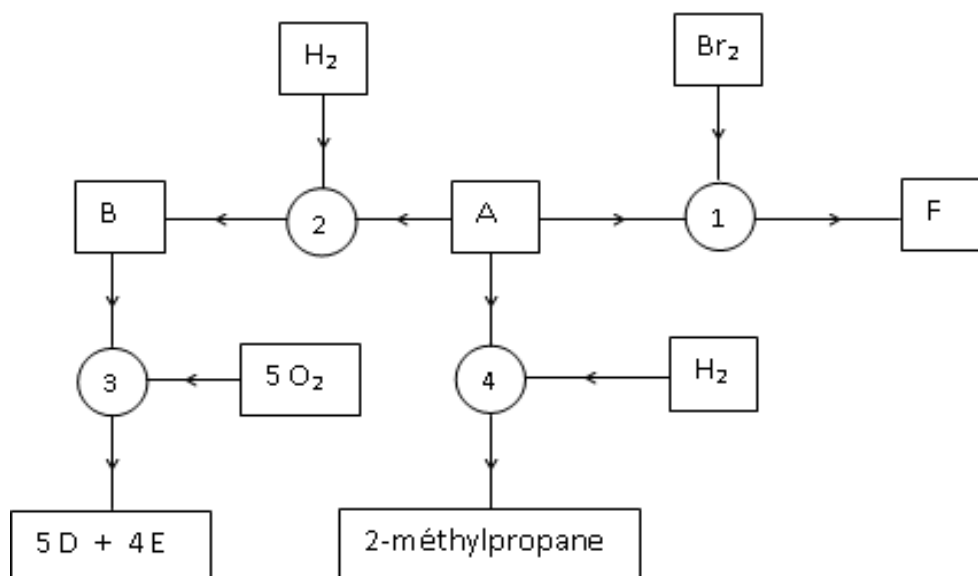
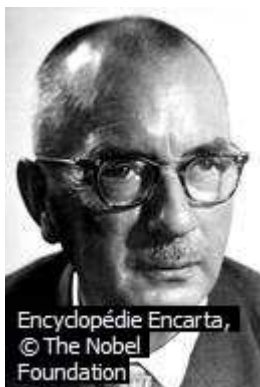
1. Donner le nom de la réaction 2
2. Ecrire l'équation-bilan de la combustion de A et de B.
3. Identifier A et B.
4. Calculer le volume de dihydrogène présent dans le mélange.

Exercice 4

L'organigramme ci-dessous représente une série de réactions chimiques.

Les flèches partent des réactifs et aboutissent aux produits.

1. Ecrire la formule semi-développée du 2-méthylpropène.
2. identifier (formule semi-développée et nom) les composés A, B, D, E et F.
3. nommer les réactions 1, 2, 3 et 4.

**Un peu d'histoire de la science**

Ziegler, Karl Waldemar (1898-1973), chimiste allemand et prix Nobel, connu pour la mise au point d'un procédé de fabrication à basse pression des polyéthylènes. Il fit ses études à l'université de Marburg et enseigna aux universités de Marburg, de Heidelberg et de Halle-Saale. En 1943, il fut nommé directeur des recherches sur la houille à l'institut Max-Planck (autrefois Kaiser Wilhelm Institut). En 1963, Ziegler partagea le prix Nobel de chimie avec le chimiste italien Giulio Natta. Les deux hommes furent récompensés pour leurs études sur les matières plastiques et sur d'autres composants synthétiques d'importance commerciale. Ziegler mit au point les catalyseurs qui contribuèrent à la fabrication de matières plastiques homogènes, solides, dures et réfractaires (« catalyseurs Ziegler-Natta »).

Chapitre 4Titre du cours : Pétrole et gaz naturelsObjectifs spécifiques

- Connaître les opérations de l'industrie du pétrole et des gaz.
- Connaître l'indice d'octane d'une essence.

Pétrole et gaz naturelsA faire en exposéPlan détaillé de l'exposéGénéralitésI - Formation et structure du pétrole et des gaz naturels

1. Formation du pétrole et des gaz naturels
2. Structure du pétrole et des gaz naturels

II - L'industrie du pétrole et des gaz naturels

1. L'extraction du pétrole et des gaz naturels
2. La distillation du pétrole
3. Le craquage catalytique
4. Transport du pétrole et des gaz naturels
5. Production mondiale de pétrole et des gaz naturels

III- Utilité du pétrole et des gaz naturels

1. Utilité du pétrole
2. Utilité des gaz naturels

IV – Pollutions écologiques du pétrole et les gaz naturelsConclusionGénéralités

L'extraction du pétrole et les gaz naturels a commencé dans les années 1859 en Pennsylvanie (USA). Ces ressources constituent de nos jours les matières premières énergétiques les plus utilisées.

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures de familles différentes et associées à des composés oxygénés, azotés et sulfurés. L'exploitation de cette énergie fossile est l'un des piliers de l'économie mondiale parce que le carburant liquide est produit essentiellement du pétrole.

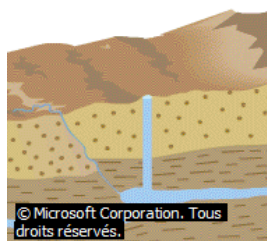
Les gaz naturels sont également un mélange d'hydrocarbures, essentiellement du méthane (à 90%), du diazote, du dioxyde de carbone, du sulfure d'hydrogène,... Les gaz naturels sont incolores, inodores, insipides et plus légers que l'air.

I - Formation et structure du pétrole et des gaz naturels1. Formation du pétrole et des gaz naturels

Le pétrole se forme sous la terre, dans les roches sédimentaires, à la suite d'accumulation suivi de la décomposition lentes de divers organismes terrestres et marins. La formation des gaz naturels est très similaire à celle du pétrole.

En effet, des organismes végétaux et animaux se déposant lentement et progressivement au fond des mers, s'incorporent au fil des années aux roches sédimentaires pour constituer la roche mère.

Recouvert sans cesse de nouveau dépôt et sous l'action conjuguée de la température et de la pression des couches terrestres appelée **gradient géothermique**, ces organismes fusionnent à haute température pour donner naissance à des gaz combustibles appelés gaz naturels ou à des liquides emprisonnés dans les roches-mères appelé le pétrole.



Formation des roches sédimentaires

Les roches sédimentaires résultent du compactage, de la cimentation et de la déshydratation des particules déposées, millénaire après millénaire, au fond des océans. Les différences de couleur et de composition témoignent de la variété des milieux de sédimentation (nature des particules et rythme de leur dépôt). Les roches sédimentaires, les calcaires notamment, contiennent parfois des fossiles de taille variable. Elles se forment également par évaporation de l'eau et précipitation des sels contenus dans les solutions.

2. Structure du pétrole et des gaz naturels

Il est possible de distinguer le pétrole en fonction de son origine et de sa composition chimique.

La densité, la fluidité, la teneur en soufre et autres impuretés. La proportion en différentes classes des hydrocarbures d'un gisement de pétrole diffère d'un autre. D'une manière générale, il existe trois principaux types de pétrole découvert de nos jours :

- pétrole à prédominance paraffinique : les hydrocarbures linéaires sont les plus abondants,
- pétrole à prédominance naphténique : les hydrocarbures à cycles saturés sont les plus abondants,
- pétrole à prédominance aromatique : les hydrocarbures à cycles insaturés sont les plus abondants.

Il existe également plusieurs types de gaz naturels découverts dans les gisements exploités de nos jours. La différence essentielle entre ces gaz réside dans la teneur en méthane et les autres composés azotés, oxygénés et sulfurés qu'ils contiennent.

II – L'industrie du pétrole et des gaz naturels

1. L'extraction du pétrole et des gaz naturels

Le pétrole brut et les gaz naturels étant très souvent présents dans les mêmes gisements, ils sont extraits simultanément. Lorsque les gisements sont situés sur la terre ferme, on parle de gisement on-shore. Pour les gisements situés en pleine mer ou dans les cours d'eau, on parle de gisement off-shore (voir image ci-contre).

Après la prospection, l'extraction et l'acheminement dans les unités de raffinage, intervient la phase industrielle.



Puits de pétrole (Tunisie)

La production d'hydrocarbures de la Tunisie reste à un niveau assez faible par rapport à ses voisins. Cependant, les réserves de pétrole atteignent 57 millions de t et de nouveaux gisements ont récemment été exploités.



Extraction de pétrole (Azerbaïdjan)

Plate-forme pétrolière au large de la mer Caspienne. Cette mer intérieure recèle d'importants gisements d'hydrocarbures qui constituent la principale richesse de l'Azerbaïdjan et la base de son économie.

2. La distillation du pétrole



Pour traiter le pétrole brut extrait des gisements, on le fait chauffer pour provoquer son évaporation successive : on parle de distillation fractionnée du pétrole ou de raffinage du pétrole. En effet le raffinage consiste tout simplement à séparer les constituants du pétrole brut à partir des hydrocarbures légers qui s'évaporent plus rapidement aux hydrocarbures lourds et moins volatils. Ce procédé permet de maximiser la production des couples les plus profitables

(couple essence-gasoil) et de rendre les carburants plus propres à l'emploi (moins de soufre, de particules et de métaux lourds, ...).

3. Le craquage catalytique

Le but de cette opération est de casser des molécules à longue chaîne pour obtenir des molécules à chaîne plus courte. L'opération a lieu vers 450°C, à pression atmosphérique, sur de grosses molécules d'alcanes en présence d'un catalyseur. On obtient des alcanes plus légers, principalement :

- des essences à forts indices d'octane,
- des gaz : méthane, éthane, propane et butane,
- des alcènes,
- du gazole, du fioul.

4. Transport du pétrole et des gaz naturels

Pour transporter les gaz naturels et pétrole des gisements vers les lieux de consommation, les gazoducs et les oléoducs sont les moyens les plus courants. Une partie des gaz naturels consommée dans nos ménages est souvent transportée liquide à environ -162°C à la pression atmosphérique. On parle de gaz naturel liquéfié (GNL).



Oléoduc en Alaska

Cet oléoduc de 1 270 km de long relie la côte arctique à la côte occidentale de l'Alaska et transporte 2 millions de barils de pétrole par jour.

5 - Production mondiale de pétrole et des gaz naturels

Années	1900	1920	1930	1950	1960
Production mondiale (en millions tonnes)	20	100	200	300	1.000

III- Utilité du pétrole et des gaz naturels

1. Utilité du pétrole

On utilise le pétrole comme la principale matière première dans l'industrie chimique et dans la production du carburant des moteurs et engins. Les dérivés du pétrole sont utilisés dans la fabrication des médicaments, des productions agrochimiques, de matières plastiques, de matériaux de construction, de fibres synthétiques, de détergents, de caoutchouc, ...

En somme, le développement industriel de notre ère dépend de l'essor du pétrole et de ses dérivés qui constituent la principale source d'énergie mondiale.

2. Utilité des gaz naturels

Les gaz naturels constituent la principale source de chauffage dans nos ménages. Ils interviennent également dans la fabrication de matières plastiques et de médicaments pharmaceutiques.

IV – Pollutions écologiques du pétrole et les gaz naturels

Le mauvais transport du pétrole et des gaz naturels en quantité massive dans les tankers des pétroliers (navires qui transportent des hydrocarbures) entraîne souvent des explosions et la pollution des océans (marée noire), entraînant parfois de conséquences écologiques sur l'écosystème marin.

L'incendie des puits de pétrole et de gaz naturels lors des conflits politiques, ethniques, tribaux, ... pollue l'atmosphère et conduit au réchauffement de la planète.

Conclusion

Au terme de notre exposé, nous pouvons dire que le pétrole et les gaz naturels proviennent essentiellement des roches sédimentaires.

Le pétrole et les gaz naturels sont d'une importance capitale dans l'économie mondiale vue leurs nombreuses applications variées.

Toutefois, ils constituent une menace pour l'environnement à cause de leur pollution massive de l'atmosphère.

Un peu d'histoire de la science

Drake, Edwin (1819-1880), ingénieur américain, réputé avoir foré le premier puits de pétrole productif aux États-Unis.

Né à Greenville (État de New York), il occupe divers emplois dans sa jeunesse : conducteur de trains, employé dans la marine à vapeur ou l'hôtellerie, entre autres. Son intérêt pour l'extraction pétrolière débute lorsqu'il prend une participation de 200 dollars dans le capital de la Pennsylvania Rock Oil Company, constituée en 1854 pour l'exploitation de ressources pétrolières en Pennsylvanie.

À l'époque, l'huile minérale est souvent utilisée pour les propriétés médicinales qu'on lui prête. On se contente de la recueillir aux endroits où elle affleure. C'est la méthode qu'utilise la Pennsylvania Rock Oil Company, mais Drake est persuadé qu'on peut l'obtenir en bien plus grandes quantités en forant des puits. Il étudie ce procédé, alors employé pour l'exploitation d'eaux salées souterraines, et s'installe à Titusville, en Pennsylvanie. Drake loue les terrains qui lui paraissent le plus à même d'abriter des gisements. Il travaille pendant des mois pour réunir l'équipe et le matériel nécessaires, tout en essuyant les moqueries de la population locale, qui surnomme son projet la « folie de Drake ». Les opérations de forage commencent en juin 1859. Drake améliore le procédé en insérant dans le sous-sol un dispositif de tubage, destiné à protéger le trépan du sable et de l'argile et à éviter les infiltrations d'eau dans le puits. Après des semaines de forage, il atteint la couche de pétrole à une profondeur de 21 m. Le rendement de son exploitation s'élève, au départ, à 40 barils par jour.

Peu doué pour les affaires, Drake ne protège ses techniques de forage par aucun brevet, et perd son capital en l'investissant dans des opérations pétrolières malheureuses. Pendant les dernières années de son existence, il survit grâce à une pension que lui accorde l'État de Pennsylvanie.

Chapitre 5Titre du cours : Le benzèneObjectifs spécifiques

- Connaître la structure du benzène.
- Connaître les propriétés du noyau benzénique.

Plan du cours

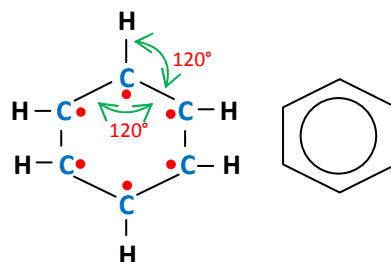
Voir cours

Le benzèneI- Structure du benzène1- Formule brute

La formule brute du benzène est C_6H_6 .

2- Géométrie de la molécule

La molécule du benzène est plane, insaturée et cyclique. La longueur de liaison, C-H est de 110pm et C-C, de 140pm. Dans la molécule de benzène, les six (06) électrons non engagés (voir schéma ci-contre) des atomes de carbone sont mis en commun pour former une liaison collective entre les six (06) atomes de carbone du cycle. Cette liaison est souvent représentée par un cercle.

3- Composés aromatiques

Ce sont des composés organiques qui contiennent un cycle benzénique dans la molécule.

Composés				
Noms	Phénol	Styrène	Naphtalène	Toluène

II- Propriétés chimiques du benzène1- Réaction de substitution

1.1- Bromation du benzène ; $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5-Br + HBr$ (C_6H_5-Br ; bromobenzène)

1.2- Chloration du benzène ; $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-Cl + HCl$ (C_6H_5-Cl ; Chlorobenzène)

1.3- Nitration du benzène ; $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-NO_2 + H_2O$ ($C_6H_5-NO_2$; Nitrobenzène)

2- Réaction d'addition

2.1- Hydrogénation du benzène ; $C_6H_6 + 3 H_2 \xrightarrow{Pt} C_6H_{12}$ (C_6H_{12} ; Cyclohexane)

2.2- Addition de dichlore ; $C_6H_6 + 3 Cl_2 \xrightarrow{Lumière} C_6H_6Cl_6$

3- Dérivés dissubstitués du benzène

Composés			
Noms	1,2-diméthylbenzène (ortho xylène)	1,3-diméthylbenzène (méta xylène)	1,4-diméthylbenzène (para xylène)

4- Rôle des composés aromatiques

Le benzène et les composés dérivés du benzène (composés aromatiques) sont très toxiques. Ils sont utilisés comme des solvants de peintures, colorants, insecticides et aussi dans la fabrication des explosifs.

Application

Un composé de formule brute C_8H_{10} possède un noyau benzénique. Ecrire les formules semi-développées des isomères correspondant à cette formule et les nommer.

Travaux dirigés

Dans tous les exercices, on donne en g/mol : $M(C)=12$ et $M(H)=1$.

Exercice 1

La combustion complète de 0,2mL d'un hydrocarbure liquide de masse volumique $\rho = 866\text{kg/m}^3$ donne un volume de 295cm^3 de dioxyde de carbone, mesuré dans les CNTP. La masse molaire de l'hydrocarbure est 92g/mol et possède un noyau benzénique.

Déterminer :

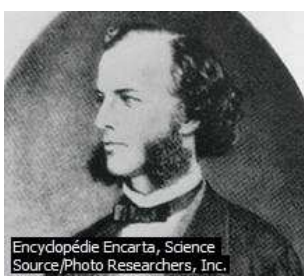
1. la composition centésimale massique de l'hydrocarbure.
2. la formule brute et la formule semi-développée de l'hydrocarbure.

Exercice 2

Le paradichlorobenzène est un insecticide solide à la température ordinaire.

1. Ecrire sa formule brute
2. La synthèse du paradichlorobenzène se fait par :
 - une réaction d'addition du dichlore sur le benzène en présence de trichlorure d'aluminium
 - une réaction de substitution du dichlore sur le benzène en présence de trichlorure d'aluminiumChoisi la bonne réponse et écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.
3. On obtient 8,8g de paradichlorobenzène en faisant réagir du dichlore sur 7,8g de benzène.
 - 3.1. Calculer le rendement de réaction.
 - 3.2. Que peut-on conclure ?

Un peu d'histoire de la science



Encyclopédie Encarta, Science
Source/Photo Researchers, Inc.

Kekulé von Stradonitz, Friedrich August (1829-1896), chimiste allemand, connu pour sa découverte de la structure chimique cyclique de la molécule de benzène. Kekulé est né à Darmstadt. Il étudia l'architecture à l'université de Giessen mais s'orienta vers la chimie après avoir assisté aux conférences du baron von Liebig. En 1856, il devint maître assistant de chimie à l'université de Heidelberg et en 1858, il fut nommé à un poste similaire à l'université de Gand. De 1865 jusqu'à sa mort, Kekulé enseigna la chimie à l'université de Bonn.

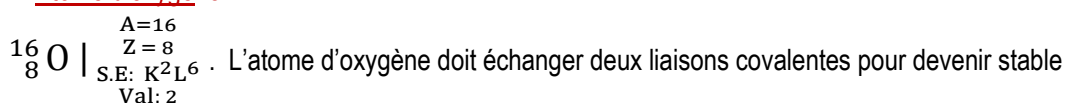
Les résultats des recherches de Kekulé sur les chaînes d'atomes de carbone eurent une grande influence sur l'évolution de la chimie organique. Il introduisit la théorie de la tétravalence du carbone et des liaisons multiples de ce corps, pour former les molécules de composés organiques.

Chapitre 6Titre du cours : Quelques composés organiques oxygénésObjectifs spécifiques

- Connaître la formule et la nomenclature de quelques composés oxygénés.
- Réaliser les modèles de quelques composés oxygénés.

Plan du cours

Voir cours

Quelques composés organiques oxygénésI- Généralités1- Atome d'oxygène

comme le néon (gaz rare le plus proche). On dit que l'atome d'oxygène est divalent.

