

REPUBLIQUE ISLAMIQUE DE MAURITANIE

Honneur - Fraternité - Justice



MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA REFORME DU

SYSTEME DE L'ENSEIGNEMENT

INSTITUT PEDAGOGIQUE NATIONAL

Chimie

6ème AS

2025

IPN

Préface

Collègues Professeurs,

Chers élèves,

Dans le cadre des efforts visant à améliorer la qualité du système éducatif national et en accompagnement de la révision des programmes de l'Enseignement Secondaire opérée en 2020 et des innovations nationales et internationales , l'Institut Pédagogique National cherche à refléter cette tendance et en élaborant en publiant un manuel scolaire de qualité qui occupe une place de choix dans le développement et l'amélioration des pratiques pédagogiques .

Dans ce contexte, nous sommes heureux de mettre entre les mains des élèves de la 6^{ème} du secondaire, le manuel de chimie dans sa version révisée .

Nous espérons que ce manuel constituera une aide précieuse pour améliorer l'efficacité de construction des savoirs chez les élèves .

Tout en souhaitant recevoir de la part des collègues professeurs, toute observation, suggestion ou proposition de nature à améliorer la version finale de cet ouvrage, nous ne pouvons qu'adresser nos vifs remerciements aux concepteurs :

Mohamed Salem Mohamed Moussa Inspecteur de sciences physiques à l' IGENRSE

Mohamed Limam Ahmed Babou Elghady Conseiller pédagogique à l'IPN

Baba Sellahi Conseiller pédagogique à l'IPN

**Le Directeur Général
Dr. Cheikh Mouadh Sidi Abdallah**

IPN

AVANT-PROPOS

Chers collègues Professeurs,

Chers élèves,

C'est dans le cadre des énormes efforts que fournit l'Institut Pédagogique National pour mettre à votre disposition, dans les meilleurs délais, un outil pouvant vous aider à accomplir votre tâche que s'inscrit l'élaboration de ce manuel intitulé : Chimie 6ème AS pour la sixième année du lycée.

Celui-ci est conçu conformément aux nouveaux programmes en vigueur. Il vise à offrir aussi bien au professeur qu'à l'élève une source d'informations pour aider le premier à préparer son cours et le second à mieux assimiler son programme de l'année et même à élargir son horizon. Il importe cependant de noter qu'il ne peut en aucun cas être le seul support, ni pour l'un, ni pour l'autre et doit être renforcé et enrichi à travers la recherche d'autres sources d'informations.

Le contenu de ce manuel est réparti en sept chapitres.

Chaque chapitre est sanctionné par une série d'exercices pour évaluer les notions fondamentales abordées.

Nous attendons vos précieuses remarques et suggestions en vue d'améliorer ce manuel dans ces prochaines éditions.

Les auteurs :

Mohamed Salem Mohamed Moussa Inspecteur de sciences physiques à l' IGENR SE

Mohamed Limam Ahmed Babou Elghady Conseiller pédagogique à l'IPN

Baba Sellahi Conseiller pédagogique à l'IPN

A l'illustratrice / maquettiste:

Nejdi Sid'Ahmed Ejjeyd

Maquettiste /IPN

IPN

Sommaire

CHAPITRE I: Ressources organiques naturelles	09
Exercices	
CHAPITRE II : LES ALCANES	19
Exercices :	
CHAPITRE III: Composés organiques à chainés insaturés (alcénes et alcynes)	35
Exercices :	
CHAPITRE IV : Composés aromatiques	54
Exercices :	
CHAPITRE V : Fonctions oxygénées, Amine et isoméries	66
Exercices :	
CHAPITRE VI : L'oxydoréduction	79
Exercices :	
CHAPITREVII : Piles et Potentiels d'oxydoréduction	100
Exercices :	

IPN

Chapitre 1

RESSOURCES ORGANIQUES NATURELLES



Le bois est essentiellement composé de matière organique.

Objectifs

- Savoir connaître les ressources organiques naturelles fossiles.
- Savoir connaître le pétrole et ses dérivées.
- Savoir connaître l'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique.
- Savoir déterminer la formule brute d'un composé organique à partir de son pourcentage massique.

I

Définition générale

D'une manière générale, une ressource naturelle est une substance, un organisme, un milieu ou un objet présent dans la nature et qui est la plupart du temps utilisé pour satisfaire les besoins (énergies, alimentation, constructions, aménagements du territoire, etc.) des humains, animaux ou végétaux.

Il peut s'agir :

- d'une matière première minérale (l'eau douce, les roches, les minerais métalliques, etc.)
- d'un produit d'origine biologique, sauvage ou non (le bois, le poisson, etc.) ,
- d'un milieu naturel, comme le sol qui permet les cultures,
- d'une matière fossile comme le pétrole, le charbon, le gaz naturel, la lignite ou la tourbe qui ont une origine organique,
- d'une source d'énergie (énergie solaire, énergie éolienne...)

II

Les composés organiques naturels :

Il existe une très grande diversité de composés organiques qui peuvent se rencontrer à l'état solide, liquide ou gazeux. De façon générale, les molécules organiques jouent un rôle important dans les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants et sont au cœur de l'industrie humaine via notamment les produits dérivés du pétrole. Les molécules organiques contiennent le plus souvent au moins un atome de carbone (C) lié à un atome d'hydrogène (H), mais pas toujours. Il existe des composés organiques qui ne contiennent pas de liaison C-H : tel que l'acide oxalique...etc.

III

Ressources organiques fossiles

Les combustibles fossiles sont les matières premières de l'industrie chimique et la source d'énergie la plus utilisée dans le monde : ils fournissent plus de 80% de l'énergie utilisée, loin devant l'énergie nucléaire et les autres formes d'énergie (hydraulique, éolienne, solaire...). Les besoins mondiaux en énergie ont augmenté de façon considérable au cours du vingtième siècle et le développement des pays émergents permet de prévoir une augmentation encore plus rapide dans les prochaines décennies.

IV

Pétrole brut et ses dérivés

IV - 1 - Définition :

Le pétrole (l'or noir) est un combustible facile, non renouvelable, issu de la lente et longue dégradation de micro-organismes végétaux, il fait partie de la famille des hydrocarbures.

Le pétrole brut est un mélange naturel constitué de plusieurs composants (hydrocarbures), extrait des gisements, et il nécessite de le raffiner.

Son exploitation industrielle ne date que du 19^e siècle mais le pétrole est connu de longue date par l'homme, notamment à l'état de bitume-pétrole suintant à la surface du sol dont il s'est longtemps servi.

L'exploitation de cette énergie facile permet de produire presque tous les carburants liquides mais aussi d'élaborer de nombreux produits usuels.

IV - 2 - Les dérivés du pétrole et leurs domaines d'utilisation:

Le pétrole n'est pas utilisable à l'état naturel. Après avoir subi de nombreuses transformations, il est commercialisé sous la forme de produits dérivés aux performances variables selon les applications mises en œuvre : super carburant, gazole ou GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) pour les véhicules terrestres, kérósène pour les avions, fioul divers pour un usage domestique ou autre, bitumes ou polymères entrant dans la fabrication de nombreux produits industriels.

Le pétrole et ses dérivés trouvent des applications dans tous les secteurs d'activités. Mais c'est dans celui des transports que sa prépondérance est la plus nette depuis le milieu du 20^e siècle. Près de la moitié des produits pétroliers commercialisés dans le monde sont pour le transport. Ceci est dû à leur densité : une grande quantité d'énergie pour un faible volume.

Le pétrole est une matière première irremplaçable pour l'industrie de la pétrochimie. Les principaux polymères (PVC , Polyéthylène, Polyamides, Résines polyesters, Polyuréthanes, Polycarbonates...) entrent dans la composition de très nombreux produits de la vie quotidienne comme les matières plastiques. Les caoutchoucs, les peintures, les engrais, les cosmétiques, etc... par contre la production d'électricité est un secteur où le pétrole est en net recul depuis une trentaine d'années. Avec la hausse de son prix, la concurrence du charbon, du gaz naturel, de l'électricité d'origine nucléaire et celle de l'énergie renouvelable explique cette évolution.

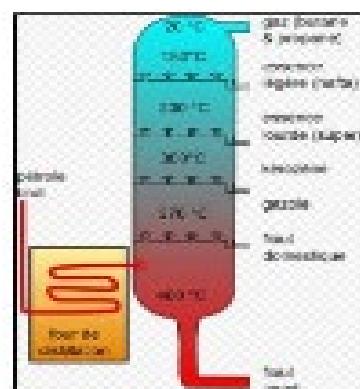
IV - 3 - Technique de distillation :

La séparation des constituants du pétrole se fait dans une tour de

distillation.

On chauffe le pétrole brut jusqu'à l'évaporation ; ensuite les constituants les

plus volatils se condensent dans les étages les plus haut correspondant à



leur température de condensation et les constituants moins volatils sont recueillis dans des étages les plus bas correspondant à leur température d'ébullition.

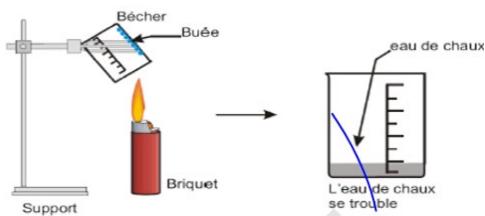
V

Analyse élémentaire d'un composé organique

V - 1 - Analyse quantitative:

C'est la recherche des éléments qui composent une molécule organique.

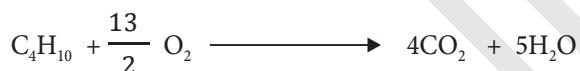
Exemple : Combustion du butane



Un becher froid placé au dessus de la substance organique enflammée se recouvre de buée :

la formation de vapeur d'eau met en évidence la présence de l'élément hydrogène H.

L'eau de chaux troublée met en évidence la formation de CO₂ donc la présence de l'élément carbone C.



V - 2 - Analyse quantitative:

Elle permet de connaître les proportions ou pourcentages centésimales massiques des différents éléments d'un composé organique.

V - 2 - 1 - Détermination de la formule brute:

- À partir de la masse molaire M et des pourcentages massiques :

Soit le composé organique C_xH_yO_z dont les pourcentages sont connus : % C % H % O

Pour une mole : il ya x moles d'atomes de carbone, soit une masse m_C= 12x grammes, pour l'hydrogène, le nombre de moles d'atomes est y et la masse m_H= y grammes, enfin, pour l'oxygène, la mole contient z moles d'atomes d'oxygène, soit m_O= 16z grammes.

Pour 100g : les masses cherchées s'identifient aux pourcentages.

D'où le tableau suivant :

Composé(CxHyOz)	carbone	hydrogène	oxygène
1mole	12x	y	16z
100 grammes	% C	%H	% O

Il y a bien entendu, proportionnalité entre les masses de divers éléments dans 1mole et dans 100g.

$$\text{D'où : } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O}$$

- À partir d'une réaction de combustion

Le dosage de l'élément est donné par les résultats de la réaction de l'analyse élémentaire, soit la réaction de combustion complète, réalisée en présence d'un excès d'oxygène dans un tube clos. L'eau et le CO₂ formés sont fixés dans des filtrés spécifiques, préalablement tarés, et pesés après la combustion. La différence de masse mesurée donne respectivement la masse de l'eau et de dioxyde de carbone produits par la combustion du composé.

Si m grammes d'échantillon inconnu donnent m₁ grammes de CO₂ et m₂ grammes d'eau.

Réaction	CxHy Oz + (x + $\frac{y}{4} - \frac{z}{2}$) O ₂ → xCO ₂ + $\frac{y}{2}$ H ₂ O			
Masses	m		m ₁	m ₂
Nombre de moles	$\frac{m}{M}$		$\frac{m_1}{44}$	$\frac{m_2}{18}$

On établit une équation à partir de la conservation de la matière, élément par élément dans une réaction totale.

Nombre de mole de C dans l'inconnu $\frac{x.m}{M}$ soit x fois le nombre de mole $\frac{m}{M}$ d'inconnu.

Nombre de mole de C dans CO₂ = $\frac{1.m_1}{44}$

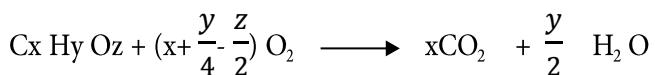
D'où l'équation de conservation du carbone $x \frac{m}{M} = \frac{1.m_1}{44}$ et $x = \frac{1.m_1.M}{44m}$ De même pour H on aura $y = \frac{2.m_2.M}{18.m}$

Exercice résolu:

La combustion complète de 3.6g d'un composé de formule $C_xH_yO_z$ fournit 8.7g de dioxyde de carbone et 3.7g d'eau.

- Quelle est la composition centisémale massique de ce composé ?
- Quelle est la masse molaire moléculaire de ce composé, sachant que la densité de sa vapeur par rapport à l'air est $d = 2.48$
- Quelle est la formule brute de ce composé ?

Solution:



$$\begin{array}{ccc} 3.6g & 8.7g & 3.7g \end{array}$$

La masse de carbone contenue dans 8.7g de CO_2 est la même que celle contenue dans 3.6g du composé.

Remarquer qu'après la combustion tout le carbone du composé se retrouve dans le CO_2 .

$$\text{Soit } m_C \text{ la masse du carbone : } m_C = (8.7 \times \frac{12}{44}) = 2.4 \text{ g soit \%C} = (\frac{2.4}{3.6}) \times 100 = 66.7\%$$

La masse d'hydrogène dans 3.7g d'eau est la même que celle contenue dans 3.6g du composé.

$$M_H = 3.7 \times \frac{2}{18} = 0.4 \text{ g soit \%H} = (\frac{0.4}{3.6}) \times 100 = 11.1\%$$

$$\text{D'où \%O} = 100 - (66.7 + 11.1) = 22.2\%$$

b) **masse molaire du composé :** $M = 29.d = 29 \times 2.48 = 72 \text{ g/mol}$

c) **formule brute :**

On utilise la règle des proportionnalités.

Éléments	C	H	O
1mole(M)	$12x$	y	$16z$
100	66.7	11.1	22.2

$$\text{Soit } \frac{M}{100} = \frac{12x}{66.7} = \frac{y}{11.1} = \frac{16z}{22.2}$$

On trouve : x= 4, y= 8, z= 1

La formule brute du composé est : C₄H₈O

V - 2 - 2 - Détermination de la composition centésimale d'une formule brute:

Application :

La formule de l'éthanol est C₂H₆O. Calculer les pourcentages en masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène de l'éthanol.

Solution:

La mase molaire de l'éthanol : M= 2×12+ 6×1+ 16= 24+6+16= 46g/mole

Le pourcentage du carbone : %C= 24×100/46 = 52.14%

Le pourcentage du l'hydrogène : %H = $\frac{6 \times 100}{46}$ = 13.13%

Le pourcentage du l'oxygène : %O= $\frac{16 \times 100}{46}$ = 34.78%

VI L'essentiel du cours

• définition générale

D'une manière générale, une ressource naturelle est une substance, un organisme, un milieu ou un objet présent dans la nature et qui est la plupart du temps utilisé pour satisfaire les besoins (énergies, alimentation, constructions, aménagements du territoire, etc.) des humains, animaux ou végétaux.

• Les composés organiques naturels :

Il existe une très grande diversité de composés organiques qui peuvent se rencontrer à l'état solide, liquide ou gazeux. De façon générale, les molécules organiques jouent un rôle important dans les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants et sont au cœur de l'industrie humaine via notamment les produits dérivés du pétrole. Les molécules organiques contiennent le plus souvent au moins un atome de carbone (C) lié à un atome d'hydrogène (H), mais pas toujours. Il existe des composés organiques qui ne contiennent pas de liaison C-H : tel que l'acide oxalique...etc.

• ressources organiques naturelles fossiles :

Les houilles, les pétroles et les gaz naturels sont tous d'origines organiques : ils se sont formés par décomposition à l'abri de l'air (décomposition anaérobie) d'organismes végétaux ou animaux.

• Le pétrole et ses dérivés

Définition :

Le pétrole brut est un mélange naturel constitué de plusieurs composants (hydrocarbures). Extrait des gisements ; il nécessite de le raffiner.

-Les produits dérivés du pétrole sont utilisés dans plusieurs domaines le butane , propane , domaine domestique et industriel.

• analyse élémentaire d'un composé organique :

- Analyse quantitative

Elle permet de connaître les proportions ou pourcentages centésimales massique de différents éléments d'un composé organique.

- Analyse qualitative

En chimie l'analyse qualitative est l'ensemble des méthodes d'analyse chimique qui permettent d'identifier les substances.

Exercice 1 :

Classez les substances chimiques suivantes en naturelles et synthétiques :

Plastique-bois-fruits-médicaments-air-colorants-essence-cuivre-verre-propane-peinture-sang-eau.

Matières synthétiques	Matières naturelles
.....
.....
.....
.....
.....

Exercice 2 :

La distillation de pétrole conduit à des produits ayant divers utilisations :

1-Peut-on utiliser le pétrole brut ?

.....
.....

2-Quel est le principe de la distillation fractionnée ?

.....
.....

3-les dérivés du pétrole sont-ils naturels ou synthétiques ?

.....

4-Citer 2 matériaux qu'on peut synthétiser à partir de ces dérivés ?

.....

Exercice3 :

Le saccharose est formé de molécules de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Déterminer la composition centésimale massique élémentaire du carbone , d'hydrogène et d'oxygène.

Exercice4 :

Indiquer si les composés chimiques suivants sont des composés organiques ou minéraux.

NO_2 , C_4H_{10} , NH_3 , CO , C_2H_3Cl , $C_2H_5O_2Na$, $C - KMnO_4$, $C_2H_{10}O_2$, $MgCO_3$

Exercice 5 :

Un composé organique est chauffé fortement en présence d'oxyde de cuivre (II) CuO ; à l'abri de l'air ; on observe un dégagement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Quelles informations Qualitatives peut-on en déduire quant à la composition de ce corps ?

Exercice 6:

On fait brûler 0.15 mole d'essence dans L'air on admet que cette essence contient une seule sorte de molécule qui ne renferme que les éléments carbones et hydrogène.

a- l'eau formée est recueillie dans des tubes contenant de la ponce sulfurique et le dioxyde de carbone dans des tubes contenant de la soude en pastilles. Expliquer ?

b- On a obtenu 21.6 g d'eau et 46.2 g de dioxyde de carbone. En déduire la formule la plus simple que l'on peut attribuer à la molécule qui compose cette essence.

Exercice 7:

Un gisement de gaz naturel fournit un mélange gazeux dans la composition centésimale volumique (Pourcentage en volume) est : 85% de méthane (CH_4) 8% d'éthane (C_2H_6) 4% de propane (C_3H_8) et 3% de butane (C_4H_{10})

1.Déterminer la composition centésimale massique (pourcentage en masse) de ce mélange.

2.Calculer la masse volumique et la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.

On raisonnera sur des volumes mesurés dans des conditions de température et de pression ou le volume molaire gazeux est 25L/mol. Et sur 100L de mélange la masse volumique de l'air est 1.29g/L.

Chapitre 2

LES ALCANES

Objectifs

- Savoir connaître la formule générale des alcanes.
- Savoir connaître nomenclature des alcanes.
- Savoir connaître les isomères.
- Savoir connaître les propriétés physiques et chimies des alcanes.

I

Définition générale

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés, des molécules formées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et qui ne comportent pas de liaisons multiples et de formule générale : C_nH_{2n+2} .

On peut dire aussi qu'une molécule fait partie de la famille des alcanes si elle est uniquement composée d'atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux par des liaisons simples.

Exemple :

n	Formule moléculaire ,semi-développée	For mule semi-developer	Nom
1	CH_4	CH_4	Méthane
2	C_2H_6	CH_3-CH_3	Ethane
3	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	propane
4	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butane
5	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Pentane
6	C_6H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	hexane
7	C_7H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Heptane
8	C_8H_{18}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Octane
9	C_9H_{20}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	nonane
10	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ CH_3	decane

II

Groupe alkyles :

En retirant un atome d'hydrogène à un atome de carbone terminal d'un alcane linéaire, on obtient un groupe alkyle dont le nom s'obtient en remplaçant la terminaison **ane** de l'alcane correspondant par la terminaison **-yle**.

En généralisant C_nH_{2n+2} peut s'écrire sous la forme $C_nH_{2n+1}-$, le radicale C_nH_{2n+1} est appelé groupe alkyle symbolisé par R-

Exemples : méthyle – CH_3 ; éthyle – $CH_2 - CH_3$ ou – C_2H_5

2.4-Formules développées et sémi-développées

La formule brute étant insuffisante pour représenter deux isomères de constitution ; on est amené à utiliser des formules plus précises.

-Dans une formule développée ; toutes les liaisons sont représentées par des tirets. Notons que cette formule :dite plane, ne représente pas la disposition spatiale des atomes : elle indique simplement quels sont les atomes directement liés les uns aux autres . Pour préciser la disposition spatiale des atomes ; il faut utiliser la représentation en perspective.

-Dans une formule semi-développée ; seules les liaisons carbone-carbone sont représentées par un tiret ; simple ou double selon la nature de la liaison. Les liaisons carbone-hydrogène ne sont pas représentées ; mais les atomes d'hydrogène sont ; dans la formule ; directement accolés aux atomes auxquels ils sont liés.

III Nomenclature

Pour nommer les molécules, des règles ont été mises en place par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) ; on va en préciser quelques-unes, dans le cas des alcanes : Les noms sont composés d'un préfixe (Pent ,Oct. , Hex , etc...) et d'une terminaison "ane" pour alcane.

III - 1 - Chaîne linéaire

On reconnaît un **hydrocarbure** dont la chaîne carbonée ne comporte que des liaisons simples : il s'agit donc d'un alcane linéaire.

Exemple: Butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

III - 2 - Chaîne ramifiée

Le nom complet de l'alcane est constitué des noms des ramifications alkyles précédés de leur indice de position et suivis du nom de l'alcane linéaire de même chaîne principale.

Dans les noms composés ; on élide le -e -final des ramifications et ; si plusieurs d'entre elles sont identiques ; leur nombre est indiqué à l'aide d'un préfixe di ; tri ; tétra...

1-Repérer et nommer la chaîne la plus longue. Les groupes qui n'appartiennent pas à cette chaîne sont des substituants ou Groupes alkyles.

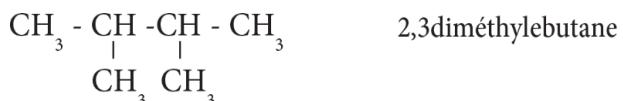
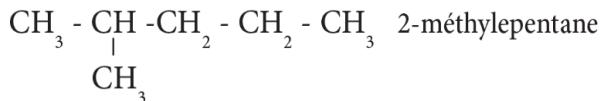
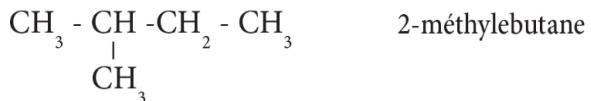
2-Numéroter la chaîne principale dans les deux sens et classer les indices des substituants par ordre croissant. Le bon sens est celui qui fournit le plus petit chiffre au niveau de la première différence.

3-Écrire le nom de l'alcane en commençant par les substituants classés suivant l'ordre alphabétique de leur nom écrit sans "e" et en indiquant le numéro du carbone où se fait la ramification suivie d'un tiret (c'est l'indice de position).

4-Lorsqu'un même substituant est présent plusieurs fois, on ajoute les préfixes di-, tri-, tétra, penta... qui n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique

5-L'ensemble est suivi du nom de l'alcane à chaîne linéaire correspond.

Exemples :



IV

Les isomères :

Ce sont des composés ayant la même formule brute mais des formules semi-développées différentes.

Exemple : C_4H_{10} Cette formule brute correspond à deux isomères :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	butane
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Méthylpropane

Ces deux alcanes ont la même formule brute C_4H_{10} , mais leurs structures sont différentes : ce sont des isomères de constitution. Comme ils ne diffèrent que par l'enchaînement de leurs atomes de carbone, cette isomérie de constitution est appelée isomérie de chaîne.

Des isomères de constitution ont même formule brute, mais des formules développées différentes. Ils sont des propriétés physiques et chimiques différentes. Voir ci-dessous.

Formule brute	noms des isomères	température d'ébullition
C_4H_{10}	butane	-0,5
	méthylpropane	-10
C_5H_{12}	pentane	36
	méthylbutane	25
	diméthylpropane	9



Propriétés des alcanes

V- 1 - propriétés physiques

Dans les conditions ordinaires, les quatre premiers alcanes sont gazeux , à partir du pentane les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition de plus en plus élevé , A' partir de C₁₇H₃₆ ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 100°C. A masse molaire égale, le point d'ébullition est d'autant Plus bas que la molécule est plus ramifiée.

Les alcanes sont insolubles dans l'eau et sont des solvants de nombreux composés organiques.

V- 2 - propriétés chimiques

V- 2 - 1 - Les réactions de combustions

Lors d'une réaction de combustion, il y a destruction des liaisons C- H et C- C.

V- 2 - 1 - 1 - Combustion complète

La combustion est complète lorsqu'on est en excès d'oxygène.



Écrivons l'équation-bilan de la réaction.



Généralisation :

Lors d'une réaction complète, nous pouvons écrire l'équation-bilan suivante :



V- 2 - 1 - 2 - Combustion incomplète

En présence d'un défaut de dioxygène, la combustion du méthane est incomplète et donne de l'eau et du carbone.

Écrivons l'équation-bilan de la réaction :



Équation générale :



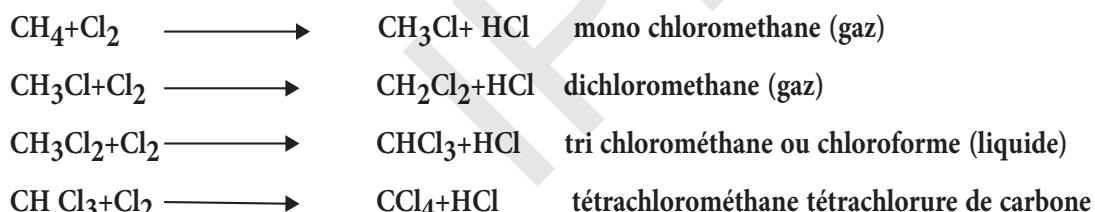
V- 2 - 2 - Les réactions de substitution

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

Il y a remplacement progressif des atomes d'hydrogène par des atomes d'éléments halogènes : Chlore, Brome...

