

REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTERE DE L'EDUCATION

Chimie

3^e année de l'Enseignement Secondaire

Sciences Techniques

Les auteurs

Khaled Boujlel
Professeur universitaire

Fadhel Daha
Inspecteur principal

Hamadi Hamadi
Professeur principal

Mongi Kerrou
*Professeur principal
hors classe*

Les évaluateurs

Ftough Daoud
*Inspecteur général
de l'éducation*

Manef Abderraba
Professeur universitaire

Slaheddine Mimouni
Inspecteur

Edition mise à jour et adaptée par

Mongi Slim
Inspecteur

Mourad Amri
Inspecteur

Mohamed Bjewi
Professeur principal

Les évaluateurs

Ftough Daoud
Inspecteur général de l'éducation

Slaheddine Mimouni
Inspecteur

Centre National Pédagogique

Préface

Le contenu de ce manuel est conforme au programme officiel de chimie destiné aux élèves de 3ème année sciences techniques applicable à partir de la rentrée scolaire 2009-2010.

Il porte sur quatre thèmes:

- l'oxydoréduction ;
- les acides et les bases de Bronsted;
- Mesure d'une quantité de matière;
- la chimie organique.

La démarche utilisée pour le développement des chapitres de ce manuel est celle de l'investigation constructive, de l'expérimentation et du raisonnement inductif. Cette approche, utilisée généralement pour l'enseignement des sciences physiques, est intéressante car elle s'appuie sur le réel vécu par l'élève.

Chaque chapitre de ce manuel comporte:

- un test des prérequis exigés pour la construction de nouvelles connaissances.
- un contenu de savoir et de savoir-faire pouvant être traité en séance de travaux pratiques et permettant d'initier l'élève à la pratique d'une démarche scientifique ;
- un exercice résolu avec des indications sur la démarche à suivre pour la résolution d'un problème de chimie ;
- un résumé du cours ;
- des exercices variés permettant à l'élève de faire le point sur ses connaissances et visant la consolidation et l'intégration du savoir acquis. Des réponses courtes, aux questions proposées dans ces exercices, sont données à la fin de ce manuel ;
- un document portant sur des sujets d'actualité (texte scientifique, article d'histoire des sciences, application technologique, etc.) et dont le contenu scientifique est en relation directe avec le contenu de la leçon;
- des adresses de sites Web pouvant être consultées par l'élève pour enrichir et consolider davantage ses acquis.

Les auteurs

Sommaire

Thème N° 1 : L'OXYDOREDUCTION

Chapitre n° 1	Phénomène d'oxydoréduction	7
Chapitre n° 2	Classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène	28
Chapitre n° 3	Etude de quelques réactions d'oxydoréduction	43
Chapitre n° 4	Corrosion des métaux	67

Thème N° 2 : LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Chapitre n° 5	Les acides et les bases de Bronsted	83
Chapitre n° 6	Les couples acide base et les réactions acide base	104

Thème N° 3 : MESURE D'UNE QUANTITÉ DE MATIÈRE

Chapitre n° 7	Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique	120
Chapitre n° 8	Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique	142

Thème N° 4 : LA CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre n° 9	Analyse des composés organiques.	162
Chapitre n° 10	Les alcools aliphatiques saturés.	180
Chapitre n° 11	Les acides carboxyliques.	207
Chapitre n° 12	Notion de fonction organique.	229

Thème N° 1



OXYDOREDUCTION

Un mélange pyrotechnique de nitrate de potassium de soufre et de carbone est à l'origine d'un feu d'artifice éblouissant, qui éclaire, la nuit, le ciel d'une lumière spectaculaire violette.

- Chapitre n° 1 : Phénomène d'oxydoreduction
- Chapitre n° 2 : Classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène
- Chapitre n° 3 : Etude de quelques réactions d'oxydoreduction
- Chapitre n° 4 : Corrosion des métaux

Thème

Chapitre

CH₄ + 2 O₂

Chapitre N° 7

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE



Déterminer la masse d'oxyde cuivreux en masse 20 en masse d'oxyde chlorhydrique
 Déterminer la masse d'oxyde cuivreux en masse 20 en masse de soufre

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

PRESENTATION SOMMAIRE DES METAUX ET DE LEURS IONS

Un métal est un corps simple, donc formé d'un seul élément. A l'état solide ou liquide, les métaux possèdent une bonne conductibilité électrique et thermique et peuvent réfléchir la lumière. Cette dernière propriété est responsable de leur éclat particulier, appelé éclat métallique (Fig. 7).



Figure 7 : L'un est un métal précieux retreuvé pour son éclat inaltérable.

Activités d'apprentissage

II ACTION DES ACIDES SUR LES METAUX

II.1. REACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LE FER

II.1.1. Définition

A l'aide du papier pH, déterminer la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol.L⁻¹ environ.
 Introduire quelques grammes de limaille de fer dans un tube à essai, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser avec précaution 2 mL d'acide chlorhydrique. Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la limaille de fer (fig.2a) et se dégagent à l'air libre.


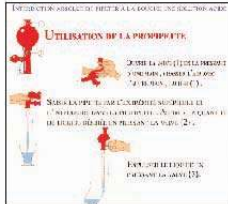



Figure 2a : Réaction entre l'acide chlorhydrique et le fer.

Le gaz obtenu est incolore et inodore. Au contact d'une flamme, il brûle en produisant une légère détonation: c'est le dihydrogène H₂ (fig.2b).
 Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, noter que le pH de la solution a légèrement augmenté.

Filter ensuite le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.
 Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) (fig.4) de formule Fe(OH)₂ qui caractérise la présence d'ions fer (II) de symbole Fe²⁺.