Il peut établir, soit deux liaisons de covalences simples, soit deux liaisons de covalence double.

2- Définition

Les composés organiques oxygénés sont des composés chimiques (molécules organiques) qui comprennent un ou plusieurs atomes d'oxygène.

Ce sont : les alcools, les éther-oxydes, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et ses dérivés. Ces composés sont très importants en chimie organique.

II- Alcools et éther-oxydes1- Alcools1.1- Définition et formule générale

- Un alcool est un composé organique oxygéné qui contient un groupe **hydroxyle (-OH)** lié à un atome de carbone tétraédrique.

- La formule générale des alcools est **R-OH** où **R = C_nH_{2n+1}** - pour les alcools non cycliques.

1.2- Classes des alcoolsa/ Alcool primaire

Un alcool est dit primaire lorsque l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux atomes d'hydrogène.

Exemple : CH₃-OH ; C₂H₅-OH ; ...

b/ Alcool secondaire

Un alcool est dit secondaire lorsque l'atome de carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène.

Exemple : CH₃-CH(OH)-CH₃ ; CH₃-CH₂-CH(OH)-CH₃ ; ...

c/ Alcool tertiaire

Un alcool est dit tertiaire lorsque l'atome de carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

Exemple : (CH₃)₃C-OH ; CH₃-CH₂-(CH₃)₂C-OH ; ...

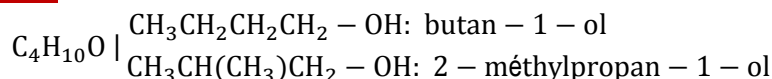
1.3- Nomenclature

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par le suffixe « ol ». La chaîne carbonée principale est la plus longue contenant le carbone fonctionnel. On précise la position du groupe **hydroxyle (-OH)** en donnant le plus petit indice possible au carbone fonctionnel. On précise la position des **éventuelles ramifications**.

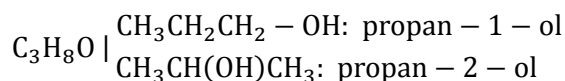
Composés	CH ₃ -OH	C ₂ H ₅ -OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	CH ₃ -CH ₂ -(OH)-CH ₃	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -OH	CH ₃ -(CH ₃)CH(OH)-CH ₃
Noms	Méthanol	Ethanol	Propan-1-ol	Propan-2-ol	2-méthylpropan-1-ol	2-méthylpropan-2-ol

1.4- Isomérisation

a/ Isomère de chaîne



b/ Isomère de position



1.5- Propriétés physiques des alcools

A la température ordinaire, les alcools sont pour la plupart liquides.

2- Ether-oxydes

2.1- Définition et formule générale

- Un éther-oxyde est un composé organique oxygéné qui contient un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone tétraédriques différents.

- La formule générale des éther-oxydes est R_1-O-R_2 où R_1 et R_2 sont des groupes alkyles ($C_nH_{2n+1}-$).

2.2- Nomenclature

Les éther-oxydes sont des oxydes dérivés des alcanes, d'où leur nom « **alcoxyalcane** ».

On utilise aussi le nom « **oxyde d'alkyle** » obtenu en faisant suivre « oxyde de » du nom des deux groupes alkyles liés à l'atome d'oxygène.

Composés	CH_3-O-CH_3	$CH_3-CH_2-O-CH_3$	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
Noms	Méthoxyméthane (ou oxyde de diméthyle)	Méthoxyéthane (ou oxyde de méthyle et d'éthyle)	Ethoxyéthane (ou oxyde de diéthyle)

Remarque

La formule brute $C_nH_{2n+2}O$ (ou $n \geq 2$ et $n \in \mathbb{N}$), est compatible aux alcools et éther-oxydes. On dit que les **alcools et les éther-oxydes sont des isomères de fonctions**.

2.3- Propriétés physiques des éther-oxydes

Les éther-oxydes ne sont pas miscibles à l'eau. A l'exception de l'éthoxy-éthane qui est un gaz, les éther-oxydes sont des liquides à la température ordinaire.

Application 1

Trouver les formules semi-développées des corps de formule brute C_3H_8O .

Préciser leur famille et leur nom.

III- Dérivés carbonyles

1- Définition

Les aldéhydes et les cétones sont des **composés oxygénés** dont la molécule possède le groupe carbonyle ($-CO-$) dans lequel l'atome de carbone est trigonal.

On les appelle les **dérivés carbonyles**. Ils ont la même formule brute $C_nH_{2n}O$.

Ce sont des isomères de fonction.

2- Aldéhydes

2.1- Formule générale

La formule générale des aldéhydes est $R-CH=O$ où le radical $R-$ peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle. **Exemple** : $HCH=O$; $CH_3CH=O$; ...

2.2- Nomenclature

Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par le suffixe « **al** ».

Composés	$H-CH=O$	$CH_3-CH=O$	$CH_3CH(CH_3)CH=O$
Nom	Methanal	Ethanal	2-méthylpropanal

Remarque : le groupement fonctionnel $-CH=O$ est toujours en bout de chaîne.

2.3- Propriétés physiques

A l'exception du méthanal qui est un gaz, certains aldéhydes sont des liquides et d'autres solides à la température ordinaire, selon la masse molaire.

3- Cétones

3.1- Formule générale

La formule générale des cétones est $R-CO-R'$ où les radicaux R - et R' - peuvent être des groupes alkyles identiques ou différents mais pas l'atome d'hydrogène.

Exemple : $CH_3-CO-CH_3$; $CH_3CH_2-CO-CH_3$; ...

3.2- Nomenclature

Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par le suffixe « one ». On indique la position de l'atome de carbone fonctionnel.

Exemple : $CH_3-CO-CH_3$: propanone (ou acetone); $CH_3CH_2-CO-CH_3$: butan-2-one (ou butanone); $CH_3CH(CH_3)-CO-CH_3$: 3-méthylbutan-2-one ; ...

Remarque : le groupement fonctionnel $-CO-$ ne pouvant pas être en de chaîne, il faut donc au moins trois (03) atomes de carbone pour former la molécule d'une cétone.

3.3- Propriétés physiques

Certaines cétones sont des liquides et d'autres solides à la température ordinaire, selon la masse molaire.

Application 2

Trouver les formules semi-développées des corps de formule brute C_4H_8O .

Préciser leur famille et leur nom.

Application 3

La combustion de 8,7g d'un composé organique oxygéné B de formule générale C_xH_yO donne 19,8g de dioxyde de carbone et 8,1g d'eau. La densité de vapeur de B est égale à 2.

2.1. Déterminer la masse molaire de B.

2.2. Ecrire l'équation-bilan de la combustion de B.

2.3. Déterminer la formule brute de B.

2.4. Déterminer les formules semi-développées et les noms des isomères de B.

IV - Composés organiques oxygénés à deux atomes d'oxygène

1- Acide carboxylique

1.1- Définition

Un acide carboxylique est un composé oxygéné qui possède le groupe carboxyle $-COOH$ dans leur molécule.

1.2- Formule générale et nomenclature

a/ Formule générale

La formule générale d'un acide carboxylique est $R-COOH$ où le radical R - est un groupement alkyle, aryle ou un atome d'hydrogène.

Remarque

Le groupement fonctionnel des acides carboxyliques est $-COOH$ dans lequel le carbone fonctionnel est trigonal.

b/ Nomenclature

Pour nommer un acide carboxylique, on détermine la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe carboxyle qui est toujours situé en bout de chaîne. On nomme l'hydrocarbure correspondant en commençant le carbone fonctionnel. On fait précéder le mot « acide » du nom de l'hydrocarbure en remplaçant le « e » final par « oïque ».

Composés	$HCOOH$	CH_3-CH_2-COOH	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$	$\phi-COOH$
Nom	acide méthanoïque (ou acide formique)	acide éthanoïque (ou acide acétique)	acide 2-méthylbutanoïque	acide benzoïque

2.3- Propriétés physiques

De l'acide méthanoïque à l'acide butanoïque, les acides carboxyliques sont miscibles à l'eau.

3- Esters

3.1- Formule générale

Les esters sont des dérivés d'acide carboxylique de formule générale $R-COO-R'$ où R et R' sont des groupements alkyles. Le radical R- peut être un atome d'hydrogène.

3.2- Nomenclature

Comme un ester contient deux chaînes carbonées, son nom comprend deux termes :

- Le premier terme dérive de celui d'un acide carboxylique avec la suppression du mot « **acide** » et le remplacement de la terminaison « **oïque** » par la terminaison « **oate** », désigne la chaîne carbonée contenant le groupe fonctionnel

- Le second terme est le nom du groupement alkyle lié à l'atome d'oxygène précédé de la préposition « **de** ».

Composés	$H-COO-CH_3$	$CH_3-COO-CH_3$	$CH_3-COO-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-COO-CH(CH_3)-CH_3$
Nom	méthanoate de méthyle	éthanoate de méthyle	éthanoate d'éthyle	2-méthylpropanoate de 1-méthyléthyle

Remarque

La formule brute $C_nH_{2n}O_2$ où ($n \geq 2$ et $n \in \mathbb{N}$) est compatible aux acides carboxyliques et aux esters. Ce sont des isomères de fonction.

3.3- Propriétés physiques

Les esters sont des liquides volatils d'odeur caractéristique (odeur fruitée). Ils sont responsables du goût et de l'odeur de nombreux fruits, fleurs et parfums naturels.

Application 4

Trouver les formules semi-développées des corps de formule brute $C_4H_8O_2$.

Préciser leur famille et leur nom.

Application 5

On donne en g/mol. $H = 1$; $C = 12$ et $O = 16$.

L'analyse élémentaire d'un composé organique oxygéné A comportant deux atomes d'oxygènes donne 54,55% de carbone et 36,36% d'oxygène.

1. Déterminer la masse molaire de A
2. En déduire sa formule brute. Quelles sont les familles possibles pour A ?
3. Déterminer les formules semi-développées et les noms des isomères de A.

Travaux dirigés

Dans tous les exercices, on donne en g/mol : $M(C)=12$; $M(H)=1$ et $M(O)=16$.

Exercice 1

1. Un alcool saturé a pour masse molaire 32g/mol. Donner la formule brute et la composition centésimale de ce corps.
2. La vapeur d'un acide carboxylique a pour densité $d = 2,55$. Donner sa composition centésimale.

Exercice 2

Partie I

La composition centésimale d'un ester est : C : 54,5% ; H : 9,1% et O : 36,4%.

1. Ecrire la formule générale de l'ester.
2. Déterminer sa formule brute.
3. Déterminer les formules semi-développées possibles. Nommer ces isomères.

Partie II

La combustion complète de 6g d'un alcool exige 14,4g de dioxyde de carbone.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
2. Déterminer la formule brute de cet alcool.
3. Déterminer toutes les formules semi-développées possibles de cet alcool. Nommer-les.

Exercice 3

La combustion complète de 3,6g d'un composé organique A de formule brute C_xH_yO donne de l'eau et un volume $V = 4,8L$ de dioxyde de carbone.

La densité de vapeur de ce composé est $d = 2,48$.

1. Ecrire l'équation-bilan de cette combustion.
2.
 - 2.1. Déterminer la valeur du coefficient x .
 - 2.2. En déduire la valeur du coefficient y à partir de la masse molaire du composé A.
 - 2.3. Ecrire la formule brute de A.
3.
 - 3.1. A quelles familles des composées organiques appartient le composé A ?
 - 3.2. Déterminer toutes les formules semi-développées possibles de A en indiquant leur famille respective. Nommer-les. On donne le volume $V_m = 24 L/mol$.

Exercice 4

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

On dissout 11,5g de A dans 1L d'eau et on dose la solution obtenue avec une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration 1mol/L. 20mL de solution acide sont dosés par 5mL de soude pour atteindre l'équivalence acido-basique.

1. Calculer la masse molaire de A.
2. En déduire sa formule brute.
3. Proposer une formule semi-développée pour A. Donner sa famille et nommer-le.

Exercice 5

1. La vapeur d'un acide carboxylique a pour densité $d = 2,551$.

- 1.1. Déterminer la formule brute de cet acide.
- 1.2. Donner sa composition centésimale.

2. La masse molaire d'un ester est 74g/mol.

- 2.1. Donner sa formule brute.
- 2.2. Déterminer toutes les formules semi-développées possibles de cet ester. Nommer les.

Exercice 6

Un composé organique A ($C_xH_yO_2$) de masse 2,2g contient en masse 36,4% d'oxygène. Sa combustion complète dans le dioxygène produit une masse $m = 4,39g$ de CO_2 .

1. Déterminer
 - 1.1. La masse molaire M_A
 - 1.2. La formule brute du composé organique A.
2. donner les formules semi-développées possibles de tous les isomères de A, préciser leur famille et nommer-les.

Chapitre 7Titre du cours : L'éthanol**Objectifs spécifiques**

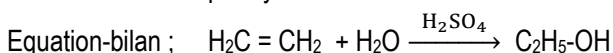
- Connaitre l'obtention de l'éthanol.
- Connaitre les produits de l'oxydation de l'éthanol.

Plan du cours

Voir cours

L'éthanol**I- Préparation de l'éthanol****1- A partir de l'éthylène**

L'éthanol s'obtient par hydratation en milieu acide de l'éthylène.

**2- A partir de la fermentation des jus sucrés**

La fermentation de jus sucrés conduit à l'éthanol.

Remarque : La fermentation du raisin permet d'obtenir le vin rouge.

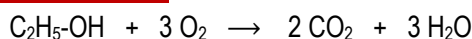
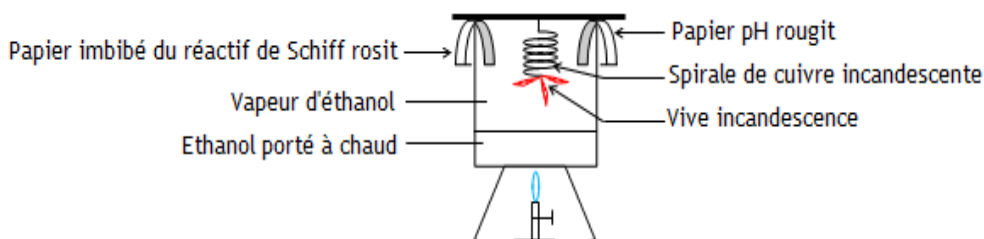
II- Oxydation de l'éthanol**1- Combustion de l'éthanol****2- Oxydation ménagée par le dioxygène de l'air****2.1- Expérience et observations**

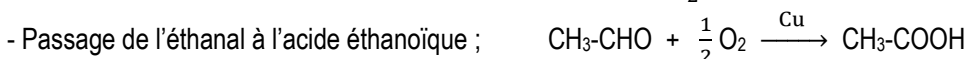
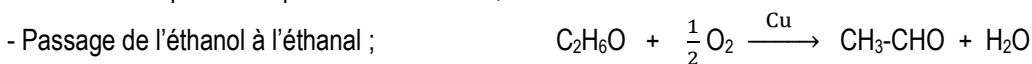
Schéma de l'expérience de la lampe sans flamme

2.2- Interprétations

- La vive incandescence indique que la réaction est exothermique.
- La couleur rose du papier imbibé du réactif de Schiff indique la formation de l'éthanal.
- La couleur rouge du papier pH indique la formation de l'acide éthanoïque.

2.3- Conclusion

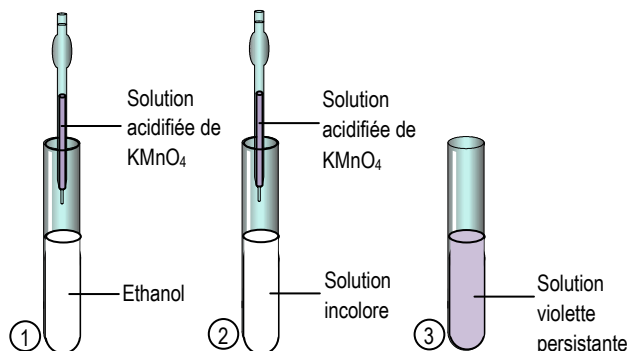
L'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air conduit à la formation de l'éthanal puis à l'acide éthanoïque. Les équations-bilans sont ;

**3- Oxydation de l'éthanol par les ions MnO_4^- en milieu acide****3.1- Expériences et observations**

Ajoutons quelques gouttes de permanganate de potassium acidifié dans l'éthanol (figure 1). La solution reste la solution incolore (figure 2).

La solution incolore devient violette lorsqu'on ajoute encore quelques gouttes de permanganate de potassium (figure 3).

- Quelques gouttes de la solution incolore sur du papier imbibé de réactif de Schiff donnent une coloration rose.
- Quelques gouttes de la solution violette sur le papier pH donnent une coloration rouge.



3.2- Interprétations

- L'ajout de quelques gouttes de permanganate de potassium acidifié à l'éthanol donne la d'éthanal.
- En ajoutant encore quelques de permanganate de potassium acidifié à l'éthanal, on obtient une solution d'acide éthanoïque.

3.3- Conclusion

En milieu acide, les ions permanganate (MnO_4^-), oxydent l'éthanol en éthanal puis en acide éthanoïque.

Application 1

On réalise l'expérience de l'oxydation de l'éthanol en présence du cuivre.

1. Donner le nom de cette expérience.
2. Faire le schéma annoté de l'expérience.
3. Quels sont les produits formés ? Comment peut-on les identifier ?
4. Ecrire l'équation-bilan de la transformation de :
 - 4.1. L'éthanol en éthanal
 - 4.2. L'éthanal en acide éthanoïque
 - 4.3. L'éthanol en acide éthanoïque.
5. Pourquoi le cuivre se maintient-il au rouge au cours de la réaction ?

Application 2

Trois tubes à essais contiennent l'un une solution aqueuse d'éthanol, l'autre une solution aqueuse d'éthanal, et le troisième une solution aqueuse d'acide éthanoïque.

Les étiquettes se sont mouillées et il est impossible d'identifier chacune des solutions.

Pour réétiqueter correctement les tubes à essais, on procède à des tests simples sur un échantillon chacun d'eux. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Tube 1	Tube 2	Tube 3
Solution acidifiée de KMnO_4	rien	Décoloration	décoloration
Réactif de Schiff	rien	Rose	Rien

Identifier la solution contenue dans chacun des tubes à essai.

Travaux dirigés

Dans tous les exercices, on donne en g/mol : $M(C)=12$; $M(H)=1$ et $M(O)=16$.

Exercice 1

On fait agir de l'eau sur un hydrocarbure gazeux insaturé A en présence d'acide sulfurique. On obtient un composé B qui donne par oxydation avec le dioxygène de l'air, en présence de cuivre un composé C qui rosit le réactif de Schiff et un autre composé D. Le composé C peut être obtenu par une oxydation catalysée de l'hydrocarbure A. L'analyse élémentaire du composé B montre qu'il est saturé et contient en masse 52% de carbone et 35% d'oxygène.

1. Identifier (la famille, formule semi-développée et nom) des composés A, B, C et D
2. Ecrire l'équation-bilan de toutes les réactions qui ont eu lieu.
3. Calculer le volume de dioxygène nécessaire pour oxyder 23g de B.
4. En déduire la masse des composés C et de D obtenus. Le volume molaire est 24L/mol.

Exercice 2

Une masse de 9g d'un mélange d'éthanol et d'éthanal sont oxydés par le dioxygène de l'air en présence de cuivre jusqu'à ce que l'on obtienne un seul produit. On dissout ce produit dans l'eau. On verse de l'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2\text{mol/L}$ dans la solution obtenue. Il faut 100mL de la solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir l'équivalence acido-basique.