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

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

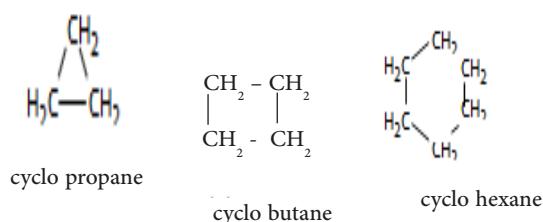


VII Cyclo-alcanes

Il existe des hydrocarbures saturés dont la chaîne carbonées est cycle fermé.

On les appelle des cyclo alcanes. La formule générale des cyclanes est C_nH_{2n} .

même nom que les alcanes linéaires correspondant avec le préfixe **cyclo-**:



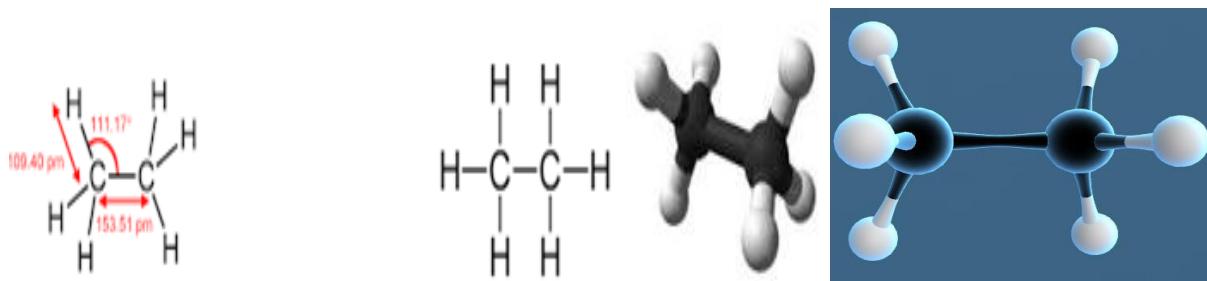
VIII Etude de la molécule d'éthane

L'éthane est un hydrocarbure de la famille des alcanes de formule brute C₂H₆.

- Formule brute : C₂H₆

- Masse molairee : 30 g /mol

- Formules developpées :



● Propriétés physiques :

- C'est un gaz combustible ; incolore et inodore que l'on peut trouver dans le gaz naturel et aussi dans les gaz du pétrole. ...
- L'éthane se décompose à partir d'une température de 500 °C. Sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool est meilleure que celle du méthane puisque, à 20°C ; celle-ci est de 4.7 cm³ pour 100 cm³ d'eau et de 150 cm³ pour 100 cm³ d'alcool.

● Propriétés chimiques :

Le méthane fait les deux réactions :

- Réaction de la combustion :



- Réaction de substitution



Monochloro - éthane



Dichloro - éthane



Trichloro-éthane



Tétrachloro-éthane



Pentachloro-éthane



Hexachloro-éthane

Exercice d'application:

Le propane est commercialisé sous forme liquide. La bouteille contient 7 kg de propane et a un volume de 10L.

1. Quelle est la masse volumique du propane liquide ?
2. Quelle est la masse volumique du propane gazeux
- Ce gaz est-il plus dense que l'air ?
3. Quel volume de gaz (CNTP) peut libérer cette bouteille ?

Correction :

1. masse volumique du liquide : $10 \text{ L} = 0,01 \text{ m}^3$. ($1000 \text{ L} = 1 \text{ m}^3$)

$$p(L) = m / v = \frac{7}{0,01} = 700 \text{ kg / m}^3$$

2. masse volumique du gaz : cette masse volumique dépend de la température et de la pression dans les conditions normales de température et de pression le volume molaire d'un gaz est $22,4 \text{ L} = 0,0224 \text{ m}^3$.

Masse molaire du propane C_3H_8 : $M = 12 \times 3 + 8 = 44 \text{ g/mol} = 0,044 \text{ kg / mol}$

$$\rho(g) = \frac{M}{V_m} = \frac{0,044}{0,0224} = 1,96 \text{ Kg / m}^3$$

Densité d'un gaz par rapport à l'air.

$$d = \frac{\text{masse molaire}}{29} = \frac{44}{29} = 1,51 \text{ le propane est plus dense que l'air}$$

3. volume de gaz : Quantité de matière $n(C_3H_8) = m / M = \frac{7000}{29} = 159$ mol

Volume = $n(C_3H_8) \times M = 22,4 \times 159 = 3562$ L.



Quantité de matière de dioxygène $n(O_2) = 5 \times n(C_3H_8) = 5 \times 159 = 795$ mol

$V(O_2) = n(O_2) \times V_m = 22,4 \times 795 = 17\,800$ L = $17,8$ m³.

L'air contient en volume environ 20% de dioxygène.

$V(\text{air}) = 17,8 \times 5 = 89$ m³.

A partir de 1L de propane gaz : $\frac{1}{22,4} = 0,0446$ mol

Donc $n(H_2O) = 4 \times 0,0446 = 0,178$ mol

La masse d'eau :

$m(H_2O) = M(H_2O) \times n(H_2O) = 18 \times 0,178 = 3,21$ g

X

L'essentiel du cours

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés à chaînes carbonées non cycliques de formule générale : C_nH_{2n+2}

- Nomenclature

1.Cas des chaînes linéaires :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Formule	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
Nom	Méthane	Ethane	Propane	Butane	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane

2.Cas des chaînes ramifiées

- Identifier et nommer l'alcane à chaîne linéaire servant de référence, c'est à dire chercher la chaîne carbonée la plus longue.
- Identifier et nommer les groupements alkyls qui remplacent des atomes d'hydrogène.
- Identifier la position de ces groupements sur la chaîne carbonée principale numérotés de façon à avoir les numéros de position les plus faibles.
- Nom = Position(s) /tiret/groupement(s) alkyle(s) sans le « e »final /alcane substitué.
- Groupement (radical alkyle) : - C_nH_{2n+1} Le nom du radical dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison « ane » par « yl »
- Exemples : Méthane $CH_4 \leftrightarrow$ méthyl - CH_3 ; éthane $C_2H_6 \leftrightarrow$ éthyl - C_2H_5

3. Alcanes à chaîne cyclique (cyclo alcanes)

Formule générale : C_nH_{2n}

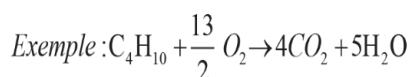
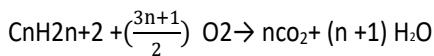
-Propriétés physiques :

Dans les conditions habituelles les alcanes sont :

- Gazeux jusqu'à quatre atomes de carbone.
- Liquides entre cinq et seize atomes de carbone
- Solides au-delà de seize atomes de carbone.
- Insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques ;

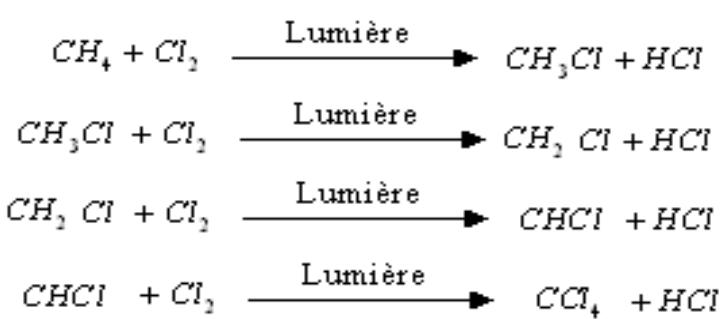
-Propriétés chimiques :

- Combustion complète :



- Substitution : Elle consiste à remplacer un atome d'hydrogène par un autre atome ou groupe d'atomes monovalents.

Exemple : Substitution avec le chlore :



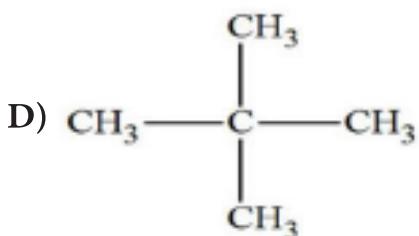
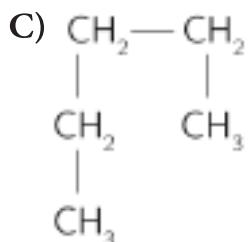
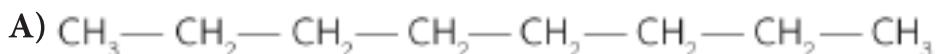
CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ et CCl₄ (mono, di, tri et tétra chlorométhane)

- Isomères :

Ce sont des composés ayant la même formule brute mais des formules semi-développées différentes.

Exercice 1

Nommer les alcanes suivants :

**Exercice 2**

Des plats sont cuits dans un four utilisant un alcane linéaire gazeux à quatre atomes de carbone : le butane(C_4H_{10}).

- 1) Ecrire les formules développées et semi-développées du butane.
 - 2) Les arrivées d'air sont réglées de manière à obtenir une combustion complète du ce gaz de formule C_4H_{10} .
 - a) Recopier et équilibrer l'équation de la combustion du butane dans le dioxygène.
- $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b) À l'aide de l'équation équilibrée déduire le volume V_0 de dioxyde de carbone produit lors de la combustion complète de 30 m^3 du gaz de formule C_4H_{10} .

Exercice 3

Pour fondre les métaux précieux, un orfèvre peut utiliser un chalumeau alimenté en butane.

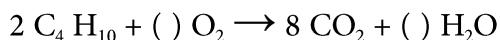
- 1) Indiquer, en recopiant leur formule brute sur la copie, les alcanes parmi les hydrocarbures suivants :



- 2) Donner la formule développée des deux isomères du butane C_4H_{10} .

3) On brûle 29 g de butane.

a) Recopier, en la complétant, l'équation de la combustion complète du butane dans l'air :



b) Calculer le nombre de moles contenues dans 29 g de butane.

c) Calculer le volume de dioxyde de carbone produit par la combustion complète de ces 29 g de butane.

Données :

Masses molaires $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$.

Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V = 30 \text{ L/mol}$.

Exercice 4

Dans l'entreprise, le service laboratoire effectue des tests sur les plaques de cuisine à gaz. Le gaz utilisé est le butane de formule brute : C_4H_{10} .

1) Etude du butane.

a) A quelle famille d'hydrocarbures appartient ce gaz ?

b) Donner la masse molaire moléculaire du butane.

c) Donner la formule semi développée du butane.

2) Etude de la combustion complète.

a) Quels sont les produits de la combustion complète du butane dans le dioxygène ?

b) Ecrire et équilibrer l'équation de cette réaction.

3) On sait que le butane brûle complètement dans le dioxygène dans les proportions : 2 volumes de butane pour 13 volumes de dioxygène.

a) Si le volume de dioxygène est insuffisant, que peut-on dire de la combustion du butane ?

b) Il se forme alors entre autres, les composés suivants : carbone, dioxyde de carbone,

Monoxyde de carbone et eau. Expliquer pourquoi cette combustion est dangereuse

On donne : Masses molaires atomiques : C : 12g / mol ; H : 1g / mol.

Exercice 5

La molécule de propane a pour formule brute C_3H_8 .

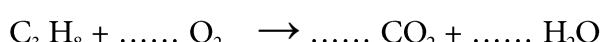
1) Indiquer pourquoi cette formule brute correspond à celle de la famille des alcanes.

Écrire la formule développée plane du propane.

2) Calculer la densité d , arrondie au centième, du propane par rapport à l'air.

On rappelle que la densité d'un gaz par rapport à l'air est : $d = \frac{M}{29}$ où M est la masse molaire moléculaire du gaz.

3) La combustion complète du propane s'effectue avec le dioxygène de l'air. Recopier et compléter l'équation de la réaction de combustion suivante :



4) Déterminer la masse de dioxygène nécessaire à la combustion de 4,4 g de propane.

On donne $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$.

Exercice 6

Le gaz domestique est désormais conditionné dans des bouteilles moins lourdes et plus pratiques. Celles-ci contiennent 6 kg de gaz.

Le gaz contenu dans la bouteille a pour formule brute C_4H_{10} .

- 1) Citer la famille à laquelle appartient ce gaz.
- 2) Donner le nom de ce gaz et écrire les 2 formules développées.
- 3) Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de sa combustion complète.
- 4) Calculer la masse molaire de ce gaz.
- 5) Calculer le nombre de moles de gaz contenues dans une bouteille (arrondir à l'unité).
- 6) Calculer le volume de dioxygène nécessaire à la combustion complète des 6 kg contenus dans une bouteille pleine.

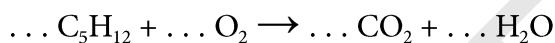
Données : $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ et $M(H) = 1 \text{ g/mol}$

volume molaire dans les conditions de la combustion : $V_M = 24 \text{ L/mol}$.

Exercice 7

Un alcane a pour formule brute C_5H_{12} .

- 1) a) Ecrire une formule développée correspondant à cette formule brute.
- b) Quel est son nom ?
- 2) Calculer sa masse molaire moléculaire.
- 3) Recopier, en l'équilibrant, l'équation-bilan de la combustion de cet alcane dans le dioxygène.



- 4) Quelle masse de dioxygène faut-il pour réagir avec 1 mole de cet alcane ?

On donne: $M(C) = 12 \text{ g/mol}$; $M(O) = 16 \text{ g/mol}$; $M(H) = 1 \text{ g/mol}$.

Exercice 8

Le lisier est utilisé dans un système éco-gaz. La dégradation des déchets permet la production de méthane (CH_4). Ce gaz est ensuite utilisé pour chauffer les bâtiments de l'exploitation.

Dans les conditions de fonctionnement du système, une mole de gaz occupe un volume de 24 litres ($V_m = 24 \text{ L/mol}$).

- 1) On récupère 2 100 L du méthane par jour. Calculer le nombre de moles contenu dans ce volume de gaz.
- 2) La combustion complète du méthane dans le dioxygène (O_2) produit du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Écrire l'équation bilan de cette réaction.
- 3) D'après l'équation bilan de la réaction, déterminer :
 - a) le nombre de moles de dioxygène nécessaire pour la combustion de 2 100 L du méthane ;
 - b) le volume du dioxygène correspondant.

Exercice 9

Sachant que le butane est un alcane possédant quatre atomes de carbone, donner :

Sa formule brute, sa formule développée et sa formule semi-développée.

- 2) Quelle est la formule brute d'un alcane possédant n atomes de carbone ?

- 3) Ecrire et équilibrer l'équation bilan de la combustion complète du butane dans le

dioxygène. (On rappelle que le butane C_4H_{10} brûle dans le dioxygène O_2 pour donner du dioxyde de carbone CO_2 de l'eau H_2O .

Exercice10

Un alcane de formule générale C_nH_{2n+2} a pour masse molaire 72 g.mol^{-1} .

- 1) a) Déterminer le nombre d'atomes de carbone de cet alcane.
- b) Donner sa formule brute.
- 2) Donner les formules semi développées des trois isomères de cet alcane et les nommer.
- 3) La réaction de combustion complète de cet alcane en présence de dioxygène produit de l'eau et du dioxyde de carbone.
- a) Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de cette réaction.
- b) Déterminer le volume de dioxygène nécessaire à la combustion de 3,6 g de cet alcane.

Données :

- Masses molaires atomiques : $M(C) : 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(H) : 1 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 2 \text{ L.mol}^{-1}$

IPN

Chapitre 3

Composés organiques à chainés insaturés (alcénes et alcynes)

Objectifs

- Savoir déterminer la formule brute (FB), la formule semi développée (FSD) et la formule développée (FD) d'un alcène et d'un alcyne.
- Savoir nommer un alcène et un alcyne.
- Savoir nommer et déterminer la chaîne linéaire et la chaîne ramifiée d'un alcène et d'un alcyne.
- Savoir les propriétés physiques et les propriétés chimiques d'un alcène et d'un alcyne.



Les alcènes

1 - Définition :

On appelle alcènes les hydrocarbures insaturés non cycliques de formule C_nH_{2n}

Tel que $n \geq 2$ dont la molécule comporte une liaison double ($C=C$)

2 - Nomenclature des alcènes :

2 - 1 - Alcène à chaîne linéaire :

Le nom d'un alcène s'obtient à partir de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison (ane) par (ène) précédé entre tirets de l'indice de la position de la double liaison est indiquée par le numéro de l'atome de carbone doublement lié qui possède l'indice le plus petit

Exemples :

Le nom d'alcène à partir de la formule brute

Nombre (n) d'atome de carbone	Formule Brute	Préfixe	Nom
2	C_2H_4	éth-	Ethène ou éthylène (nom usuel)
3	C_3H_6	Prop-	Propène ou propylène (nom usuel)
4	C_4H_8	But-	Butène
5	C_5H_{10}	Pent-	Pentène
6	C_6H_{12}	Hex-	Hexène

Le nom d'alcène à partir de la formule semi développée

Formule brute (FB)	Formule semi développée (FSD)	Le nom de la molécule	Formule brute (FB)	Formule semi développée (FSD)	Le nom de la molécule
C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	éthylène	C_3H_6	$CH_2 = CH - CH_3$	Propène ou prop-1-ène
C_4H_8	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	But-2-ène	C_5H_{10}	$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$	pent-2-ène
C_6H_{12}	$CH_2 = C H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Hex-1-ène			

2 - 2 - Alcène à chaîne ramifiée :

Pour nommer un alcène à chaîne carboné ramifiée on applique les étapes suivantes :

- Identifier la chaîne carbonée la plus longue contenant la double liaison (chaîne principale)
- Numéroter la chaîne principale de l'extrême la plus proche des atomes de carbone doublement liés
- Identifier la position des radicaux (groupements alkyles) sur la chaîne principale

Exemples :

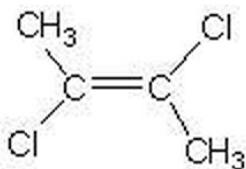
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ méthyle propène ou méthyle prop - 1 - ène
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (2-3) di methyl pent - 2 - éne
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$ (3-4-4) trimethylhex - 2 - éne
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 3-éthyle -2-methylhex - 2 - éne

3 - Le stéréo - isomères :

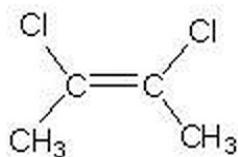
On appelle stéréo -isomères des composés qui ont la même formule brute et la même formule semi - développée mais des dispositions spatiales différentes.

Exemple :

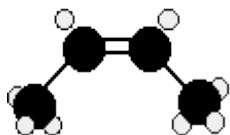
-E - di chloro but -2-ène ou trans - 1 -2 - di chloro but -2-ène



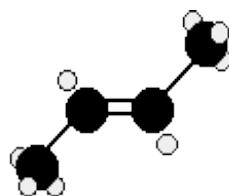
Z - di chloro but -2-ène ou cis - 1 -2 - di chloro but -2-ène



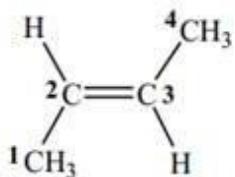
E -but - 2 - éne ou trans – but – 2 - éne ou



cis-but-2-ene

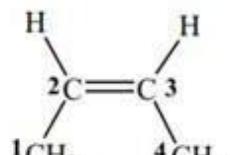


trans-but-2-ene



(E)-but-2-ene
ou trans-but-2-ène

- Z - but - 2 - éne ou cis but - 2 -éne



(Z)-but-2-ene
ou cis-but-2-ène

4 - Propriétés des alcènes :

4 - 1 - Propriétés physiques :

-L'éthylène, le propène et le butène existent sous forme de gaz incolores. Les membres des 5 carbones ou plus tels que le pentène, l'hexène et l'heptène sont liquides, et les membres des 15 carbones ou plus sont des solides.Les alcènes sont plus légers que l'eau et sont insolubles dans l'eau en raison de leurs caractéristiques non polaires. Les alcènes ne sont solubles que dans les solvants non polaires.-Le point d'ébullition de chaque alcène est très similaire à celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone. L'éthène (éthylène), le propène et les différents butènes sont des gaz à température ambiante. Tout le reste que vous êtes susceptible de rencontrer sont des liquides. Le point d'ébullition des alcènes dépend de la masse moléculaire (longueur de chaîne). Plus on ajoute de masse intermoléculaire, plus le point d'ébullition est élevé.Les forces intermoléculaires des alcènes se renforcent avec l'augmentation

de la taille des molécules. Le tableau ci-dessous donne les valeurs du point de fusion et d'ébullition de quelques alcènes

Composé	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Ethylène	169°C	104°C
Propène	185°C	47 °C
(Z -2) butène	16°C	+ 3.7 °C
Pent -1-ène	165°C	+30 °C

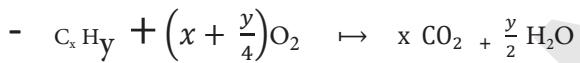
4 - 2 - Propriétés chimiques :

Les alcènes se prêtent aux réactions suivantes : la combustion et l'addition

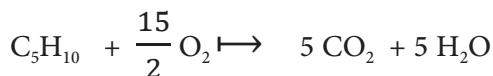
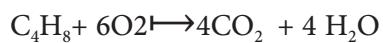
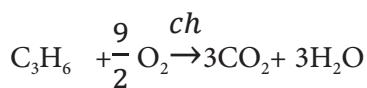
4 - 2 - 1 - La combustion des alcènes dans le dioxygène en présence de la chaleur :



L'équation bilan de la combustion complète d'un composé hydrocarbure



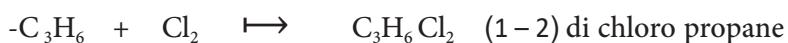
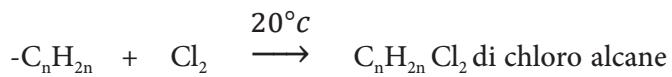
Exemples



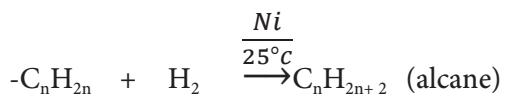
4 - 2 - 2 - Les réactions d'addition :

Les alcènes présentent des liaisons multiples qui peuvent fixer d'autres atomes ou groupes d'atomes.

- Halogénéation (addition d'halogène):



- Hydrogenation (addition d'hydrogène) :

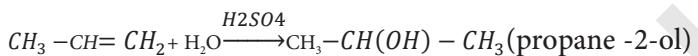


- Hydratation (addition de l'eau):

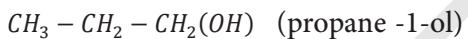
L'addition de l'eau sur un alcène conduit à la formation d'un alcool suivant la règle de **Markovnikov**:

Lors de L'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué (plus hydrogéné).

Ainsi l'addition de l'eau sur le propène donne deux alcools, l'un majoritaire



Et l'autre minoritaire



5 - Etude de la molécule d'éthylène comme un exemple d'alcène :

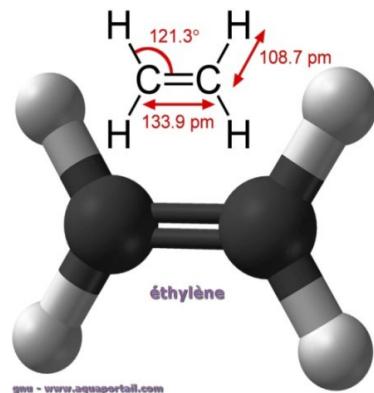
L'éthylène est le composé organique le plus important de l'industrie chimique.

Son importance résulte à la fois du grand nombre de ses dérivés et son bas prix de revient.

En particulier, l'éthylène est la matière première de l'industrie des matières plastiques.

5 - 1 - Structures de la molécule d'éthylène :

- L'éthylène est l'alcène le plus simple
- La molécule d'éthylène est plane. Les angles sont égaux à $121.3^\circ \approx 120^\circ$
- les distances sont $(\text{C}-\text{C}) = 133.9 \text{ (pm)} \approx 1.33 \text{ \AA}$
- et $(\text{C}-\text{H}) = 108.7 \text{ (pm)} \approx 1.09 \text{ \AA}$
- masse molaire d'éthylène est $M = 28 \text{ g/mol}$
- la molécule est plane

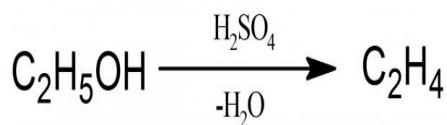
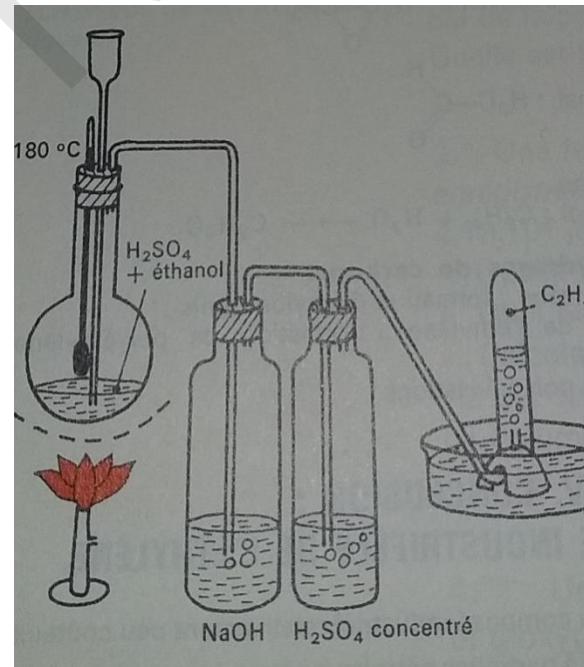
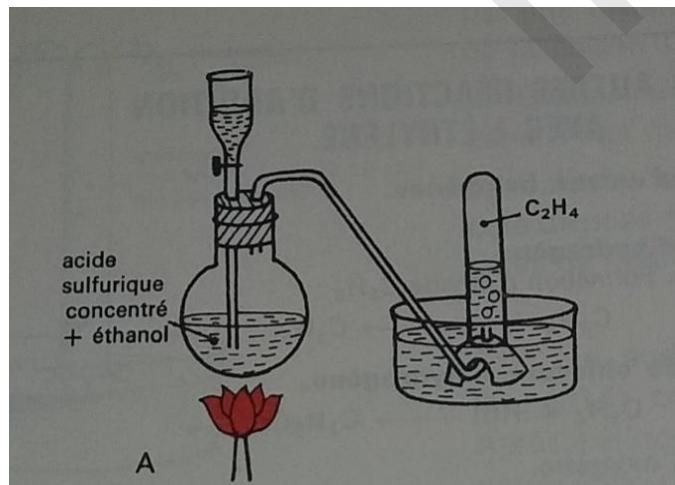


- densité par rapport à l'air $d = \frac{M}{29} = \frac{28}{29} = 0.965$
- Formule brute C_2H_4 formule semi développée $CH_2 = CH_2$
- Formule développée



5 - 2 - Préparation d'éthylène dans le laboratoire :

L'éthylène n'est pas un produit commercial courant. On doit le préparer au laboratoire avant l'utilisation. On peut le faire à partir de l'éthanol (alcool éthylique) C_2H_5OH . Ce composé, peut être déshydraté suivant le montage A ou B

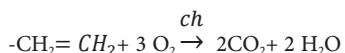


- L'éthylène préparé dans le montage (A) n'est pas pur. Pour le purifier, on utilise le dispositif dans le montage (B)

5 - 3 - Propriétés chimiques de l'éthylène :

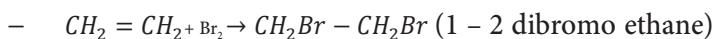
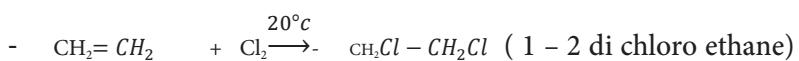
5 - 3 - 1 - Combustion avec le dioxygène(O₂) et di chlore (Cl₂) :

5-3-1- Combustion avec le dioxygène (O₂) et di chlore (Cl₂) :

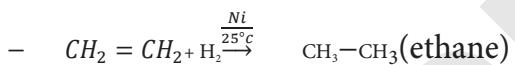


5 - 3 - 2 - Les réactions de l'addition :

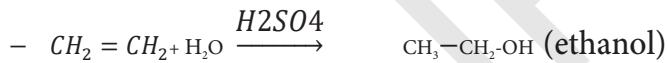
- Halogenations (addition d'un halogène Cl₂ , Br₂, F₂, I₂):



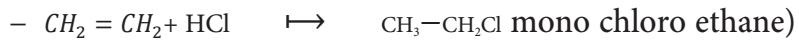
- Hydrogenation (addition d'hydrogène) :



- Hydration (addition de l'eau) :



- Addition de chlorure d'hydrogène HCl :



5 - 3 - 3 - Polymérisations :

5 - 3 - 3 - 1 - Définition :

La polymérisation est une polyaddition d'un très grand nombre de molécules insaturées identiques appelées (monomère). Elle conduit à une macromolécule appelée polymère.