Notions essentielles regroupées en fin de la leçon

L'essentiel du cours

- 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 qui peut capter des électrons.
- Un réducteur est une entité chimique qui peut céder des électrons.
- Un oxydant est une entité chimique qui peut capter des électrons.
- 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.
- Un couple oxydant-réducteur met en jeu deux couples redox Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂. L'équation de cette réaction est obtenue par la somme des équations formelles associées aux deux couples redox affectées de coefficients tels que les électrons n'apparaissent pas.

Adresse de sites internet conseillés

- a) http://perso.uwanadoo.fr/physiquechimie/S_chimie/1_S_Chimie_7_reactions_d'oxydo-reduction.htm
- b) <http://mendeleev.oxys.com/oxys/redox/chemie/chemie534oxydo.htm>
- c) <http://chimie.net/tra.a.fr/index2.htm>

Adresses de sites Internet

Exercice entièrement résolu

Conseils de résolution

Exercices

Exercice résolu

Exercé
On dispose de deux alcools saturés (A) et (B) de masses molaires moléculaires égales à 74 g mol⁻¹. Par oxydation ménagée avec du permanganate de potassium KMnO₄ en milieu acide, l'alcool (A) donne un produit (A1) et l'alcool (B) donne un produit (B1). Les composés (A1) et (B1) donnent un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (C.N.P.H.). Seul le composé (A1) réagit avec le réactif de Fehling.

1. Déduire la formule brute des alcools (A) et (B).
2. Déterminer les classes des alcools (A) et (B).
3. Trouver les formules semi-développées possibles pour les alcools (A) et (B) et donner leur nom.
4. En déduire les formules semi-développées possibles des produits d'oxydation (A1) et (B1). Déterminer le nom de chacun de ces composés.
5. Trouver la formule semi-développée de l'alcool (C) isomère de (A) et qui réagit à la Fondation ménagée par le permanganate de potassium KMnO₄ en milieu acide.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
- Exploiter la formule générale des alcanes pour déterminer la formule générale des alcools aliphatiques saturés.	4. La formule brute d'un alcool aliphatique saturé dérive de celle de l'hydrocarbure saturé correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement hydroxyle OH. La formule brute d'un hydrocarbure saturé est de la forme C _n H _{2n+2} et en conséquence la formule brute de l'alcool correspondant est C _n H _{2n+2} O. Si M désigne la masse molaire des alcools (A) ou (B) on a : M = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18 Or M = 74 14n + 18 = 74 14n = 56 n = 4 Les deux alcools (A) et (B) ont pour formule brute C ₄ H ₁₀ O.

Exercices d'évaluation

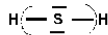
Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie sèche et un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie humide.
2. Définir le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique.
3. Enoncer la règle qui donne le nombre d'oxydation d'un élément dans :
a) un ion monoatomique;
b) un corps simple.
4. Quel est le nombre d'oxydation attribué généralement aux éléments oxygène et hydrogène dans un édifice polyatomique ?
5. Enoncer les règles qui permettent de déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique.
6. Une oxydation d'un élément correspond-elle à une diminution ou à une augmentation de son nombre d'oxydation ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. La réaction, d'équation chimique : 2 H₂ (g) + O₂ (g) → 2 H₂O est une réaction d'oxydoréduction.
2. D'après le schéma de Lewis et les coupures fictives des liaisons de la molécule de sulfure d'hydrogène H₂S le n.o. du soufre est égal à +1.



3. Le nombre d'oxydation du calcium Ca est égal à +1 dans l'ion calcium Ca²⁺.
4. Le nombre d'oxydation du chlore est le même dans Cl₂ et dans l'ion Cl⁻.
5. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est toujours égal à -II.
6. Dans un couple redox un élément chimique a un nombre d'oxydation plus élevé dans la forme oxydée que dans la forme réduite.
7. Un réducteur est une entité chimique qui contient un élément dont le nombre d'oxydation peut augmenter au cours d'une réaction d'oxydoréduction.
8. H⁺/F⁻ est un couple redox.
9. La réaction d'équation chimique SO₃ (g) + H₂O → H₂SO₄ est une réaction redox.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal :
a) à zéro;
b) à la charge portée par l'ion;
c) à la valeur absolue de la charge portée par l'ion.

Document scientifique

DOCUMENT

I FABRICATION DE LA FONTE

La plupart des minerais de fer que l'on exploite pour préparer ce métal contiennent de l'oxyde de fer (III) Fe₂O₃ mélangé à de la terre, qui constitue la gangue. Le réducteur utilisé est le monoxyde de carbone CO. Ce gaz est le produit de la combustion du carbone à température élevée. Les réactions qui se produisent lorsqu'on met en présence Fe₂O₃ et CO sont complexes. On peut traduire le bilan de ces réactions par l'équation :

$$3 \text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$$

La réduction de Fe₂O₃ par CO a lieu dans un haut fourneau. On introduit par la partie supérieure, le fer, du coke et un mélange solide contenant le minerai de fer, du coke et une substance appelée fondant. Au cours de la descente dans le haut fourneau :
- le coke (carbone pratiquement pur) brûle et donne naissance au monoxyde de carbone CO ;
- le fondant se combine à la gangue pour former un produit appelé laitier ;
- le minerai de fer est réduit par le monoxyde de carbone, ce qui donne du fer.

De fait, le coke, chauffé à la base du haut fourneau, apporte au carbone le dioxygène nécessaire à sa combustion. Celle-ci dégage tellement de chaleur que le fer obtenu et le laitier sont liquides dans le haut fourneau. Une partie du coke qui n'a pas brûlé se mélange au fer et de carbone (3 à 4 %). La fonte est ensuite transportée dans un convertisseur où elle est transformée en acier.