1. Ecrire l'équation-bilan de chacune des réactions d'oxydation.
2. Calculer les masses d'éthanol et d'éthanal dans le mélange.

Indication : à l'équivalence acido-basique, la quantité de matière de l'acide est égale à celle de l'hydroxyde de sodium.

Chapitre 8

Titre du cours : Estérification et hydrolyse des esters

Objectifs spécifiques

- Découvrir la préparation d'un ester.
- Connaître les caractéristiques de l'estérification et de l'hydrolyse d'un ester.

Plan du cours

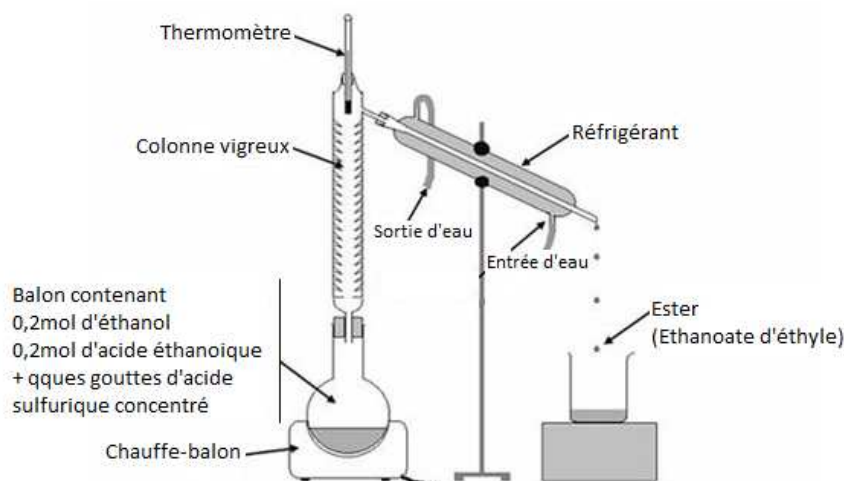
Voir cours

Estérification et hydrolyse des esters

I- Réaction d'estérification

1- Préparation de l'éthanoate d'éthyle

1.1- Expérience et observation



Préparation de l'éthanoate d'éthyle

On obtient un composé organique odorant non miscible à l'eau.

1.2- Interprétation

Le composé organique obtenu est l'éthanoate d'éthyle. C'est un ester.

1.3- Conclusion

L'éthanol réagit (à chaud en présence de l'acide sulfurique) avec l'acide éthanoïque pour donner l'éthanoate d'éthyle.

1.4- Généralisation

L'estérification (*directe*) est une réaction chimique qui se produit entre un acide carboxylique et un alcool pour donner un ester et de l'eau.

2- Etude quantitative de la réaction d'estérification

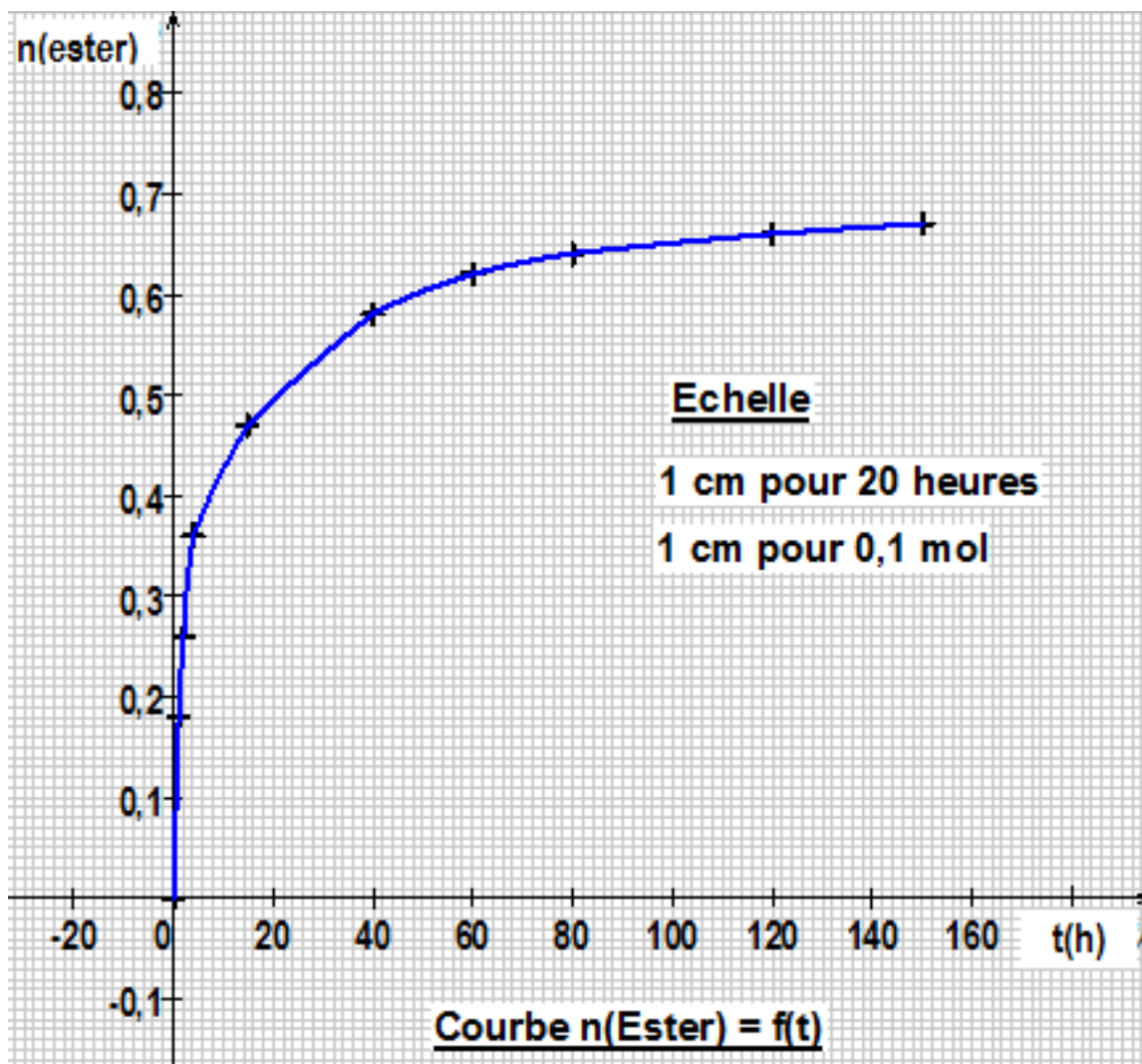
2.1- Expérience

A l'aide du dispositif ci-dessus (voir 1-), on fait réagir 1 mol d'éthanol et 1 mol d'acide éthanoïque, puis on détermine en fonction du temps les quantités de matière d'éthanoate d'éthyle et d'eau formées selon la température du milieu réactionnel.

2.2- Résultats et courbe $n(\text{ester}) = f(t)$

Mélange d'éthanol + acide éthanóïque à 100°C en présence d'acide sulfurique.

Temps (heures)	0	1	2	4	10	40	100	150	200
Quantité de matière (mol)	$n(\text{acide})$	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,42	0,36	0,34
	$n(\text{alcool})$	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,42	0,36	0,34
	$n(\text{ester})$	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,58	0,64	0,67
	$n(\text{eau})$	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,58	0,64	0,67



2.3- Interprétation des résultats

- A partir de $n(\text{ester}) = 0,67$ mol, la réaction d'estérification semble s'arrêter.

L'estérification est une réaction limitée. Cette limite est indépendante de la température.

- L'élévation de la température du milieu réactionnel ne fait qu'accroître la vitesse de la réaction (ou accélérer la réaction). **L'estérification est une réaction lente et athermique.**

- L'utilisation de l'acide sulfurique (qui joue le rôle de catalyseur), permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'estérification, mais ne la modifie pas.

- Au cours de la réaction, $n(\text{ester}) = n_0 - n(\text{acide carboxylique})$, pour notre exemple on a ; $n(\text{ester}) = 1 - n(\text{acide carboxylique})$.

A la limite de l'estérification, on a ; $n(\text{ester}) = \frac{2}{3} n_0$, n_0 étant le nombre de mole initial respectif des réactifs.

2.4- Conclusion

La réaction d'estérification est une **réaction lente, limitée et athermique.**

Remarque

Pour améliorer le rendement de la réaction d'estérification, il faut ;

- introduire l'un des réactifs (acide carboxylique ou alcool) en excès,
- extraire l'ester (ou l'eau) formé au cours de la réaction (au fur et à mesure de leur formation),
- choisir un alcool primaire (au lieu d'un alcool secondaire ou tertiaire).

Voir le tableau ci-dessous.

Classe de l'alcool	Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
Rendement	67%	60%	5%

II- Hydrolyse d'un ester**1- Définition**

L'hydrolyse d'un ester est une réaction chimique entre un ester et l'eau. Elle conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool.

2- Etude quantitative de la réaction d'hydrolyse**2.1- Expérience**

A l'aide du dispositif d'estérification ci-dessus (voir 1-), on fait réagir **1 mol** d'éthanoate d'éthyle et **1 mol** d'eau, puis on détermine en fonction du temps les **quantités de matière d'éthanol** et **d'acide éthanóique** formées selon la température du milieu réactionnel.

2.2- Résultats

Mélange d'éthanoate d'éthyle + eau à 100°C en présence d'acide sulfurique.

Temps (heures)		0	1	2	4	10	40	100	150	200
Quantité de matière (mol)	n(ester)	1	0,82	0,80	0,74	0,72	0,70	0,69	0,68	0,67
	n(eau)	1	0,82	0,80	0,74	0,72	0,70	0,69	0,68	0,67
	n(acide)	0	0,18	0,20	0,26	0,28	0,30	0,31	0,32	0,33
	n(alcool)	0	0,18	0,20	0,26	0,28	0,30	0,31	0,32	0,33

2.3- Interprétation des résultats

- A partir de $n(\text{acide carb.}) = 0,33 \text{ mol}$, la réaction d'hydrolyse de l'ester semble s'arrêter.

L'hydrolyse de l'ester est une réaction limitée.

Cette limite est indépendante de la température.

- L'élévation de la température du milieu réactionnel accélère la réaction.

L'hydrolyse de l'ester est une réaction lente et athermique.

- L'utilisation de l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.
- Au cours de la réaction, $n(\text{acide carb.}) = n_0 - n(\text{ester})$.

A la limite de l'hydrolyse de l'ester, on a ; $n(\text{acide carb.}) = \frac{1}{3} n_0$, n_0 étant le nombre de mole initial respectif des réactifs.

2.4- Conclusion

La réaction d'hydrolyse d'un ester est une **réaction lente, limitée et athermique**.

III- Equilibre chimique

1- Notion d'équilibre chimique

Lors de l'estérification ou de l'hydrolyse d'un ester, à la limite de la réaction, il coexiste dans le milieu réactionnel les composés suivants : l'acide carboxylique, l'alcool, l'ester et l'eau. C'est un état d'équilibre chimique.

2- Equation-bilan et composition du mélange

	Acide carb. + alcool		$\rightleftharpoons$	Ester + eau	
Instant initial	n_0	n_0		0	0
Instant quelconque	$n(\text{acide}) = n_a$	$n(\text{alcool}) = n_a$		$n(\text{ester}) = n_0 - n_a$	$n(\text{eau}) = n_0 - n_a$
Equilibre chimique	$n(\text{acide}) = \frac{1}{3} n_0$	$n(\text{alcool}) = \frac{1}{3} n_0$		$n(\text{ester}) = \frac{2}{3} n_0$	$n(\text{eau}) = \frac{2}{3} n_0$

Application 1

- On fait réagir l'acide éthanóique avec un alcool A.
Le composé B obtenu a une masse molaire $M_B = 102\text{g/mol}$.
 - Donner le nom et les caractéristiques de la réaction.
 - Déterminer la formule brute de B. En déduire celle de A.
 - Ecrire les formules semi-développées possibles de A. Nommer-les.
- Le composé B est l'éthanoate de 1-méthyléthyle.
 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction permettant la synthèse de B.
 - Identifier (formule semi-développée et nom) l'alcool A.
- La masse d'acide éthanóique utilisée est 18g. Calculer :
 - La quantité de matière d'acide éthanóique.
 - La masse du composé B obtenue à l'équilibre chimique.

Application 2

- L'action d'un ester A sur l'eau donne deux composés B et C. L'oxydation ménagée de B dans un excès de permanganate de potassium acidifiée donne C de masse molaire 60g/mol.
 - Déterminer la formule semi-développée et le nom des composés A, B et C.
 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction permettant la synthèse de B et C.
 - Donner le nom et les caractéristiques de la réaction.
- La masse de l'ester A utilisée est 26,4g. Calculer :
 - La quantité de matière d'ester.
 - La masse des composés B et C obtenue à l'équilibre chimique.

Application 3

Un ester a été synthétisé en faisant réagir l'éthanol sur un acide carboxylique A. L'oxydation totale de 0,66g de cet ester produit 1,32g de dioxyde de carbone et 0,54g d'eau.

- Déterminer la formule brute de l'ester. En déduire celle de A.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner son nom et ses caractéristiques.

Application 4

- Un composé organique A a pour formule générale $C_nH_{2n}O_2$.
A quelle(s) famille(s) des composés organiques oxygénés appartient-il ?
- L'analyse d'un échantillon de A fournit les pourcentages suivants :
54,5% de carbone et 9,10% d'hydrogène. Déterminer la formule brute de A.
- L'hydrolyse de A donne l'acide méthanoïque et un composé organique B.
 - Donner les caractéristiques de la réaction produite.

- 3.2. A quelle famille appartient le composé B ?
4. L'oxydation ménagée de B dans un excès de permanganate de potassium acidifié donne le composé C de masse molaire 58g/mol.
- 4.1. Donner la nature et la formule brute de C sachant qu'il ne contient qu'un seul atome d'oxygène. En déduire la formule semi-développée de C. Nommer-le.
- 4.2. Ecrire la formule semi-développée de B. Nommer-le.
5. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'hydrolyse de A.

Travaux dirigés

Dans tous les exercices, on donne en g/mol : $M(C)=12$; $M(H)=1$ et $M(O)=16$.

Exercice 1

Une substance organique C contient en masse 60% de carbone, 25% d'oxygène et 15% d'hydrogène.

1. Déterminer :
- 1.1. Sa formule brute sachant que sa densité de vapeur par rapport à l'air est $d=1,4$.
- 1.2. Les formules semi-développées possibles du composé C et nommer-les.
2. Par oxydation ménagée, le composé C donne un composé B puis un composé final A qui est sans action sur le réactif de Schiff.
- 2.1. Donner le nom du composé C.
- 2.2. En déduire la formule semi-développée et le nom de chacun des composés A et B.
3. Les composés C et A réagissent pour donner les produits D et E. Le produit E peut être obtenu à partir du dioxygène et du dihydrogène.
- 3.1. Identifier les produits D et E (formule semi-développée et le nom).
- 3.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre C et A.
- 3.3. Donner ses caractéristiques.

Exercice 2

1. On réalise l'oxydation du propanal par le permanganate sulfurique.
- 1.1. Quel est la formule semi-développée et nom du composé obtenu ?
- 1.2. Ecrire la formule semi-développée du produit obtenu après sa réaction avec le méthanol ?
- 1.3. Nommer le produit ainsi préparé
2. On oxyde le méthanol par un excès de dichromate de potassium en milieu sulfurique.
- 2.1. Quel est le composé obtenu ?
- 2.2. Quel est le résultat le produit obtenu lors de la réaction de ce composé avec le méthanol, avec l'éthanol ?

Exercice 3

Partie I

On réalise l'hydrolyse d'un ester A. On obtient un acide B et un alcool C.

B peut être obtenu par oxydation de l'éthanal. C, par oxydation, conduit à l'acide méthanoïque.

1. Identifier (formule semi-développée et nom) de A, B, C.
2. Ecrire la réaction d'hydrolyse.

Partie II

1. On prépare un alcool A par hydratation d'un alcène symétrique B de formule C_nH_{2n} .

La combustion complète de l'alcool A produit une masse m_1 de dioxyde de carbone et une masse m_2 d'eau telle que $m_2/m_1=0,615$.

- 1.1. Ecrire l'équation générale de la combustion d'un alcool.
- 1.2. A partir de cette équation, vérifier que $n = 2$.

- 1.3. Donner les formules brute et semi-développée ainsi que le nom de A et B.
2. L'oxydation ménagée de l'alcool A par le permanganate de potassium acidifié en défaut donne les composés C et D. Le composé C rosit le réactif de Schiff alors que le composé D rougit le papier pH.
 - 2.1. Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
 - 2.2. Donner les formules brute et semi-développée puis le nom de C et D.
3. On fait réagir A et D. Pour cela, on acidifie le mélange avec de l'acide sulfurique et on le met au bain-marie à 100°C. Au bout de quelques heures, on constate la formation de deux composés E et F. On isole le composé E qui a pour masse molaire 88g/mol.
 - 3.1. Donner les formules brute et semi-développée puis le nom de E.
 - 3.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction étudiée. Quel est son nom ? Donner ses caractéristiques.
 - 3.3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans le milieu réactionnel ?
4. Au départ, on avait mélangé 12 g de D à 9,2 g de A.
 - 4.1. Déterminer le nombre de mole de chacun des réactifs A et D.
 - 4.2. Calculer la masse de composé E obtenue à l'équilibre chimique.
 - 4.3. En déduire celle du composé A restant dans le milieu réactionnel.

Exercice 4

1.
 - 1.1. Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de tous les esters isomères de formule $C_4H_8O_2$.
 - 1.2. L'un de ces isomères est noté A. son hydrolyse fournit de l'acide méthanoïque et un alcool B. Les vapeurs B, chauffées sur du cuivre à l'abri de l'air, conduisent au propanal.
Ecrire le nom et la formule semi-développée de l'ester A et celui de l'alcool B.
2. On considère deux composés organiques A et B. A est l'acide éthanoïque. B est le méthanol.
 - 2.1. Donner les formules semi-développées de A et B.
 - 2.2. On fait agir B sur A. On obtient les composés C et D. Le composé D peut être synthétisé à partir du dihydrogène et le dioxygène.
 - a/ Donner le nom de la réaction de B sur A et préciser ses caractéristiques.
 - b/ Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer les composés obtenus.
 - 2.3. On a utilisé 6g de A et 3,2g de B.
 - a/ Le mélange est-il équimolaire ?
 - b/ Déterminer la masse de C à l'équilibre chimique.

Exercice 5

1. un hydrocarbure A contient en masse 85,71% de carbone.
Sa densité de vapeur est $d = 0,966$. Déterminer sa formule brute et son nom.
2. l'hydratation de A en milieu acide donne un composé B. L'oxydation de B conduit aux produits C et D. C rosit le réactif de Schiff et D rougit le papier pH.
 - 2.1. Écrire l'équation-bilan de l'hydratation de A en milieu acide et nommer B.
 - 2.2. Identifier les composés B et D (formule semi-développée et nom).
3. on fait réagir C sur D. On obtient un composé E.
 - 3.1. Quel type de réaction se produit-il ? Donner ses caractéristiques.
 - 3.2. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Donner le nom de E.
 - 3.3. Citer les paramètres permettant d'une part d'accélérer la réaction et d'autre part de déplacer l'équilibre.

Exercice 6

On se décide de préparer le 2-méthylpropanoate d'éthyle.

1. Synthèse de l'ester.

1.1. Ecrire la formule semi-développée de cet ester.

1.2. Quel alcool et quel acide doit-on utiliser pour l'obtenir ?

1.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction

2. Condition de la synthèse.

La réaction a lieu dans une ampoule scellée à 100°C en présence d'acide sulfurique.