5 - 3 - 3 - 2 - Polymérisations d'éthylène :

Exemples

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $3(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow -(CH_2-\text{CH}_2)_n-$

n: est appelé l'indice ou degré de polymérisation $n = \frac{M(\text{polymère})}{M(\text{monomère})}$ et M(g /mol ,

Si $n \geq 20000$ unités d'éthylènes, Le composé obtenu à partir de la polymérisation d'éthylène est appelé polyéthylène.

La majorité des matières plastiques sont formés à partir du polyéthylène (emballage des éléments, films plastiques, flacons, bidons....etc.).

5 - 3 - 3 - 3 - Polymérisation de chlorure d'éthylène ou (chlorure de vinyle C₂H₃CL) :

- $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CHCl}$
- $3(\text{CH}_2=\text{CHCl}) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CHCl}$
- $n(\text{CH}_2=\text{CHCl}) \rightarrow -(CH_2-\text{CHCl})_n-$

Tel que n est l'indice ou degré de polymérisation

Le composé obtenu à partir de polymérisation de chlorure de vinyle est appelé polychlorure de vinyle (PVC) (le tuyau, canalisation, bouteille, volets ...etc.)

Remarque :

Les conditions de la réaction de polymérisation sont :

- haute pression,
- haute température
- catalyseur.

1 - Définition

On appelle alcynes les hydrocarbures insaturés non cycliques de formule C_nH_{2n-2}

Tel que $n \geq 2$, dont la molécule comporte une triple liaison ($C \equiv C$)

2 - Nomenclature d'un alcyne :

Les mêmes règles déjà vues dans les alcènes sont reconduites

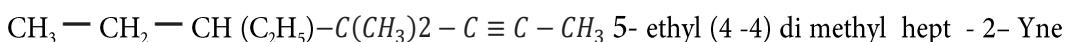
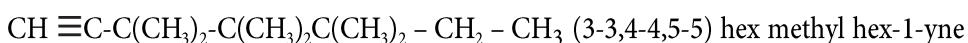
en remplaçant « éne » par « yne »

Exemples :

2 - 1 - Pour la chaîne linéaire :

Formule brute (FB)	Formule semi développée (FSD)	Le nom de molécule	Formule brute (FB)	Formule semi développée (FSD)	Le nom de molécule
C_2H_2	$CH \equiv CH$	Acétylène	C_3H_4	$CH \equiv C - CH_3$	Propyne ou prop - 1-yne
C_4H_6	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	But - 2 - Yne	C_5H_8	$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	pent - 2 - Yne

2 - 2 - Pour la chaîne ramifiée :



3 - Propriétés des alcynes :

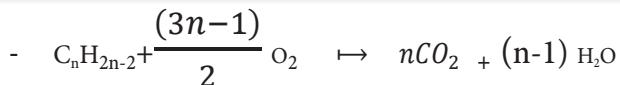
3 - 1 - Propriétés physiques :

les alcynes présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans leur spectres infrarouges(band d'absorption à (2100 - 2300 nm) caractéristique de la triple liaison $C \equiv C$, l'acétylène, le propyne et le but - 1- yne sont des gaz à la température ordinaire , les autres termes sont liquides puis solides , à mesure que leurs poids moléculaires , augmentent , pour être solide

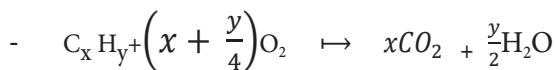
à partir de 15 atomes du carbones . les alcynes sont présentent en faible quantité dans les pétroles et les gaz naturels.

3 - 2 - Propriétés chimiques :

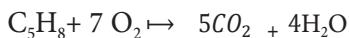
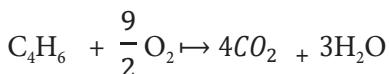
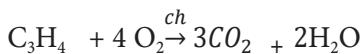
3 - 2 - 1 - Combustion dans le dioxygène en présence de la chaleur :



L'équation bilan de la combustion complète d'un composé hydro carbure

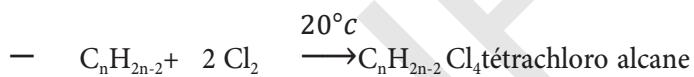


Exemples :

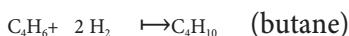
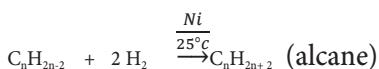


3 - 2 - 2 - La réaction addition :

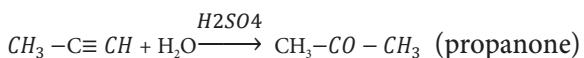
- Halogénéation (addition de dichlore Cl₂) :



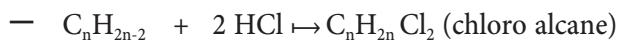
- Hydrogénéation (addition de dihydrogène):



- Hydratation (addition de l'eau) :



3 - 2 - 3 - Addition de chlorure d'hydrogène HCl :

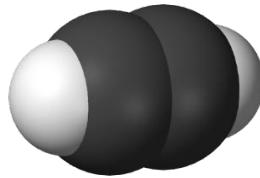


4 - Etude d'acétylène :

4 - 1 Structure d'acétylène:

-La formule brute C_2H_2

-La formule semi développée et les angles valentiels et longueur de liaisons:



$$d(C \equiv C) = 1.2A^0 \quad d(H - C) = 1.06A^0 \quad (H - C \equiv C - H) \quad \alpha = 180^\circ$$

la molécule est linéaire

4 - 2 - Propriétés d'acétylène :

4 - 2 - 1 - Propriétés physiques :

L'acétylène est un gaz incolore et inodore lorsqu'il est pur.

Il est moins dense que l'air : volume molaire 22.4 litre dans les conditions normales et de masse molaire $M = 26\text{g/mol}$ ce qui présente une masse volumique $\rho = \frac{26}{22.4} = 1.16 \text{ Kg/m}^3$ et une densité par rapport à l'air $d = \frac{M}{29} \Rightarrow d = 0.9$

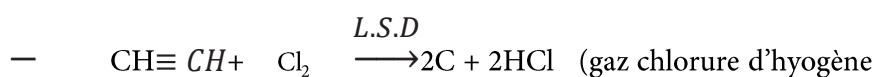
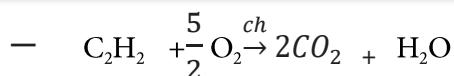
— L'acétylène est facile à liquéfier, mais le liquide est dangereux à manipuler.

— L'acétylène est peu soluble dans l'eau et très soluble dans cétone.

4 - 2 - 2 - Propriétés chimiques :

Comme l'éthylène, l'acétylène se prête à la réaction de la combustion et l'addition :

4 - 2 - 2 - 1 - Combustion avec le dioxygène et di chlore :



4 - 2 - 2 - 2 - Addition de (Cl₂, H₂, H₂O, et HCl):

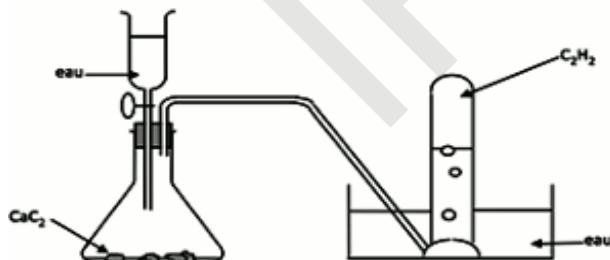
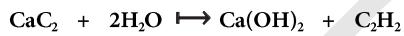
- CH≡CH $\xrightarrow[20^{\circ}C]{+2\text{Cl}_2}$ CHCl₂ - CHCl₂ (tetra chloro ethane)
- CH≡CH $\xrightarrow[25^{\circ}C]{+2\text{H}_2 \text{Ni}}$ CH₃ - CH₃ (éthane)
- CH≡CH + H₂O $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CH₃-CHO (éthanal)
- CH≡CH + 2HCl → CH₃-CHCl₂ (di chloro ethane)

4 - 2 - 2 - 3 - Polymerisation d'acétylène :

- CH≡CH + CH≡CH → CH=CH - C≡CH
- CH≡CH + CH≡CH + CH≡CH $\xrightarrow{600^{\circ}C}$ C₆H₆ un compose aromatique appelé benzène

3 - Préparation d'acétylène dans le laboratoire :

On prépare commodément l'acétylène en versant de l'eau sur du carbure de calcium, solide de formule CaC₂ le schéma et la réaction peut s'écrire



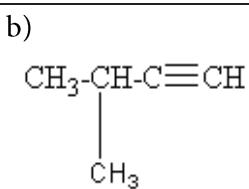
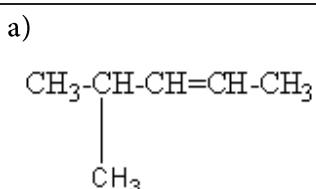
4- Exemples :

Exemple 1 :

Donner les formules semi-développées :

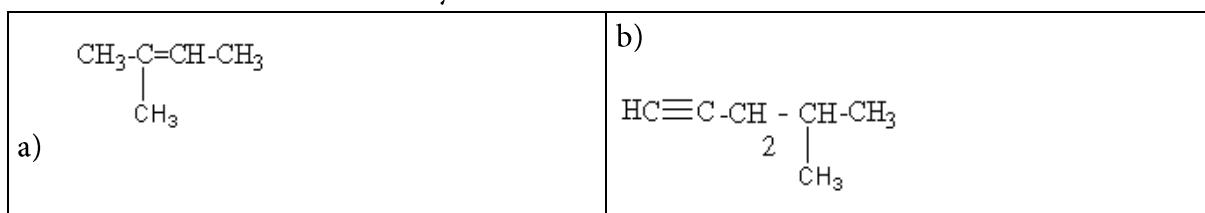
- 4-méthyl-pent-2-ène
- 3-méthyl-but-1-yne

Solutions :



Exemple 2 :

- Donner les noms des alcènes et alcynes suivants :

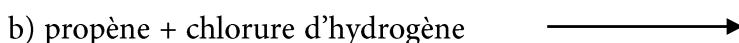


Solution :

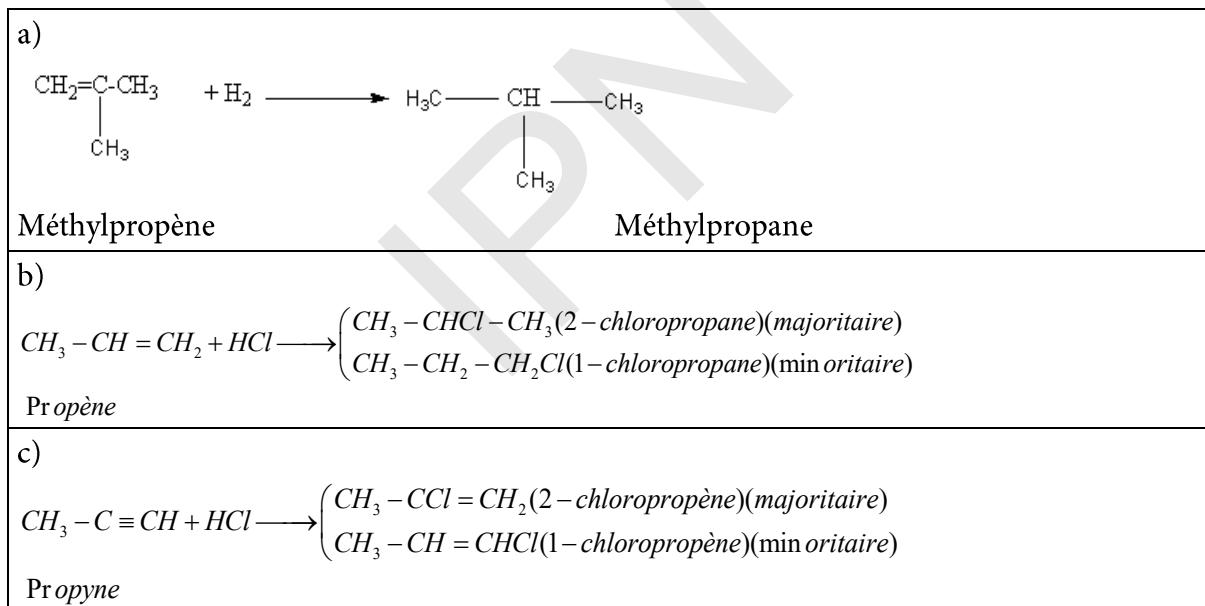
a) 2- méthylbut-2-ène	4-méthylpent-1-yne
-----------------------	--------------------

Exemple 3

- Compléter les équations bilans suivantes :



Solution :



Exercice résolu :

Le rapport entre la masse d'hydrogène et la masse de carbone d'un alcyne (A) est 0.125

- 1) Déterminer la formule moléculaire de (A) et ses isomères
- 2) La réaction de (A) avec (H_2) donne un alcène (B) et la réaction de (B) avec l'eau donne un composé (C), qui possède des isomères .

Ecrire les deux réactions et en déduire l'isomère majoritaire.

- 3) Déterminer le pourcentage massique de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène dans le composé (C).

Solution :

La formule générale de l'alcyne

1) L'alcyne (A) est C_nH_{2n-2}

le rapport entre la masse de H et C est $\frac{2n-2}{12n} = 0.125 \Rightarrow 2n-2 = 1.5n \Rightarrow n=4$ alors l'alcène est C_4H_6 (butène)

Les isomères de (A) : $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ but - 1-yne et $CH_3-C\equiv C-CH_3$ but - 2- yne

2) Les deux équations de réactions sont :



Les isomères de (C) sont : $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ butan -2-ol

Alcool secondaire (majoritaire) et $CH_3-CH_2-C_2H-CH_2-OH$ butan -1-ol alcool primaire

3) Calcule les pourcentages : C : $CxHyOz : \frac{M(C)}{100} = \frac{12x}{%C} = \frac{y}{%H} = \frac{16z}{%O}$

Le pourcentage de carbone :

$$\%C = \frac{1200x}{M(C)} \Rightarrow \%C = \frac{1200 \times 4}{74} \Rightarrow \%C = 64.864$$

$$\text{Le pourcentage de l'hydrogène : } \%H = \frac{100}{74} = 1.351$$

$$\text{Et le pourcentage de l'oxygène : } \%O = (100 - 66.215) = 33.785$$

III L'essentiel du cours

- **Les composés hydrocarbures insaturés sont les alcènes et les alcynes**
- L'alcène est un hydrocarbure insaturé non cyclique de formule générale C_nH_{2n}

tel que $n \geq 2$ dont la molécule comporte une liaison double ($C=C$)

- **Le nom d'un alcène** s'obtient à partir de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison (ane) par (ène) précédé entre tirets de l'indice de la position de la double liaison est indiquée par le numéro de l'atome de carbone doublement lié qui possède l'indice le plus petit .

- Structure et propriétés physiques :
- L'éthylène est l'alcène le plus simple
- les angles sont égaux à $\approx 120^\circ$
- La molécule d'éthylène est plane.
- les distances sont ($C-C$) = 133.9(pm) $\approx 1.33 \text{ \AA}$ et ($C-H$) = 108.7 (pm) $\approx 1.09 \text{ \AA}$
- masse molaire d'éthylène est $M = 28 \text{ g/mol}$
- densité par rapport à l'air $d = \frac{M}{29} = \frac{28}{29} = 0.965$
- Formule brute : C_2H_4
- formule semi développée : $CH_2=CH_2$ **L'éthylène est le composé organique le plus important de l'industrie chimique.**

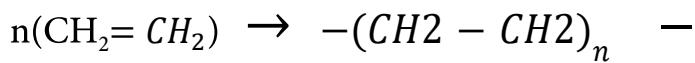
Propriétés chimiques de l'éthylène :

- Combustion avec le dioxygène (O_2) et di chlore (Cl_2) :
- $CH_2=CH_2 + 3 O_2 \xrightarrow{ch} 2CO_2 + 2H_2O$
- $CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{L.S.D} 2C + 4HCl$ (gaz chloruré d'hydrogène)
- les réactions de l'addition :

Addition d'un halogène (Cl_2 , Br_2 , F_2 , I_2):

- $CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{20^\circ C} CH_2Cl - CH_2Cl$ (di chloro ethane)
- Addition de dihydrogène :
- $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow[25^\circ C]{Ni} CH_3-CH_3$ (éthane)
- Addition de l'eau:
- $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH$ (ethanol)
- Polymerisation

Exemples



Structure d'acétylène :

- La formule brute : C_2H_2
- La formule semi développée : $CH \equiv CH$
- La formule développée : $H - C \equiv C - H$

Propriétés physiques

- L'acétylène est un gaz incolore et inodore lorsqu'il est pur.
- il est moins dense que l'air. une mole gaz a un volume de 22.4 litre dans les condition normale et d'une masse molaire $M= 26g/mol$ se qui présente un masse volumique ρ
 $= \frac{26}{22.4} = 1.16 \text{ Kg/m}^3$ et une densité par rapport à l'air
- $d = \frac{M}{29} \Rightarrow d = 0.9$

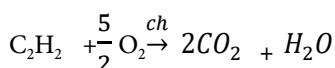
L'acétylène est facile à liquéfier, mais le liquide est dangereux à manipuler.

L'acétylène est peu soluble dans l'eau et très soluble dans cétone.

-Propriétés chimiques :

Comme l'éthylène, l'acétylène se prête aux réaction de combustion et d'addition :

Combustion avec le dioxygène :



Addition de (Cl_2 , H_2 , H_2O)

- $CH \equiv CH + 2Cl_2 \xrightarrow{20^\circ C} CHCl_2 - CHCl_2$ (1.1.2.2)(tetra chloro ethane)
- $CH \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow[25^\circ C]{Ni} CH_3 - CH_3$ (éthane)
- $CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CHO$ (éthanal)

IV

Exercices

Exercice 1

(1-1) La combustion complète de 40ml d'un mélange de propane et de propène a nécessité 192.5ml de dioxygène. La combustion centésimale en volume du mélange est :

-A : 37.5% de propane en volume de 62.5% de propène.

-B : 37.5% de propène en volume de 62.5% de propane.

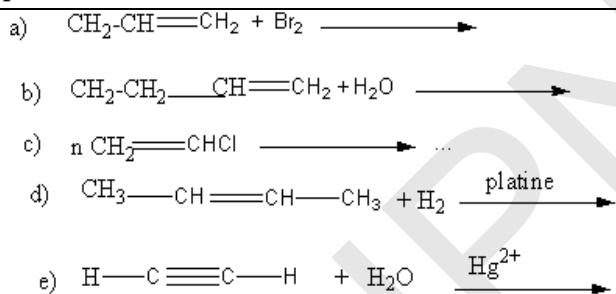
-C : aucune réponse juste.

(1-2) 168g d'un alcène (X) fixe 2.4g de di brome au cours d'une di bromation. Identifié X ?

-A : C₄H₈ , -B : C₈H₁₆ , - C : C₅H₁₀

Exercice 2

Compléter les réactions suivantes :



Exercice 3 :

Donner les formules des composés dont les noms suivants ;

a) 2,6 - diméthyl hept-3-yne

b) 5 - méthyl hén-2-ène

c) 4 éthyl 2 - méthyl hén-2-ène

d) cyclohexène

Exercice 4 :

On réalise l'addition d'eau sur le butène C₄H₈.

a) Combien existe-t-il d'isomères du butène à chaîne carbonée non ramifiée.

b) Écrire les équations des réactions possibles d'addition d'eau. Combien peut-on obtenir de butanols différents.

Exercice 5:

Indiquer les formules développées des composés suivants :

- 2,3 - diméthyle but -1-ène

- 2,2,3 - triméthyle but-3ène
- 3,3 – diméthyle propène
- méthyle cyclobutène

Certains des noms ci-dessus sont soit incomplets, soit incorrects : rectifiez-les.

Exercice 6 :

- a) Un carbure d'hydrogène de la famille des alcynes (formule générale : C_nH_{2n-2} admet comme proportion en masse 12 fois plus de carbone que d'hydrogène.
- En déduire la formule brute de ce carbure d'hydrogène.
 - En donner la formule développée.
 - Quels sont les types de liaison rencontrés dans cette structure
- b) On réalise une hydrogénéation complète de 20 cm³ de carbure d'hydrogène (mesurés dans les conditions normales de température et de pression).
- Ecrire l'équation de la réaction
 - Ecrire la formule développée du composé saturé obtenu.
 - Quels sont les types de liaisons rencontrés dans cette structure
 - Calculer la masse du composé obtenu

(Baccalauréat algérien 1976)

Exercice 7 :

Un composé organique de masse molaire molaire 147,5g/mol, contient 72,20% de chlore, 24,40% de carbone et 3,40% d'hydrogène.

- a) Quelle est sa formule brute ?
- b) Quels isomères répondent à cette formule
- c) Le corps étudié peut être obtenu par addition de dichlore sur un alcène déjà chloré sur le carbone lié à l'un des carbones porteurs de la double liaison.

Donner la formule semi-développée du composé étudié.

Exercice 8

Un polymère de masse molaire 68000g/mol a pour degré de polymérisation $n = 1100$

- 1- Calculer la masse molaire du monomère
 - 2- La combustion de polymère produit du dioxyde de carbone, de l'eau et du chlorure d'hydrogène. Quel est le nom éventuel du monomère
 - 3- Pour confirmer on réalise une combustion d'une masse $m = 1.25\text{g}$ du polymère elle produit 1.76g de dioxyde de carbone et 0.73 g de chlorure d'hydrogène.
- 3-a) calculer le pourcentage de carbone, d'hydrogène et de chlore.
- 3-b) Le monomère peut-il être écrit sous forme C_xH_yCl déterminer X et Y.

Chapitre 4

Composés aromatiques

Objectifs :

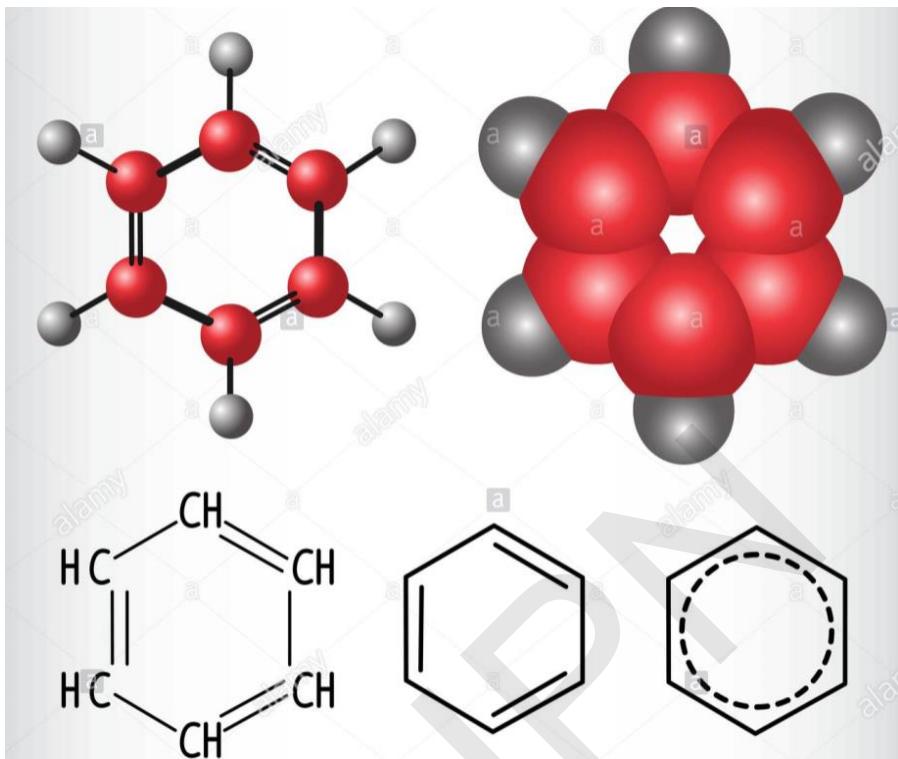
- Savoir déterminer la formule brute (FB) - la formule Semi développée (FSD) et la formule développée (FD) de benzène
- Savoir expliquer la formation du noyau benzénique à partir de deux formules développées de benzène
- Savoir nommer et déterminer quelques composés aromatiques dérivés de benzène
- Savoir déterminer les propriétés physiques et les propriétés chimiques (les trois réactions chimiques de benzène)

I

Etude de benzène

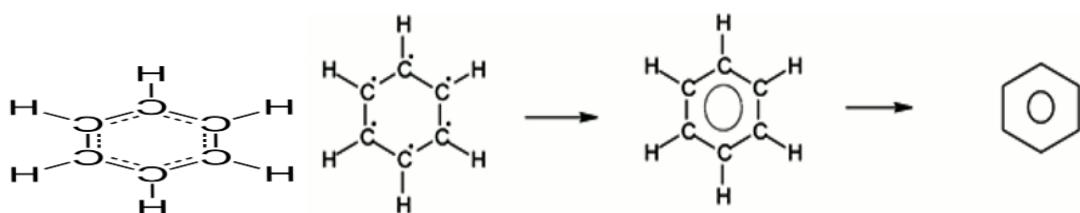
Le benzène est un composé hydrocarbure cyclique qui comporte six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène de formule générale C_nH_{2n-6} tel que $n \geq 6$

1 - Structure de benzène



-Formule brute : C_6H_6

-Formule développée



-Masse molaire de benzène $M = 78\text{g/mol}$

-Densité de son vapeur par rapport à l'air est $d = \frac{M}{29} = \frac{78}{29} = 2.69$

-Le benzène est une molécule plane. Le centres des noyaux des 12 atomes la constituant sont dans un même plan.