II DE LA FONTE A L'ACIER

Outre le carbone, les fontes contiennent, en proportions variables suivant l'origine du minerai, du silicium, du manganèse, du soufre, du phosphore... Tous ces corps sont plus facilement oxydables que le fer. L'élimination de toutes ces impuretés (y compris le carbone) est réalisée en les oxydant le plus souvent par soufflage d'air ou d'oxygène pur à travers la fonte liquide.

Exercices documentaire

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES FEUX D'ARTIFICE

Les feux d'artifice sont attrayants à cause de la lumière qu'ils produisent.

Le principe de base des feux d'artifice repose sur la combustion explosive d'un mélange pyrotechnique formé par un mélange de réducteurs (tels que le soufre, le carbone, le silicium, le bore...) et d'oxydants (tels que le nitrate de potassium KN₃, le nitrate de barium, etc.).

La combustion du mélange est complexe et donne essentiellement du diazote N₂, du dioxyde de carbone CO₂ et d'autres oxydes métalliques.



Thème N° 1



OXYDOREDUCTION

Un mélange pyrotechnique de nitrate de potassium de soufre et de carbone est à l'origine d'un feu d'artifice attrayant. qui éclaire, la nuit, le ciel d'une lumière spectaculaire violette.

Chapitre n° 1	Phénomène d'oxydoréduction
Chapitre n° 2	Classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène
Chapitre n° 3	Etude de quelques réactions d'oxydoreduction
Chapitre n° 4	Corrosion des métaux

Chapitre N° 1

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION



Comment expliquer la formation de l'image latente (le négatif) lors de la prise de vue à l'aide d'un appareil photographique classique ?

Plan

- I PRESENTATION SOMMAIRE DES METAUX ET DE LEURS IONS
- II ACTION DES ACIDES SUR LES METAUX
- III ACTION D'UN CATION METALLIQUE SUR UN METAL
- IV LES COUPLES OXYDANT- REDUCTEUR OU COUPLES REDOX
- V ECRITURE D'UNE EQUATION D'OXYDOREDUCTION

Objectifs

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

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Composés organiques

- 1) L'atome est constitué d'un noyau chargé positivement et de particules chargées négativement appelées électrons.
- 2) Lorsqu'on un atome perd des électrons il se transforme en un cation.
- 3) Lorsqu'on un atome capte des électrons il se transforme en un anion.
- 4) Une réaction chimique fait intervenir les électrons externes des atomes.

- Solutions aqueuses d'acide et de base.

- 1) A 25°C, une solution aqueuse est dite:
 - acide si sa concentration en ion hydronium est supérieure à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - basique si sa concentration en ion hydronium est inférieure à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

- pH d'une solution aqueuse

- 1) Le pH d'une solution aqueuse est estimé à l'aide d'un papier pH ou mesuré à l'aide d'un pH-mètre.
- 2) Le pH d'une solution aqueuse dépend de sa concentration en ion hydronium H_3O^+ .
- 3) Une solution aqueuse de pH inférieur à 7 est une solution acide.

- Tests d'identification des ions : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+}

- 1) Une solution aqueuse contenant des ions Cu^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité bleu.
- 2) Une solution aqueuse contenant des ions Zn^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité blanc gélatineux.
- 3) Une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité vert.
- 4) Une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium pour donner un précipité rouille.

- Ecriture d'une équation chimique

- 1) L'équation chimique : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ est équilibrée.
- 2) L'équation chimique: $2 \text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$ est équilibrée.

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

I PRESENTATION SOMMAIRE DES METAUX ET DE LEURS IONS

Un métal est un corps simple, donc formé d'un seul élément. A l'état solide ou liquide, les métaux 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 (fig.1).

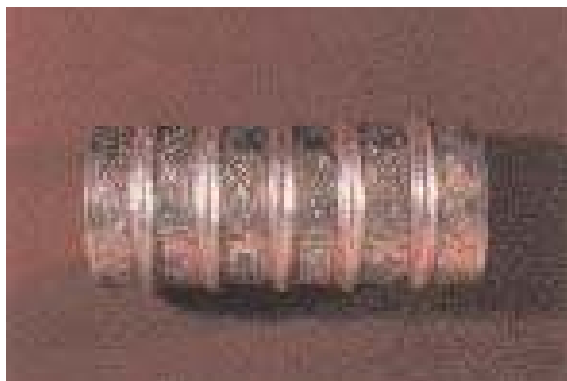


Figure.1 : L'or est un métal précieux recherché pour son éclat inaltérable.

Le métal est représenté par le symbole de l'élément auquel il correspond. Ainsi le métal fer est représenté par le symbole Fe. Tous les atomes métalliques peuvent au cours d'une réaction chimique céder des électrons et donner des ions positifs, appelés **cations** (tableau 1).

Nom et symbole du métal		symbole du cation correspondant
Cuivre	Cu	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$
Fer	Fe	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
Zinc	Zn	Zn^{2+}
Argent	Ag	Ag^+
Aluminium	Al	Al^{3+}
Calcium	Ca	Ca^{2+}
Plomb	Pb	Pb^{2+}
Nickel	Ni	Ni^{2+}
Sodium	Na	Na^+
Potassium	K	K^+
Magnésium	Mg	Mg^{2+}
Or	Au	Au^{3+}

Tableau 1 Symboles de quelques métaux et des ions correspondants.