2.1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2.2. Pourquoi l'expérience est-elle réalisée à chaud (100°C).

3. Calcul de la masse de l'ester.

On a mis 0,15mol d'acide et 0,45mol d'alcool dans l'ampoule. La limite d'estérification pour ces proportions initiales, est de 90%. Calculer la masse d'ester formé à l'équilibre.

Exercice 7

On désire connaître l'alcool utilisé pour la synthèse d'un ester.

1. on chauffe un mélange renfermant 1mol d'acide éthanóïque et 1mol d'un alcool inconnu que l'on notera R-OH. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2. On dose d'heure en heure l'acide restant dans le milieu réactionnel et on obtient les résultats suivants.

Temps (heure)	0	1	2	3	4	5	6	7
Quantité de matière de l'acide restant (mol)	1	0,57	0,42	0,37	0,35	0,34	0,33	0,33

2.1. Tracer la courbe d'estérification (quantité de matière d'ester formé en fonction du temps). Echelle : 1cm pour 1h et 1cm pour 0,1mol d'ester.

2.2. Donner la limite de l'équilibre chimique.

3. La combustion complète de 0,4g de cet ester donne 0,71g de dioxyde de carbone et 0,29g d'eau.

3.1. Donner sa formule brute et sa formule semi-développée. En déduire son nom.

3.2. Identifier l'alcool utilisé (formule semi-développée et nom).

Exercice 8

1. L'oxydation de l'éthanol par le dichromate de potassium en milieu acide :

- sans excès de dichromate de potassium, on obtient deux composés A et B.
- avec un excès de dichromate de potassium, on n'obtient que le composé B.

1.1. Donner la formule semi-développée et le nom de A et B.

1.2. Proposer une méthode permettant de mettre respectivement en évidence A et B ?

2. On fait réagir B avec l'éthanol, à chaud et en milieu acide sulfurique. Au bout d'une semaine, on constate la formation de deux composés C et D.

La masse molaire de D est 88g/mol.

2.1. Donner la formule semi-développée et le nom de C et D.

2.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction étudiée.

2.3. Donner son nom et ses caractéristiques.

2.4. Pourquoi a-t-on chauffé et acidifié le milieu réactionnel.

3. Le mélange contient au départ 9,2g d'éthanol et 12g de B.

Calculer la masse de D obtenue à l'équilibre chimique.

Chimie générale

Chapitre 1

Titre du cours : Les réactions d'oxydoréduction

Objectifs spécifiques

Les réactions d'oxydoréduction

- Connaître les formules des ions correspondants aux métaux usuels : Cu, Zn, Al Pb, Ag et Mg.
- Connaître les définitions des termes : oxydant, réducteur, réduction, oxydation et oxydoréduction.
- Réaliser et observer quelques réactions entre un métal et un ion métallique.
- Connaître la nature de la réaction chimique qui permet la transformation d'un métal en ion métallique et inversement.
- Ecrire une demi-équation électronique et une équation-bilan d'une réaction.

Classification qualitative de couples oxydant/réducteurs

- Comparer la force des réducteurs entre eux et celle des oxydants entre eux.
- Classifier qualitativement quelques couples oxydant/réducteurs.
- Trouver de façon expérimentale la place du couple H^+/H_2 dans cette classification.

Plan du cours

Voir cours

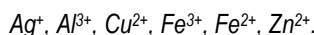
Les réactions d'oxydoréduction

Rappels : Test d'identification de quelques ions métalliques

Pour identifier un ion métallique dans une solution aqueuse, on procède à des tests.

1- Mode opératoire

Dans un tube à essai, introduire environ 2mL d'une solution d'un des cations suivants ;



- Verser une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-) goutte à goutte (agiter après chaque ajout).
- Observer l'évolution du contenu.
- Partager le contenu du tube en deux (02) parties a et b. Dans a, ajouter un excès de soude et dans b, ajouter goutte à goutte une solution aqueuse d'ammoniac (NH_3).

2- Observations

Pour chacun des cations étudiés, notons dans le tableau ; la couleur de la solution initiale, la couleur et l'aspect du précipité, les modifications du précipité lorsqu'on ajoute un excès d'hydroxyde de sodium, lorsqu'on ajoute une solution d'ammoniac.

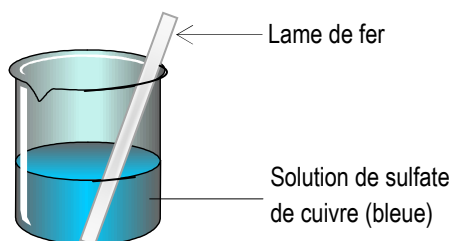
Cation M^{n+}		Hydroxyde $M(OH)_n$			Modification du précipité	
Formule	Couleur	Aspect	Couleur	Formule	Excès d'ions OH^-	En présence de NH_3
Cu^{2+}	Bleu	Précipité	Bleu	$Cu(OH)_2$		Soluble
Al^{3+}	Incolore	Précipité	Blanc	$Al(OH)_3$	Soluble	Insoluble
Zn^{2+}	Incolore	Précipité	Blanc	$Zn(OH)_2$	Soluble	Soluble
Ag^+	Incolore	Précipité	Blanc qui noircit à la lumière	$AgCl$		Soluble
Fe^{2+}	Vert pale	Précipité	Verdâtre	$Fe(OH)_2$	Précipité qui rougit à l'air (Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+})	
Fe^{3+}	Jaune – orangé	Précipité	Rouille	$Fe(OH)_3$		

I- Réaction entre un métal et un ion métallique

1- Réaction entre le fer et les ions cuivre II

1.1- Expériences et observations

Plongeons une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} ; SO_4^{2-}).



Voir la figure ci-contre.

- La solution bleue devient vert-pale.

Les ions Cu^{2+} réagissent spontanément avec les atomes de fer pour donner des ions Fe^{2+} .

- On observe un dépôt rougeâtre sur la lame de fer.

Les ions Cu^{2+} sont réduits en atome de cuivre.

1.2- Conclusion

Les ions Cu^{2+} réagissent avec les atomes de fer pour donner du cuivre et des ions Fe^{2+} .

1.3- Equation-bilan

On peut décomposer la réaction produite en deux réactions chimiques simultanées.

a/ Oxydation du fer

Chaque atome de fer cède deux électrons et se transforme en ion Fe^{2+} . On dit que le fer est oxydé en ion Fe^{2+} . $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

b/ Réduction de l'ion cuivre II

Chaque ion Cu^{2+} capte deux électrons et se transforme en atome de cuivre. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

c/ Réaction d'oxydoréduction

La somme des deux demi-équations électroniques ci-dessus donne : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

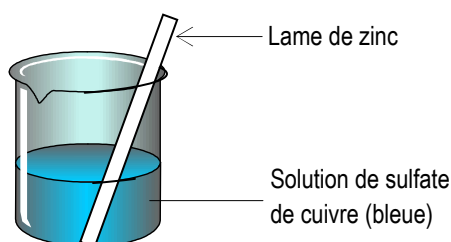
Remarque

Oxydant ; les Cu^{2+} . Réducteur ; le métal fer.

2- Réaction entre le zinc et les ions cuivre II

2.1- Expériences et observations

Plongeons une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} ; SO_4^{2-}).



Voir la figure ci-contre.

- La solution bleue devient incolore.

Les ions Cu^{2+} réagissent spontanément avec les atomes de zinc pour donner des ions Zn^{2+} .

- On observe un dépôt rougeâtre sur la lame de zinc.

Les ions Cu^{2+} sont réduits en atome de cuivre.

2.2- Conclusion

Les ions Cu^{2+} réagissent avec les atomes de zinc pour donner du cuivre et des ions Zn^{2+} .

2.3- Equation-bilan

La réaction produite se décompose en deux réactions chimiques simultanées.

Chaque atome de Zn cède deux électrons et se transforme en ion Zn^{2+} . On dit que le zinc est oxydé en ion Zn^{2+} . $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

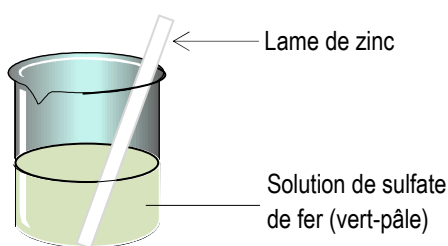
Chaque ion Cu^{2+} capte deux électrons et se transforme en atome de cuivre. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

L'équation-bilan des 2 demi-équations électroniques donne : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Remarque: Oxydant ; les Cu^{2+} . Réducteur ; le métal zinc.

3- Réaction entre le zinc et les ions fer II

3.1- Expériences et observations



Plongeons une lame de zinc dans une solution de sulfate de fer (Fe^{2+} ; SO_4^{2-}). Voir la figure ci-contre.

- La solution vert-pâle devient incolore.

Les atomes de zinc réagissent spontanément avec les ions Fe^{2+} pour donner des ions Zn^{2+} .

- On observe un dépôt grisâtre sur la lame de zinc.

Les ions Fe^{2+} sont réduits en atome de fer.

3.2- Conclusion

Les ions Fe^{2+} réagissent avec les atomes de zinc pour donner du fer et des ions Zn^{2+} .

3.3- Equation-bilan

La réaction produite se décompose en deux réactions chimiques simultanées comme suit.

Chaque atome de Zn cède deux électrons et se transforme en ion Zn^{2+} . On dit que le zinc est oxydé en ion Zn^{2+} . $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Chaque ion Fe^{2+} capte deux électrons et se transforme en atome de fer. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$.

L'équation-bilan s'écrit : $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$.

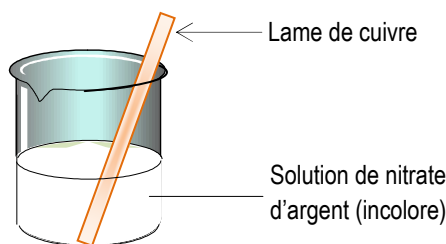
Remarque

Oxydant ; les Fe^{2+} . Réducteur ; le métal zinc.

4- Réaction entre le cuivre et les ions Ag^+

4.1- Expériences et observations

Plongeons une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-).



Voir la figure ci-contre.

- La solution incolore devient bleue.

Les ions Ag^+ réagissent spontanément avec les atomes de cuivre pour donner des ions Cu^{2+} .

- On observe un dépôt gris-brillant sur la lame de cuivre.

Les ions Ag^+ sont réduits en atome d'argent.

4.2- Conclusion

Les ions Ag^+ réagissent avec les atomes de cuivre pour donner des atomes d'argent et des ions Cu^{2+} .

4.3- Equation-bilan

La réaction produite se décompose en réactions simultanées comme suit.

Chaque atome de cuivre cède deux électrons et se transforme en ion Cu^{2+} . On dit que le cuivre est oxydé en ion Cu^{2+} . $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$. Chaque ion Ag^+ capte un électron et se transforme en atome d'argent. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$.

L'équation-bilan s'écrit : $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$.

Remarque

Oxydant ; les Ag^+ . Réducteur ; le métal cuivre.

II- Définitions

1- Oxydant - réducteur

- Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

- Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

2- Oxydation - réduction

- Une oxydation est une réaction chimique au cours de laquelle un réducteur (espèce chimique) cède un ou plusieurs électrons. Exemple : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

- Une réduction est une réaction chimique au cours de laquelle un oxydant (espèce chimique) capte un ou plusieurs électrons. Exemple : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$.

3- Couple redox M^{n+}/M

3.1- Couple Cu^{2+}/Cu

Dans les expériences (1) et (2), les ions Cu^{2+} ont été réduits en atome de cuivre ;
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Dans l'expérience (4), les atomes de cuivre sont ont été oxydés en ions Cu^{2+} ;
 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$. On résume les deux réactions chimiques en une demi-équation électronique
 comme suit ; $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$. On dit l'ion Cu^{2+} et l'atome de cuivre forme un couple oxydant-
 réducteur (ou couple redox) noté Cu^{2+}/Cu .

3.2- Généralisation

Lorsqu'on peut passer d'une part, d'un métal M à son l'ion métallique M^{n+} par une **oxydation**, et d'autre
 part, d'un ion métallique M^{n+} à son métal M par une **réduction**, alors on dit que l'ion M^{n+} et le métal M
 constitue un **couple redox** noté M^{n+}/M , auquel on associe la demi-équation électronique ;



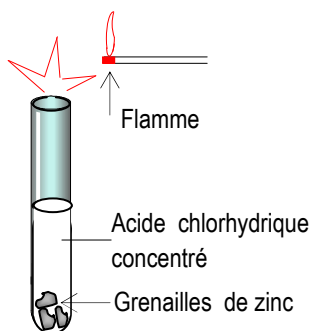
Exemples

Couples	Ag^+/Ag	Fe^{2+}/Fe	Al^{3+}/Al
Demi-équations électroniques	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$

Remarque

L'oxydant et le réducteur sont dits conjugués.

4- Action de l'acide chlorhydrique sur les métaux



4-1. Expériences 1 et observations

Dans un tube à essais, introduisons quelques grenailles de zinc puis recouvrons-les d'acide chlorhydrique concentré. Voir la figure ci-dessous.

- Un intense bouillonnement se produit immédiatement dû à un dégagement gazeux qui prend naissance sur le métal.
- Lorsqu'on approche une flamme de l'ouverture du tube à essais, il se produit une explosion.

Le gaz dégagé est du dihydrogène.

- Quelques gouttes d'hydroxyde de sodium dans le tube à essais donnent un précipité blanc qui se redissout si l'on continue d'en ajouter. La solution contient des ions Zn^{2+} .

4-2. Interprétation

- L'atome de zinc cède 2 électrons selon la demi-équation électronique ; $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.
L'atome de zinc s'oxyde en ion Zn^{2+} .
- Deux ions H^+ capte chacun 1 électron selon la demi-équation électronique ; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.
L'ion H^+ se réduit en molécule de dihydrogène.

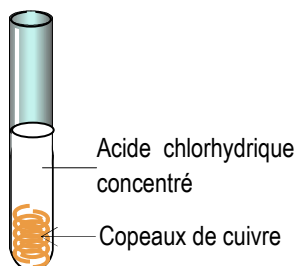
4-3. Conclusion

La solution d'acide chlorhydrique (H^+ , Cl^-) a réagi avec le zinc. Il s'est formé du dihydrogène et des ions Zn^{2+} suivant l'équation-bilan : $2(H^+ ; Cl^-) + Zn \rightarrow H_2 + (Zn^{2+} ; Cl^-)$.

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Le zinc réduit les ions H^+ en molécule de dihydrogène.

Remarque

Tout comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique (H_2SO_4) oxyde le zinc, le fer, l'aluminium, ... en ions Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , ...



4-4. Expériences 2

Introduisons des copeaux de cuivre dans un tube à essais contenant une solution d'acide chlorhydrique. Voir la figure ci-dessous.

Il ne se produit aucune réaction chimique quelque soit la durée de l'expérience. Le cuivre reste inattaqué par l'acide chlorhydrique.

- Le cuivre ne peut pas réduire l'ion H^+ en molécule de dihydrogène.
- L'ion H^+ ne peut pas oxyder le cuivre.

Remarque

Tout comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique (H_2SO_4) ne peut pas oxyder le cuivre, l'argent, l'or, le platine, le palladium, ...

5- Couple H^+/H_2 (ou H_3O^+/H_2)5.1- Expérience et observation

- Faisons passer un courant de dihydrogène sur un papier filtre imbibé d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-).
- Au bout de quelques instants, des petits grains noirs (fines particules d'atomes d'argent) apparaissent sur le papier filtre.

5.2- Interprétation

- Les ions Ag^+ se réduisent en atomes d'argent suivant la demi-équation électronique ; $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$.
- Les électrons nécessaires à la réduction des ions Ag^+ ont été cédés par le dihydrogène suivant la demi-équation électronique ; $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$.

5.3- Conclusion

La réduction des ions H^+ en molécule de dihydrogène, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, et l'oxydation du dihydrogène en ions H^+ , $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$, sont deux réactions inverses auxquelles on associe le couple redox H^+/H_2 (ou H_3O^+/H_2). La demi-équation électronique correspondant est : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$.

6- Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique spontanée entre deux couples redox dans un sens bien déterminé. Toute réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre les couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 selon l'équation-bilan ; $n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightarrow n_1 Ox_2 + n_2 Red_1$.

Exemples

Couples	Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe	Ag^+/Ag et Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn
Equation-bilan	$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$	$2 Ag^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 Ag$	$Fe^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Fe$

Application 1

- Définir les termes suivants : Oxydant, réducteur, oxydation et réduction.
- Qu'appelle-t-on réaction d'oxydoréduction ? Couple oxydant-réducteur ? Demi-équation électronique ?

Application 2

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre :

1.1. Les ions cuivre II et le fer.

1.2. Les ions or et le plomb.

Préciser dans les réactions ci-dessus, l'oxydant et le réducteur, l'espèce chimique qui s'oxyde et celle qui se réduit.

- Compléter les phrases suivantes :

2.1. La réaction entre les ions cuivre II et le fer est une oxydation de..... par

2.2. La réaction entre les ions or et le plomb est une réduction de par

Application 3

- Compléter les équations-bilans ci-dessous puis donner les couples oxydants-réducteurs correspondants.

1.1. + $\rightarrow$ Al^{3+} + Ni

1.2. $Cu + Hg^{2+} \rightarrow$ +

1.3. $Fe +$ $\rightarrow$ + Ag

2. Une lame de fer de masse 500mg est plongée dans 50mL d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 1 \text{ mol/L}$.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

2.2. Comment peut-on identifier le gaz qui se dégage ?

Calculer son volume dans les CNTP lorsque tout le clou a été oxydé.

2.3. Calculer la concentration des ions présents dans le mélange en fin de réaction.

On négligera celle des ions OH^- .

3. On agite, pendant plusieurs heures, un mélange contenant 50mL de solution de sulfate de cuivre de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et 224mg de poudre de fer.

On admettra que la réaction qui a eu lieu est totale. A partir de l'équation-bilan de la réaction, calculer :

3.1. La concentration des ions métalliques présents dans la solution.

3.2. La masse de dépôt de cuivre.

3.3. La masse de fer restant à la fin de la réaction.

Application 4 On donne $V_m = 24 \text{ L/mol}$ et $M(\text{Ni}) = 59 \text{ g/mol}$.

On introduit 300mg de nickel dans 250cm³ d'acide sulfurique concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$.

1. Ecrire le couple redox associé au nickel

2. Ecrire l'équation chimique de dissociation dans l'eau de l'acide sulfurique.

3. En déduire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre le nickel et l'acide sulfurique.

4. Calculer ;

4.1- La concentration des ions H^+ présents dans l'acide sulfurique.

4.2. La concentration de toutes les espèces chimiques présentes en solution, à la fin de la réaction.

4.3. Le volume de dihydrogène dégagé.

III- Classification qualitative de couples redox

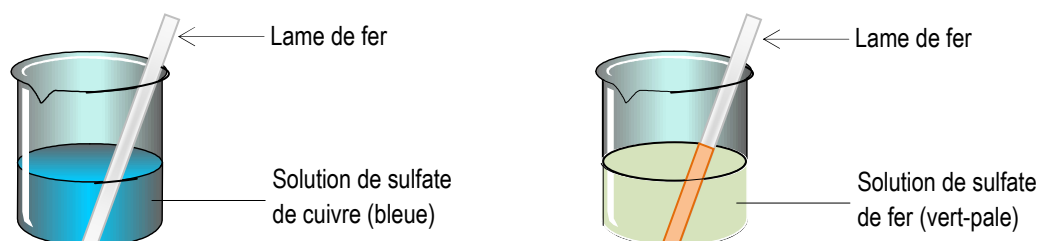
1- Force d'un couple redox

1.1- Comparaison des couples redox Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu

a/ Expériences 1 et observations

Plongeons une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} ; SO_4^{2-}).