-Les distances entre les atomes sont : $d(C-C) = 1.4(\text{\AA})$ et $d(H-C) = 1.08(\text{\AA})$

-Tous les angles de liaison sont égaux à (120°)

-Dans la formule développement le cercle symbolise, le nuage formé par les six électrons délocalisés sur les six atomes de carbone du cycle. Le cycle carboné est encore appelé noyau benzénique.

2 - Propriétés physiques du benzène :

-Le benzène est un hydrocarbure liquide vendu parfois dans le commerce sous le nom de benzol. Il est peu abondant dans la nature. On le trouve en faible quantité dans certaines pétroles. Le benzène est un produit industriel très important, ses nombreux dérivés trouvent des applications aussi bien dans le domaine des insecticides que dans ceux des fibres textiles synthétiques, des produits pharmaceutiques, des détergents, des explosifs....etc

-Sous la pression normale et à la température (20°C), le benzène est un liquide

Incolore d'odeur très fort, sa densité par rapport à l'eau est 0.9.

Il se solidifie à 5.5°C et bout à (80°C) sous la pression normale.

-Le benzène n'est pas miscible dans l'eau.

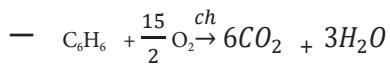
-Le benzène est un excellent solvant de nombreux corps : minéraux (l'iode...) et organiques (les graissesetc).

3 - Propriétés chimiques de benzène :

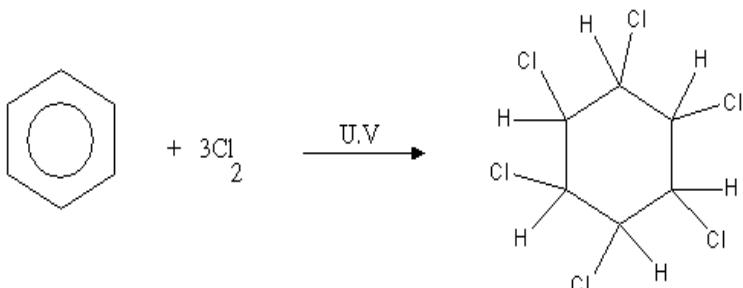
Le benzène se prête aux réactions chimiques suivantes : combustion, addition et substitution

3 - 1 Combustion avec le dioxygène (O₂) et le dichlore (Cl₂) :

Comme tous les composés hydrocarbures le benzène réagit avec O₂ et Cl₂



3 - 2 - Addition de dihydrogène H₂ et di chlore CL₂ :



3 - 3 - La réaction de la substitution de benzène avec : (CL₂, HNO₃ et H₂SO₄) :

- la réaction de substitution avec di chlore :



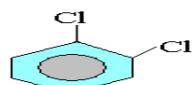
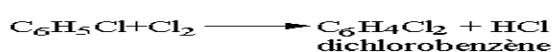
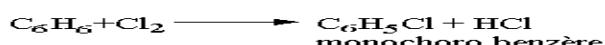
Il existe trois isomères du composé di chloro benzène :

- Ortho di chloro benzène ou (1-2) di chloro benzène

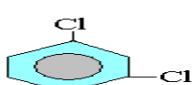
- Méta di chloro benzène ou (1 -3)di chloro benzène

-Para di chloro benzène ou (1-4) di chloro benzène

Ces isomères s'obtiennent à partir des réactions suivantes :



**1.2 dichlorobenzène
l'orthodichlorobenzène**

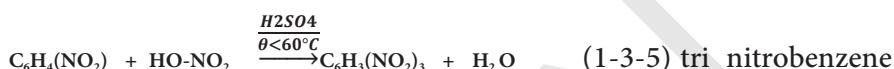
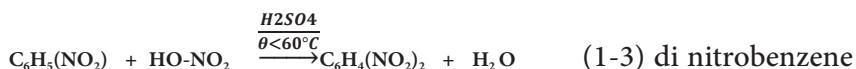


**1.3 dichlorobenzène
métadichlorobenzène**

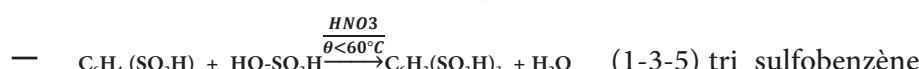


**1.4 dichlorobenzène
paradichlorobenzène**

- Nitration (la réaction du benzène avec l'acide nitrique HNO_3 ($HO - NO_2$)) :



Sulfonation (la réaction du benzène avec l'acide sulfirique H_2SO_4 ($HO-SO_3H$)):



4 - Quelques composés aromatiques dérivés de benzène :

- Les composés dérivés du benzène sont caractérisés par un constituant commun :

Le noyau benzénique.

- Les composés dérivés de benzène sont nombreux, par exemple : le toluène C_7H_8 ,

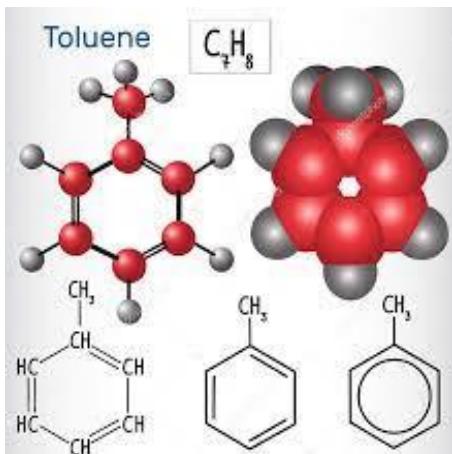
- Le phénol C₆H₆O, tri nitrotoluène (TNT) C₇H₅N₃O₆, l'acide benzoïque C₇H₆O₂,

- le phénylamine ou aniline (C₆H₅.NH₂).....etc.

4 - 1 - Le toluène :

-Formule brute : C₇H₈

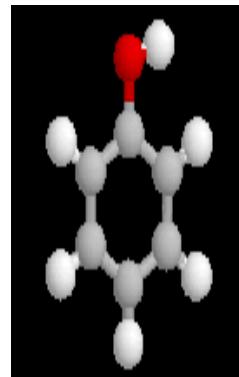
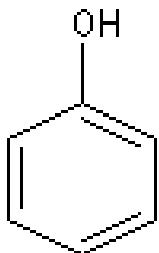
-Formule développée :



4 - 2 - Le phénol ou hydroxyde de benzène :

-Formule brute : C₆H₆O

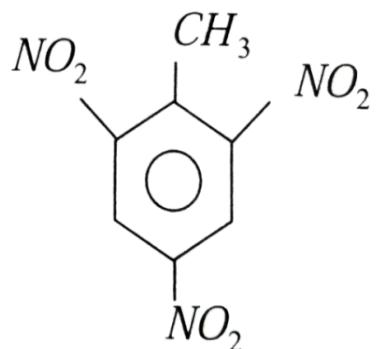
-Formule développée



4 - 3 - Le trinitrotoluène (TNT) :

-Formule brute : C₇H₅N₃O₆

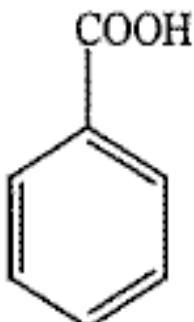
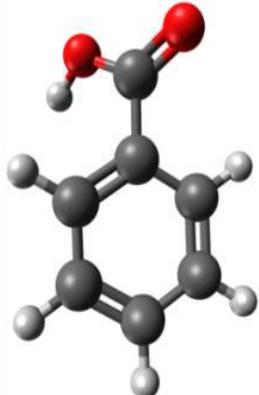
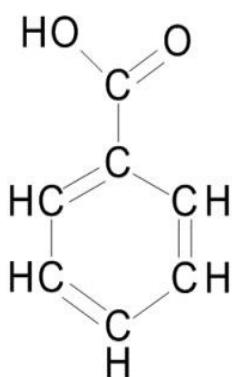
-Formule développée



4 - 4 - Acide benzoïque :

-Formule brute C₇H₆O₂

-Formule développée

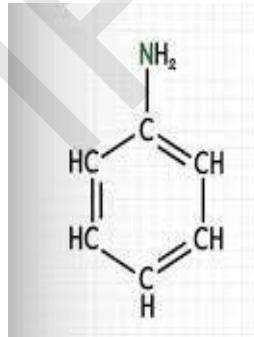


Acide benzoïque

4 - 5 - Phénylamine ou aniline :

-Formule brute : C₆H₇N

-Formule développée :



Remarque :

Les dérivés poly nitrés, dont la molécule comporte plusieurs groupes nitro sont des explosifs.

C'est le cas de (1-3-5) tri nitrobenzène, (2-4-6) tri nitrotoluène TNT

Et (2-4-6) tri nitrophénol

- Exemple :

Quel volume de benzène doit-on utiliser pour préparer 100g de paradichlorobenzène (1,4 dichlorobenzène) si le rendement de la réaction est de 80%:

On donne : C = 12, H = 1, masse volumique du benzene: $\rho_b = 0.9\text{kg/L}$

Solution:

Dans les conditions stoéchiométriques: une mole de molécule de benzène ($M=78\text{g/mol}$) donne une mole de molécule de paradichlorobenzène ($M=147\text{g/mol}$). Avec un rendement de 80%.

$$78 \rightarrow \frac{147,80}{100} = 117,6\text{g}$$

donc $78 \rightarrow 117,6\text{g}$

$m_{\text{benzène}} \rightarrow 100\text{g d'ou}$

$$m_{\text{benzène}} = \frac{78 \cdot 100}{117,6} = 66,33\text{g}$$

Comme $m_b = \rho_b \cdot V_b$

$$\text{alors } V_b = \frac{m_b}{\rho_b}$$

$$A.N : \rho_b = 0,9\text{Kg/l} = 900\text{g/l}$$

$$V_b = \frac{66,33}{900} = 0,0737\text{l soit } \boxed{V_b = 73,7\text{ml}}$$

Exercice résolu :

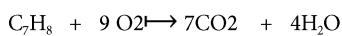
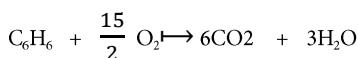
Soit un mélange de benzène et toluène, de volume total $V = 11.8\text{ml}$.

La combustion complète de ce mélange donne de l'eau et un volume $V' = 20.25\text{L}$ de dioxyde de carbone.

Donner la composition centésimale molaire du mélange initial. On donne masse volumique de toluène et de benzène $\rho = 0.9 \text{ kg/L}$ et volume molaire gazeux $V_M = 25\text{L/mol}$, $C=12$, $H=1$

Solution :

Les réactions de combustion complète sont :



$$V = V_b + V_t \Rightarrow V_b + V_t = 11.8\text{ml} \text{ avec } V_b = \frac{mb}{\rho} \text{ et } V_t = \frac{mt}{\rho}$$

$$\text{et } mb + mt = m \text{ donc } mb + mt = V \times \rho \Rightarrow mb + mt = 11.8 \times 0.9 = 10.62$$

$$\text{D'autre part } Mb = 78\text{g/mol} \quad Mt = 92\text{g/mol} \Rightarrow mb = nb \cdot Mb \text{ et } mt = nt \cdot Mt$$

$$\Rightarrow nb. 78 + nt.92 = 10.62 \dots\dots\dots(1)$$

-(nb) mol de molécule de benzène donnent (6nb) mol de molécule de dioxyde de carbone

-(nt) mol de molécule de toluène donnent (7nt) mol de molécule de dioxyde de carbone

$$\text{Donc: } 6nb + 7nt = \frac{VCO_2}{VM} \Rightarrow 6nb + 7nt = \frac{20.25}{25} \Rightarrow 6nb + 7nt = 0.81 \dots\dots(2)$$

La solution du système d'équations (1) et (2) donne les valeur: $n_b = 0.03 \text{ mol}$

Et $n_t = 0.09 \text{ mol}$. Le nombre de mol de mélange est $n = n_b + nt = 0.12 \text{ mol}$

Donc la composition centésimale du mélange : pour le benzène est $= \frac{nb}{n} = \frac{0.03}{0.12} = 25\%$

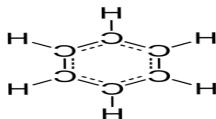
Pour le toluène est $= \frac{nt}{n} = \frac{0.09}{0.12} = 75\%$.

Remarque : n_b , m_b , M_b respectivement sont le nombre de mol et la masse et la masse molaire de benzène.

(n_t, m_t, M_t) sont le nombre de mol et la masse et la masse molaire du toluène.

Le benzène est un composé aromatique cyclique hydrocarboné.

-Formule brute C₆H₆

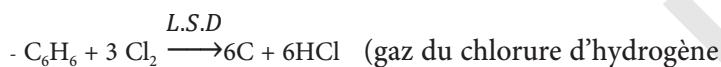
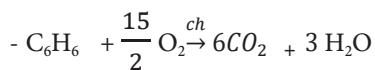


-formule développée

-la molécule est une plane , les angles sont égaux à 120°

-le benzène fait tous les réactions chimiques :(la combustion, la substitution et l'addition)

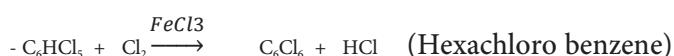
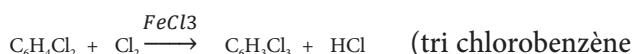
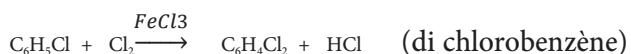
-Combustion:



-Addition:



-Substitution:



-il ya des composés dérivés de benzène comme :

Le toluène C₇H₈ , le phénol C₆H₆O , le tri nitr toluène (TNT) C₇H₅N₃O₆, l'acide benzoïque C₇H₆O₂ , le phénylamine ou aniline (C₆H₇N).....etc.

Exercice 1 :

- 1) Le benzène se prête aux réactions suivantes :
- a) l'addition, -b) substitution, - c) toutes les réactions chimiques.
- 2) la substitution de benzène avec l'acide nitrique donne en deuxième étape, l'eau plus
- Un composé organique de masse molaire est :
- a) $M = 123\text{g/mol}$, -b) $M = 168\text{g/mol}$, -c) $M = 120\text{g/mol}$
- 3) la réaction de la substitution de benzène avec du chlore donne, gaz HCl et monochlorobenzène, la masse de du chlore réagit est 225g alors la masse de benzène réagit est :
- a) $m = 200\text{g}$, - b) $m = 160\text{g}$, -c) $m = 156\text{g}$.

Exercice 2

Combien existe-t-il de corps différents pouvant être appelés :

- a) dichlorobenzène
b) trichlorobenzène
c) tétrachlorobenzène

Exercice 3:

On réalise la bromation du benzène en présence du bromure de Fer(III) FeBr_3 et d'un excès de dibrome. La réaction est conduite de telle façon que son rendement par rapport au benzène est de 80%.

A partir de 3g de benzène, combien a-t-on obtenu de monobromobenzène (donner les résultats en moles et en grammes)

Exercice 4:

Quand on ajoute du dibrome à une solution aqueuse de phénol, il se forme un précipité de tribromo-2,4,6 phénol. Calculer la quantité du dérivé bromé obtenu en faisant réagir 2g de phénol sur 8 g de dibrome, la réaction étant totale.

Exercice 5:

On envoie 1g de benzène vapeur avec du dihydrogène sur un catalyseur d'hydrogénéation.

Le produit obtenu est brûlé avec un excès d'oxygène et on obtient 1g de vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

- a) Calculer la masse de dioxyde de carbone obtenue.
b) Calculer la masse de benzène ayant réagi avec le dihydrogène.
c) Calculer le rendement de la réaction d'hydrogénéation

Exercice 6

On considère les quatre composés suivants : l'hexane, l'hex-2-éne, l'hex-1-yne et Benzène

a) Imaginer des expériences simples permettant de distinguer ces produits entre eux..

b) On considère un mélange de ces quatre composés et on réalise des expériences pour déterminer la composition du mélange ,

- La densité du mélange rendu gazeux est $d=2.8$.

- Les hydrogénations totale de ce mélange nécessite 2760cm^3 de dihydrogène dans les (CNTP)

-En présence d'ion Hg^+ , 10g du mélange additionné à 0.665g d'eau .

-La combustion complète de 1g de ce mélange donne 3.25g de dioxyde de carbone .

Calculer la composition du mélange en pourcentage de quantité de matière (n).

Chapitre 5

Fonctions oxygénées, Amine et isoméries

L'objectifs

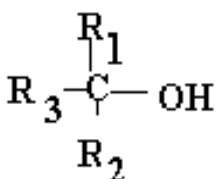
- Savoir connaitre les fonctions oxygénées.
- Savoir connaitre :amine et isoméries.

I Les fonctions oxygénées

1. Les alcools

Un alcool est un composé organique dont l'un des carbones (celui-ci étant tétra gonal) est lié à un groupement hydroxyle (-OH).

- Formule générale:



R₁, R₂ et R₃ sont des groupes alkyles ou des atomes d'hydrogènes

- Formule brute: C_nH_{2n+2}O

- Nomenclature:

Le nom d'un alcool est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe -e de l'alcane par le suffixe -Ol .

Remarque

Si la structure de l'alcool devient plus compliquée, il faut indiquer le numéro de l'atome de Carbone où le groupe hydroxyle est fixé.

Les classes d'alcools

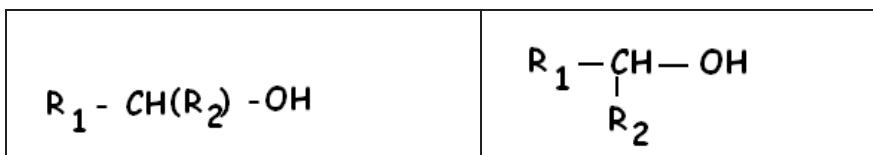
Les alcools sont regroupés en trois catégories, appelées classes, en fonction du nombre d'atome de carbone lié au carbone fonctionnel.

1. Alcool primaire

Un alcool est dit primaire lorsque le carbone porteur du groupement -OH n'est lié qu'à un seul atome de carbone au plus. La formule générale des alcools primaire est R - CH₂ - OH ou R est un groupe alkyle ou hydrogène.

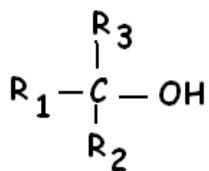
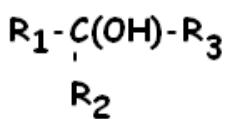
2. Alcool secondaire

Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone porteur du groupement -OH est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcohols secondaire est:



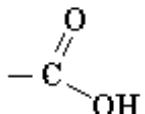
3. Alcool tertiaire

Un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone porteur du groupement -OH est lié à trois atomes de carbone. La formule générale des alcohols tertiaire est:



2. Les acides carboxyliques :

Le terme **acide carboxylique** désigne une **molécule** comprenant un **groupement carboxyle** :



Ce groupe est composé d'un **atome de carbone**, lié par une **double liaison** à un atome **d'oxygène** et lié par une liaison simple à un groupe **hydroxyle**.

- **Formule générale :**

$\text{R}-\text{COOH}$	R : groupe alkyle ou hydrogène
------------------------	---

- **Formule brute:** $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

- **Nomenclature**

- **Systématique:** Le nom de l'acide est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe **-e** de l'alcane par le suffixe « **-oïque** », et en le faisant précéder d'**acide**.

- **Usuelle** : comme de nombreux composés organiques, les acides carboxyliques ont des noms usuels fréquemment utilisés dans la littérature et rappelant la source depuis laquelle ils furent d'abord isolés.

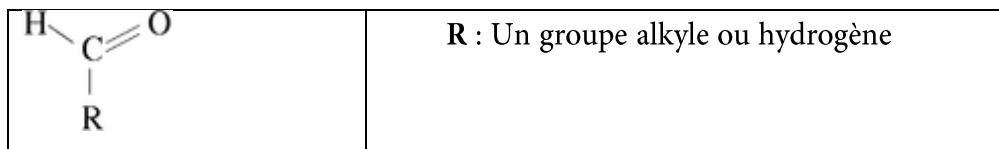
Exemples:

- HCOOH acide méthanoïque (ou formique)
- CH_3COOH acide éthanoïque (ou acétique)
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$ acide propénoïque
- $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$ acide butanoïque (ou butyrique)
- $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$ acide pentatonique (ou valérique)

3. Les aldéhydes:

Un aldéhyde est un composé organique, faisant partie de la famille des composés carbonylés, dont l'un des atomes de carbone primaire (relié au plus à 1 atome de carbone) de la chaîne carbonée porte un groupement carbonyle : C=O

- Formule générale:



Groupement fonctionnel: H-C=O (carbone trigonal plan)

Formule brute : C_nH_{2n}O

Nomenclature :

Le nom de l'aldéhyde est obtenu à partir de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe -e de l'alcane par le suffixe "al". (jamais de numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de chaîne).

Exemples:

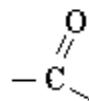
- HCHO méthanal
- CH₃CHO ethanal
- CH₃-CH₂-CHO propanal

CH₃-CH(CH₃)-CH(CH₃)-CH₂-CHO (3,4) -dimethylpentanal

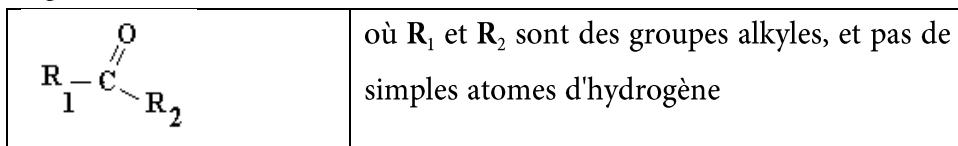
4. Les Cétones :

Une **cétone** est un composé organique, faisant partie de la famille des composés **carbonylés**,

dont l'un des carbones porte un groupement carbonyle.



- Formule générale :



- Formule brute: C_nH_{2n}O

- *Nomenclature*

Le nom de la cétone s'obtient en remplaçant le suffixe -e de l'alcane correspondant par le suffixe **-one**, en précisant la place de la liaison carbonyle dans la chaîne carbonée

Examples:

- propanone CH₃-CO-CH₃
- 2-methylhex-3-one) CH₃-CH₂-CH₂-CO-CH(CH₃)-CH₃

5. éther - oxydes :

Les **éther-oxydes**, appelés aussi plus simplement **éthers**, sont des substances chimiques, de la forme R-O-R', où R et R' sont deux groupes alkyles.

- Formule brute: $C_nH_{2n+2}O$

- **Nomenclature**

En ce qui concerne les éthers non cycliques : par rapport à l'oxygène central, la chaîne alkyle la plus longue est utilisée en suffixe et l'autre chaîne en préfixe de type alcoxy.

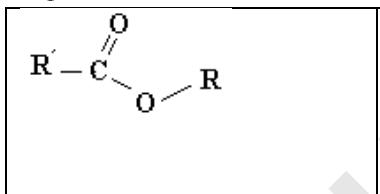
Exemples :

- 1-méthoxypropane ($CH_3-O-C_3H_7$), ethoxyéthane ($C_2H_5-O-C_2H_5$).

6. Ester :

La fonction **ester** désigne un groupement d'atomes formé d'un atome de **carbone** lié simultanément à un atome d'**oxygène** par double liaison, à un groupement **O-R** et à un groupement H ou R'.

- **Formule générale :**

	où R_1 et R_2 sont des groupes alkyles, et pas de simples atomes d'hydrogène
---	--

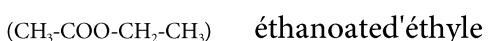
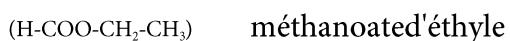
- **Formule brute:** $C_nH_{2n}O_2$

- **Nomenclature**

Le nom d'un ester comporte deux termes :

1. le premier, qui se termine en *-oate*, désigne la chaîne principale qui provient de l'acide carboxylique. Elle est liée au carbone et est numérotée quand c'est nécessaire à partir de celui-ci.
2. le second, qui se termine en *-yle*, est le nom du groupe alkyle provenant de l'alcool. Cette chaîne est numérotée à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène de la fonction ester.

Exemples:



Les Amines :

1 - Définition

On appelle amines les composés obtenus à partir de la molécule d'ammoniac NH_3 , par substitution d'un, de deux ou de trois groupes alkyles à un, deux ou trois atomes d'hydrogène.

Formule générale : $C_nH_{2n+3}N$

2 - Classes d'amine

2 - 1 Amine primaire

Une amine est dite primaire si l'atome d'azote est lié au plus à un seul atome de carbone ($R-NH_2$).