II ACTION DES ACIDES SUR LES METAUX

II.1. REACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LE FER

II.1.1. Définition

A l'aide du papier pH, déterminer la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Introduire quelques grammes de limaille de fer dans un tube à essai, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser avec précaution 2 mL d'acide chlorhydrique. Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la limaille de fer (fig.2a) et se dégagent à l'air libre.



Figure.2a : Réaction entre l'acide chlorhydrique et le fer

Le gaz obtenu est incolore et inodore. Au contact d'une flamme, il brûle en produisant une légère détonation: c'est le dihydrogène H_2 (fig.2b). Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, noter que le pH de la solution a légèrement augmenté.

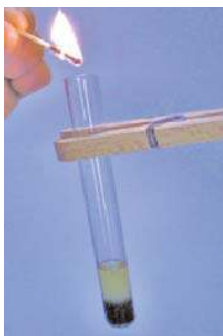
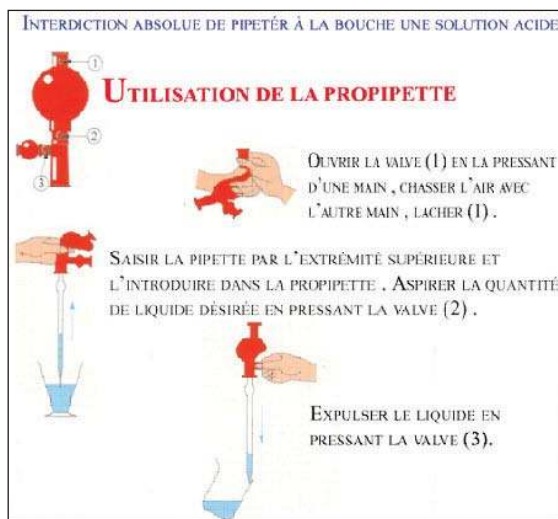


Figure.2b : Identification du dihydrogène gaz



Filtrer ensuite le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) (fig.4) de formule $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence d'ions fer (II) de symbole Fe^{2+} .



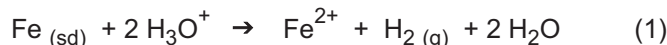
Figure.3 : Mise en évidence des ions Fe^{2+} .

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

II.1.2. Interprétation

Les ions Fe^{2+} ne peuvent provenir que du fer métallique Fe.

L'augmentation du pH indique une diminution de la concentration des ions hydronium H_3O^+ qui sont consommés au cours de la réaction. Le dihydrogène dégagé ne peut provenir que de ces ions H_3O^+ . L'élément hydrogène passe de l'état ionique H_3O^+ à l'état moléculaire H_2 . L'équation chimique de la réaction est:



L'action de l'acide chlorhydrique sur le fer donne un dégagement gazeux de dihydrogène

Remarque :

- 1) Les ions chlorure Cl^- sont présents dans le milieu mais ne participent pas à la réaction; donc il n'est pas nécessaire de les faire figurer dans l'équation chimique.
- 2) L'équation simplifiée (1) est aussi valable pour l'action de l'acide sulfurique sur le fer.

II.2. REACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE SULFURIQUE ET LE ZINC

II.2.1. Expérience et observations

A l'aide du papier pH, déterminer la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'acide sulfurique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ. Introduire un peu de grenaille de zinc dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une propipette verser avec précaution 2 mL de la solution d'acide sulfurique. Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la grenaille de zinc (fig.3a): il s'agit du dihydrogène.



Figure.3a : Réaction entre la solution diluée d'acide sulfurique et le zinc.



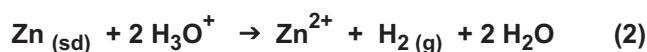
Figure.3b : Mise en évidence des ions Zn^{2+} .

Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, noter que le pH de la solution a légèrement augmenté.

Filtrer ensuite le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité blanc gélatineux d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence d'ions zinc Zn^{2+} (fig.5b).

II.2.2. Interprétation

Comme dans l'expérience précédente on peut conclure que les ions Zn^{2+} proviennent des atomes de zinc et le dihydrogène dégagé provient des ions hydronium H_3O^+ . L'équation chimique de la réaction observée est :



PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

Remarque :

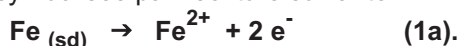
L'équation simplifiée (2) est aussi valable pour l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc.

II.2.3. Interprétation au point de vue de l'oxydoréduction

Raisonnons avec le fer ; le raisonnement sera identique avec le zinc.

D'après l'équation chimique (1), on pourrait croire que des charges positives sont passées des ions hydronium H_3O^+ au fer Fe. Or nous savons que les charges positives d'un atome (ou d'un ion) sont portées par le noyau, qui n'est pas modifié au cours des réactions chimiques. En conséquence certains électrons, faisant partie de la couche externe, peuvent être mis en commun ou transférés. On peut donc penser qu'il s'est produit un **transfert d'électrons** du fer aux ions hydronium au cours de la réaction du fer avec l'acide chlorhydrique.

Le fer métallique donne naissance à des ions Fe^{2+} : chaque atome de fer a donc cédé deux électrons. Cette transformation peut être symbolisée par l'écriture suivante:



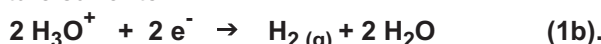
Cette transformation, au cours de la quelle le fer Fe cède deux électrons est appelée oxydation.

Le fer métal est appelé **réducteur**.

Définitions :

Une espèce chimique qui cède des électrons est appelée **réducteur**. La transformation qu'elle subie est appelée **oxydation**.

Les ions hydronium H_3O^+ donnent un dégagement de dihydrogène : chacun d'eux a capté un électron comme le symbolise l'écriture suivante :



Cette transformation, au cours de la quelle deux ions hydronium H_3O^+ captent deux électrons est appelée **réduction**.