Voir la figure ci-dessous.



- La solution bleue devient vert-pale. Les atomes de fer se transforment en ions Fe^{2+} .

- On observe un dépôt rougeâtre sur la lame de fer. Les ions Cu^{2+} se transforment en atomes de cuivre.

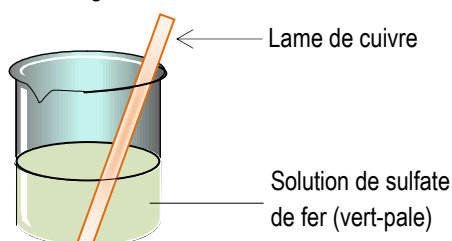
b/ Conclusion

Chaque atome de fer cède 2 électrons à un ion Cu^{2+} . Les ions Cu^{2+} oxydent le fer. De même le fer réduit les ions Cu^{2+} .

c/ Expériences 2

Plongeons une lame de cuivre dans une solution de sulfate de fer (Fe^{2+} ; SO_4^{2-}).

Voir la figure ci-dessous.



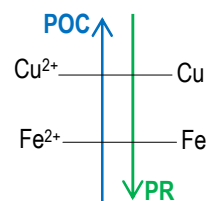
Il ne se produit aucune réaction chimique entre les ions Fe^{2+} et les atomes de cuivre quelque soit la durée de l'expérience.

- Un atome de cuivre ne peut pas céder d'électrons à un ion Fe^{2+} .

- Les ions Fe^{2+} n'oxydent pas les atomes de cuivre. De même le fer ne réduit pas l'ion Cu^{2+} .

1.2- Résultat

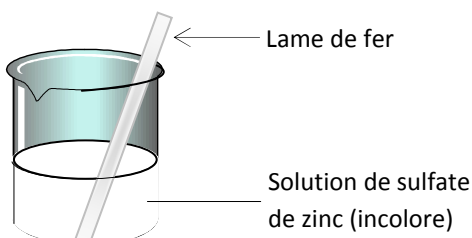
Le fer est plus réducteur que le cuivre et l'ion Cu^{2+} est plus oxydant que l'ion Fe^{2+} . On classe les couples Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu comme suit :



1.3- Comparaison des couples redox Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn

a/ Expériences et observations

Plongeons une lame de fer dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+} ; SO_4^{2-}).



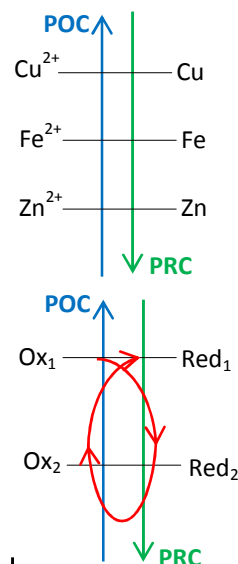
Voir la figure ci-dessous.

Il ne se produit pas réaction chimique entre les ions Zn^{2+} et les atomes de fer.

- Les atomes de fer ne peuvent pas céder d'électrons aux ions Zn^{2+} .
- Les ions Zn^{2+} n'oxydent pas le fer. De même le fer ne peut pas réduire les ions Zn^{2+} .

b/ Conclusion

Le zinc est plus réducteur que le fer. L'ion Fe^{2+} est plus oxydant que l'ion Zn^{2+} . On classe les couples Fe^{2+}/Fe , Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu comme suit :



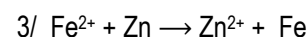
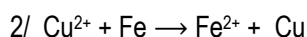
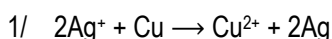
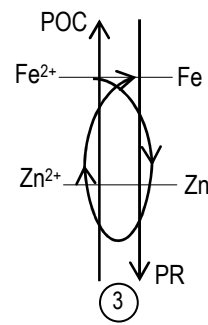
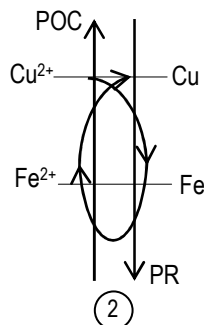
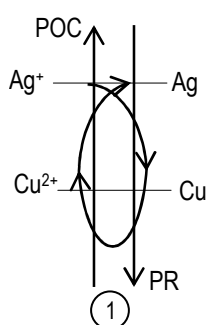
2- Principe de classification

2.1- Règle du gamma

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible.

Si on peut former la lettre « γ » en reliant les deux réactifs (Ox_1 et Red_2) aux deux produits (Ox_2 et Red_1), alors la réaction d'oxydoréduction (réaction spontanée) est possible entre les deux couples redox mise en présence.

2.2- Exemples



2.3- Place du couple H^+/H_2 (ou $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$)

- L'ion hydronium (H_3O^+) oxyde certains métaux comme le plomb, le nickel, le fer, le zinc, l'aluminium, le magnésium, ...

L'ion H_3O^+ est un oxydant plus fort que les ions métalliques Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , ...

- En revanche, d'autres métaux comme le cuivre, l'argent, le palladium, le platine, l'or, ... ne peuvent pas être oxydés par les ions H_3O^+ .

Le classement des couples M^n/M permet de situer donc le couple H^+/H_2 (ou $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$) au-dessus de tous les couples dont le métal est oxydable par l'ion H_3O^+ .

Application 5

On donne en g/mol : $H = 1$, $O = 16$ et $Cu = 63,5$.

Dans une solution de chlorure de mercure II, on plonge une lame de cuivre.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique produite.
2. Le précipité bleu obtenu par l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium sur 100mL de solution, lavé et séché, a une masse $m = 1,95g$. Quelle est la concentration des ions cuivre II présents dans la solution à la fin de la réaction ?

Application 6

On donne en g/mol : $Al = 27$.

Les métaux suivants sont classés par ordre croissant de leur pouvoir réducteur :

Al, Zn, Fe, Cu, Ag.

1. Classer les cations métalliques correspondants par ordre croissant de leur pouvoir oxydant.
2. Que se passe-t-il si :
 - 2.1. Une lame de fer tombe dans une solution de nitrate d'argent ?
 - 2.2. Une lame de cuivre tombe dans une solution de sulfate de zinc ?Ecrire l'équation-bilan correspondante dans le cas où il y a une réaction.
3. On oxyde une masse m d'aluminium par une solution de sulfate de cuivre de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ et de volume $V = 300\text{cm}^3$.
 - 3.1. Écrire l'équation-bilan correspondante à cette réaction
 - 3.2. Calculer la masse m .

Travaux dirigés**I- Réaction d'oxydoréduction****Exercice 1**

On donne en g/mol : $Cu = 63,5$; $Au = 197$ et $Cl = 35,5$.

Pour embellir sa bague en cuivre, Leslie la plonge dans 25cm³ d'une aqueuse de chlorure d'or ($AuCl_3$) de concentration $C = 2.10^{-2}\text{mol/L}$.

La solution se colore en bleue et un dépôt brillant apparaît sur la bague.

1. Donner le nom et la formule du dépôt brillant.
- Quelle est l'ion responsable de la coloration bleue de la solution ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques en précisant l'oxydant et le réducteur.
 3. En déduire l'équation-bilan. Préciser les couples redox mis en jeu.
 4. Le cuivre est en excès.
 - 4.1. Déterminer en fin de réaction la masse d'or déposée.
 - 4.2. La concentration molaire volumique des ions Cu^{2+} .

Exercice 2

On introduit une lame d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre. La solution se décolore progressivement et il apparaît un dépôt rougeâtre sur la lame d'aluminium.

1. Ecrire :
 - 1.1. Les couples redox mis en jeu.
 - 1.2. Les demi-équations électroniques correspondantes à ces couples.
 - 1.3. L'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction. En déduire l'espèce réductrice et l'espèce oxydante.
2. On donne en g/mol : $Cu = 63,5$ et $Cl = 27$.

Déterminer la masse minimale d'aluminium à introduire dans 20cm³ d'une solution sulfate de cuivre de concentration $C = 10^{-2}\text{mol/L}$ pour éliminer tous les ions cuivre II de la solution.

Exercice 3 On donne en g/mol : $Ag = 108$; $S = 32$ et $O = 16$.

Une solution de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) est obtenue en dissolvant une masse $m = 6,24g$ de cristaux de sulfate d'argent dans un volume $V = 50mL$ d'eau distillée. A cette solution, on ajoute des copeaux de cuivre.

1. Ecrire l'équation-bilan de la dissolution des cristaux de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) dans l'eau. Calculer la concentration molaire volumique des ions argent.
2. En fin de réaction, il n'y a plus d'ions argent.
 - 2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction produite.
 - 2.2. Quelle est l'espèce oxydante et l'espèce réductrice ?
3. Calculer en fin de réaction ;
 - 3.1. La masse d'argent obtenue.
 - 3.2. La concentration molaire volumique en ions Cu^{2+} .

II- Classification qualitative de couples redox

Exercice 1 On donne : $M(Zn) = 65,4g/mol$, $M(Ag) = 108g/mol$, $e = 1,6.10^{-19}C$ et $\mathcal{N} = 6,02.10^{23}mol^{-1}$.

1. Une lame de cuivre est plongée dans 100mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 10^{-2}mol/L$. Au bout de 1h, il s'est formé 65mg de métal argent. Quelle est la concentration de la solution en ions argent et en ions cuivre au bout d'une heure ?
2. On plonge une lame de zinc dans 150cm³ d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,2mol/L$.
 - 2.1. Justifier qu'il y a réaction d'oxydoréduction et écrire l'équation-bilan.
 - 2.2. Quelle masse d'argent se dépose-t-il sur la lame de zinc lorsque la quasi-totalité des ions argent ont disparu ?
 - 2.3. Calculer la masse de métal zinc disparu et la quantité d'électricité échangée au cours de cette réaction.

Exercice 2

20mL d'une solution d'acide chlorhydrique sont mis en présence de 0,1g de zinc. On recueille, en fin de réaction 11,4cm³ de dihydrogène, mesurés dans les CNTP, puis on sépare le zinc restant de la solution. On donne : $M(Zn)=65,4g/mol$.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction
2. Calculer :
 - 2.1. La masse de zinc restant
 - 2.2. La concentration des ions zinc dans la solution
3. Quel volume d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,5mol/L$ serait-il nécessaire pour transformer tous les ions zinc en précipité blanc d'hydroxyde de zinc ?
4. Que se passe-t-il si on ajoute encore de l'hydroxyde de sodium ?

Exercice 3

50g d'un mélange de poudre de cuivre et de zinc sont mis en présence d'acide chlorhydrique en excès.

1. Lorsque la réaction s'arrête, on observe un résidu. Donner sa nature.
2. Comment peut-on identifier les ions métalliques présents dans la solution ?
3. On recueille un volume $V=11,2L$ de dihydrogène mesuré dans les CNTP. Calculer la masse de cuivre et celle de zinc dans le mélange.

Exercice 4 On donne en g/mol: $O = 16$; $N = 14$; $Ag = 108$ et $Cu = 63,5$.

On a fabriqué une solution en dissolvant 12,3g de nitrate de cuivre II et 34g de nitrate d'argent dans 500mL d'eau. On néglige toutes les variations de volume pendant la dissolution.

1. Ecrire la formule statistique du nitrate de cuivre II et celle du nitrate d'argent.
2. Calculer les concentrations molaires des ions Cu^{2+} , Ag^+ et NO_3^- présents dans la solution.
3. Quelle est, en fin de la réaction, la masse du dépôt formé sur une lame de cuivre introduite dans 200mL de la solution ?
4. En déduire la nouvelle valeur de la concentration des ions cuivre II dans la solution.
5. Quelle serait, en fin de la réaction, la masse du dépôt formé sur une lame de zinc introduite dans 200mL de la même solution ?

Exercice 5

On dispose de deux béchers contenant chacun 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2mol/L.

1. Dans le premier bécher, on introduit 1,8g de poudre d'aluminium.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction produite et calculer le volume de dihydrogène dégagé dans les CNTP. On donne en g/mol : $Al = 27$; $Fe = 56$.

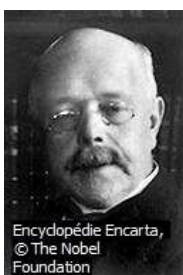
2. Dans le second bécher, on introduit 0,54g d'aluminium et 5g de limaille de fer. Calculer :

- 2.1. La masse de métal restant éventuellement
- 2.2. Les concentrations molaires volumiques des ions en solution.

Exercice 6 $V_m = 22,4 \text{ mol/L}$; $M(Al) = 27 \text{ g/mol}$; $M(Cu) = 63,5 \text{ g/mol}$ et $M(Mg) = 24,3 \text{ g/mol}$.

Un échantillon de 5g d'un alliage d'aluminium, de cuivre et de magnésium à 4% en masse de cuivre est traité par 300mL d'acide sulfurique à froid à 1mol/L. On obtient un dégagement de dihydrogène de volume $V = 5,712 \text{ L}$ et un résidu solide de masse $m = 0,2 \text{ g}$.

1. Donner la nature du résidu.
2. Ecrire les équations-bilans des réactions mises en jeu.
3. Calculer la quantité de matière d'aluminium et de magnésium dans cet alliage.
4. En déduire sa composition massique.
5. Calculer la concentration molaire volumique des ions présents dans la solution à la fin de la réaction.
6. Montrer que la solution est électriquement neutre.

Un peu d'histoire de la science

Nernst, Walther Hermann (1864-1941), chimiste physicien allemand, lauréat du prix Nobel, surtout connu pour ses contributions dans le domaine de la thermodynamique. La thermodynamique traite de la relation entre la chaleur et le travail et de la conversion entre une forme d'énergie et une autre. En étendant les principes exposés dans les deux premières lois, Nernst développa la troisième loi de la thermodynamique, qui fut utile dans le développement de la théorie quantique, concernant la structure et l'énergie de l'atome.

Nernst naquit à Briesen (aujourd'hui Warbrzezno, en Pologne) et fit ses études aux universités de Zurich, Berlin, Graz et Wurtzbourg. Après avoir été professeur à

l'université de Göttingen, il fut nommé professeur de physique à l'université de Berlin en 1905 et devint plus tard le directeur de l'Institut de physique expérimentale de Charlottenburg (Berlin). En 1925, il fut nommé directeur de l'Institut de physique de l'université de Berlin.

Nernst développa une lampe électrique, appelée la lampe Nernst, plus efficace que les anciennes lampes à arc à électrodes de charbon, mais qui devint obsolète avec le développement des lampes modernes à filament. Il apporta des contributions remarquables à l'étude des équilibres chimiques et à la théorie des solutions, en particulier en ce qui concerne la nature des électrolytes. Il mena aussi d'importantes recherches sur les substances à des températures extrêmement basses. Nernst reçut en 1920 le prix Nobel de chimie.

Chapitre 2Titre du cours : **Classification des couples oxydo-réducteurs**Objectifs spécifiques**Classification quantitative de quelques couples oxydant/réducteurs**

- Réaliser une pile en associant deux couples M^{n+}/M différents.
- Préciser sa polarité et définir sa f.é.m.
- Définir le potentiel d'oxydoréduction d'un couple M^{n+}/M .
- Distinguer le potentiel d'oxydoréduction et le potentiel standard.
- Etablir et utiliser un classement quantitatif des couples oxydant/réducteurs.

Plan du cours

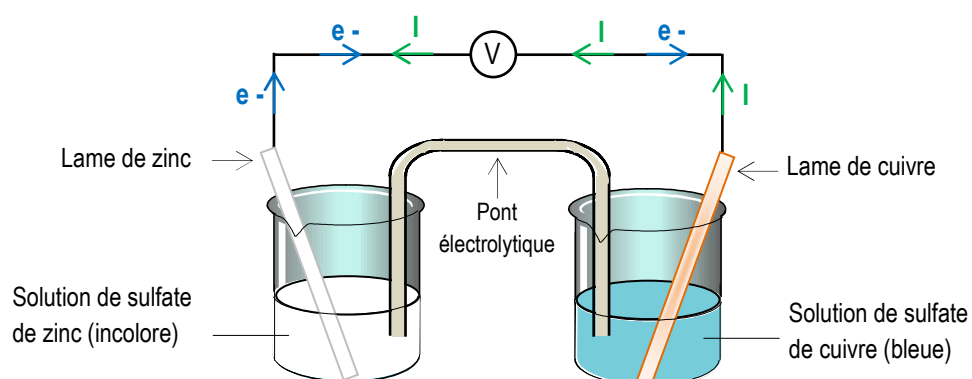
Voir cours

Classification de couples oxydo-réducteursAmorce

La classification qualitative de couples redox permet de prévoir le sens d'une réaction possible d'oxydoréduction mais elle ne dit pas si elle est totale ou non. La classification quantitative de couples redox, basée sur la variation de la grandeur physique appelée **potentiel d'oxydoréduction**, permet de répondre à cette question.

**I- Etude de la pile Daniell****1. Réalisation**

Voir le montage ci-dessus et la figure ci-dessous

**1.1- Observations**

- L'aiguille du voltmètre est déviée. La tension mesurée est appelée la f.é.m. E de la pile.
- Un courant circule entre les lames de cuivre et de zinc.

Sens à l'extérieur de la pile: de la lame de cuivre vers la lame de zinc.

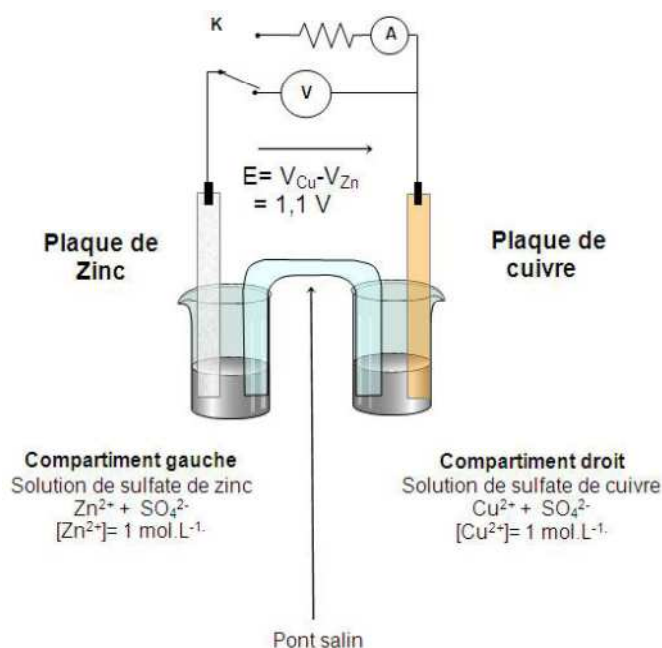
Sens à l'intérieur de la pile: de la lame de zinc vers la lame de cuivre.

- Le pont électrolytique (colonne contenant du coton imbibé d'une solution de KCl) permet la migration des ions d'une solution à une autre.
- Quand on laisse la pile débiter pendant longtemps, on remarque que la lame de zinc diminue et celle de cuivre augmente.