Nomenclature : Les amines primaires sont nommées de façon analogue aux alcools, en remplaçant Ol par le préfixe **amine**. Le numéro de l'atome de carbone qui porte le groupe – NH₂ est indiqué entre tirets avant le suffixe amine.

Exemples :

2 - 2 Amine secondaire

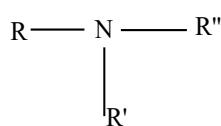
Une amine est dite secondaire si l'atome d'azote est lié à deux atomes de carbone ($R-NH-R'$).

Nomenclature : La chaîne la plus longue contenant le groupe – NH donne la racine du nom (alkanamine) qui est précédé du nom du substituant et de l'indice N suivi d'un tiret qui est placé en tête,

Exemples :

- $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ Diméthylamine ou N- méthylméthanamine
 - $\text{CH}_3 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ N, méthyléthanamine

c. **Amine tertiaire** : Une amine est dite tertiaire si l'atome d'azote est lié à trois atomes de carbone ($R-N(R')-R''$).



Nomenclature : Lorsque qu'une amine tertiaire a deux substituants identiques, son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amine du nom d'un substituant, précédé du préfixe

N,N- di et suivi d'un tiret. Si les substituants sont différents, son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amine du nom des substituants, précédé de l'indice N- cités dans l'ordre alphabétique, séparés par un espace, le dernier étant suivi d'un tiret.

Exemples :

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Triméthylamine ou N,N- diméthyl-méthanamine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N,N- diméthyl-éthanamine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N-éthyl N-méthyl-éthanamine

3 - Applications:

Application 1:

Identifier la fonction chimique dans chacun des composés suivants, puis donner le nom correspondant:

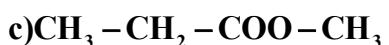
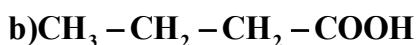
a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{C HO}$
--	--	---

Solution

Groupementfonctionnel	Fonction	Nom ducomposé
a) -OH	alcool	butan-1-ol
b)-o-	etheroxyde	1-éthoxypropane
c)-CHO	aldéhyde	2-méthylbutanal

Application 2:

Identifier la fonction chimique dans chacun des composés suivants puis donner le nom correspondant:



Solution

Groupementfonctionnel	Fonction	Nom ducomposé
a) -CO-	Cétone	Pentan-2-one
b)-COOH	Acidecarboxylique	Acidepentanoïque
c)-COO	Ester	Propanoate de méthyle

En chimie organique, on parle d'isomérie lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules semi - développées ou des formules développées différentes.

Ces molécules, appelées isomères, ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Le terme isomérie vient du grec $\iota\sigma\sigma\sigma\zeta$ (isos = identique) et $\mu\epsilon\rho\sigma\zeta$ (meros = partie).

On distingue différentes isoméries, principalement l'isomérie de constitution et la stéréo-isomérie (isomérie de configuration et isomérie de conformation).

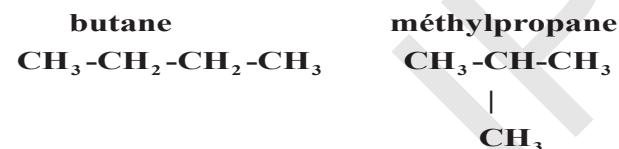
1. L'isomérie de constitution

L'isomérie de constitution correspond aux isoméries désignant des **enchaînements d'atomes** différents. Des isomères de constitution ont pour seul point commun leur **formule brute**.

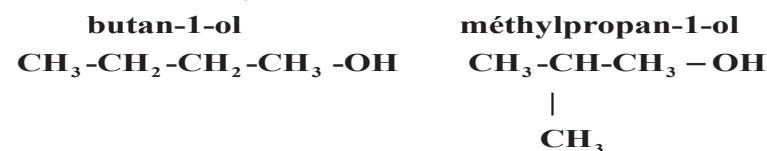
1 - 1 L'isomérie de chaîne (ou de squelette)

L'isomérie de chaîne désigne les isomères qui **diffèrent par leur chaîne carbonée** (squelette). Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés chimiques identiques et propriétés physiques différentes.

Exemple 1: C_4H_{10}



Exemple 2: $C_4H_{10}O$



1 - 2 L'isomérie de position

Les isomères de position sont des isomères de constitution qui ont la même chaîne carbonée, mais diffèrent par l'implantation, le long de cette chaîne, dans même groupe fonctionnel. Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés physiques différentes et chimiques légèrement différentes. On appelle ces isomères, des isomères de "position".

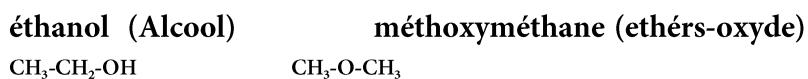
Exemple : C_3H_7OH



c. L'isomérie de fonction

Les isomères de fonction sont des isomères de constitution qui diffèrent par la nature du groupe fonctionnel présent dans leur molécule.

Exemple : C₂H₆O



2 . La stéréo-isométrie

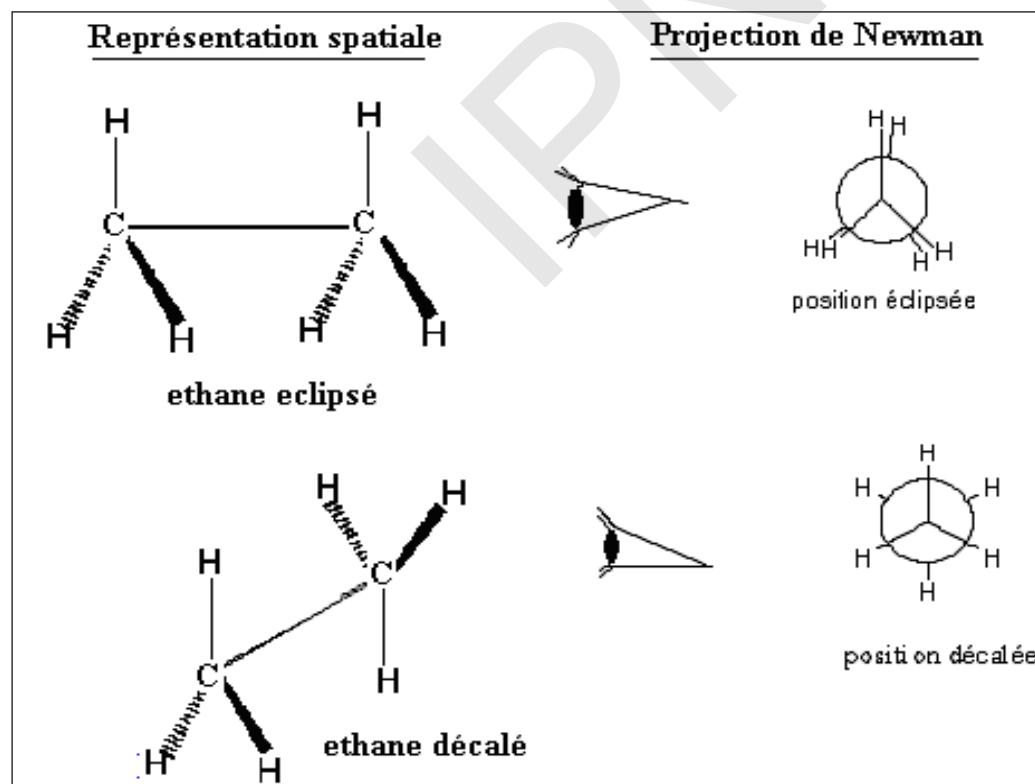
Deux corps sont stéréo-isomères lorsqu'ils ont la même formule plane, mais des structures spatiales différentes. On distingue:

- Les stéréo-isomères de conformation
- Les stéréo-isomères de configuration (diastériesomères – énantiomères)

a. Stéréo-isométrie de conformation

On appelle conformation d'une molécule, les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses liaisons simples.

Deux molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées stéréo-isomères de conformation.



b. Stéréo-isométrie de configuration

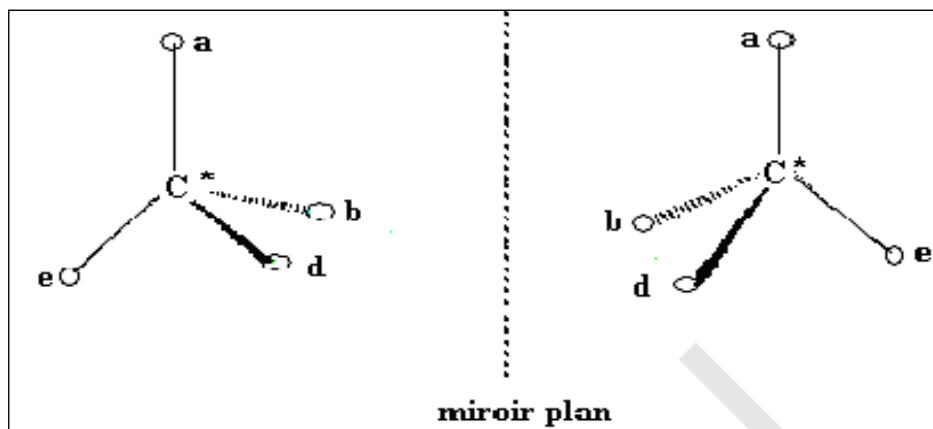
Si la disposition spatiale des atomes est fixe, un isomère ne peut pas se transformer spontanément en un autre. On peut isoler les isomères. On distingue :

b. - 1 Lénantiomère :

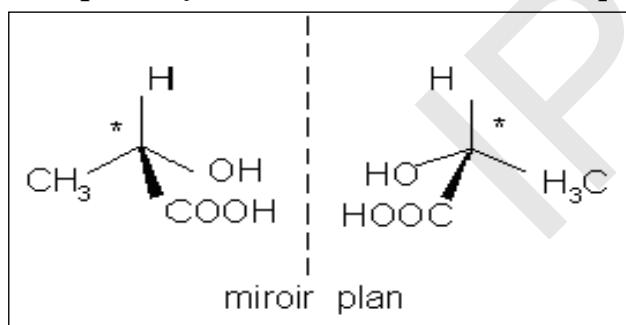
Des **énanthiomères** sont des molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais **non superposables**. Une molécule ayant deux énanthiomères est dite **chirale**. La chiralité est due à la présence d'un atome de carbone asymétrique.

Un atome de carbone asymétrique, est un atome de carbone tétraédrique portant quatre atomes ou quatre groupes d'atomes tous différents .On le repère habituellement avec un astérisque C*.

La chiralité désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir.



Exemple: $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}$ acide lactique

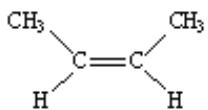


b - 2 Diastéréoisomérie de configurations Z et E

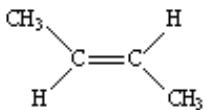
Lorsque, sur chacun des deux côtés d'une **double liaison**, on trouve deux groupes différents, on distingue deux configurations : *Z* et *E*. La libre rotation autour de la double liaison n'est pas possible, du fait de la présence d'une **liaison π** : il en résulte une molécule plane ayant deux configurations possibles.

❖ La configuration *Z* caractérise les diastéréoisomères dont les atomes d'hydrogènes sont du même côté du plan formé par la double liaison (et perpendiculaire au plan de la molécule). L'abréviation *Z* vient de l'allemand *zusammen* qui signifie « ensemble ».

❖ La configuration *E* caractérise les diastéréoisomères dont les atomes d'hydrogènes sont du côté opposé l'un de l'autre par le plan formé par la double liaison. Le terme *E* vient de l'allemand *entgegen* qui signifie « opposé ».

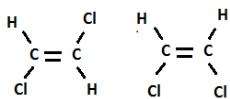


(2Z)-but-2-éne



(2E)-but-2-éne

HHHCl



CICICIH

(Z) 1,2 dichloroéthylène (E) 1,2 dichloroéthylène

Remarque:

Cette nomenclature Z et E des deux configurations d'un alcène de type RCH=CHR' remplace l'ancienne dénomination cis et trans qui fut respectivement attribuée à chacun de ces isomères

Exercices

Exercice 1 :

1. Donner les formules semi-développées des alcools suivants:
2. Donner les formules semi-développées des acides carboxyliques suivants :
 - a. acide 2-methylbutanoïque
 - b. acide 2,4-diméthylpentanoïque
 - c. acide 3-chloropropanoïque
3. Donner les formules semi-développées des aldéhydes suivants :
 - a. pentanal; c/ 3-méthylpentanal ; c/ 2-méthylpropanal
4. Donner les formules semi-développées de cétones suivantes:
 - a. hexan-3-one ; b/ 3-méthylbutan-2-one ; c/ 3-éthylpentan-2-one
5. Donner les formules semi-développées des esters suivants :
 - a. éthanoate de propyle ; b/ propanoate d'éthyle ; c/ propanoate d'isopropyle (ou 1-méthylpropyle).
6. Donner les formules semi-développées des éther-oxydes suivants :
 - a. 1-méthoxypropane ; b/ 2-méthoxypropane ; c/ 2-éthoxybutane

Exercice 2 :

Donner les formules semi-développées et les noms des isomères de formule brute C₄H₁₀O.
Grouper ces 7 isomères par fonction.

Exercice 3 :

Donner les formules semi-développées et les noms des aldéhydes et des cétones isomères de formule brute $C_5H_{10}O$. Grouper ces 7 isomères par fonction

- a. 2-méthylbutan-1-ol ;
- b. 2,4-diméthylpentan-3-ol ;
- c. 3-éthyl-5-méthylhexan-1-ol

Exercice 4 :

Donner les formules semi-développées et les noms des acides carboxyliques

et des esters isomères de formule $C_4H_8O_2$. Grouper ces 6 isomères par fonction.

Exercice 5 :

- 1) Donner au moins un isomère de position, un isomère de fonction et un isomère de chaîne du pentan-1-ol. Nommer ces isomères.
- 2) donner au moins un isomère de position, un isomère de fonction et un isomère de chaîne de l'hexan-2-one. Nommer ces isomères.

Exercice 6:

Précisez, pour chaque couple, le type d'isomérie de constitution présenté :

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ et $CH_3-CH_2-CO-CH_3$
2. $CH_3-CH(CH_3)-CHO$ et $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$

Exercice 7 :

Donner les noms des amines suivantes et préciser leurs classes:

- a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$; b) $CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$
- c) $CH_3 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_3$; d) $CH_3 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Exercice 8 :

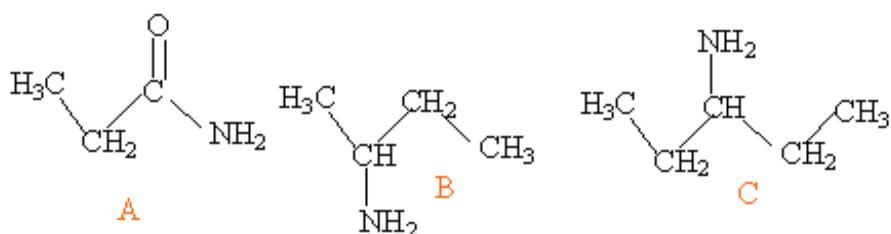
Une amine à une masse molaire $M=59$ g/mol.

- a) Donner sa formule brute
- b) Donner les formules semi-développées et les noms des amines possibles.

Exercice 9 :

1. L'élément azote N a pour numéro atomique $Z=7$. Donner sa formule électronique.
En déduire la structure de Lewis de l'atome d'azote.
2. Donner la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .

3. On considère la molécule d'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Donner la formule de Lewis de cette molécule.
4. Représenter la molécule d'éthane dans sa conformation décalée. Expliquer pourquoi la molécule d'hydrazine présente également une conformation décalée; la représenter.
5. On considère les molécules suivantes :

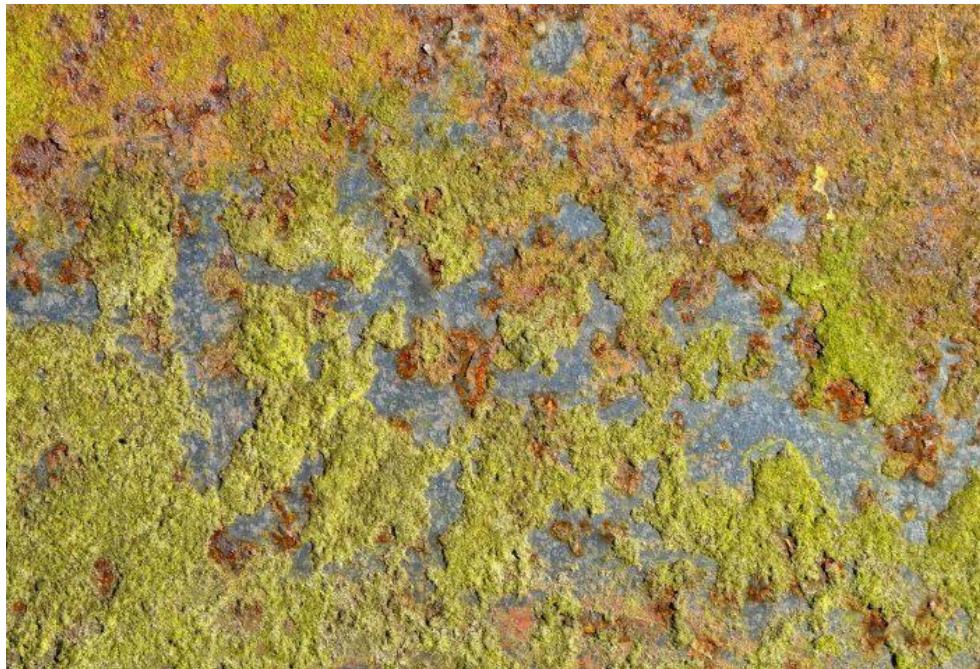


Une seule de ces 3 molécules présente un atome de carbone asymétrique : laquelle et pourquoi ?

6. Représenter dans l'espace les deux énantiomères de cette molécule.
7. Quelle est la fonction chimique présente dans la molécule A ?

Chapitre 6

L'oxydoréduction



La formation de la rouille est le résultat d'une réaction d'oxydoréduction.

Les objectifs :

- Interpréter l'action d'un acide sur un métal et celle d'un cation métallique sur un métal par le transfert d'électrons
- Définir un oxydant, un réducteur et une réaction d'oxydoréduction.-
- Distinguer l'oxydation de la réduction et l'oxydant du réducteur.
- Définir un couple oxydant réducteur
- Représenter un couple oxydant réducteur par son symbole ou son équation formelle.
- Ecrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction



Les métaux et leurs ions.

1 . Les métaux

Les métaux sont des éléments naturels. On les trouve dans le sol, le plus souvent sous forme de minéral, parfois sous la forme de métal (pépites d'or). Ils possèdent tous une bonne conductibilité électrique et thermique et peuvent réfléchir la lumière. Cette dernière propriété est responsable de leur éclat particulier, appelé éclat métallique.

Une étude aux rayons X montre qu'à l'état solide un métal est formé par un arrangement régulier d'atomes identiques : il a une structure cristalline.

Dans un métal, des électrons appartenant au dernier niveau électronique des atomes, peu liés, se déplacent d'un atome à un autre, dans toutes les directions. Ce sont des électrons libres, toujours en mouvement désordonné, qui permettent d'expliquer les conductibilités thermique et électrique des métaux.

Le métal est représenté par le symbole de l'élément auquel il correspond. Ainsi le métal cuivre est représenté par le symbole Cu.

2 . Les ions métalliques

Les expériences faites avec les métaux nous ont montré qu'ils s'ionisent facilement, en cédant des électrons, en ions positifs ou cations : Fe^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} . En raison de cette propriété les métaux sont dits électropositifs.

Ces cations métalliques existent dans des solides ioniques, par exemple le chlorure de sodium NaCl, cristal, est formé d'un empilement compact et ordonné d'ions sodium Na^+ et d'ions chlorure Cl^- .

Tous les atomes métalliques peuvent au cours d'une réaction chimique céder des électrons et donner des ions positifs, appelés cations (tableau 1).

Nom du métal	Symbole	Cation correspondant
Cuivre	Cu	C^{u+} ; Cu^{+2}
Fer	Fe	Fe^{2+} ; Fe^{3+}
Zinc	Zn	Zn^{+2}
Argent	Ag	Ag^+
Aluminium	Al	Al^{+3}
Calcium	Ca	Ca^{2+}
Plomb	Pb	Pb^{2+}
Nikel	Ni	Ni^{2+}
Sodium	Na	Na^+
Potassium	K	K^+
Magnesium	Mg	Mg^{2+}
Or	Au	Au^{3+}

tableau1 : Symbole de quelques métaux et des ions correspondants

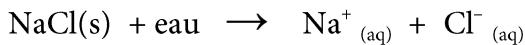
3 . Les ions métalliques en solution

Un cristal ionique peut se dissoudre dans l'eau et libérer les ions qui le constituent.

On obtient ainsi une solution ionique. Les solutions ioniques sont électriquement neutres.

Les ions sont dispersés dans la solution et entourés d'un cortège de molécules d'eau : ils sont hydratés.

Exemple : eau



Pour alléger l'écriture, on utilise la notation Na^+ pour représenter l'ion sodium hydraté $\text{Na}^{+ \text{ (aq)}}$.

4 . Tests d'identification de quelques ions métalliques

Beaucoup d'ions métalliques sont mis en évidence à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme des précipités de couleurs diverses car les hydroxydes métalliques sont souvent peu solubles (tableau2).

Ion	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
Couleur de la solution	Bleu	Vert	Rouille	Incolore	Incolore
Précipité avec NaOH	Cu(OH)_2	Fe(OH)_2	Fe(OH)_3	Zn(OH)_2	Al(OH)_3
Couleur du précipité	Bleu	Vert foncé	Rouille	Blanc	Blanc gélatineux

tableau2 : Tests d'identification de quelques ions métalliques

II. Les oxydants et les réducteurs

1 . Définitions initiales

Depuis la découverte du feu, l'homme a su mettre à profit la combustion du bois pour obtenir de l'énergie thermique ainsi que la réduction des minerais lors de la préparation du fer, sans connaître les réactions chimiques mises en jeu. Ce n'est qu'à la fin du XVIII^{ème} siècle, que la combustion est apparue comme une oxydation, c'est-à-dire une combinaison avec un élément de l'air, l'oxygène.

Au sens strict, l'oxydation est la fixation d'oxygène sur un corps, la réduction, le phénomène inverse ; ces deux phénomènes sont d'ailleurs généralement couplés.

Ainsi, dans la réaction : $2\text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2$

On assiste simultanément à l'oxydation du carbone et à la réduction de l'oxyde de cuivre ; ce dernier est l'oxydant (noté Ox), le carbone étant le réducteur (Red) et la réaction est une oxydoréduction.

Les définitions initiales mettent donc en jeu l'oxygène :

Une oxydation est un enrichissement du composé en oxygène.

Une réduction est un appauvrissement du composé en oxygène.

2 - Définitions générales

2 - 1 Réaction entre le zinc et l'acide chlorhydrique

2.1 .1 Expérience :

- Introduisons dans un tube à essais de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique.
- Adaptons un tube à dégagement et recueillons le gaz dégagé sur la cuve à eau (fig1).
- Attendons que le tube soit plein et approchons son ouverture d'une flamme.
- Prélevons dans un deuxième tube à essais quelques mL de la solution initiale et lui ajoutons progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (fig2).



fig1



fig2

2 - 1 - 2 Observations:

Quand le zinc métal est en présence de la solution d'acide chlorhydrique, une vive réaction se produit : effervescence et dégagement d'un gaz incolore que l'on recueille dans un tube renversé sur une cuve à eau (fig1). Quand le tube est rempli de gaz, on approche son ouverture d'une flamme : **une détonation se produit**.

En ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium dans le tube contenant la solution initiale, on observe la **formation d'un précipité blanc puis sa redissolution** (fig2)

2 - 1 - 3 Interprétation :

Le gaz qui détonne à la flamme est le dihydrogène H_2 .

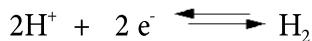
La formation d'un précipité blanc et sa redissolution caractérise les ions zinc Zn^{2+} dans la solution.

Le zinc métal Zn s'est donc transformé en ions (Zn^{2+})

Chaque atome Zn se transforme en ion (Zn^{2+}) en cédant deux électrons. Ce qui se traduit par la demi-équation électronique:



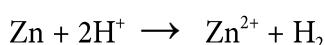
Les ions hydrogène donnent un dégagement de dihydrogène : chacun d'eux a capté un électron, ce qui se traduit par la demi-équation électronique:



Ces deux demi équations mettent en évidence le **transfert d'électrons** entre le Zinc et l'ion hydrogène.

En effet les électrons n'existent pas à l'état libre dans les systèmes étudiés en chimie : un atome de zinc ne cède ses deux électrons que si deux ions hydrogène sont là pour les capter.

En additionnant, membre à membre les demi-équations et en remplaçant le signe \rightleftharpoons par le signe \rightarrow on trouve l'équation-bilan de la réaction :



Remarques :

- Les ions Cl^- sont présents dans le milieu mais ne participent pas à la réaction(ions spectateurs), donc il n'est pas nécessaire de les faire figurer dans l'équation chimique.
- Cette équation respecte la conservation des charges et des éléments.

La réaction entre le zinc métallique et l'acide chlorhydrique est appelée **une réaction d'oxydoréduction**.

Le zinc Zn qui cède des électrons est **un réducteur**.

L'ion hydrogène H^+ qui capte un électron est **un oxydant**.

L'action des acides sur les métaux comprend la perte d'électrons par le métal(oxydation du métal) et le gain des électrons par les ions hydrogène(réduction des ions hydrogène).

2 - 2 Réaction entre le cuivre métal et une solution aqueuse de nitrate d'argent d'argent

2 - 2 - 1 Expérience

Plongeons une tige décapée de cuivre dans une solution de nitrate d'argent (fig3)

2 - 2 - 2 Observations

La partie immergée de la tige de cuivre se recouvre d'un dépôt gris noirâtre. La solution initialement incolore prend progressivement une teinte bleutée.

2.2.3 Interprétation

L'analyse du dépôt gris montre que c'est un dépôt d'argent Ag .