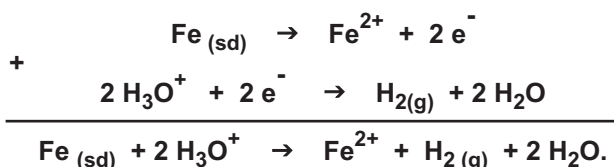
Chaque ion hydronium est appelé **oxydant**.

Définitions :

Une espèce chimique qui capte des électrons est appelée **oxydant**. La transformation qu'elle subie est appelée **réduction**.

Les deux transformations symbolisées par les écritures (1a) et (1b) ne sont que des écritures commodes pour mettre en évidence le transfert d'électrons entre le fer et les ions hydronium. En effet les électrons n'existent pas à l'état libre dans les systèmes étudiés en chimie : un atome de fer ne cède ses deux électrons que si deux ions hydronium sont là pour les capter.

L'équation chimique (1) de la réaction entre le fer et les ions hydronium est obtenue en combinant les deux transformations symbolisées par les écritures (1a) et (1b) pour que les électrons transférés n'apparaissent pas:



La réaction entre le réducteur Fe et l'oxydant H_3O^+ est appelée **une réaction d'oxydoréduction**.

Définitions :

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

III ACTION D'UN CATION METALLIQUE SUR UN METAL

III.1. REACTION ENTRE UNE SOLUTION CONTENANT L'ION CUIVRE (II) ET LE FER

III.1.1. Expérience et observations

Introduire de la limaille de fer dans un tube muni d'un robinet et dont le fond est garni d'un tampon d'ouate (ou de coton) placé au dessus d'un bécher vide. Ajouter dans le tube une solution diluée de sulfate de cuivre (II). Ouvrir le robinet de manière à ce que la solution traverse lentement la couche de limaille de fer. Le filtrat récupéré dans le bécher est presque incolore. Un dépôt rouge brique de cuivre métallique apparaît sur la limaille de fer (fig.4a).



Figure 6 : Réaction entre les ions Cu^{2+} et le fer métallique.

Verser quelques millilitres du filtrat dans un tube à essai et ajouter quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui caractérise la présence des ions Fe^{2+} (fig.4b).

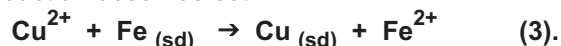


Figure 7 : Identification des ions fer (II).

III.1.2. Interprétation

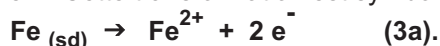
L'absence de la couleur bleue dans le filtrat prouve la disparition des ions cuivre (II). Le dépôt de cuivre provient des ions Cu^{2+} initialement présents dans la solution.

L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette transformation n'aurait pas pu se produire s'il n'y avait pas eu un transfert d'électrons du fer aux ions Cu^{2+} . C'est une réaction d'oxydoréduction ; en effet :

- l'atome de fer s'oxyde en ion Fe^{2+} . Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:

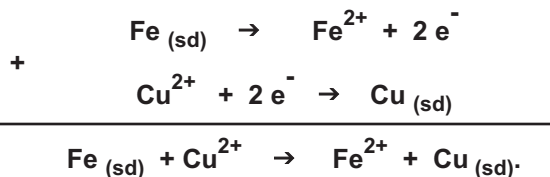


- l'ion Cu^{2+} se réduit en cuivre métallique Cu. Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:



PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

L'équation chimique (3) de la **réaction d'oxydoréduction** est obtenue en combinant les deux transformations symbolisées par les écritures (3a) et (3b):



III.2. REACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT L'ION ARGENT (I) ET LE CUIVRE

III.2.1. Expérience et observations

Dans un bécher contenant une solution de nitrate d'argent $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ, plonger une lame de cuivre bien décapé (au papier abrasif par exemple).

Au bout de quelques temps, la partie immergée de la lame de cuivre se couvre d'un dépôt d'argent métallique (solide gris noirâtre). La solution initialement incolore bleuit progressivement du fait de la formation d'ions Cu^{2+} (fig.5).



Figure 5 : Réaction du cuivre métallique avec les ions argent.

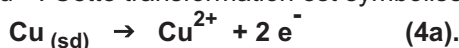
III.2.2. Interprétation

L'expérience précédente montre que les ions Ag^{+} ont réagi avec le cuivre métallique Cu pour donner un dépôt d'argent métallique et des ions Cu^{2+} . L'équation chimique de la réaction est:

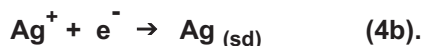


Cette transformation n'aurait pas pu se produire s'il n'y avait pas eu de **transfert d'électrons** du cuivre aux ions Ag^{+} . C'est **une réaction d'oxydoréduction** ; en effet :

- l'atome de cuivre **s'oxyde** en ion Cu^{2+} . Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:

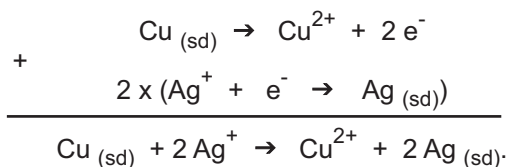


- les ions Ag^{+} **se réduisent** en argent métallique. Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:



PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

Pour retrouver l'équation chimique **(4)** de la **réaction d'oxydoréduction** il faut multiplier **(4b)** par deux et l'ajouter à **(4a)** pour que les électrons n'apparaissent pas :



Le cuivre Cu qui cède des électrons est un **réducteur**. L'ion argent Ag^{+} qui capture des électrons est un **oxydant**.