1.2- Interprétation

a/ Réactions aux électrodes

- A la borne négative, les électrons sont fournis par la lame de zinc. Il se produit **une oxydation** suivant la demi-équation électronique ; $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. La lame de zinc diminue.
- Les électrons cédés par la lame de zinc sont consommés par les ions Cu^{2+} de la solution de sulfate de cuivre. Il se produit **une réduction** des ions Cu^{2+} suivant la demi-équation électronique ; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$. Il y a un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre qui augmente sa masse. La lame de cuivre est la borne positive.
- Le fonctionnement de la pile se traduit par la réaction d'oxydoréduction suivante ;

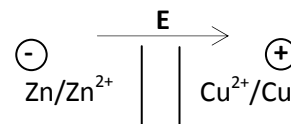


Remarque

- La borne positive d'une pile est toujours le siège d'une réaction de réduction.
- Lorsque la pile fonctionne, les réactions aux électrodes entraînent une augmentation des ions Zn^{2+} à la cathode (ou une diminution de la lame de zinc) et une diminution des ions Cu^{2+} à l'anode (ou une augmentation de la lame de cuivre).
- Pour assurer l'électroneutralité de chacune des solutions de $(\text{Zn}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-})$ et $(\text{Cu}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-})$, les ions Cl^- migrent vers la cathode (lame de zinc) et les ions K^+ vers l'anode (la lame de cuivre).

b/ Représentation de la pile

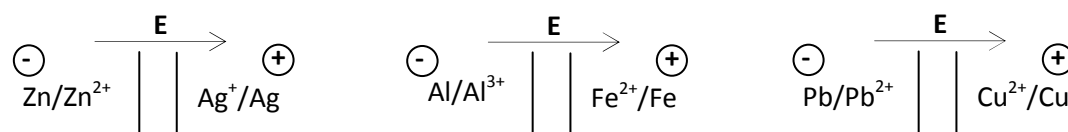
Voir la figure ci-contre



1.3- Conclusion

Lorsque la pile zinc - cuivre (pile Daniell) débite, la concentration des ions Zn^{2+} augmente et celle des ions Cu^{2+} diminue. Cette variation de concentration des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} entraîne la diminution de la fém. E de la pile.

2. Représentation des quelques piles



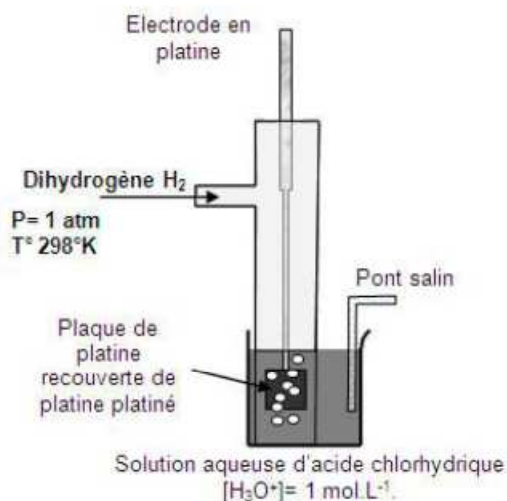
Piles	Equations aux électrodes	Equation-bilans
Zinc – argent	Cathode : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Anode : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$
Aluminium – fer	Cathode : $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ Anode : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Fe}$
Plomb – cuivre	Cathode : $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ Anode : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$

II- Potentiel d'oxydoréduction et classification quantitative de couples redox

1- Electrode normale à hydrogène

Le couple H^+/H_2 (ou H_3O^+/H_2) pris dans les conditions standard ($pH = 0$; pression $P = 1\text{ bar}$ ou $P = 10^5\text{ Pa}$, $T = 298\text{ K}$ ou $t = 25^\circ\text{C}$) est le couple de référence. L'électrode normale à hydrogène est la demi-pile de référence. Son potentiel est choisi nul à toute température et se note $E(H^+/H_2) = 0$.

Voir la figure ci-dessous.

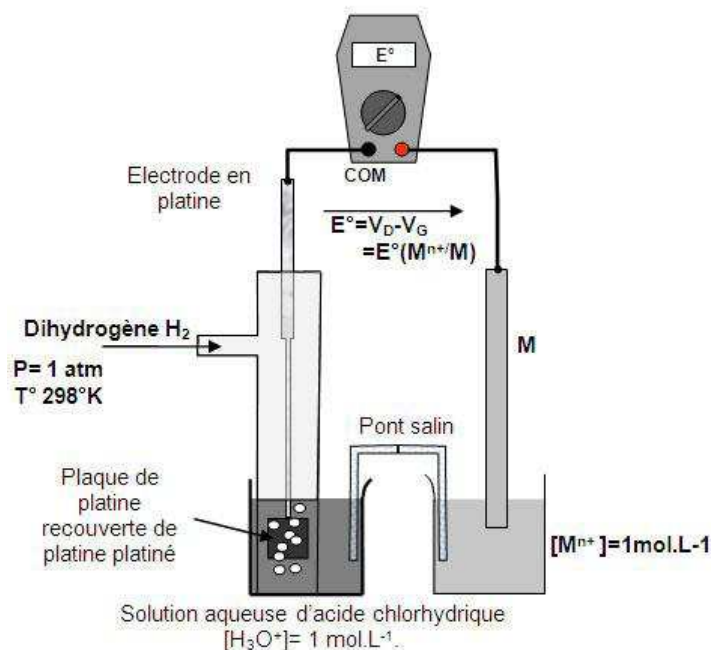


2- Potentiel standard d'oxydoréduction

2.1- Potentiel redox d'un couple M^{n+}/M

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox d'un couple M^{n+}/M est le potentiel du métal M mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ou ENH) dans la demi-pile obtenue en associant la demi-pile M/M^{n+} // à l'ENH. On la note $E(M^{n+}/M)$.

Voir la figure ci-dessous.



2.2- Mesure de la fém. d'une pile

La fém. d'une pile est égale à la ddp entre les bornes des demi-piles qui la constitue. Pour la pile M/M^{n+} // à l'ENH, $E = V(M^{n+}/M) - V(H^+/H_2)$.

On distingue 2 cas possibles :

- Le métal M est un réducteur plus faible que le dihydrogène (ou l'ion M^{n+} est un oxydant plus fort que l'ion H^+). L'ENH est la borne négative de la pile.

Sa fém. est : $E = V(M^{n+}/M) - V(H^+/H_2) = V(M^{n+}/M) - 0 = E(M^{n+}/M)$. $E = E(M^{n+}/M) = V_M$.

- Le métal M est un réducteur plus fort que le dihydrogène (ou l'ion M^{n+} est un oxydant plus faible que l'ion H^+). L'ENH est la borne positive de la pile.

Sa fém. est : $E = V(H^+/H_2) - V(M^{n+}/M) = 0 - V(M^{n+}/M) = -E(M^{n+}/M)$. $E = -E(M^{n+}/M) = -V_M$.

Remarque

Le potentiel redox standard noté E° est celui mesuré dans les conditions standards (pression des espèces chimiques gazeuses $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, température $t = 25^\circ\text{C}$, Concentration des espèces chimiques en solution $C = 1 \text{ mol/L}$).

2.3- Bornes et calcul de la fém. d'une pile

- La borne positive d'une pile est constituée par le métal du couple de potentiel standard le plus élevé.

La réaction d'oxydoréduction possible entre deux couples redox mise en présence est celle qui se produit entre l'oxydant du couple dont le potentiel standard est plus grand et le réducteur dont le potentiel standard est plus petit. Elle est totale si la différence en valeur absolue des potentiels standards des couples est supérieure à 0,3V.

- La fém. d'une pile dans les conditions standards est égale à la différence entre le potentiel standard du couple dont le métal (l'électrode) constitue la borne positive et le potentiel standard du couple dont le métal (l'électrode) constitue la borne négative. $E = E^\circ(+) - E^\circ(-)$.

Exemple

Considérons la pile plomb-argent constituée, dans les conditions standard, par les couples Pb^{2+}/Pb et Ag^+/Ag .

Couples redox	Pb^{2+}/Pb	Ag^+/Ag
Potentiels standard	$E^\circ = -0,13 \text{ V}$	$E^\circ = 0,80 \text{ V}$
Borne de la pile	Le plomb est la borne négative	L'argent est la borne positive
Représentation	$(-) Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag (+)$	
Fém. E	$E = E^\circ(+) - E^\circ(-) = 0,8 - (-0,13) = 0,93 \text{ V}$	

3- Classification quantitative de couples redox

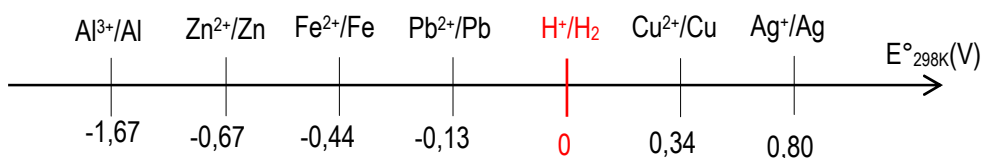
3.1- Principe

Pour comparer deux couples M_1^{n1+}/M_1 et M_2^{n2+}/M_2 , on constitue une pile électrochimique

$(-) M_1/M_1^{n1+} // M_2^{n2+}/M_2 (+)$, en associant les deux demi-piles correspondants.

3.2- Exemples

En choisissant le potentiel standard du couple redox H^+/H_2 (ou H_3O^+/H_2) comme la référence des potentiels redox standards, on obtient le classement suivant.



Application 1

1. Dans une pile, quel métal constitue la borne positive ? Quel métal constitue la borne négative ?
2. Quel est le rôle du pont salin dans une pile ?
3. comment peut-on prévoir la réaction spontanée entre deux couples redox connaissant leur potentiel ?
4. Définir la f.é.m. d'une pile. Comment la mesure-t-on ?
5. Utiliser la classification électrochimique qualitative des couples redox pour identifier les pôles des piles formées par l'association des demi-piles suivantes :
 Pb^{2+}/Pb et Fe^{2+}/Fe ; Ag^+/Ag et Fe^{2+}/Fe ; Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag ; Cu^{2+}/Cu et Al^{3+}/Al
- 5.1. Donner la représentation conventionnelle de ces piles
- 5.2. Ecrire les demi-équations aux électrodes puis l'équation-bilan qui se produit lorsque la pile fonctionne.

Proposition : Donner les réponses dans un tableau.

Application 2

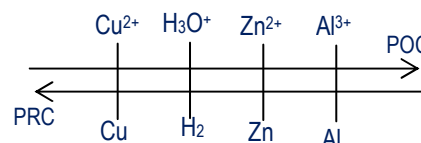
On donne : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23\text{V}$; $M(\text{Ni}) = 58,7\text{g/mol}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$.

1. On désire constituer une pile faisant intervenir les couples Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni .
 - 1.1. Quel est la borne positive de cette pile ? Que vaut sa force électromotrice (fém.) E ?
 - 1.2. Donner sa représentation.
2. Quelle masse la cathode perd-elle lorsque la pile débite un courant de 10mA en 2h?

Application 3 On donne : $M(\text{Al}) = 27\text{g/mol}$ et $M(\text{Zn}) = 65,4\text{g/mol}$.

14g d'un mélange de poudre de zinc, de cuivre et d'aluminium sont attaqués par l'acide chlorhydrique en excès. Il reste un résidu solide de 3,2g et le gaz dégagé occupe un volume de 6,8L ; mesuré dans les CNTP.

1. Donner la nature du résidu. En déduire la masse de cuivre dans le mélange.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'une part, entre l'acide chlorhydrique et le zinc et d'autre part, entre l'acide chlorhydrique et l'aluminium.
3. Calculer la masse de zinc et celle d'aluminium dans le mélange.
4. Déterminer le pourcentage en masse de zinc, de cuivre et d'aluminium dans le mélange.

**Résolution**

1. Le résidu est du cuivre. La masse de cuivre $m(\text{Cu}) = 3,2\text{g}$
2. Equation-bilan des réactions



3. Calcul de masse. $n_1 + n_2 = n(\text{H}_2)$ et $m(\text{Al}) + m(\text{Zn}) = 14 - 3,2 = 10,8\text{g}$. Or $n(\text{H}_2) = \frac{6,8}{22,4} = 0,3\text{mol}$.

$$\text{D'où le système d'équation} \begin{cases} n_1 + n_2 = 0,3 \\ 65,4 n_1 + 27 \left(\frac{2}{3}\right) n_2 = 10,8 \end{cases} \quad n_1 = 0,115\text{mol} \text{ et } n_2 = 0,185\text{mol}.$$

La masse d'aluminium $m(\text{Al}) = 27 \times \left(\frac{2}{3}\right) \times 0,185 = 3,34\text{g}$.

La masse de zinc $m(\text{Zn}) = 65,4 \times 0,115 = 7,52\text{g}$.

4. Calcul de pourcentage

$$\% \text{Cu} = 3,2 \times 100 / 14 = 22,86 ; \% \text{Al} = 3,34 \times 100 / 14 = 23,86 ; \% (\text{Zn}) = 7,52 \times 100 / 14 = 53,71.$$

Travaux dirigés

Exercice 1 On donne : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50\text{V}$; $M(\text{Au}) = 197\text{g/mol}$; $M(\text{Cu}) = 63,5\text{g/mol}$.

On place 50mg de cuivre dans 100mL d'une solution de chlorure d'or (AuCl_3) de concentration $C=10^{-2}\text{mol/L}$ puis on agite constamment la solution jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Cette réaction est-elle totale.
2. Calculer en fin de réaction :
 - 2.1. La concentration de chacun des ions métalliques en solution.
 - 2.2. La masse du dépôt d'or.
 - 2.3. Quel est l'intérêt de cette réaction ?

Exercice 2

1. On introduit 27mg de poudre d'aluminium dans 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,1\text{mol/L}$.

- 1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction à partir des demi-équations électroniques.
- 1.2. Calculer :
 - 1.2.1. Le volume de dihydrogène dégagé, mesuré dans les conditions normales, quand toute la poudre a disparu.
 - 1.2.2. La concentration de tous les ions présents dans la solution à la fin de la réaction.
2. On considère la pile formée en associant les deux demi-piles représentées par Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn dans les conditions standards.

- 2.1. Donner la représentation de la pile. Indiquer sa polarité.
- 2.2. Ecrire l'équation-bilan qui se produit dans la pile et calculer la fém. E.
- 2.3. Calculer la variation de masse aux électrodes quand la pile débite un courant $I=20\text{mA}$ pendant une heure. On donne: $M(\text{Zn})=65,4\text{g/mol}$; $M(\text{Ag})=108\text{g/mol}$; $M(\text{Al})=27\text{g/mol}$;
 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,8\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76\text{V}$; $N=6,02.10^{23}\text{mol}^{-1}$ et $e=6,02.10^{-19}\text{C}$.

Exercice 3

1. Compléter le tableau ci-dessous en y inscrivant ce que l'on peut observer lorsqu'on plonge un métal dans chacune des solutions.

	Cuivre (Cu)	Argent (Ag)	Fer (Fe)
$(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$			
$(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-)$			
$(\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$			

2. A l'aide du tableau, on réalise des piles de type Daniell avec comme électrodes, les métaux pris deux à deux. Pour chaque pile :

- 2.1. Indiquer la polarité.
- 2.2. Ecrire l'équation-bilan qui se produit lorsque la pile débite.
- 2.3. Calculer la fém. correspondante.

On donne: $M(\text{Fe})=56\text{g/mol}$; $M(\text{Cu})=63,5\text{g/mol}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,8\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0,44\text{V}$;
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0,34\text{V}$; $N=6,02.10^{23}\text{mol}^{-1}$ et $e=6,02.10^{-19}\text{C}$.

3. Considérons la pile formée avec les métaux fer et cuivre pour électrodes. La solution dans laquelle est plongée la lame de cuivre est saturée en sulfate de cuivre II.

- 3.1. Pourquoi la solution de sulfate de cuivre est-elle saturée en ion cuivre II ?
- 3.2. Calculer la masse de fer nécessaire pour que la pile débite un courant constant d'intensité $I = 0,1\text{A}$ pendant 3jours.

Exercice 4

On plonge dans un volume $V=500\text{mL}$ d'une solution de chlorure de cuivre II, une plaque d'étain. On constate :

- un dépôt de cuivre sur l'étain,
- la décoloration progressive de la solution de chlorure de cuivre II
- la perte de masse de la plaque d'étain.

Quand la solution est complètement décolorée, la perte de masse est 55mg.

1. que traduit la décoloration complète de la solution de chlorure de cuivre II ?

2. Ecrire les demi-équations redox et l'équation-bilan qui en résulte.

3. Calculer :

3.1. Le nombre de moles de cuivre déposés sur l'étain.

3.2. La concentration initiale de chlorure II dans la solution.

3.3. La masse de chlorure d'étain que l'on obtiendrait si on évaporait l'eau.

Les couples oxydant/réducteurs mis en jeu sont : Cu^{2+}/Cu et Sn^{2+}/Sn .

4. Quel est l'oxydant le plus fort ? Le réducteur le plus fort ?

5. Est-il possible d'observer une réaction entre une solution de chlorure d'étain et le métal cuivre ?

Justifier votre réponse. On donne: $M(\text{Sn})=118,7\text{g/mol}$; $M(\text{Cl})=35,5\text{g/mol}$.

Exercice 5

1. Le chrome peut être oxydé par les ions hydroniums de l'acide chlorhydrique.

Placer le couple Cr^{3+}/Cr par rapport au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

2. donner la polarité de la pile associant les couples redox Cr^{3+}/Cr et Cu^{2+}/Cu .

Ecrire les équations aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors la pile fonctionne.

3. La fém. de la pile est 1,08V. Quelle est le potentiel normal standard du couple Cr^{3+}/Cr ?

4. Peut-on chromer :

4.1. Une médaille de fer en le plongeant dans une solution de sulfate de chrome ?

Justifier votre réponse.

4.2. Une statu de zinc en le plongeant dans une solution de sulfate de chrome ? la réaction est-elle totale ? On donne : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$.

Exercice 6

Les piles constituées par l'association de deux couples Ag^+/Ag et Pb^{2+}/Pb d'une part et Ag^+/Ag Zn^{2+}/Zn d'autre part, ont respectivement des fém. de 0,90V et 1,56V.

Dans les deux cas, l'électrode d'argent est la borne positive de la pile.

1. Le potentiel normal standard de l'argent est $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8\text{V}$.

Donner ceux du plomb et du zinc.

2. Classer ces métaux (argent, plomb et zinc) par pouvoir réducteur croissant.

3. Calculer la fém. de la pile obtenue en associant les couples Zn^{2+}/Zn et Pb^{2+}/Pb . Quelle est la polarité de la pile obtenue ?

4. Faire le schéma de la pile résultant de l'association en concordance des piles argent-plomb et plomb-zinc. Calculer la fém. de cette pile.

Exercice 7

On désire tracer la caractéristique $U = f(I)$ d'une pile de type Daniell.

1. Représenter le schéma du montage.
2. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau ci-dessous.

I(mA)	0	3	7	12	19	20
U(V)	1,15	1,05	0,9	0,75	0,52	0,35

Tracer la caractéristique de la pile et montrer que l'on peut écrire $U = aI + b$.

Echelle : 1cm pour 2mA et 1cm pour 0,1V.

3. Donner le sens physique a et b. Déterminer leur valeur respective.

Chapitre 3

Titre du cours : **Couples d'oxydo-réducteurs en solution aqueuse. Dosage**

Objectifs spécifiques

- Faire l'étude expérimentale des réactions d'oxydoréductions faisant intervenir des couples ne comportant ni l'hydrogène, ni un métal en solution aqueuse.
- Réaliser des dosages d'oxydoréduction.