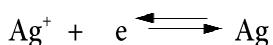
La coloration bleue de la solution est due à la présence d'ions cuivre (Cu^{2+})

Le cuivre métal Cu s'est donc transformé en ions cuivre II (Cu^{2+})

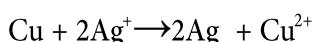
Chaque atome Cu se transforme en ion (Cu^{2+}) en cédant deux électrons. Ce qui se traduit par la demi-équation électronique:



Chaque ion Ag^+ se transforme en atome Ag en captant un électron ce qui se traduit par la demi-équation électronique:



La réaction a pour bilan :



Il s'agit aussi **d'un transfert d'électrons** : deux atomes d'argent fournissent deux électrons qui sont captés par un ion cuivre(II) Cu^{2+} .

La réaction entre le cuivre métal Cu et une solution aqueuse de nitrate d'argent est une **réaction d'oxydoréduction**.

Le cuivre métal Cu qui cède des électrons est **un réducteur**.

L'ion argent Ag^+ qui capte un électron est **un oxydant**.

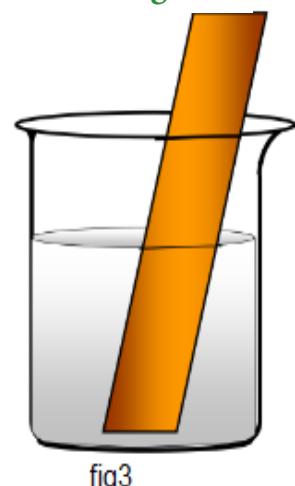


fig3

2 - 2 Définitions

Nous venons de remarquer, au cours des deux expériences précédentes que certains réactifs captent les électrons(les oxydants) tandis que d'autres en cèdent(les réducteurs).

Puisqu'il ne peut y avoir d'électrons libres en solution aqueuse, les électrons cédés lors de l'oxydation d'un réactif doivent être simultanément captés lors de la réduction d'un autre réactif.

De telles réactions sont des **réactions d'oxydoréduction**.

Les définitions initiales sont donc trop restrictives. Les oxydations et les réductions des métaux peuvent se produire sans mise en cause de l'oxygène.

2 - 2 - 1 Définition d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox.

2 - 2 - 2 Définition d'un oxydant et d'un réducteur

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction:

- le réactif qui cède les électrons est appelé réducteur;
- le réactif qui capte les électrons est appelé oxydant.

2 - 2 - 3 Définition d'une oxydation et d'une réduction

Une oxydation est une transformation correspondant à une perte d'électrons.

Une réduction est une transformation correspondant à un gain d'électrons.



L'électronégativité et le nombre d'oxydation d'un élément

Nous avons vu qu'une liaison de covalence est la mise en commun par deux atomes d'une paire d'électrons (cours de chimie 5AS).

Lorsque l'un des atomes participant à la liaison attire davantage le doublet commun que l'autre, celui-ci se déplace vers l'atome le plus attracteur et la partie de la molécule où il se situe admet alors une charge partielle négative. On dit alors de la liaison qu'elle est **polarisée**. La molécule reste globalement électriquement neutre mais certaines de ses liaisons sont **polarisées**.

1 - Définitions

On appelle **électronégativité** la tendance d'un atome à conserver les électrons par lesquels il se lie ou à attirer ceux qui lui sont communiqués par covalence.

Un élément fortement électronégatif passe facilement à l'état d'anions tandis que les corps faiblement électronégatifs ont pour forme privilégiée celle des cations.

Cette électronégativité est traduite par une valeur comprise entre 0, 8 et 4 qui permet de placer les éléments sur une échelle : l'échelle de Pauling.

Exemples :

EN(F)=4 ; EN(O)=3,5 ; EN(Cl)=3,2 ; EN(N)=3 ; EN(H)=2,2etc

2 - La notion de nombre d'oxydation

Pour préciser les réactions d'oxydoréduction, on associe à un élément chimique à l'état de corps simple ou d'ion monoatomique un nombre, noté en chiffres romains précédés du signe + ou -, appelé nombre d'oxydation (n.o) à partir des conventions et règles qui suivent :

- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est (+ I)
- Le nombre d'oxydation de l'oxygène est généralement de (- II)
- le nombre d'oxydation d'un élément à l'état de corps simple est nul.

Exemple : $H_2 \rightarrow$ n.o = 0

- le nombre d'oxydation d'un élément sous forme d'ion monoatomique est égal à la valeur algébrique de la charge de l'ion.

Exemple : ion chlorure(Cl^-) \rightarrow n.o = -I

- La somme algébrique de tous les nombres d'oxydation de tous les éléments présents dans un ion est égale à la charge de cet ion.

Exemple : ion hydroxyde OH^-

On a : n.o(H) = +I ; n.o(O) = -II et n.o(H) + n.o(O) = -I , donc -I correspond à la charge de l'ion hydroxyde

- La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments présents dans une molécule est nulle.

Exemple : la molécule d'eau (H_2O)

On a : n.o (H) = +I ; n.o (H) = +I et n.o(O) = -II ;

la somme des n.o est bien nulle : $+1+1-2=0$

- La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments est nulle dans une molécule ou égale à la charge de l'ion pour un ion polyatomique.

3 - Généralisation vers la notion d'oxydoréduction

3 - 1 Oxydation / Réduction

- Au cours d'une oxydation, le nombre d'oxydation de l'un des éléments composant le réactif et qui constitue l'espèce oxydée augmente.
- Au cours d'une réduction, le nombre d'oxydation de l'un des éléments constituant le réactif et qui constitue l'espèce réduite diminue.

3 - 2 Oxydation / Réduction

-Un oxydant est une espèce chimique contenant un élément dont le nombre d'oxydation diminue lorsqu'il est réduit.

-Un réducteur est une espèce chimique contenant un élément dont le nombre d'oxydation augmente lorsqu'il est oxydé.

3 - 3 Réaction d'oxydoréduction

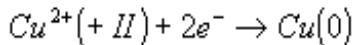
- Lors d'une réaction d'oxydoréduction, la diminution totale de nombre d'oxydation de l'espèce oxydante est égale à l'augmentation totale de nombre d'oxydation de l'espèce réductrice.

- Il y a une sorte de conservation du nombre d'oxydation total au cours de la réaction ; Le solde final doit être égal au solde initial.

3 - 4 Variation des n.o au cours d'une réaction rédox

La réduction se traduit par une diminution du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu.

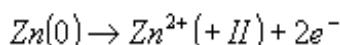
Par exemple :



Dans ce cas le cuivre passe du nombre d'oxydation +II à 0. Il y a un $\Delta\text{n.o.}$ de - II.

L'oxydation se traduit par une augmentation du nombre d'oxydation de l'élément concerné.

Ainsi,



Ici, le zinc passe de (0) à (+II). Le $\Delta\text{n.o.}$ est de +II.

On constate que la somme des variations de nombres d'oxydation est bien nulle.

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

IV Le couple oxydant-réducteur

Un couple rédox ou oxydant- réducteur est constitué par l'ensemble formé par l'oxydant et le réducteur d'un seul et même élément. On le note en juxtaposant les abréviations de l'oxydant et du réducteur séparés par un / (dans un couple l'oxydant est toujours écrit avant le réducteur).

Par exemple dans l'équation bilan : $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

L'élément argent apparaît sous la forme oxydée Ag^+ et sous forme réduite Ag. L'ensemble de ces deux formes conjuguées constitue un couple oxydant- réducteur qu'il s'écrit : Ag^+ / Ag

La possibilité d'évolution des deux formes conjuguées dans un sens ou dans l'autre est traduite par la demi-équation : $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

On représente les passages de l'un à l'autre grâce à une double flèche \rightleftharpoons qui indique que la réciproque est aussi vraie.

1 - Définition du couple oxydant/réducteur

Un couple oxydant/réducteur est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans les réactions d'oxydoréduction.

Un couple oxydant/réducteur est caractérisé par l'écriture formelle suivante qui porte le nom de demi-équation d'oxydoréduction :

Oxydant + n électrons \rightleftharpoons Réducteur

Le tableau ci-dessous présente quelques couples oxydant/réducteur ainsi que leur demi-équation d'oxydoréduction.

couple	Nom de l'oxydant	Nom du réducteur	Demi-équation
H ⁺ /H ₂	ion H ⁺	dihydrogène	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂
M ⁿ⁺ /M	cation métallique	métal	Mn ⁺ + ne ⁻ → M
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	ion Fer(III)	ion Fer(II)	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	ion permanganate	ion manganèse(II)	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O
I ₂ /I ⁻	diode	ion iodure	I ₂ + 2e ⁻ → 2I
S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	ion tétrathionate	Ion thiosulfate	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ → 2S ₂ O ₃ ²⁻

Remarque :

Le corps humain se sert aussi des réactions d'oxydoréduction pour des processus de biosynthèse, telle la biosynthèse des acides gras, la chaîne respiratoire mitochondriale ou la néoglucogenèse. Les couples les plus utilisés sont surtout :



Exercice résolu

En biologie, on rencontre les espèces conjuguées d'oxydoréduction NADH et NAD⁺. Elles sont liées par la demi-équation d'oxydoréduction :



1- Quel est l'oxydant ? Quel est le réducteur ? Justifier la réponse.

2- Ecrire le couple d'oxydoréduction correspondant ?

Solution :

1-L'oxydant est l'espèce qui capte des électrons dans la demi-équation d'oxydoréduction, C'est -à-dire NAD⁺

-Le réducteur est l'espèce qui cède des électrons dans la demi-équation d'oxydoréduction, c'est -à-dire NADH.

2 - Le couple d'oxydoréduction s'écrit : NAD⁺ / NADH

2 - 1 - Référence au tableau périodique

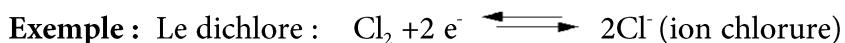
La position des éléments dans le tableau périodique indique si les corps correspondants sont des réducteurs ou des oxydants.

Les principaux réducteurs sont les métaux vrais, situés à gauche dans le tableau périodique : métaux alcalins (correspondant aux éléments de la colonne n°1, hydrogène excepté) et alcalins terreux (correspondant aux éléments de la colonne n°2). Ils se transforment facilement en cations métalliques en cédant un ou deux électrons.

Exemple :



Les principaux oxydants sont les corps simples correspondant à des éléments situés dans la partie droite du tableau périodique ; en particulier, le dioxygène O₂ et les dihalogènes (difluor F₂, dichlore Cl₂, diiode I₂). Ces espèces se transforment facilement en anions en captant des électrons.



3 - Ecriture des réactions d'oxydoréduction

La demi-équation d'oxydoréduction associée à un couple Ox/Red vérifie la conservation des éléments et la conservation de la charge électrique. La conservation de la charge électrique se réalise en faisant intervenir des électrons.

3 - 1 Ecriture d'une demi-équation

L'écriture des demi-équations rédox est fondée sur les lois de conservation des éléments charges électriques :

- La conservation de la charge électrique est assurée par les électrons.
- La conservation des éléments nécessite, le cas échéant, l'intervention de l'oxygène (on le trouve dans l'eau pour les solutions aqueuses) et/ou des ions H⁺ ou H₃O⁺(pour certaines réactions qui ont lieu en milieu acide).

Pour écrire une demi-équation en milieu acide, il faut :

- équilibrer l'élément caractéristique du couple considéré ;
- équilibrer l'élément oxygène en ajoutant éventuellement de l'eau H₂O ;
- équilibrer l'élément hydrogène en ajoutant éventuellement des ions hydrogène H⁺ ;
- équilibrer les charges en ajoutant des électrons e⁻.

Exemple :

On considère le couple du permanganate en milieu acide MnO₄⁻ / Mn²⁺ et l'on veut écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

On écrit:	$\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$
L'élément manganèse est équilibré. Il faut équilibrer l'élément oxygène. En milieu aqueux cela se fait avec l'eau.	$\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Il faut équilibrer l'élément hydrogène introduit par l'eau. En milieu acide on utilise H ⁺ (ou H ₃ O ⁺)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Il reste à équilibrer les charges électriques. On utilise pour cela les électrons.	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Dans une demi-équation d'oxydoréduction, on fait figurer le signe \longleftrightarrow ; une demi-équation d'oxydoréduction peut être écrite dans un sens ou dans l'autre.

3 - 2 Ecriture d'une équation-bilan :

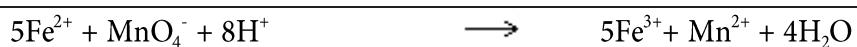
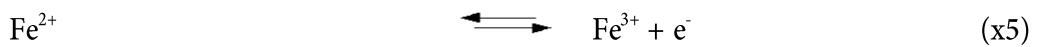
On obtient l'équation-bilan d'une réaction d'oxydoréduction en considérant qu'elle résulte d'un **transfert d'électrons**. Le réducteur fournit des électrons et, puisque ceux-ci n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse, ils sont captés par l'oxydant.

Par exemple, le réducteur 1 réagit avec l'oxydant 2 :

- on écrit les demi-équations d'oxydoréduction dans le sens de l'oxydation du réducteur 1 et de la réduction de l'oxydant 2 ;
- on les additionne après les avoir affectés des coefficients multiplicatifs nécessaires pour que le nombre des électrons cédés soit égal aux nombre des électrons captés.



Par exemple on veut écrire l'équation de l'oxydation des ions fer (II) par les ions permanganate en milieu acide. On écrira:



Dans une équation d'oxydoréduction, on utilise le signe \longrightarrow puisqu'il s'agit d'une véritable réaction chimique .

V

Classification qualitative des couples rédox : ion métallique-métal

1 - Force d'un couple oxydant-réducteur

1 - 1 - Expérience1

Plongeons une lame de fer dans un bêcher contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 . (fig4)

Observations : La solution bleue du sulfate de cuivre se décolore et on observe un dépôt métallique de cuivre sur la lame de fer.

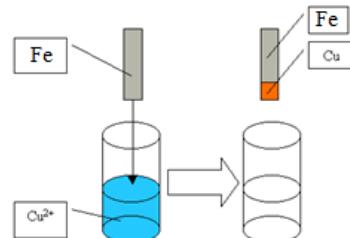
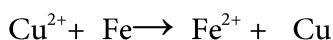


fig4

Interprétation : Un atome de fer a cédé deux électrons à un ion Cu^{2+} . Le fer a été oxydé par l'ion Cu^{2+} , de même l'ion Cu^{2+} a été réduit par le fer suivant l'équation-bilan :



1 - 2 - Expérience2 :

Plongeons la plaque de cuivre dans un bêcher contenant une solution aqueuse de sulfate de fer FeSO_4 . (fig5)

Observation : Il ne se produit aucune réaction quelque soit la durée de l'expérience
Interprétation : Un atome de cuivre ne peut pas céder deux électrons à un ion Fe^{2+} . Le cuivre ne peut pas être oxydé par les ions Cu^{2+} , de même les ions Cu^{2+} ne peuvent pas réduire le cuivre métal.

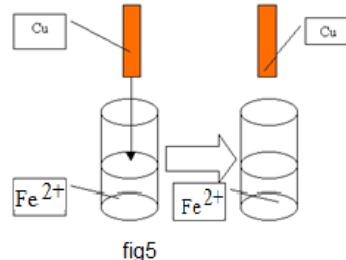
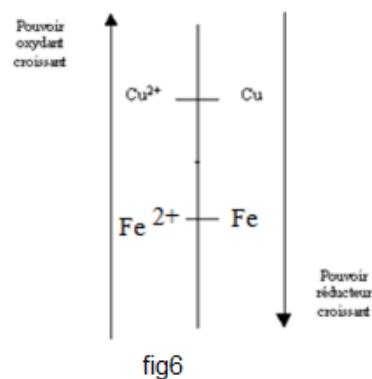


fig5

A partir de ces deux expériences, on peut dire que le fer est plus réducteur que le cuivre et que l'ion Cu^{2+} est plus oxydant que l'ion Fe^{2+} .

Il semble d'ailleurs clair que pour un couple donné, plus son oxydant est fort plus son conjugué a un pouvoir réducteur faible. On peut donc placer chaque couple sur une double échelle qui permet de prédire quelle sera la tendance d'un couple à réagir plutôt comme oxydant ou plutôt comme réducteur.

Dans notre exemple, on peut établir le schéma ci-contre : (fig6)



Donc, pour comparer les pouvoirs réducteurs de deux métaux M_1 et M_2 , il suffit de plonger une lame du métal M_1 dans une solution contenant des ions du métal M_2 :

- Si une réaction a lieu alors M_1 est plus réducteur que M_2 .
- Si aucune réaction ne se produit : M_2 est plus réducteur que M_1 .

Ainsi on peut classer les métaux usuels en fonction de leur pouvoir réducteur comme suit:(fig7)

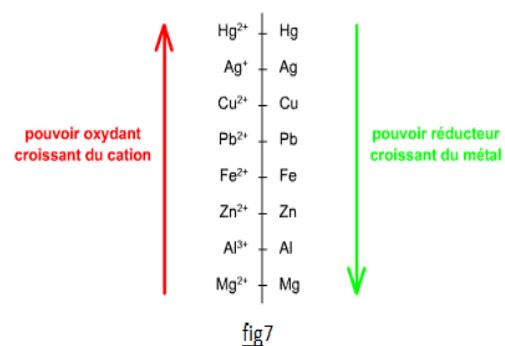
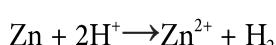


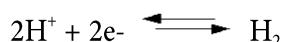
fig7

2 - Le couple H^+ / H_2

Nous avons vu au paragraphe 2.1 que les ions H^+ réagissent avec le Zinc pour donner les ions Zn^{2+} et un dégagement de dihydrogène H_2 selon l'équation:



Cette expérience montre qu'on peut passer de H^+ à H_2 et inversement selon la demi équation électronique:



3 - Place du couple H^+ / H_2 dans la classification électrochimique

Pour comparer les pouvoirs réducteurs d'un métal M et l'hydrogène, Il suffit de plonger une lame du métal M dans une solution contenant des ions H^+ (Solution acide).

- Si une réaction a lieu alors M est plus réducteur que l'hydrogène
- Si aucune réaction ne se produit l'hydrogène est plus réducteur que M .

On trouve que l'ion H^+ oxyde certains métaux comme Pb, Ni, Fe, Zn, Al, Mg, etc. C'est un oxydant plus fort que les ions métalliques: Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , etc.

En revanche, d'autres métaux comme Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au, etc., ne sont pas oxydés par les ions H^+ . Le dihydrogène est un réducteur plus fort que les métaux: Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au, etc.

Le classement général des couples M^{n+}/M permet de situer le couple H^+/H_2 au-dessus de tous les couples dont le métal est oxydable par 1 ion H^+ d'où la classification électrochimique de la figure8.

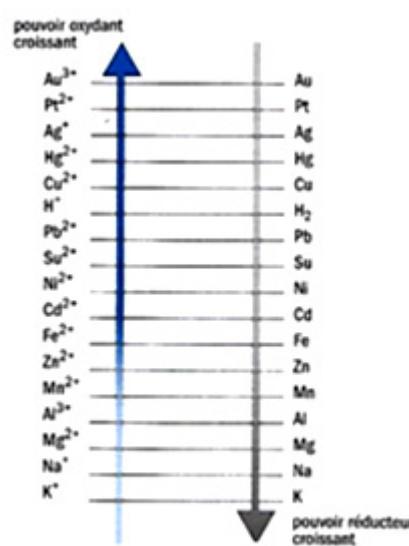
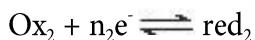
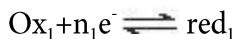


fig8

4 - Prévision des réactions

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu 2 couples redox.



Une réaction d'oxydoréduction est dite **naturelle** ou **spontanée** lorsqu'elle seule se produit quand les réactifs sont mis en présence.

La réaction naturelle a lieu entre le réducteur le plus fort et l'oxydant le plus fort pour donner le réducteur le plus faible et l'oxydant le plus faible.

La classification des couples redox permet de prévoir quelle réaction est possible.

La règle du gamma permet de déterminer le sens de la réaction d'oxydoréduction naturelle qui se produit entre deux couples redox : on dispose les deux couples sur un axe vertical, on place au dessus le couple ayant l'oxydant le plus fort, de part et d'autre de l'axe les formes oxydées (à gauche) et les formes réduites (à droite). Puis on relie les quatre espèces mises en jeu par la lettre grecque gamma terminée par une flèche (fig9).

La branche descendante relie l'oxydant le plus fort au réducteur le plus fort : elle indique donc les réactifs à placer dans le premier membre. La branche montante indique les produits à placer au second membre de l'équation-bilan.

Exemple :

Considérons les deux couples redox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

En appliquant la règle du gamma (fig11), on trouve que

la réaction naturelle qui se produit entre ces deux couple redox est : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$.

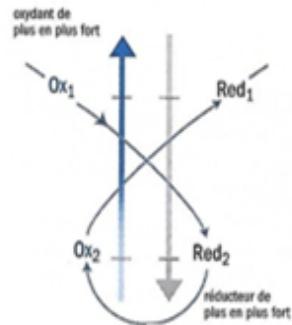


fig10

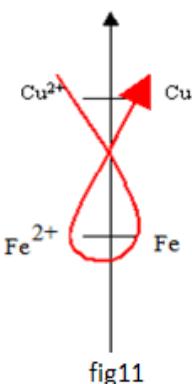


fig11

VI Dosage d'oxydoréduction

On étudie le dosage (Titrage) d'une solution d'ions fer II Fe^{2+} (résultant de la mise en solution de sulfate de fer II) par une solution d'ions permanganate MnO_4^- (solution violette obtenue par mise en solution de permanganate de potassium KMnO_4).

Ce dosage est appelé **manganimétrie**. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganimétrie.

Il permet, à l'équivalence, de déterminer la concentration inconnue d'une solution à partir d'une solution de concentration connue.

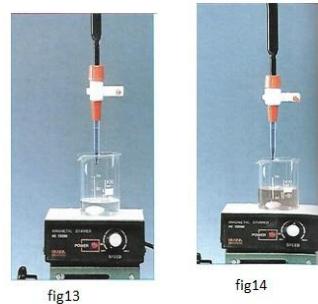
Ainsi on peut déterminer la concentration molaire volumique d'une solution d'ions fer(II) Fe^{2+} , en la faisant réagir avec une solution contenant des ions permanganates MnO_4^- en milieu acide.

Les ions permanganate vont oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} , tandis qu'eux vont être réduits en ions Mn^{2+} .

1 - Réalisation du dosage

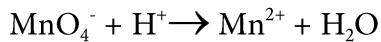
On verse dans un bécher un volume V_1 de la solution contenant les ions Fe^{2+} de concentration C_1 inconnue, ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique.

Dans la burette on verse la solution de permanganate violette, de concentration C_2 connue. Au début, la solution est jaunâtre (fig13) puis à une goutte bien précise, elle devient rose : on a versé un volume V_E de permanganate (fig14). Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de coloration au sein du mélange réactionnel (virage coloré). Le volume versé de la solution titrante au moment du changement de coloration, lu sur la burette, correspond au volume équivalent.

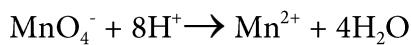


Au début les ions MnO_4^- réagissent avec les ions Fe^{2+} et donnent des ions Mn^{2+} incolores puis quand tous les ions Fe^{2+} se sont transformés en Fe^{3+} , les ions MnO_4^- restent dans la solution ce qui donne cette coloration rosée.

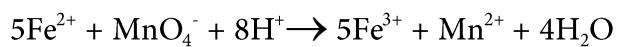
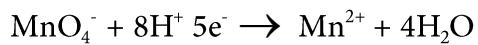
On a les réactions suivantes:



Il faut équilibrer les éléments :



Il faut équilibrer les charges en jouant sur le nombre d'électrons :



A l'équivalence, le nombre d'électrons cédés par la solution réductrice de Fe^{2+} est égal au nombre d'électrons captés par la solution oxydante de MnO_4^- . Comme un ion Fe^{2+} libère un e^- alors qu'un ion MnO_4^- en capte 5, il faut 5 fois plus de Fe^{2+} que de MnO_4^- : il faut multiplier la deuxième demi-équation par 5.

Si n_1 est le nombre de moles d'ions Fe^{2+} présents initialement et n_2 le nombre de moles d'ions MnO_4^- versés pour atteindre le point d'équivalence, on a :

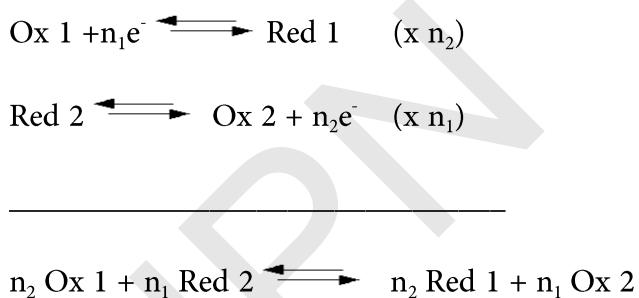
$$n_1 = 5n_2$$

Comme $C = n/v$:

$$C_1 V_1 = 5 \cdot C_2 V_2$$

$$\text{d'où } C_1 = 5 \cdot C_2 V_2 / V_1$$

D'une manière générale :



On a alors :

$$n_1 \cdot C_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot C_2 \cdot V_2$$

C_1 et V_1 étant la concentration et le volume de l'oxydant et C_2 et V_2 ceux du réducteur, n_1 est le nombre de moles d'électrons captés par une mole d'oxydant et n_2 le nombre de moles d'électrons cédés par 1 mole de réducteur.

VII L'essentiel du cours

Définition initiale de l'oxydation et de la réduction :

-une oxydation est un enrichissement du composé en oxygène

-une réduction est un appauvrissement du composé en oxygène

Définition générale :

Toute réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction.

- Une oxydation est une transformation correspondant à une perte d'électrons.
- Une réduction est une transformation correspondant à un gain d'électrons.
- Un oxydant est une entité chimique qui peut capter des électrons.
- Un réducteur est une entité chimique qui peut céder des électrons.
- On appelle électronégativité la tendance d'un atome à conserver les électrons par lesquels il se lie ou à attirer ceux qui lui sont communiqués par covalence.
- Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément dans ion ou une molécule est un nombre algébrique qui indique l'état d'oxydation de cet élément pour l'espèce chimique considérée.
- L'oxydation d'un élément correspond à une augmentation de son nombre d'oxydation.
- La réduction d'un élément correspond à une diminution de son nombre d'oxydation.
- Un couple oxydant-réducteur ou couple redox est constitué d'une forme oxydée Ox et d'une forme réduite Red d'un même élément chimique.
- Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox Ox1/Réd1 et Ox2/Réd2.