Exercice d'entraînement

Enoncé

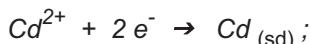
Les ions cadmium Cd^{2+} réagissent avec l'argent métallique Ag pour donner un dépôt de cadmium métallique et des ions argent Ag^{+} .

1. Donner les deux écritures qui symbolisent les transformations subies par les ions cadmium Cd^{2+} et l'argent Ag.
2. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
3. Préciser l'entité qui joue le rôle d'oxydant et celle qui joue le rôle de réducteur.
4. Préciser l'entité qui subit l'oxydation et celle qui subit la réduction.

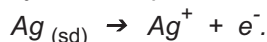
Solution

1. Au cours de la réaction:

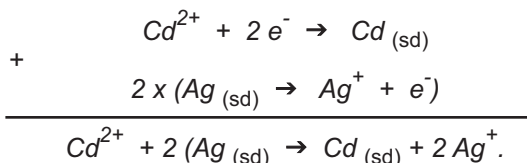
- l'ion cadmium Cd^{2+} capte deux électrons et se transforme en cadmium métallique Cd. Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:



- l'argent métallique Ag donne naissance à des ions argent Ag^{+} ; chaque atome d'argent cède donc un électron. Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante:



2. L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en faisant la somme des deux transformations précédentes de telle manière que les électrons transférés n'apparaissent pas :



3. L'ion Cd^{2+} capte des électrons : c'est un oxydant.

L'argent Ag cède des électrons : c'est un réducteur.

4. L'argent Ag étant le réducteur: c'est l'entité qui subit l'oxydation. L'ion Cd^{2+} joue le rôle d'oxydant: c'est l'entité qui subit la réduction.

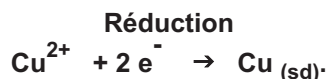
IV LES COUPLES OXYDANT- REDUCTEUR OU COUPLES REDOX

IV.1. EXEMPLES DE COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR SIMPLES

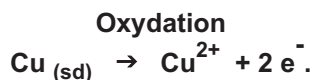
IV.1.1. Le couple Cu^{2+}/Cu

Les expériences décrites dans le paragraphe III montrent que l'élément cuivre intervient de deux manières différentes.

Dans l'expérience III.1, les ions Cu^{2+} captent les électrons fournis par le fer; ils subissent **une réduction** selon l'écriture suivante:



Dans l'expérience III.2, le cuivre Cu cède des électrons aux ions argent Ag^{+} ; le cuivre subit **une oxydation** traduite par l'écriture suivante:



Suivant les réactifs mis en jeu, on observe l'une ou l'autre des transformations précédentes.

Le réducteur Cu et l'oxydant Cu^{2+} sont liés par l'écriture suivante appelée **demi-équation**:



Les entités Cu^{2+} et Cu forment **un couple oxydant réducteur** ou **couple redox** qu'on symbolise par Cu^{2+}/Cu (fig.9). Cu^{2+} est la forme oxydée du couple et Cu est sa forme réduite.



Figure 9 : Les deux formes du couple Cu^{2+}/Cu .

Le cuivre Cu se présente en copeaux ou en poudre rouge.

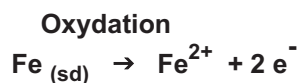
Les ions Cu^{2+} colorent en bleu une solution de sulfate de cuivre (II).

Remarque :

La demi-équation associée au couple redox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ est appelée aussi **équation formelle**.

IV.1.2. Le couple Fe^{2+}/Fe

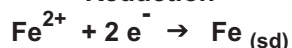
L'expérience décrite dans le paragraphe III.1 montre que le métal fer Fe peut céder des électrons pour donner des ions fer Fe^{2+} . Le fer Fe subit une oxydation qu'on symbolise par l'écriture suivante:



PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

Dans d'autres expériences on peut avoir réduction des ions Fe^{2+} selon le schéma suivant

Réduction



Le réducteur Fe et l'oxydant Fe^{2+} sont liés par la demi équation ou équation formelle :



Les entités Fe^{2+} et Fe forment le couple redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

IV.1.3. Le couple Zn^{2+}/Zn

Le métal zinc Zn peut céder des électrons pour donner des ions Zn^{2+} . Dans d'autres expériences les ions Zn^{2+} peuvent gagner des électrons et se transformer en Zn métal. Zn^{2+} et Zn forment un couple redox (fig.10) pour lequel l'équation formelle est:

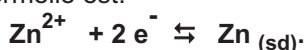


Figure 10 : Les deux formes du couple Zn^{2+}/Zn .

Le zinc Zn se présente en lame ou en poudre grise.

Une solution renfermant les ions Zn^{2+} est incolore.

IV.1.4. Autres exemples de couples oxydant réducteur simples

Dans le tableau ci-dessous (tableau 2) nous donnons d'autres exemples de couples redox simples ainsi que les équations formelles correspondantes.

Equation formelle	Forme oxydée	Forme réduite	Couple Ox/Red
$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(sd)}$	Ag^{+}	Ag	$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$
$\text{Al}^{3+} + 3 e^{-} \rightleftharpoons \text{Al}_{(sd)}$	Al^{3+}	Al	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}$	Hg^{2+}	Hg	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(sd)}$	Sn^{2+}	Sn	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^{-}$	Cl_2	Cl^{-}	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$
$\text{Br}_2 + 2 e^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^{-}$	Br_2	Br^{-}	$\text{Br}_2 / \text{Br}^{-}$

Tableau 2 : Exemples de couples redox simples.

En mettant en jeu deux de ces couples redox on obtient une réaction d'oxydoréduction dont l'équation chimique peut être obtenue par la combinaison des équations formelles correspondant aux deux couples redox.