Plan du cours

Voir cours

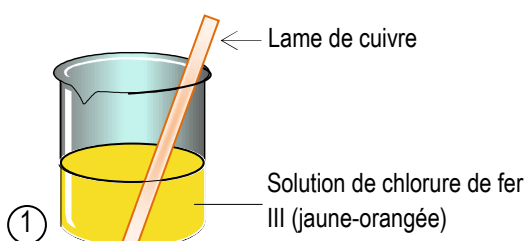
Couples d'oxydo-réducteurs en solution aqueuse. Dosage

I- Etude expérimentale de couples redox

1- Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

1.1- Expériences et observations

Plongeons une lame de cuivre dans une solution de chlorure de fer III (Fe^{3+} ; 3Cl^-).

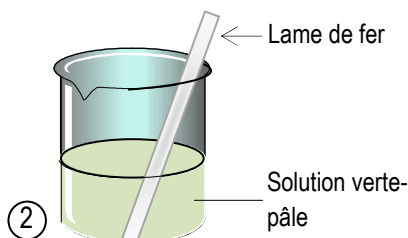


Voir la figure (1) ci-contre.

- La solution jaune-orangée devient bleue-verte. Chaque atome de cuivre cède 2 électrons et se transforme en ions Cu^{2+} .

Chaque ion Fe^{3+} capte 1 électron et se transforme en ion Fe^{2+} .

Remplaçons la lame de cuivre par une lame de fer. Voir la figure (2) ci-dessous.



- La solution devient vert-pâle et il y a un dépôt de cuivre sur la lame de fer.

Chaque atome de fer cède 2 électrons et se transforme en ions Fe^{2+} .

Chaque ion Cu^{2+} capte 2 électrons et se transforme en atome de cuivre.

1.2- Conclusion

Comme un oxydant, l'ion Fe^{3+} capte 1 électron et devient ion Fe^{2+} . Et inversement, comme un réducteur, l'ion Fe^{2+} cède 1 électron et devient un ion Fe^{3+} . Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} forment le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$. La demi-équation redox est $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$.

2- Couple I_2/I^-

2.1- Expériences et observations

Mélangions des volumes égaux de chlorure de fer III et de l'iodure de potassium et ajoutons quelques gouttes de toluène.

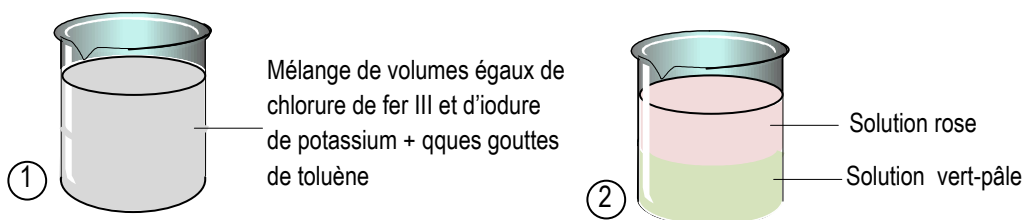
Voir la figure (1) ci-dessous.

Après agitation vigoureuse du mélange, il se scinde en 2 parties.

Voir la figure (2) ci-dessous.

- Une partie rose : deux ions I^- cèdent chacun 1 électrons et s'unissent par une liaison covalente pour devenir un atome de diiode.

- Une autre partie vert-pâle : chaque ion Fe^{3+} est réduit en ion Fe^{2+} .



2.2- Conclusion

Comme des réducteurs, 2 ions I^- cèdent chacun 1 électron pour donner une molécule I_2 . Inversement, et comme un oxydant, une molécule I_2 capte 2 électrons et donne 2 ions I^- . L'ion I^- et la molécule I_2 forment le couple redox I_2/I^- de potentiel standard $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54V$.

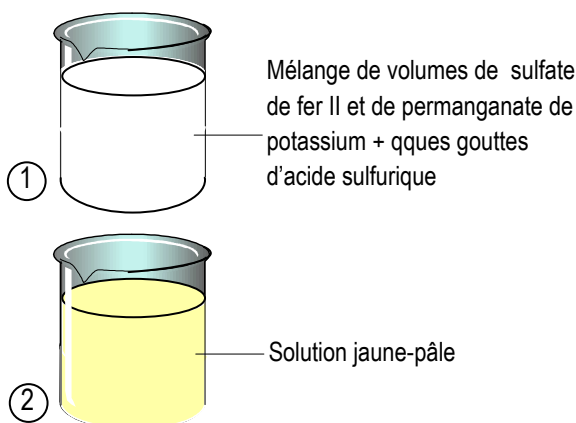
La demi-équation redox est $2 I^- \rightleftharpoons I_2 + 2 e^-$.

3- Couples MnO_4^-/Mn^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

3.1- Couples MnO_4^-/Mn^{2+}

a/ Expériences et observations

Mélangions des volumes de sulfate de fer II (vert-pâle) et de permanganate de potassium (violette) puis ajoutons quelques gouttes d'acide sulfurique. On obtient une solution incolore. Voir la figure (1) ci-dessous. Chaque ion MnO_4^- est réduit en ion Mn^{2+} .



Ajoutons encore quelques gouttes de sulfate de fer II (vert-pâle) à la solution incolore obtenue. Elle devient jaune-pâle. Voir la figure (2) ci-contre. Tous les ions MnO_4^- ont été réduits en ion Mn^{2+} .

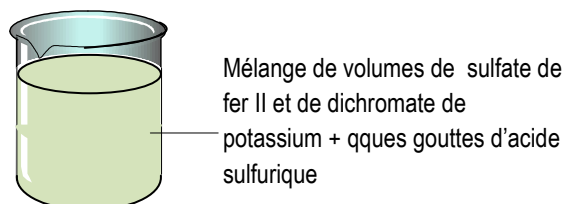
b/ Conclusion

En milieu acide et comme un oxydant, l'ion MnO_4^- est réduit en ion Mn^{2+} .

Les ions MnO_4^- et Mn^{2+} forment le couple redox MnO_4^-/Mn^{2+} de potentiel standard $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$. La demi-équation redox est $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$.

3.2- Couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

a/ Expériences et observations



Mélangions des volumes de sulfate de fer II (vert-pâle) et de dichromate de potassium (orangée) puis ajoutons quelques gouttes d'acide sulfurique. On obtient une solution verte. Voir la figure ci-dessous. Chaque ion $Cr_2O_7^{2-}$ est réduit en ion Cr^{3+} .

L'ajout de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium concentré à la solution verte précédemment obtenue, provoque l'apparition un précipité rouille. Tous les ions $Cr_2O_7^{2-}$ ont été réduits en ion Cr^{3+} .

b/ Conclusion

En milieu acide et comme un oxydant, l'ion $Cr_2O_7^{2-}$ est réduit en milieu ion Cr^{3+} .

L'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) et l'ion chrome III (Cr^{3+}) forment le couple redox $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ de potentiel standard $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33V$.

La demi-équation redox est $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$.

4- Couple $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

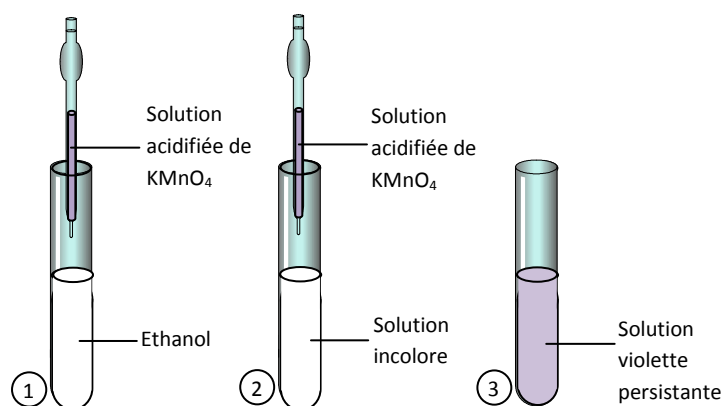
4.1- Expériences et observations

Ajoutons quelques gouttes de permanganate de potassium acidifié dans l'éthanol (figure 1). La solution reste la solution incolore (figure 2).

La solution incolore devient violette lorsqu'on ajoute encore quelques gouttes de permanganate de potassium (figure 3).

- Quelques gouttes de la solution incolore sur du papier imbibé de réactif de Schiff donnent une coloration rose.

- Quelques gouttes de la solution violette sur le papier pH donnent une coloration rouge.



4.2- Interprétations

- L'ajout de quelques gouttes de permanganate de potassium acidifié à l'éthanol donne la d'éthanal.

- En ajoutant encore quelques de permanganate de potassium acidifié à l'éthanal, on obtient une solution d'acide éthanoïque.

4.3- Conclusion

En milieu acide, les ions permanganate (MnO_4^-), oxydent l'éthanol en éthanal puis en acide éthanoïque.

Demi-équations redox	Réduction des ions MnO_4^- en ion Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	Oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Equation-bilan	$5\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{Mn}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$	

Application 1

Etablir l'équation-bilan des réactions qui se produisent entre les couples suivants

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
3. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
4. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

Application 2

Recopie et complète le tableau ci-dessous.

Couple	Oxydant	Réducteur	Demi-équation redox
H^+/H_2			
M^{n+}/M	M^{n+}		$\text{M}^{n+} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{M}$
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	
			$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \dots + 4\text{H}_2\text{O}$
I_2/I^-		I^-	
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \dots \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + \dots \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Application 3

L'éthanol peut être oxydé en acide éthanoïque par une solution de dichromate de potassium acidifiée en excès.

1. Ecrire les demi-équations électroniques associées aux couples redox correspondants.
2. Etablir l'équation-bilan
3. Quelle masse de dichromate de potassium faut-il utiliser pour oxyder 0,2mol d'éthanol en acide éthanoïque ?

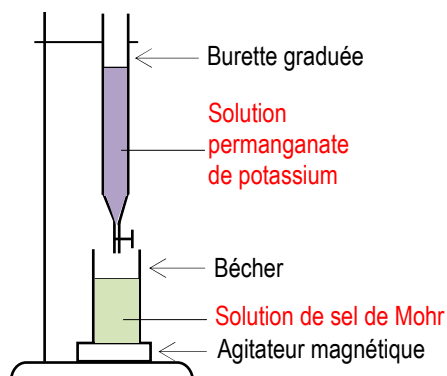
II- Dosage de l'ion Fe^{2+} par l'ion MnO_4^- en milieu acide

Doser ou titrer une espèce chimique en solution aqueuse consiste de déterminer la concentration molaire de celle-ci. Cela revient aussi à déterminer la quantité de matière de cette espèce chimique présente dans un volume donné de solution.

1- Dispositif expérimental et expériences

A l'aide du dispositif expérimental ci-dessous, on dose 20mL de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) acidifié avec du permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $C_0 = 10^{-2}\text{mol/L}$.

Voir la figure ci-dessous.



Dosage d'une solution de sel de Mohr par une solution de permanganate de potassium

2- Observations et interprétations

- Lorsqu'on ajoute progressivement la solution oxydante (K^+ , MnO_4^-), violette, à la solution réductrice, vert-pale, le mélange (la solution obtenue) est rouille et très pale.

Les ions Fe^{2+} (*en excès*) sont oxydés en ions Fe^{3+} et tous les ions MnO_4^- apportés dans le mélange (*et en défaut*) sont réduits en ions Mn^{2+} .

- Lorsque le volume de la solution oxydante est $V_0 = 19,4\text{cm}^3$, à une goutte près, le mélange devient légèrement violet et persistant.

Le dosage a atteint un point particulier qui permet de déterminer la concentration C_r de la solution réductrice. C'est le **point d'équivalence**.

L'**équivalence d'oxydoréduction** est atteint lorsque les réactifs (*espèce titrante ; MnO_4^- et espèce titrée ; Fe^{2+}*) sont mélangés dans les **proportions stœchiométriques**.

- Au-delà du volume V_0 , et lorsqu'on ajoute encore et progressivement la solution oxydante, la couleur du mélange reste violette (*celle de la solution tritrante ; KMnO_4*). Les ions MnO_4^- sont en excès.

3- Conclusion

A l'équivalence d'oxydoréduction, les quantités de matière des ions Fe^{2+} et MnO_4^- sont égales. Voir le tableau ci-dessous.

Demi-équations redox	Réduction des ions MnO_4^- en ion Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	Oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
Equation-bilan	$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	

Selon l'équation-bilan, on a : $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-)$. Donc $C_r V_r = 5 C_0 V_{0\text{éq}} \Rightarrow C_r = 5 \cdot \frac{C_0 V_{0\text{éq}}}{V_r}$

Application numérique : $C_r = \frac{5 \times 0,01 \times 19,4}{20} = 48,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

4- Généralisation

Lorsqu'on dose une solution réductrice (C_r, V_r) par une solution oxydante ($C_0 V_0$), l'équation-bilan est, (à partir de demi-équations redox données dans le tableau ci-dessous) :

Demi-équations redox	Réaction de réduction	$\text{Ox}_1 + n_0 e^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$
	Réaction d'oxydation	$\text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + n_r e^-$
Equation-bilan	$n_r \text{Ox}_1 + n_0 \text{Red}_2 \rightarrow n_r \text{Red}_1 + n_0 \text{Ox}_2$	

A l'équivalence d'oxydoréduction, la quantité de matière d'électrons captés par l'oxydant [$n(e^-) = n_r \cdot n(\text{Red}_2)$] est égal à celle des électrons cédés par le réducteur [$n(e^-) = n_0 \cdot n(\text{Ox}_1)$].

Donc $n_r \cdot n(\text{Red}_2) = n_0 \cdot n(\text{Ox}_1)$.

Application 4 On donne en g/mol: Fe = 56, Mn = 55, K = 39, O = 16, S = 32, H = 1.

1. Dans une solution de sulfate de fer II acidifiée, on verse lentement une solution de permanganate de potassium.

1.1. Qu'observe-t-on ?

1.2. Ecrire les demi-équations redox et l'équation-bilan de la réaction produite.

1.3. Donner le nom de la solution réductrice et de la solution oxydante.

2. Sur 10 cm³ d'une solution aqueuse de sulfate de fer II contenant 19,6g de soluté (sulfate de fer II solide) par litre, on verse progressivement une aqueuse de permanganate de potassium contenant 7,9g par litre. La décoloration du permanganate de potassium cesse lorsqu'on a versé 2 cm³ de la solution de permanganate.

2.1. Faire le schéma de l'expérience réalisée.

2.2. Calculer la concentration molaire volumique de la solution de permanganate. En déduire celle de la solution réductrice.

Application 5

On appelle sel de Mohr le composé cristallisé de formule $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

On dissout 1,28g de sel de Mohr dans 100 cm³ d'eau.

1. Quelle est la concentration molaire volumique des ions fer II dans la solution obtenue ?

2. Quel volume d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration

$C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ faut-il pour oxyder tous les ions fer II en ions fer III ?

Travaux dirigés

Exercice 1

On dissout 10g de sulfate de fer III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) dans 100 mL d'eau. On introduit de la limaille de fer en excès dans la solution obtenue.

1. Calculer la concentration molaire des ions fer III et des ions sulfate

2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction produite.

3. Déterminer la variation de la masse du fer métal lorsque tous les ions fer III ont été oxydés.

4. En déduire la concentration molaire volumique des ions fer II.

Exercice 2

1- On dose une solution A de diiode dans l'iodure de potassium par une solution B de thiosulfate de sodium telle que $[S_2O_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol/L}$. Pour obtenir la décoloration de 10 cm^3 de la solution A, il faut utiliser $10,8 \text{ cm}^3$ de la solution B. Calculer :

1.1. La concentration molaire en diiode de la solution A

1.2. La masse minimale d'iodure de potassium utilisée pour obtenir un litre de la solution A.

2- On oxyde une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) en tétrathionate de sodium ($Na_2S_4O_3$) par une solution d'ions fer III.

Les potentiels normaux valent : $E^0_1(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,1 \text{ V}$ et $E^0_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

2.1. Que peut-on dire de la réaction produite?

2.2. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

Chapitre 4

Titre du cours : **Oxydoréduction par voie sèche.**

Objectifs spécifiques

- Connaître la signification des mots suivants : combustion, oxydation par voie sèche, nombre d'oxydation.
- Réaliser quelques expériences d'oxydoréduction par voie sèche.
- Connaître les règles relatives à la détermination du nombre d'oxydation d'un élément.
- Identifier une réaction d'oxydoréduction par la détermination de son nombre d'oxydation.

Plan du cours

Voir cours

Oxydoréduction par voie sèche

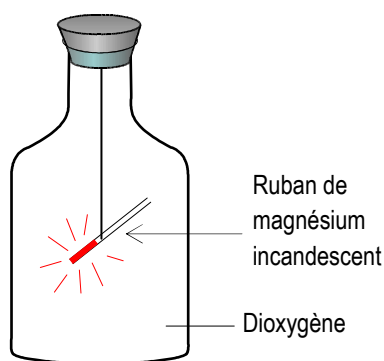
Certaines réactions d'oxydoréductions en solution aqueuse nécessitent de l'eau utilisée comme le solvant. En revanche, il existe d'autres réactions d'oxydoréductions qui se réalisent en présence de certains gaz (dioxygène, dichlore, ...). Ce sont les réactions d'oxydoréductions par voie sèche.

Rappel : Réduction = gain d'électrons et oxydation = perte d'électrons.

I- Etude expérimentale de réactions d'oxydoréductions en milieu gazeux

1- Combustion de magnésium dans le dioxygène

1.1- Expériences et observations



Plongeons un ruban de magnésium incandescent dans un flacon contenant du dioxygène.

La combustion produit de la fumée blanche, dégage de la chaleur et émet une lumière éblouissante.

1.2- Conclusion

Le magnésium incandescent, brûle dans le dioxygène et il se forme de l'**oxyde de magnésium** (la magnésie).

C'est une réaction d'oxydoréduction décrite par l'équation ci-dessous.

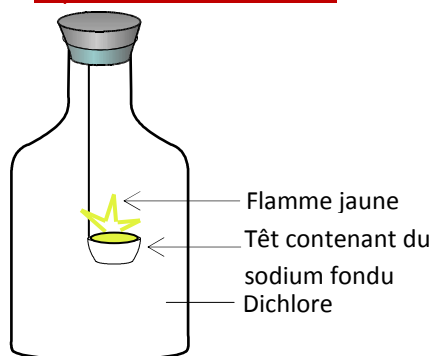
Demi-équations redox	Réduction de l'oxygène en ion oxyde (O^{2-})	$O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$
	Oxydation du magnésium en ion Mg^{2+}	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$
Equation-bilan	$2 Mg + O_2 \rightarrow 2 MgO$	

Remarque

Le dioxygène oxyde de nombreux métaux, suivant des réactions analogues à celles du magnésium. Pour cette raison, on appelle aussi oxydation, la combustion d'un composé dans le dioxygène.

2- Combustion de magnésium dans le dioxygène

2.1- Expériences et observations



Plongeons du sodium porté à incandescence dans un flacon contenant du dichlore.

La combustion produit de la fumée et une poudre blanche qui se dépose sur les parois du flacon.

1.2- Conclusion

Le sodium incandescent, brûle dans le dichlore et il se forme du **chlorure de sodium**.

C'est une réaction d'oxydoréduction décrite par l'équation ci-dessous.