L'équation de cette réaction est obtenue par la somme des équations formelles associées aux deux couples redox affectées des coefficients tels que les électrons n'apparaissent pas.

- La classification électrochimique des métaux permet de prévoir si une réaction entre un métal et un ion métallique est possible ou non.

Exercice 1:

Peut-on décolorer une solution de sulfate de cuivre (II) en y versant:

- de la poudre d'argent
- de la poudre de zinc

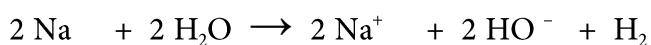
Justifier les réponses

Exercice 2

On dépose une goutte de chlorure de mercure (II) sur une plaque de cuivre; on observe un dépôt gris. Ecrire le schéma de la réaction; quelle conclusion en tirez-vous ?

Exercice 3

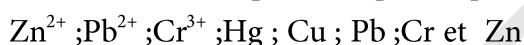
On considère la réaction suivante :



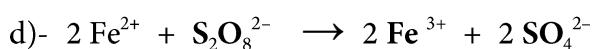
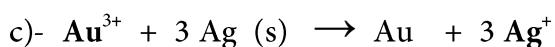
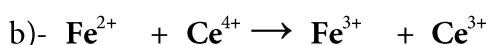
- a) Est-ce une réaction d'oxydoréduction ?
- b) Quels sont les rôles respectifs du sodium et de l'eau ?

Exercice 4:

Former des couples oxydants-réducteurs en utilisant uniquement les espèces chimiques suivantes et écrire pour chaque couple la demi-équation correspondante à chacun d'eux:

**Exercice 5**

Rechercher, parmi les réactifs des réactions suivantes, l'oxydant et le réducteur.

**Exercice 6**

Considérons les couples suivants : Cu^{2+}/Cu ; Fe^{2+}/Fe ; Zn^{2+}/Zn et Ag^+/Ag .

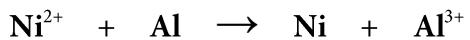
On donne :

- Si l'on plonge un fil de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, le fil de cuivre se recouvre d'un dépôt d'argent métallique,
- Un fil de fer plongé dans une solution de sulfate de cuivre II se recouvre d'un dépôt de cuivre métal,
- Les ions fer II réagissent avec le zinc métal pour donner du fer et des ions fer II.

Construire la classification qualitative de ces couples oxydant / réducteur.

Exercice 7

Soit l'équation-bilan, non équilibrée, ci-dessous :



a)- Équilibrer cette équation.

b)- Identifier les deux couples rédox mis en jeu ; en déduire les demi-équations électroniques correspondantes.

Exercice 8

Le diiode I_2 est réduit par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

On obtient les ions iodure I^- et les ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

a- Donner les deux couples oxydant / réducteur qui interviennent.

b- Donner les demi-équations électroniques.

c- En déduire l'équation de la réaction

Exercice 9

Un fil d'aluminium trempé dans une solution de chlorure d'étain (II), se recouvre de fines aiguilles d'étain et d'aluminium passe en solution sous forme d'ion Aluminium (III);

1. Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu.



2. Comparer les pouvoirs oxydants des couples :

Exercice 10

On observe les réactions suivantes:

- une lame de plomb plongeant dans une solution de cuivre (II) se recouvre de cuivre;
- une lame de cuivre plongeant dans une solution de nitrate d'argent se recouvre d'un dépôt noir (argent très divisé)
- Une lame de fer plongeant dans une solution de nitrate de plomb (II) se recouvre de plomb.

a) Ecrire les équations bilans des réactions observées.

b) En déduire un classement du pouvoir réducteur des métaux mis en jeu

c) Peut-on prévoir ce qui se passera si on plonge une lame de cuivre dans la solution de nitrate de plomb (II) ?

Exercice 11

Une lame d'argent plongeant dans une solution de chlorure d'or (AuCl_3) se recouvre d'or.

a) Que peut-on dire du pouvoir réducteur de l'or? Situez l'or dans la classification des métaux usuels.

Peut-on relier la place de l'or dans cette classification au fait que l'on trouve l'or dans la nature à l'état natif?

b) Dans 150cm^3 de chlorure d'or à 10^{-2} mol/l, on ajoute un excès de poudre de cuivre. y-a-t-il une réaction?

c) Si la réaction se produit, déterminer quelles sont, en fin de réaction, la concentration molaire en ions cuivre (II) et la masse de cuivre disparue ?

Exercice12

Les ions argent Ag^+ réagissent avec le plomb métallique pour donner un dépôt métallique et des ions plomb II Pb^{2+} .

1)- Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.

2)- Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire leurs demi-équations d'oxydoréduction.

3)- Identifier l'oxydant et le réducteur qui réagissent. Ont-ils été oxydés ou réduits ?

Exercice13

Le dichlore Cl_2 peut se préparer au laboratoire, sous la hotte, en ajoutant, avec précaution, une solution d'acide chlorhydrique, $\{\text{H}^+ + \text{Cl}^-\}$, à une solution de permanganate de potassium, $\{\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-\}$.

a) Établir l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.

b) Préciser les espèces réduites et les espèces oxydées.

c) Pourrait-on remplacer la solution d'acide chlorhydrique par une solution de chlorure de sodium ? Expliquer. Donnée : couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Exercice 14

La gravure à l'eau forte est une méthode de reproduction ancienne. L'artiste dessine à l'aide d'une pointe en métal sur une plaque de cuivre recouverte de vernis. Lorsque la gravure est terminée, la plaque est plongée dans une solution d'acide nitrique, $\{\text{H}^+ + \text{NO}_3^-\}$, anciennement appelée eau forte : les parties de cuivre non protégées par le vernis sont alors attaquées par les ions nitrate NO_3^- et la solution utilisée devient bleue.

1) La solution :

a) Pourquoi la solution bleuit-elle ?

b) Quel est le rôle joué par le cuivre ? A-t-il été oxydé ou réduit ?

c) Écrire la demi-équation d'oxydoréduction du couple oxydant / réducteur mis en jeu.

2) L'autre couple :

a) Quel est le rôle joué par les ions nitrate NO_3^- . Ont-ils été oxydés ou réduits ?

b)- L'espèce conjuguée de l'ion nitrate est le monoxyde d'azote gazeux NO. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

3)- En déduire l'équation de la réaction ayant lieu entre le cuivre et l'acide nitrique.

4)- Pourquoi doit-on utiliser une solution d'acide nitrique et non une solution de nitrate de potassium $\{\text{K}^+ + \text{NO}_3^-\}$?

5)- Étude quantitative : On utilise un volume $V = 500$ mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $C = 1,0$ mol / L. Lors de la gravure, une masse de cuivre $m = 1,5$ g est oxydée.

a)- Quelles sont les concentrations finales des ions cuivre II et des ions nitrate dans la solution ?

b)- Quel est le volume de monoxyde d'azote dégagé ?

Données : masse molaire du cuivre : $M (\text{Cu}) = 63,5$ g / mol et

Volume molaire du gaz : $V_m = 24$ L / mol

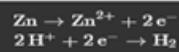
Chapitre 7 :

Piles et Potentiels d'oxydoréduction



Volta

[1745-1827]



Présentation à Napoléon Bonaparte de la pile Volta par son inventeur en 1800.

Pile alcaline

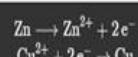
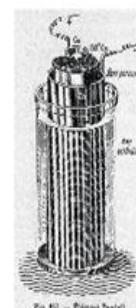
Samuel Ruben

1900-1988



Daniell

1790-1845



L'élaboration des premières piles

Objectifs :

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

1 - Notion de pile électrochimique

Nous avons vu qu'une réaction d'oxydoréduction spontanée correspond au transfert d'électrons d'un métal vers les ions d'un autre métal. Le transfert s'effectue directement lors du contact des réactifs. Les deux réactifs oxydant réducteurs mis en jeu sont dans le même milieu réactionnel.

Pour produire d'électricité à partir d'une réaction chimique, il est indispensable de séparer physiquement les deux couples et de faire circuler les électrons d'un couple à l'autre par un circuit extérieur. Ce dispositif s'appelle **pile électrochimique**.

Il transforme l'énergie chimique en énergie électrique directement utilisable (fig1).

2 - La pile Daniel (pile zinc/cuivre)

2 - 1 1- Expérience

- Plaçons une lame de zinc décapée dans un récipient, contenant une solution de sulfate de zinc $(Zn^{2+} + SO_4^{2-})$ à 1 mol.L⁻¹.

- Plaçons une lame de cuivre décapée dans un autre récipient r contenant une solution de sulfate de cuivre $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ à 1 mol.L⁻¹.

Chaque récipient et son contenu est désigné sous le terme de **demi-pile**. Chaque lame métallique constitue **une électrode**. (fig2) .

Assurons le contact électrique de ces couples sans qu'ils puissent réagir directement l'un sur l'autre à travers un pont électrolytique ou un pont salin ou pont de jonction inerte chimiquement par rapport aux couples (le plus souvent une languette de papier de filtre imbibée d'une solution de chlorure de potassium (kCl) ou de nitrate de potassium (kNO₃)). Relions les lames de cuivre et de zinc à un voltmètre numérique.



fig1

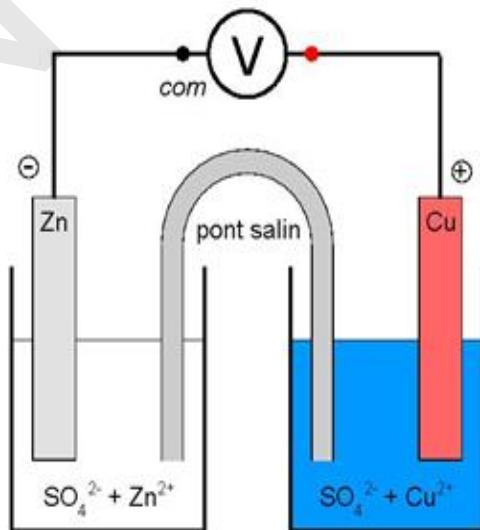


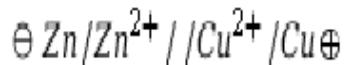
fig2

2 - 2 Observation :

Nous observons avec un voltmètre branché dans le circuit extérieur une tension supérieure à 0 entre la lame de cuivre qui est le point positif de la pile et la lame de zinc qui est le pôle négatif : dans une pile Daniell le pôle positif est le cuivre et le pôle négatif est le zinc.

2 - 3 Notation conventionnelle de la pile de Daniell

On convient d'utiliser la représentation de la pile par le symbole suivant :



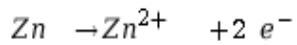
Le pôle \ominus est placé à gauche, le pôle \oplus est placé à droite. La séparation entre les électrodes métalliques et la solution est symbolisée par une barre, la séparation des compartiments est symbolisée par deux barres.

2 - 4 Fonctionnement de la pile Daniell (fig3)

Dans le circuit électrique, il y a circulation d'électrons. Ils constituent le courant continu généré par la pile.

La clé du phénomène reste les électrons et les différences des pouvoirs oxydants et réducteurs des couples en présence.

L'électrode du zinc passe en solution en cédant les électrons au circuit, car le zinc est plus réducteur que le cuivre. La demi-équation électronique s'écrit :



Le pôle \ominus de la pile est le siège d'une oxydation, on l'appelle l'anode.

Simultanément les ions cuivre II (Cu^{2+}) consomment ces électrons en donnant du cuivre métal (Cu) qui se dépose sur l'électrode de cuivre quand ils arrivent. La demi-équation s'écrit :

Le pôle \oplus de la pile est le siège d'une réduction, on l'appelle la cathode.

L'équation de la réaction aux électrodes est :

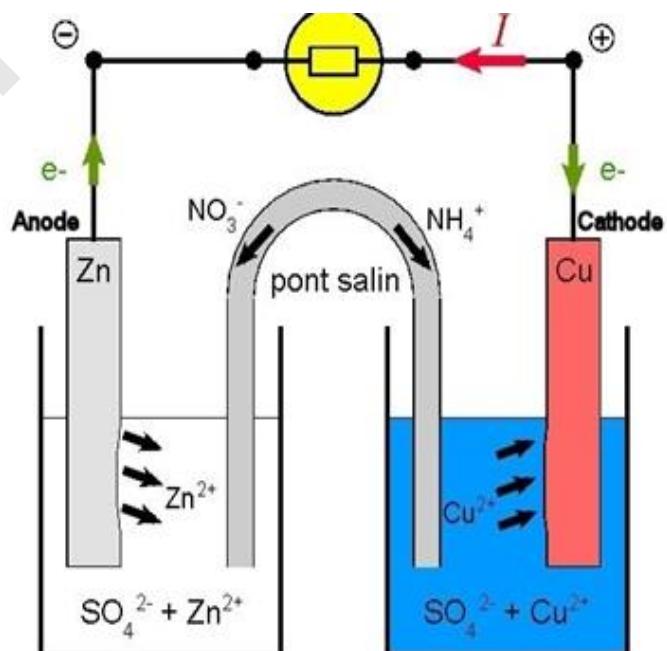


fig3

Cette réaction est la réaction spontanée qui a lieu entre les ions cuivre et le zinc. Elle libère de l'énergie. C'est l'énergie chimique liée à cette réaction qui est exploitée par la pile et récupérée en partie sous la forme d'énergie électrique.

- Le bilan chimique de fonctionnement de la pile est celui de la réaction naturelle qui a lieu entre ses deux couples. (fig4)

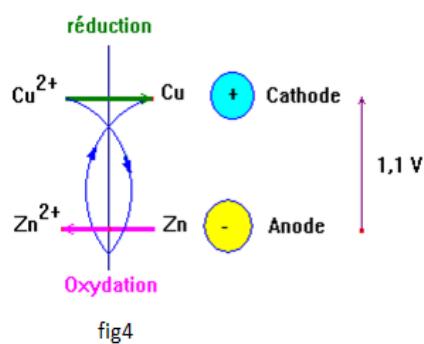


fig4

La concentration en Cu^{2+} diminue dans la demi-pile Cu^{2+}/Cu et celle en ions Zn^{2+} augmente dans la demi-pile Zn^{2+}/Zn .

Les électrons circulent dans le circuit extérieur d'une électrode à l'autre, il n'y a pas d'accumulation de charge d'où la nécessité du pont salin qui assure l'électroneutralité de chaque demi-pile, via la migration de ses ions.

Durant le fonctionnement de la pile, la solution de sulfate de zinc s'enrichit en ions zinc ; les ions nitrate NO_3^- vont donc migrer vers cette solution. En parallèle, les ions ammonium NH_4^+ vont dans le bac

de sulfate de cuivre, afin de compenser le déficit en ions +, du fait de la consommation des ions cuivre. (fig5)

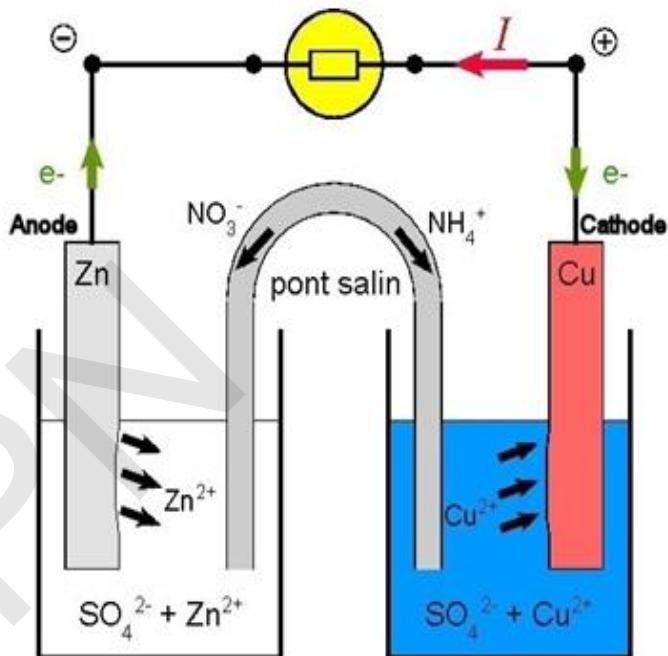


fig5

2 - 5 La force électromotrice de la pile

Le voltmètre numérique branché au bord de la pile indique la valeur $E = 1,10V$ comme valeur de la tension à vide ou force électromotrice (f.e.m) ; c'est la différence de potentiel $V_{Cu} - V_{Zn}$ entre les électrodes.

Dans les conditions standard, la force électromotrice d'une pile est égale à la différence des potentiels standard des deux couples qui la constituent.

3 - Le potentiel d'oxydoréduction

La tension mesurée aux bornes d'une pile donne la d.d.p entre les deux demi-piles.

Pour obtenir une classification universelle et déterminer le potentiel d'une demi-pile il faut nécessairement choisir un couple de référence.

3 - 1 L'électrode standard à hydrogène (ESH)

Le couple H^+/H_2 est le couple officiel de référence. Sa réalisation est l'électrode standard à hydrogène. C'est une électrode de référence difficile à réaliser. On admet, à partir des considérations théoriques que son potentiel est égal à 0V, $pH = 0$ et $P = 1$ bar (conditions standard) .(fig6)

Dans la pratique il est difficile de réaliser une électrode standard à hydrogène ESH. C'est pourquoi l'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au **Calomel saturé ECS** qui est une demi pile Hg^{2+}/Hg de potentiel standard $E^\circ_{ECS} = + 0.24$ V (le calomel et le chlorure de mercure I).

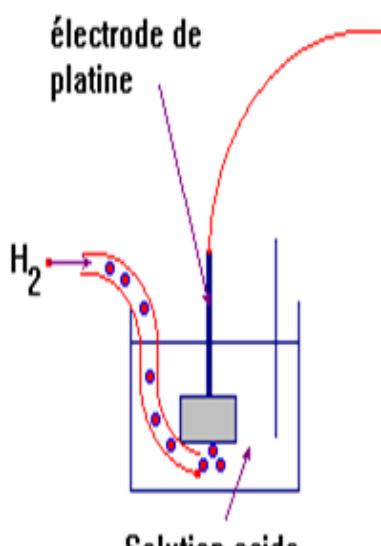


fig6

3 - 2 Le potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M

Le potentiel d'oxydoréduction (ou potentiel rédox) du couple présent M^{n+}/M est égal à la f.e.m de la pile associant le couple M^{n+}/M à l'électrode standard à hydrogène ;

$$E_{M^{n+}/M} = V_M - V_{ESH}$$

Le potentiel rédox standard $E^\circ_{M^{n+}/M}$ s'obtient lorsque $C_{Mn+} = 1\text{mol.L}^{-1}$

3 - 3 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction

Chaque demi-pile est caractérisé par un potentiel d'oxydoréduction ou potentiel standard au couple présent M^{n+}/M .

La connaissance des potentiels d'oxydoréduction permet d'établir une classification électrochimique quantitative des couples oxydant réducteur (fig7).

On remarque que :

- plus le réducteur est fort, plus le potentiel standard du couple correspondant est faible
- et plus l'oxydant est fort, plus le potentiel standard du couple correspondant est fort.

La seule réaction spontanée possible entre deux couples oxydant-réducteur est celle de l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

On admettra qu'une réaction entre deux couples oxydoréducteurs peut être totale lorsque la différence de potentiel entre les deux couples mis en jeu atteint 0,3 volt ($\Delta V \geq 0,3\text{V}$).

Lorsque deux couples constituent une pile :

- la borne positive est seule qui correspond au couple de potentiel standard le plus élevé.

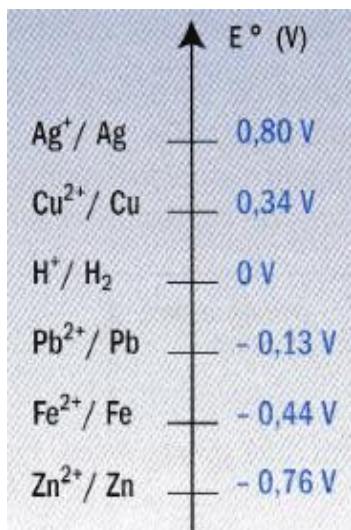


fig7

- la borne négative est celle qui correspond aux couples de potentiel standard le plus bas.
- la f.e.m d'une pile E est égale à la différence entre les potentiels standard des couples présents à la borne positive et à la borne négative $E = E^{\circ}_{\text{couple borne +}} - E^{\circ}_{\text{couple borne -}}$.

3.3- Classifications de quelques couples

Associons, deux à deux, 5 demi-piles que nous nommerons $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$; $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$; $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$; $(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$; $(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag})$ (fig).

On réalise dix piles dont on détermine les f.e.m, les pôles positif P et négatif N. (fig8)

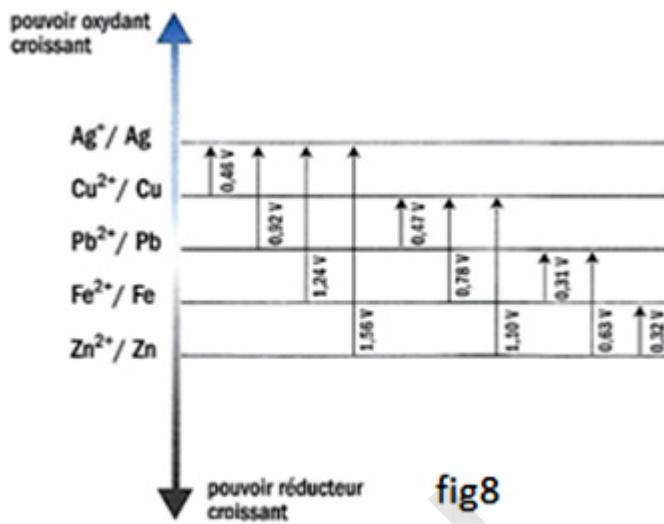


fig8

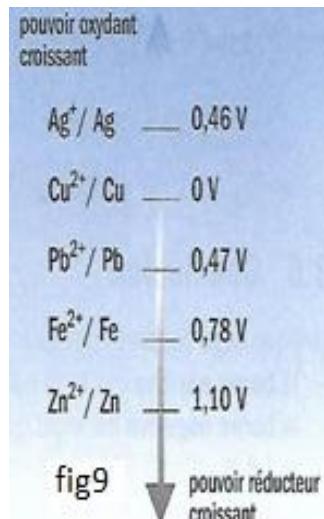


fig9

Si nous prenons arbitrairement comme potentiel zéro celui de la lame de cuivre plongeant dans la solution de sulfate de cuivre $V_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0$, on obtient la classification (fig9) avec l'électrode de cuivre comme électrode de référence secondaire.

4 - L'énergie électrique fournie par une pile

Soit n le nombre d'électrons échangés par la réaction s'effectuant dans la pile. La consommation des réactifs en quantité stoechiométrique s'accompagne de la circulation de n moles d'électrons, c'est-à-dire d'une quantité d'électricité : $Q=nF$; F désigne le Faraday :

$$F = Ne = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C.}$$

La quantité fournie par le générateur est : $W=EI\tau = EQ$, soit : $W = n \cdot F \cdot E$.

L'énergie libérée par la réaction d'oxydoréduction est transformée en énergie électrique par la pile.

5 - Les piles commerciales

Les piles chimiques sont utilisées couramment dans la vie quotidienne. On les trouve dans tous les appareils électriques portables.

5 - 1 Pile Leclanché : la pile zinc-carbone (fig10)

Une pile Leclanché est un type de pile électrique fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse (MnO_2).

Également appelée pile saline ou pile sèche, son principe est à l'origine des piles cylindriques ou bâton. Ce sont des piles peu coûteuses, adaptées aux utilisations intermittentes ne nécessitant pas une forte intensité : télécommande, réveil, sonnerie, poste de radio...

Sa force électromotrice vaut 1,5 V.

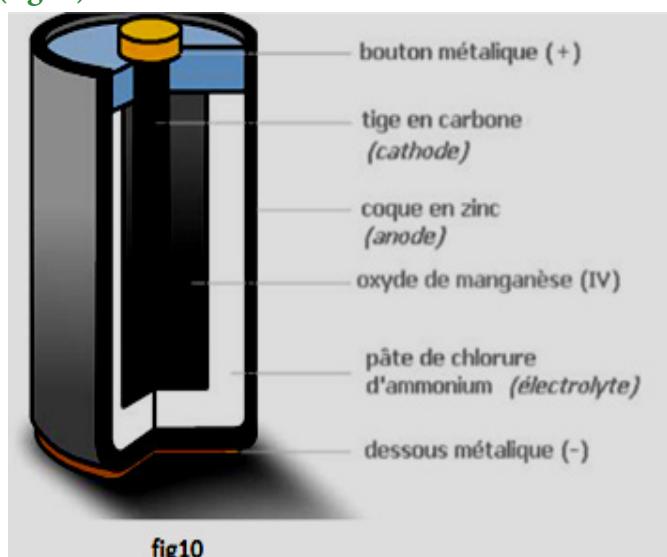


fig10

5 - 2 Piles alcalines (fig11)

Les piles alcalines classiques sont comparables aux piles salines zinc-carbone, mais la différence tient à ce que les piles alcalines utilisant de l'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte au lieu du chlorure d'ammonium, ont la possibilité de fournir un courant plus intense, et ont une durée de vie plus longue que les piles zinc-carbone. Les équations aux électrodes ont lieu en milieu basique (alcalin) en présence d'ions OH^- au lieu d'ions H^+ (acide) : Les demi-réactions sont :



fig11

2 - 5 La force électromotrice de la pile



5 - 3 Piles au lithium (fig12)

Les piles au lithium sont des piles dont l'anode est en lithium ou en composé de lithium. En fonction de leur conception et des matériaux utilisés, leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,6 V, soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos portables de consommation courante, et très répandues dans l'industrie.