Exercice d'entraînement

Enoncé

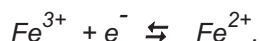
On considère les entités chimiques suivantes : Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , Fe^{3+} , Sn^{2+} et $Al_{(sd)}$.

1. Donner les symboles des couples redox qu'on peut former avec ces entités.
2. Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple redox.
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydation de l'aluminium par les ions fer (III) Fe^{3+} et mettant en jeu les couples redox choisis.

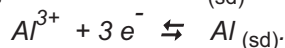
Solution

1. Les couples redox à considérer sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Al^{3+}/Al_{(sd)}$ car les entités Fe^{3+} et Fe^{2+} correspondent à l'élément fer et les entités Al^{3+} et Al correspondent à l'élément aluminium.

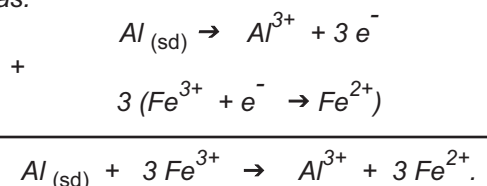
2. L'équation formelle associée au couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} est:



L'équation formelle associée au couple redox $Al^{3+}/Al_{(sd)}$ est:



3. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en faisant la somme des deux écritures, qui, l'une traduit la réduction de Fe^{3+} et l'autre traduit l'oxydation de Al , de telle manière que les électrons transférés n'apparaissent pas:



IV.2. EXEMPLES DE COUPLES OXYDANT-REDUCTEUR COMPLEXES

IV.2.1. Le couple H_3O^+/H_2

Les expériences décrites dans les paragraphes II-1 et II-2 montrent que les ions hydronium H_3O^+ captent des électrons pour donner du dihydrogène H_2 . Les entités H_3O^+ et H_2 forment le couple redox H_3O^+/H_2 pour lequel l'équation formelle est:



Cette équation formelle fait intervenir en plus de la forme oxydée H_3O^+ et de la forme réduite H_2 , une autre entité H_2O . Le couple H_3O^+/H_2 n'est pas un couple oxydant-réducteur simple.

IV.2.2. Le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

Certaines équations formelles sont très faciles à écrire correctement. Dans des cas plus difficiles il est recommandé de procéder méthodiquement.

L'exemple du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ sera utilisé pour illustrer la méthode à suivre pour écrire correctement l'équation formelle associée à un couple oxydant réducteur complexe.

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

Étapes	Recommandations	Application
1ere étape	Ecrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite de la double flèche.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \dots$
2eme étape	Procéder à la conservation des atomes de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur autre que H et O (ici le chrome Cr).	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + \dots$
3eme étape	Respecter la conservation des atomes d'oxygène O en ajoutant des molécules d'eau.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
4eme étape	Respecter la conservation des atomes d'hydrogène H en ajoutant des ions H^+ .	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + \dots \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
5eme étape	Respecter la conservation des charges électriques en choisissant le nombre d'électrons.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
6eme étape	Remplacer les ions H^+ par autant d'ions H_3O^+ et ajouter dans l'autre membre de l'équation formelle autant de molécules d'eau H_2O .	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$

Remarque :

- Les pointillés signalent que l'équation formelle n'est pas encore complète.
- La méthode proposée doit être appliquée strictement dans l'ordre indiqué.

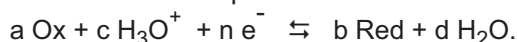
IV.3. DEFINITION D'UN COUPLE OXYDANT REDUCTEUR OU COUPLE REDOX

Un couple oxydant réducteur ou couple redox est constitué de deux entités chimiques l'une correspondant à la forme oxydée Ox et l'autre à la forme réduite Red d'un même élément chimique. On le note Ox/Red.

A chaque couple redox on associe une équation formelle ou demi-équation écrite avec une double flèche. Pour les couples redox simples cette demi-équation est de la forme:



Pour les couples redox complexes cette demi-équation est de la forme :



Les coefficients a, b, c, d et n sont choisis de manière à respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques.

Remarque :

L'entité chimique correspondant à la forme oxydée figure en premier lieu dans l'écriture du symbole d'un couple redox.

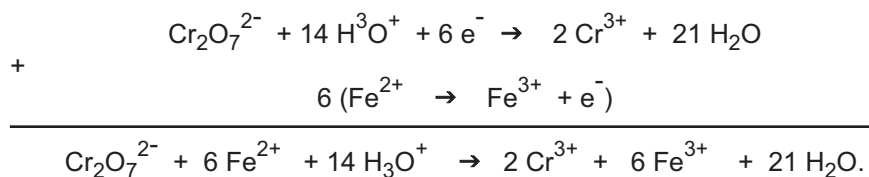
V ECRITURE D'UNE EQUATION D'OXYDOREDUCTION

Les coefficients stœchiométriques servant à équilibrer une équation d'oxydoréduction sont déterminés à partir des équations formelles associées à chaque couple redox. Il suffit de combiner ces équations formelles de telle sorte que les électrons n'apparaissent pas dans l'équation d'oxydoréduction.

Exemple :

La réaction d'oxydoréduction entre les ions bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les ions fer (II) Fe^{2+} met en jeu les couples redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pour écrire l'équation chimique d'oxydoréduction on dispose les deux écritures (correspondant l'une à la réduction de la forme oxydée du premier couple et l'autre à l'oxydation de la forme réduite du deuxième couple) l'une au dessus de l'autre pour qu'on puisse les additionner membre à membre. La transformation associée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est multipliée par six avant de l'ajouter à celle associée au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ce qui permet d'éliminer les électrons par simplification.