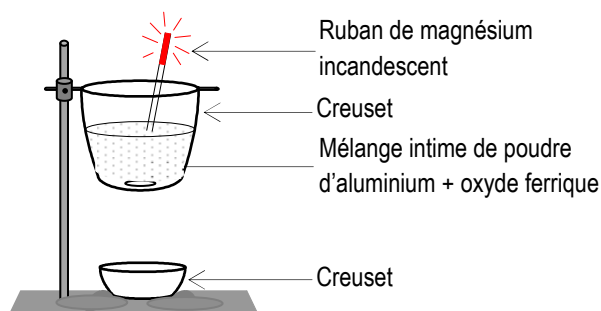
Demi-équations redox	Réduction de l'oxygène en ion oxyde (O^{2-})	$Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$
	Oxydation du magnésium en ion Mg^{2+}	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$
Equation-bilan	$2 Na + Cl_2 \rightarrow 2 NaCl$	

3- Aluminothermie de l'oxyde ferrique

3.1- Expériences et observations

Brûlons un mélange intime d'aluminium et d'oxyde ferrique dans un creuset réfractaire.

Il se produit une très vive réaction (*flamme de 0,5 à 1m de hauteur*) suivi de la formation de poudre blanche. On recueille un liquide dans un second creuset, qui refroidi, attire l'aimant.



3.2- Interprétations

Les ions Fe^{3+} de l'oxyde ferrique sont réduits en en métal fer (solide qui attire l'aimant).

Les atomes d'aluminium sont oxydés en ions Al^{3+} et contribuent à la formation de l'alumine (solide blanc).

3.3- Conclusion

L'oxydation de l'aluminium par le minerais de fer (oxyde ferrique ; Fe_2O_3), appelée aluminothermie, est une réaction d'oxydoréduction entre les atomes d'aluminium et les ions Fe^{3+} de l'oxyde ferrique. Cette réaction est décrite par l'équation ci-dessous.

Demi-équations redox	Réduction de l'ion Fe^{3+} en fer	$Fe^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Fe$
	Oxydation de l'aluminium ion Al^{3+}	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$
Equation-bilan	$(2Fe^{3+} + 3O^{2-}) + 2 Al \rightarrow 2 Fe + (2Al^{3+} + 3O^{2-})$ ou tout simplement $Fe_2O_3 + 2 Al \rightarrow 2 Fe + Fe_2O_3$	

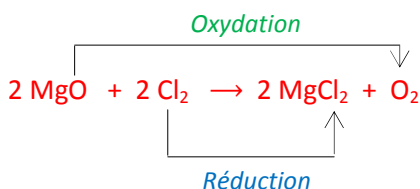
Remarque

Les ions oxydes (O^{2-}) passent du minerais de fer (Fe_2O_3) à l'alumine (Al_2O_3), ils ne participent pas à la réaction.

3.3- Réaction d'oxydoréduction

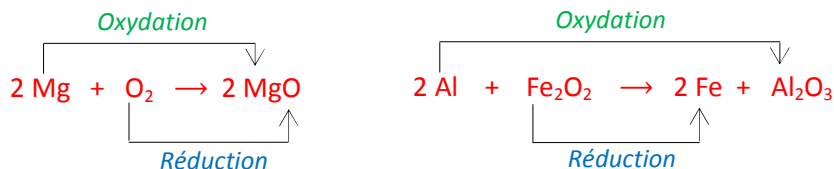
Une espèce chimique participe à une réaction d'oxydoréduction, si au cours de cette réaction le nombre d'oxydation varie.

Equation-bilan	$2 \text{MgO} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{O}_2$	
Oxydation de l'atome d'oxygène	$\text{MgO} : (\text{n. o. de O}) = -\text{II}$	$\text{O}_2 : (\text{n. o. de O}) = 0$
Réduction de l'atome de chlore	$\text{Cl}_2 : (\text{n. o. de Cl}) = 0$	$\text{MgCl}_2 : (\text{n. o. de Cl}) = -\text{I}$



La réaction d'oxydoréduction ci-contre s'effectue entre les atomes d'oxygène et de chlore. L'atome de magnésium ne participe pas à la réaction, le nombre d'oxydation se conserve.

Exemples



Application 1

Quelles sont parmi les réactions suivantes, celles qui correspondent à des réactions d'oxydoréductions ?

- $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$
- $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$
- $\text{FeO}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$
- $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Application 2

1- L'aluminothermie, peut être réalisée avec l'oxyde de chrome de formule Cr_2O_3 pour préparer le chrome. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction à partir de l'équation-bilan de la réaction.

2- Si on place de la tournure de cuivre dans des vapeurs de soufre, le cuivre devient incandescent : il se forme du sulfure de cuivre I.

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2.2. Quel est l'oxydant ? Quel est le réducteur ?

2.3. Compléter la phrase suivante :

La réaction est une oxydation de l'élément par l'élément

Travaux dirigés

Exercice 1

Un ruban de magnésium préalablement enflammé dans l'air continue à burler dans un flacon de dioxyde de magnésium (MgO) et une poudre jaune : le soufre.

1. Calculer les nombres d'oxydations des éléments avant et après la réaction.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
3. Montrer qu'il y a compensation entre la variation des nombres d'oxydations de l'élément oxydé et celui de l'élément réduit.

Exercice 2

On réduit l'oxyde de cuivre II (CuO) par du carbone. Il se forme un gaz qui trouble l'eau de chaux et un résidu métallique rouge brique.

1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction et écrire l'équation-bilan de la réaction.
2. quelle masse de cuivre métallique obtient-on lors de la réduction de 10g d'oxyde de cuivre ?
3. Calculer la masse et le volume de gaz recueilli.

On donne : $V_m = 25 \text{ L/mol}$. $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$.

Exercice 3

On désire obtenir du fer à partir de l'oxyde de fer III.

1. écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction par le monoxyde de carbone qui donne du fer et du carbone.
2. Préciser l'oxydant et le réducteur.
3. Calculer le volume de monoxyde de carbone dans les CNTP, nécessaire pour réduire 3 tonnes de minerai de fer.
4. Déterminer la masse de fer obtenu.

Chapitre 5

Titre du cours : **Electrolyse en solution aqueuse.**

Objectifs spécifiques

- Réaliser quelques expériences d'électrolyse et caractériser les produits formés aux électrodes.
- Ecrire les demi-équations aux électrodes ainsi que l'équation-bilan de l'électrolyse.
- Connaître quelques applications de l'électrolyse.

Plan du cours

Voir cours

Electrolyse en solution aqueuse

L'électrolyse est un exemple de transformation forcée, utilisé pour faire évoluer un système chimique dans le sens contraire de son sens d'évolution spontané (réaction d'oxydoréduction).

En imposant une **tension électrique** entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique, on provoque un transfert d'électrons entre un **réducteur** et un **oxydant**. On réalise ainsi une électrolyse.

C'est un mode de fabrication de nombreux produits chimiques ; des métaux comme l'aluminium, le zinc ; des gaz comme le dihydrogène ou le dichlore ; des composés comme l'hydroxyde de sodium.

Les accumulateurs sont aussi un exemple d'application de la réaction d'électrolyse.

I- Définitions

1- Electrolyse

La décomposition d'un conducteur à l'état liquide (électrolyte) par le passage du courant électrique.

2- Electrolyte

Solution aqueuse ionique (d'un acide, d'une base, d'un solide ionique, ...) qui est conductrice du courant électrique.

3- Electrolyseur

Appareil constitué de deux électrodes (souvent métalliques) dans lequel on place l'électrolyte.

4- Electrodes

La cathode et l'anode constituent les électrodes.

La cathode est l'électrode reliée à la borne négative du générateur. Il s'effectue une réaction de **réduction à la cathode**.

L'anode est l'électrode reliée à la borne positive du générateur. Il s'effectue une réaction **d'oxydation à l'anode**.

II- Etude expérimentale de réactions redox dans un électrolyseur

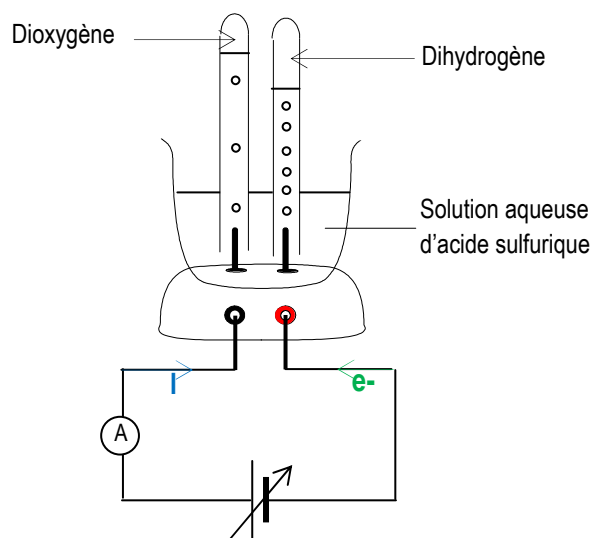
1- Electrolyse de la solution aqueuse d'acide sulfurique

1.1- Expériences et observations

-On réalise l'électrolyse de la solution aqueuse d'acide sulfurique. Voir la figure ci-dessous.

Lorsque la tension réglable du générateur est supérieure à 6V, on observe un dégagement gazeux à chaque électrode.

Le volume du gaz qui se dégage à la cathode est le double de celui qui apparaît à l'anode.



-Le gaz recueilli à la cathode, approché d'une flamme, donne lieu à une petite explosion : c'est du **dihydrogène**.

-Le gaz recueilli à l'anode ravive l'incandescence d'une buchette: c'est du **dioxygène**.

1.2- Interprétations

- Les électrons migrent à la cathode par le circuit électrique. Ils contribuent à la réaction de **réduction des ions H_3O^+** qui produit le dégagement du **dihydrogène** à cette électrode. L'équation à la cathode (la **réduction cathodique**) est : $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$.

- Les électrons expulsés à l'anode à travers le circuit électrique, par la **réaction de l'oxydation de l'eau**, favorisent la formation du **dioxygène** à cette électrode.

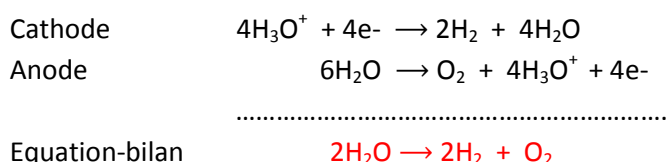
La demi-équation à l'anode (l'**oxydation anodique**) est : $H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$.

1.3- Conclusion

L'électrolyse de la solution aqueuse d'acide sulfurique produit du dioxygène et du dihydrogène.

L'équation-bilan de cette électrolyse est : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.

En effet, on a :



Remarque

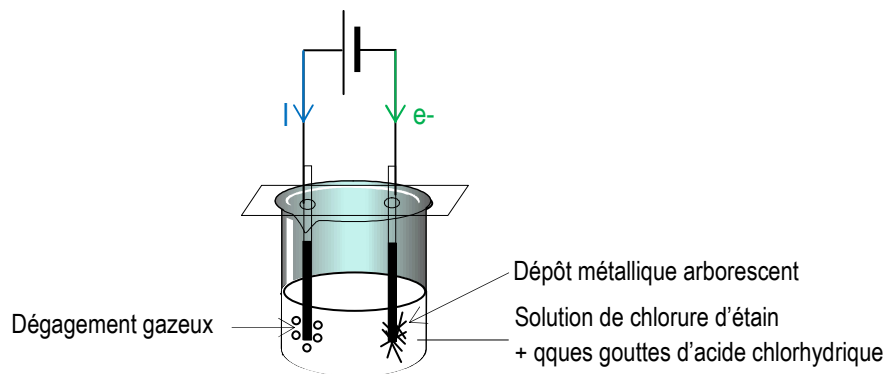
L'équation-bilan de l'électrolyse de la solution aqueuse de l'acide sulfurique est l'inverse de la réaction d'oxydoréduction prévisible entre les couples redox O_2/H_2O et H^+/H_2O , qui est la synthèse de l'eau, d'équation-bilan : $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

2- Electrolyse de la solution acidifiée de chlorure d'étain

2.1- Expérience et observations

On réalise l'électrolyse de la solution acide de chlorure d'étain avec des électrodes en graphite. Voir la figure ci-dessous.

On observe un dégagement gazeux à l'anode et un dépôt métallique arborescent (de l'étain) se forme sur la cathode. L'odeur du gaz recueilli à l'anode permet de l'identifier : c'est du dichlore.



2.2- Interprétations

- A l'anode, deux ions Cl^- s'oxydent en une molécule de dichlore en cédant chacun 1 électron.

L'oxydation anodique est : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$.

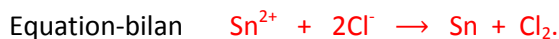
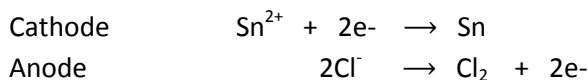
- A la cathode chaque ion Sn^{2+} est réduit en atome d'étain en captant 2 électrons.

La réduction cathodique s'écrit tout simplement : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$.

2.3- Conclusion

L'électrolyse de la solution acidifiée de chlorure d'étain produit du dichlore et de l'étain. L'équation-bilan de cette électrolyse est : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Sn} + \text{Cl}_2$.

En effet, on a :



Remarque

Lors de l'électrolyse de la solution acidifiée de chlorure d'étain, outre les réactions aux électrodes observées, on a :

- Cathode (réduction des ions H_3O^+ en atome de dihydrogène) : $4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

- Anode (oxydation de l'eau en dioxygène) : $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$

L'équation-bilan est : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Mais cette réaction (d'électrolyse de l'eau) très lente n'est pas observée.

Application 1

1. Qu'est-ce qu'une électrolyse ?
2. Définir l'anode et la cathode. Préciser les réactions qui s'y produisent.
3. Lors de l'électrolyse, quels sont les ions qui migrent du côté de l'anode ? De la cathode ?
4. Pourquoi dit-on que l'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction provoquée ?

Application 2 On donne : le faraday $\mathcal{F} = 96500\text{C}$, $M(\text{Sn}) = 118,7\text{g/mol}$ et $V_m = 24\text{L/mol}$.

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (SnCl_2).

1. Qu'observe-t-on à chaque électrode ? Ecrire l'équation de la réaction correspondant.
2. En déduire l'équation-bilan correspondant.
3. Comment peut-on identifier le gaz qui se dégage à l'anode ?
4. On obtient à la cathode une masse $m = 2,77\text{g}$ de métal en 15mn d'électrolyse.
 - 4.1. Quelle quantité d'électricité traverse le circuit pendant cette durée ?
 - 4.2. Calculer :
 - a/ L'intensité du courant débité par le générateur.
 - b/ Le volume de gaz produit.

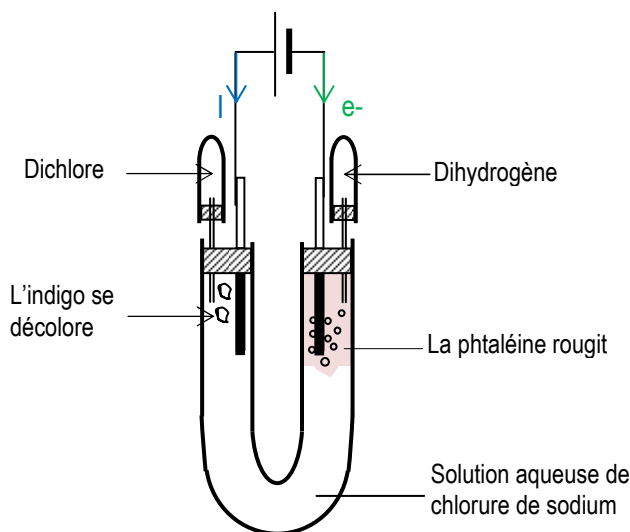
3- Electrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium

3.1- Expérience et observations

Dans un tube en U, on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium avec des électrodes de graphite. Voir la figure ci-dessous.

On observe un dégagement gazeux à chaque électrodes, mais nettement plus abondant à la cathode.

Quelques gouttes de phtaléine versée dans la solution à la cathode, vire au rose violacée.



3.2- Interprétations

- A l'anode, le gaz formé est le dichlore. L'oxydation anodique des ions Cl^- en atomes de chlore, plus rapide, s'impose : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$.

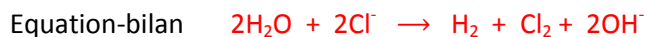
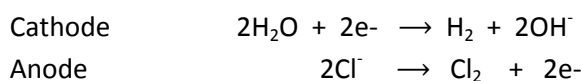
- A la cathode, le formé est le dihydrogène. Le virage de la phtaléine au rose violacée signifie que la solution, initialement neutre est devenue basique.

La réduction cathodique de l'eau produit du dihydrogène et des ions OH^- . Cette réduction est traduite par : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

3.3- Conclusion

L'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse conduit à trois produits : le dichlore, le dihydrogène et l'hydroxyde de sodium, d'un grand intérêt industriel.

En effet, on a :



Remarque

L'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium présente un grand intérêt économique.

Travaux dirigés

Exercice 1

On électrolyse dans les CNTP une solution aqueuse d'acide sulfurique, les électrolyseurs sont en platine. En 2mn40s, on récupère 50cm³ de dioxygène.

1. Donner les équations-bilan des réactions qui se produisent aux électrodes et l'équation-bilan.
2. Quelle est l'intensité du courant continu qui traverse l'électrolyseur ?

Exercice 2

Un courant de 3A traverse pendant 4mn un électrolyseur contenant du chlorure de cuivre II et du chlorure de sodium en solution aqueuse. La masse molaire du cuivre est 63,5g/mol. On suppose que le volume molaire $V_m=24\text{L/mol}$ et que le dichlore est insoluble dans l'eau salée.

Calculer :

1. La masse de cuivre déposée à la cathode
2. Le volume de dichlore dégagée à l'anode.

Exercice 3

1. On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
 - 1.1. Faire le schéma du montage.
 - 1.2. Sachant que la f.c.é.m. d'un électrolyseur à électrode de fer et contenant une solution d'hydroxyde de sodium est 2V, qu'observe-t-on si on impose, aux bornes de l'électrolyseur, une tension inférieure à 2V puis une tension supérieure à 2V ?
 - 1.3. Écrire, lorsque l'électrolyse s'effectue, les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de cette électrolyse. Etablir une relation entre les volumes des gaz recueillis.
2. Un désire produire un volume $V = 0,5\text{m}^3$ de dihydrogène.
 - 2.1. Quelle quantité d'électricité doit-il circuler pour obtenir ce résultat ?
 - 2.2. Si l'intensité du courant $I = 15\text{A}$, quelle est la durée de l'électrolyse ?
 - 2.3. Quelle est la masse de l'eau électrolysée ? Le volume molaire $V_m = 24\text{L/mol}$.

Un peu d'histoire de la science



Encyclopédie Encarta, Culver Pictures

Faraday, Michael (1791-1867), physicien et chimiste britannique, surtout connu pour ses découvertes de l'induction électromagnétique et des lois de l'électrolyse.

Né à Newington (Surrey), Faraday, dont le père est forgeron, ne reçoit qu'une formation très élémentaire. Tout en étant l'apprenti d'un relieur à Londres, il lit des livres sur des sujets scientifiques et fait des expérimentations avec l'électricité. En 1812, il suit une série de conférences données par le chimiste Humphry Davy. Il envoie les notes prises lors de ces conférences à Davy, avec une demande d'emploi. Davy

embauche Faraday comme assistant dans son laboratoire de chimie à l'Institution royale. En 1813, il l'emmène avec lui pour un long voyage dans toute l'Europe. Faraday est élu à la Royal Society en 1824 et l'année suivante est nommé directeur du laboratoire de l'Institution royale. En 1833, il succède à Davy comme professeur de chimie à l'Institution. Deux ans plus tard, on lui donne une pension à vie d'un montant de 300 £ par an. Faraday reçoit de nombreuses distinctions honorifiques scientifiques, dont la Médaille royale et la médaille Rumford de la Royal Society. On lui propose aussi la présidence de la Society mais il en refuse l'honneur.