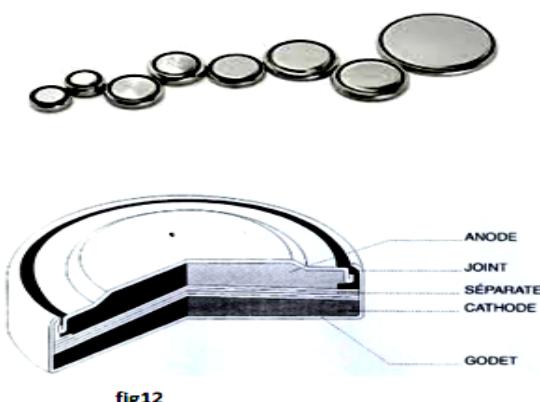


fig12

Le couple le plus couramment utilisé est le couple lithium-manganèse ($\text{Li}-\text{MnO}_2$), utilisé dans les piles boutons et photos largement disponibles pour le grand public.

Exercice résolu 1

1 On réalise une pile standard mettant en jeu les couples (Ag^+ / Ag) et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ dont les potentiels standard sont :

$$E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.80V$$

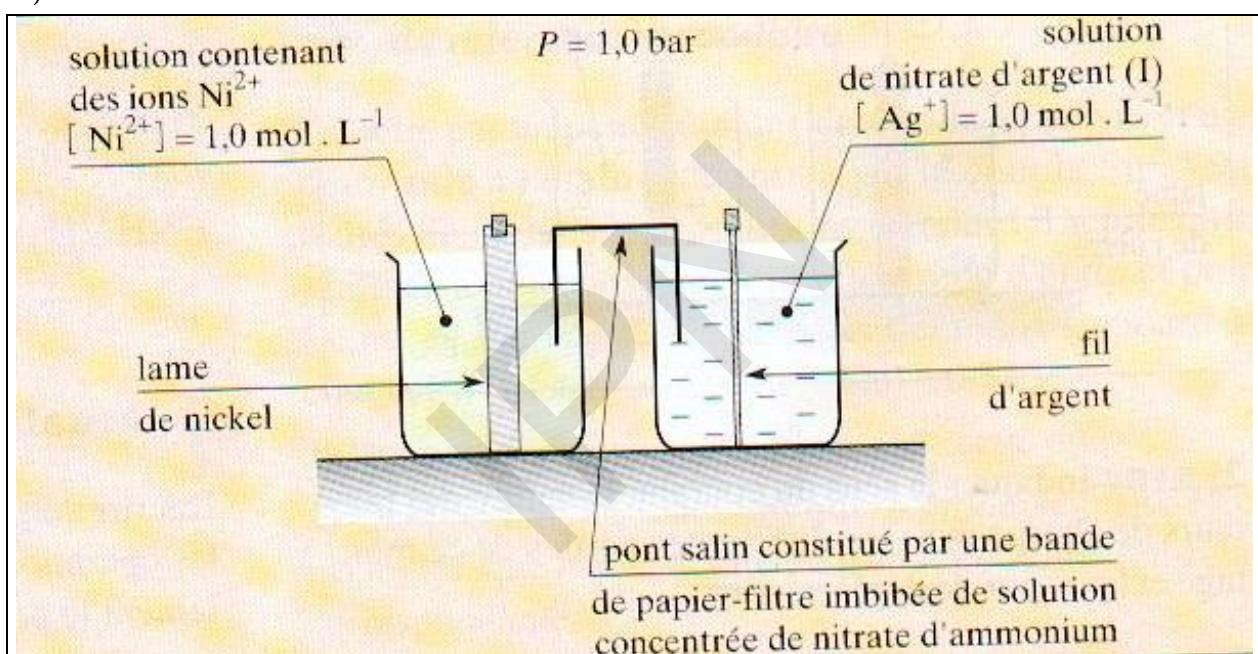
$$E^0(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0.23V$$

On donne : $M(\text{Ni})=58,7\text{g/mol}$ et $M(\text{Ag})=108\text{g/mol}$.

- 1) Décrire en s'aidant d'un schéma annoté la réalisation d'une telle pile.
- 2) Déterminer la polarité de la pile, sa force électromotrice et la réaction de fonctionnement

Solution :

1)



2 Le pôle positif de cette pile est constitué par le métal du couple de plus haut potentiel : l'argent, le pôle négatif est alors le nickel. La f.e.m de la pile standard s'en déduit :

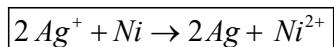
$$e_{\text{Ni}-\text{Ag}}^0 = e_{\text{Ni}-\text{Ag}}^0 = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}).$$

$$\text{Soit } e_{\text{Ni}-\text{Ag}}^0 = 0,80 - (-0,23) = 1,03V.$$

Lorsque la pile débite, le cation de la demi-pile du couple de plus haut potentiel est réduit et le métal de la demi-pile du couple de plus bas potentiel rédox est oxydé :



Bilan : -----



Exercice résolu 2

Dans chacun des cas suivants, écrire les demi-équations rédox et en déduire l'équation-bilan.

1) La lecture de la table des potentiels standard nous montre que :

$$E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0,44V$$

$$E^0(I_2 / I^-) = 0,54V$$

2) La lecture de la table des potentiels standard nous montre que :

$$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,68V \text{ en milieu sulfurique et que}$$

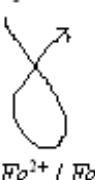
$$E^0(I_2 / I^-) = 0,54V$$

Solution :

$$E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0,44V$$

$$E^0(I_2 / I^-) = 0,54V$$

Nous en déduisons que le diiode oxyde le fer d'après le schéma suivant

I_2 / I^-  Fe^{2+} / Fe	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ L'équation de la réaction s'écrit : $\boxed{Fe + I_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2I^-}$
---	--

2)

$$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,68V \text{ en milieu sulfurique et que}$$

$$E^0(I_2 / I^-) = 0,54V$$

L'ion Fe(III) oxyde l'ion iodure comme l'indique le schéma suivant :

Fe^{3+} / Fe^{2+}  I_2 / I^-	$(Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}) \times 2$ $(2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-) \times 1$ L'équation de la réaction s'écrit : $\boxed{2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2}$
---	--

5 - Applications des réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction ont de nombreuses applications en chimie :

- elles permettent fabriquer des piles et des batteries.
- elles sont utilisées pour réaliser de nombreux dosages. C'est le cas de la manganimétrie et surtout de l'iodiométrie qui est très utilisée en chimie des solutions.
- elles permettent d'expliquer les problèmes de corrosion et ainsi d'y remédier
- les traitements électrolytiques des métaux sont déposés par électrolyse.

5 - 1 L'électrolyse

On appelle **électrolyse** l'ensemble des réactions qui se produisent lors du passage du courant électrique dans une solution.

La réaction d'électrolyse ne se produit que lorsque la tension aux bornes des électrodes atteint une certaines valeurs liées au valeurs des potentiels des couples des espèces chimiques en présence dans la solution.

Une réaction d'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction provoquée inverse de la réaction spontanée prévisible entre les couples en présence. On note une réduction à la cathode : la réduction cathodique, on note une oxydation à l'anode : oxydation anodique

Les électrolyses constituent une activité importante des industries chimiques, elles permettent :

- la préparation ou purification de certains métaux: le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes. Le cuivre est purifié par électrolyse à anode soluble.

- la préparation de substances non métalliques : le dichlore , le dihydrogène et la soude sont préparés par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

- les dépôts de métaux sur un support métallique : ils se font par électrolyse à anode soluble.

- L'électrolyte contient les cations du métal à déposer. La cathode est constituée de l'objet (métallisé) à recouvrir. La galvanoplastie a pour but de reproduire un objet et de le protéger.

- les accumulateurs ou les piles rechargeables font intervenir l'électrolyse lors de la phase de recharge.

5 - 1 - 1 Electrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium

5 - 1 - 1 - Expérience

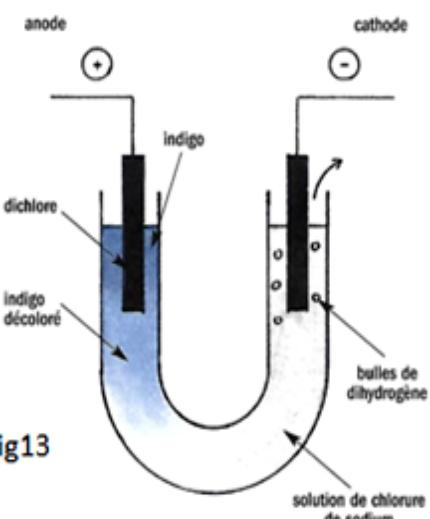
Utilisons un tube en U pour effectuer l'expérience d'électrolyse d'une solution de sodium. Introduirons pour cela dans le tube une solution de concentration 0.1 mol.L^{-1} . (fig13)

5 - 1 - 1 - 2 Observations

Pour une valeur de la tension au bord du générateur supérieure à 2V, nous observons :

- à l'anode un dégagement de dichlore reconnaissable à sa couleur, son odeur et à sa propriété caractéristique de décolorer l'indigo.

La demi équation s'écrit :

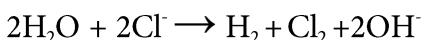
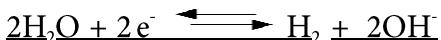


- à la cathode un dégagement d'un gaz incolore inflammable dont le conmbusition ne donne que de l'eau, il s'agit du dihydrogène. Quelques gouttes de BBT au voisinage de la cathode virent au bleu intense. La solution contient des ions hydroxydes OH⁻.

La demi-équation électronique s'écrit :



L'équation bilan s'écrit :

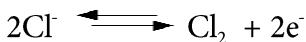


5.1.1.3 Interprétation

Les couples présents sont :



- à l'anode, l'espèce la plus réductrice présente en solution réagit :



A la cathode, : la solution des ions Na⁺ a un E⁰ trop faible, c'est l'eau qui est réduite :



Avec le dégagement des deux gaz, on obtient donc une solution d'hydroxyde de sodium (soude).

5 - 1 - 2 Intérêt économique de l'électrolyse du chlorure de sodium

L'électrolyse de sodium en solution aqueuse conduit à trois produits importants dans l'industrie chimique : le dichlore le dihydrogène et l'hydroxyde de sodium. Elle se réalise donc de façon industrielle pour recueillir ces produits importants pour les industries.

5 - 2 La corrosion des métaux

5 - 2 - 1 Le phénomène de corrosion

La corrosion est l'action de destruction lente et progressive d'un matériau métallique sous l'effet d'agents atmosphériques (eau de mer, air).

L'humidité de l'air se condense à la surface d'un métal en formant une pellicule d'eau.

Cette eau va dissoudre du gaz carbonique CO₂ (qui donne des ions), du dioxygène O₂ et, éventuellement, d'autres impuretés comme du sel (embruns marins près de l'océan).

Des réactions d'oxydation se produisent alors pour la plupart des métaux.

Les impuretés présentes dans les alliages métalliques vont créer localement des piles électriques qui favorisent le processus.

- Certains métaux sont **naturellement peu réducteurs** et conservent leur éclat brillant : le platine, l'or, à un degré moindre, l'argent. C'est pour cette raison qu'historiquement ils ont acquis le statut de **métal précieux**.

- D'autres sont oxydés mais seulement en surface (aluminium, zinc) car leur oxyde, éventuellement leur carbonate, forme une pellicule étanche et donc protectrice.

- Les autres donnent des oxydes poreux qui permettent la corrosion en profondeur : c'est le cas du fer et de ses alliages courants (acier ordinaire). Le phénomène de corrosion a un impact économique important puisque la corrosion détruit, chaque année, environ un quart de la production annuelle d'acier.

5 - 2 - 2 La protection

Il en existe quatre sortes :

- **Isolation par revêtement étanche** (peinture, vernis, émail)

- **Protection par un métal résistant à l'oxydation**, donc moins réducteur que le fer (étain, chrome). Son inconvénient est que la moindre piqûre dans le revêtement fait apparaître une pile électrique qui accélère la corrosion.

- **Protection par électrode sacrifiée** : en zinc (fer galvanisé), plus réducteur que le fer, mais dont les oxydes sont étanches. En cas de piqûre, c'est le métal le plus réducteur, donc le revêtement, qui est rongé. Ce phénomène de pile est volontairement utilisé pour protéger les canalisations enterrées ou les coques de navire (électrodes de zinc réparties sous la ligne de flottaison, qui sont rongées et doivent être renouvelées).

- **Protection par modification chimique en surface** : passivation à l'acide nitrique (industrie automobile).

6 - L'essentiel du cours

L'ensemble constitué d'une plaque de métal M plongeant dans une solution contenant des ions métalliques Mn^+ constitue une demi pile ; la plaque de métal est appelé électrode .

Une pile est constituée par deux demi-piles reliées électriquement par un pont salin. Chaque demi-pile met en présence un réducteur, le métal M et son oxydant conjugué le cation Mn^+ .

Le pôle moins est constitué par le métal le plus réducteur.

- Le pôle plus est constitué par le métal le moins réducteur.
- Le pôle moins est le siège d'une oxydation.
- Le pôle plus est le siège d'une réduction.
- L'oxydation se produit à l'anode.
- La réduction se produit à la cathode.
- Les deux réactions se produisent simultanément et le bilan est identique à celui de la réaction naturelle entre les deux couples mis en jeu.

- Exemple : Pile Daniell Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu

Par définition, le potentiel du couple de référence H^+/H_2 est égal à zéro $E^0(H^+/H_2) = 0$

Le potentiel Rédox $E(M^{n+} / M)$ d'un couple Rédox (M^{n+} / M) est égal à la d.d.p, en circuit ouvert entre l'électrode métallique et l'électrode standard à hydrogène :
 $E(M^{n+} / M) = (V_M - V_{E.S.H})_{I=0}$ (électrode standard à hydrogène).

Lorsque la demi-pile (M^{n+} / M) est dans les conditions standard : concentration

$(M^{n+}) = 1 \text{ mol/l}$ sous une pression égale à 1 bar, le potentiel est dit standard et noté $E^0(M^{n+} / M)$.

Plus $E^0(M^{n+} / M)$ est grand , plus les cations Mn^+ sont oxydants.

- Plus $E^0(M^{n+} / M)$ est faible , plus le métal M est réducteur.
- Entre deux couples oxydant / réducteur, la seule réaction naturelle est celle de l'oxydant du couple de plus haut potentiel avec le réducteur du couple de plus bas potentiel.

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

- L'énergie électrique fournie par une pile est : $W = EI t = EQ$.(avec $Q=nF$)

Soit : $W = n.F.E.$ (n désigne le nombre d'électrons échangés par la réaction s'effectuant dans la pile. et F désigne le Faraday : $F = Ne = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 C$) .

-On appelle électrolyse l'ensemble des réactions qui se produisent lors du passage du courant électrique dans une solution.

- La réaction d'électrolyse ne se produit que lors que la tension aux bornes des électrodes atteint une certaines valeurs liées au valeurs des potentiels des couples des espèces chimiques en présence dans la solution.

-Une réaction d'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction provoquée inverse de la réaction spontanée prévisible entre les couples en présence. On note une réduction à la cathode : la réduction cathodique, on note une oxydation à l'anode : oxydation anodique

-Les électrolyses constituent une activité importante des industries chimiques, elles permettent :

-d'assurer la protection de certains métaux par galvanoplastie,

-de purifier certains métaux précieux.

La corrosion est l'action de destruction lente et progressive d'un matériau métallique sous l'effet d'agents atmosphériques.

Il existe quatre sortes de protection :

- Isolation par revêtement étanche (peinture, vernis, émail)

- Protection par un métal résistant à l'oxydation

- Protection par électrode sacrifiée : en zinc (fer galvanisé),

- Protection par modification chimique en surface : passivation à l'acide nitrique (industrie automobile).

7 - Exercices

Exercice 1 :

A l'aide d'un voltmètre on mesure la différence de potentiel $E^0(Ni^{2+}/Ni) - E^0(Cu^{2+}/Cu)$ aux bornes d'une pile associant les couples Ni^{2+}/Ni et Cu^{2+}/Cu .

On trouve $E^0(Ni^{2+}/Ni) - E^0(Cu^{2+}/Cu) = -0,6 \text{ V}$.

1 Quel est le potentiel du couple Ni^{2+}/Ni , sachant que $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$?

2 Si on plonge un fil de nickel dans une solution de nitrate de cuivre II, y aura-t-il réaction ?

Exercice 2 :

On construit une pile en associant les deux demi-piles suivantes :

- Fil d'argent pur trempant dans une solution à 1 mol.L^{-1} d'ions Ag^+

- lame de Zinc pur trempant dans une solution à 1 mol.L^{-1} d'ions Zn^{2+}

1 Trouver la polarité de chacun des éléments métalliques.

2 Calculer la force électromotrice de la pile.

3 Comparer les concentrations molaires volumiques de ces deux solutions présentes quand la f.e.m de la pile sera nulle.

On donne : $E_0(Ag^+/Ag) = 0,8 \text{ V}$ et $E_0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$

Exercice 3 :

On donne les potentiels standards des couples Cu^{2+}/Cu

et Mg^{2+}/Mg : $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$

Et $E_0(Mg^{2+}/Mg) = -2,37$.

1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction spontanée entre ces deux couples.

2- On réalise une pile à partir de ces deux couples .Faire le schéma de la pile en indiquant ses pôles .Calculer sa force électromotrice, les solutions étant à 1 mol.L^{-1} .

Exercice 4:

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

1. Décrire en s'aidant d'un schéma annoté la réalisation d'une telle pile.

2. Ecrire les demi-équations des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la

réaction bilan du fonctionnement de la pile.

3. Sur le schéma, indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charges.

Solutions mises en jeu : sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) et nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$)

Exercice 5:

On réalise 3 piles en associant les demi-piles suivantes :

A) Une lame de platine (inattaquable) trempant dans une solution de chlorure de fer (II) et de chlorure de fer (III) de concentration 1 mol/l chacun ;

B) Une lame de platine trempant dans une solution de sulfate de manganèse (II), de permanganate de potassium et d'acide sulfurique de concentration 1 mol/L chacun ;

C) Une lame de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration 1mol/L.

La f.e.m de la pile réalisée avec A et C est 0,43V. Le cuivre est la borne négative.

La f.e.m de la pile réalisée avec B et C est 1,17V. Le cuivre est la borne négative.

1) Sachant que $V_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34V$, déterminer les potentiels d'oxydoréduction des couples

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2) En déduire quelle serait la force électromotrice de la pile réalisée avec A et B .

3) Ecrire les équations bilans des réactions dans chaque pile lorsqu'elle débite.

Exercice 6:

On réalise une pile avec les couples oxydant-réducteurs : Zn^{2+}/Zn et Mg^{2+}/Mg avec

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37$.

1 Faire le schéma de cette pile.

2 Préciser le sens du courant et la polarité de la pile. Justifier votre réponse.

3 Ecrire l'équation -bilan de la réaction d'oxydoréduction quand la pile débite.

4 Calculer la force électromotrice.

Exercice 7:

Le fonctionnement des piles est basé sur la conversion d'une partie de l'énergie chimique en énergie électrique. Cet exercice se propose d'étudier le principe de fonctionnement de la pile aluminium-zinc.

Cette pile est constituée des éléments suivants :

Un bêcher contenant une solution aqueuse de sulfate d'aluminium $2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ de volume $V_1 = 0,15\text{L}$ et de concentration effective initiale en ions Al^{3+} : $[\text{Al}^{3+}]_i = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$;

Un bêcher contenant une solution aqueuse de sulfate de zinc $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ de volume $V_2 = 0,15\text{L}$ et de concentration effective initiale en ions Zn^{2+} : $[\text{Zn}^{2+}]_i = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$;

Une plaque d'aluminium ; une plaque de zinc et un pont salin.

Lorsqu'on monte en série, entre les pôles de la pile, un ampèremètre et un conducteur ohmique, un courant électrique, d'intensité considérée constante $I = 0,2\text{A}$, circule dans le circuit .(fig 15).

On donne : $1\text{F} = 96500 \text{C.mol}^{-1}$.

1-Représenter le schéma conventionnel de cette pile.

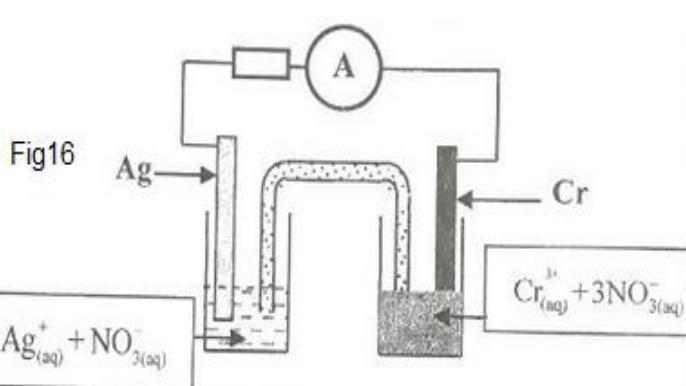
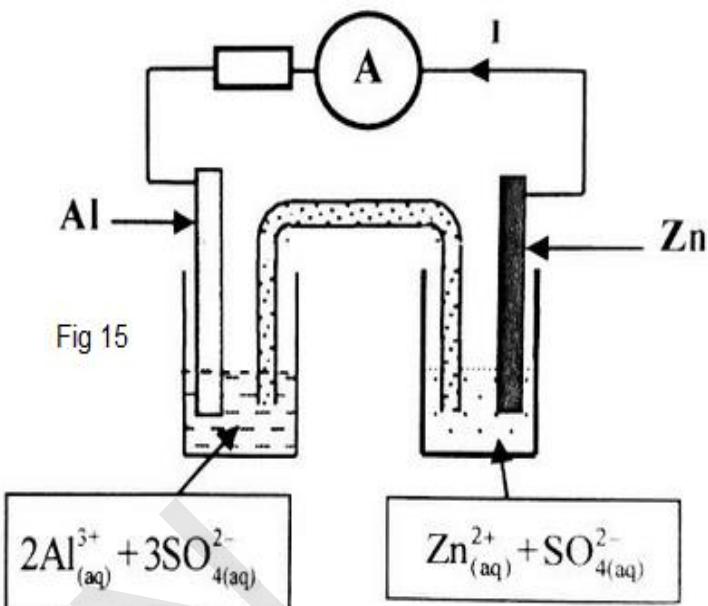
2-Préciser la polarité de la pile.

3-Ecrire les équations aux électrodes ainsi que l'équation bilan lors du fonctionnement de la pile.

4'Déterminer la concentration effective des ions Zn^{2+} après une durée $\Delta t = 30\text{min}$ de fonctionnement.

Exercice 8:

On se propose d'étudier une pile électrochimique, cette pile est constituée :
 -d'une électrode en chrome (Cr) plongée dans une solution aqueuse de nitrate de chrome (III) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$;
 -d'une électrode en argent (Ag) plongée dans une solution aqueuse de nitrate d'argent $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$;



-d'un pont salin qui relie les deux solutions.

On branche un conducteur ohmique en série avec un ampèremètre, et on place le dipôle, ainsi constitué, entre les pôles de la pile (fig16).

L'ampèremètre indique le passage d'un courant électrique, d'intensité constante, dans le circuit.

Après une durée t de fonctionnement de la pile, on observe un dépôt sur l'électrode d'argent et une diminution de la masse de l'électrode de chrome.

On donne: Masse molaire du chrome : $M(Cr) = 52\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $1F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1-Préciser l'anode de la pile. Justifier.

2-Représenter le schéma conventionnel de la pile.

3-Ecrire les équations aux électrodes ainsi que l'équation bilan lors du fonctionnement de la pile.

4-Sachant que la quantité d'électricité débitée par la pile pendant la durée Δt est $Q=5,79\text{C}$, déterminer la variation Δm de la masse de l'électrode de chrome.

Exercice 10

On étudie la pile diiode-zinc qui fait intervenir les deux couples ox/red : Zn^{2+} / Zn et I_2 / I^- .

On la constitue de deux compartiments liés par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium $K^+ + Cl^-$).

Le premier compartiment est constitué d'une lame de zinc plongée dans un volume $V=100\text{mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de zinc $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ de concentration molaire initiale

$[Zn^{2+}]_i = C_0 = 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le deuxième compartiment est constitué d'une lame de platine (Pt) plongée dans un volume $V=100\text{mL}$ d'un mélange (S) contenant une solution de diiode I_2 et une solution d'iodure de potassium $K^+ + I^-$ dont les concentrations molaires initiales dans (S) sont : $[I_2]_i = C_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[I^-]_i = C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La partie immergée de la lame de zinc est en excès et lorsque la pile fonctionne l'électrode de platine ne subit aucune réaction.

On donne : $1F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On monte en série avec la pile un conducteur ohmique (D), un ampèremètre (A) et un interrupteur (k).

A un instant de date t_0 , on ferme le circuit, l'ampèremètre indique alors le passage d'un courant électrique d'intensité considérée constante $I_0 = 70\text{mA}$.

1- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au niveau de la cathode.

2-On laisse fonctionner la pile pendant la durée $\Delta t = t - t_0$. Pour déterminer la quantité de matière de diiode consommée pendant cette durée, on dose le diiode restant dans le deuxième compartiment de la pile avec une solution incolore de thiosulfate de sodium $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_E = 20,0\text{mL}$. L'équation modélisant la réaction du dosage s'écrit :



3-Montrer que la quantité de matière $n_c(I_2)$ de diiode consommée lors du fonctionnement de la pile est : $n_c(I_2)=7\text{mmol}$.

3.1-Trouver l'expression de la durée $\Delta t=t-t_0$ de fonctionnement de la pile en fonction de I_0,F et $n_c(I_2)$. Calculer sa valeur.

3.2-Calculer la concentration molaire des ions zinc dans le premier compartiment juste après la durée Δt de fonctionnement de la pile.

References

- Les livres

- Initiation à la chimie moderne. Classe de premiere sections C. Collection Belin .
- Initiation à la chimie moderne. Classe de premiere sections D. Collection Belin .
- Chimie 1^{re} /S /1^{re}E. Collection acros
- Chimie premiere S1 et S2 WAHAB DIOP
- Chimie 1^{re} S collection Tomasino
- Chimie 1^{re} CD collection Arex
- Chimie 1^{er} S collection Nathan
- Chimie 6^{em} CD IPN

- Les sites

- <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/ethyled.htm>
- <https://www.camerecole.org/classes/245-les-alcenes-et-les-alcynes.html>
- <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/phenolsd.htm>
- <https://mica.u-bordeaux-montaigne.fr/experience-du-contemporain/>
- <https://www.cnrtl.fr/definition/benz%C3%A8ne>

IPN