Exercice d'entraînement

Enoncé :

La préparation du dichlore Cl_2 peut être réalisée au laboratoire en faisant réagir une solution d'acide chlorhydrique HCl sur des cristaux de permanganate de potassium KMnO_4 (fig.11). Les couples redox mis en jeu par cette réaction sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et Cl_2/Cl^- .

1. Etablir l'équation formelle associée au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Ecrire l'équation formelle associée au couple Cl_2/Cl^- .
3. Etablir l'équation chimique de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit entre l'ion permanganate MnO_4^- et l'ion chlorure Cl^- .

Nota :

Le dichlore est un gaz toxique, il doit être préparé et manipulé sous la hotte.

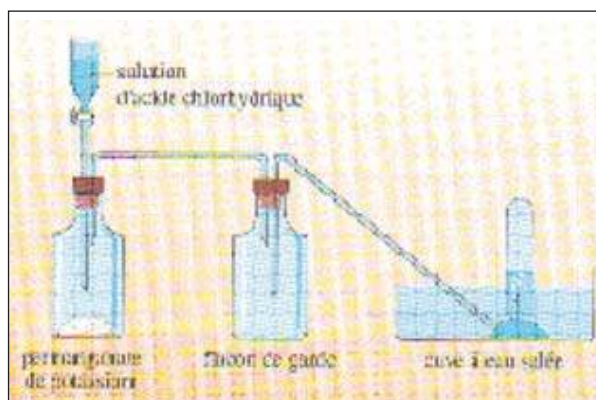


Figure 11 : Préparation du dichlore.

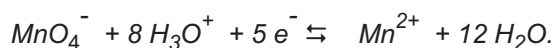
PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

Solution :

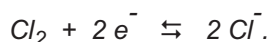
1. Appliquons la méthode exposée au paragraphe V.4.b pour retrouver la demi équation associée au couple redox MnO_4^-/Mn^{2+} .

Etapes	Recommandations	Application
1ere étape	Ecrire l'oxydant à gauche et le réducteur à droite de la double flèche.	$MnO_4^- + \dots \rightleftharpoons Mn^{2+} + \dots$
2eme étape	Procéder à la conservation des atomes de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur autre que H et O (ici le manganèse Mn).	$MnO_4^- + \dots \rightleftharpoons Mn^{2+} + \dots$
3eme étape	Respecter la conservation des atomes d'oxygène O en ajoutant des molécules d'eau.	$MnO_4^- + \dots \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$
4eme étape	Respecter la conservation des atomes d'hydrogène H en ajoutant des ions H^+ .	$MnO_4^- + 8 H^+ + \dots \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$
5eme étape	Respecter la conservation des charges électriques en choisissant le nombre d'électrons.	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$
6eme étape	Remplacer les ions H^+ par autant d'ions H_3O^+ et ajouter dans l'autre membre de l'équation formelle autant de molécules d'eau H_2O .	$MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12 H_2O$

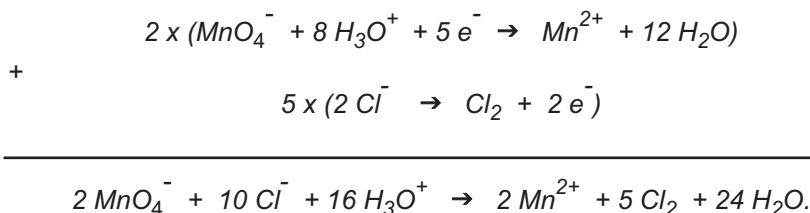
L'équation formelle associée au couple MnO_4^-/Mn^{2+} est :



2. L'équation formelle associée au couple Cl_2 / Cl^- est:



3. L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en faisant la somme des deux écritures, l'une traduisant la réduction de MnO_4^- et l'autre traduisant l'oxydation de Cl^- . Elle ne doit pas comporter d'électrons. Il faut, pour cela, multiplier les coefficients stœchiométriques de l'équation traduisant l'oxydation de Cl^- par 5 et celle traduisant la réduction de MnO_4^- par 2 :



Exercice résolu

Enoncé

On veut déterminer la composition massique d'un échantillon de cupronickel (alliage cuivre-nickel) en l'attaquant par un excès d'une solution d'acide chlorhydrique. Suite à cette attaque le nickel Ni est oxydé en Ni^{2+} et il se dégage du dihydrogène H_2 .

1. Donner les écritures qui symbolisent les transformations subies par le nickel Ni et l'ion H_3O^+ .

2. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydo réduction qui a eu lieu. Préciser l'oxydant et le réducteur.

3. Préciser les couples oxydant-réducteur mis en jeu au cours de cette réaction.

4. L'attaque d'un échantillon de masse $m = 5,0$ g donne un volume V égal à $381,6$ cm³ de dihydrogène, mesuré dans les conditions où le volume molaire est égal à $V_M = 22,4$ L.mol⁻¹.

a) Déterminer la masse m' de nickel dans l'échantillon.

b) En déduire le pourcentage massique du nickel dans l'alliage cuivre-nickel utilisé.

c) Choisir parmi les formulations données ci-dessous celle qui convient à cet alliage.

Donnée : Selon le pourcentage massique du nickel, les alliages cuivre-nickel peuvent avoir l'une des formulations suivantes: CuNi 5, CuNi 20 ou CuNi 25.

Méthodes et Conseils de résolution	Solution
<p>- L'équation qui traduit une transformation électronique doit respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques</p> <p>- Les électrons ne figurent pas dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction.</p> <p>- Lors de l'écriture du symbole d'un couple oxydant-réducteur, la forme oxydée est écrite en premier lieu.</p>	<p>1. Le nickel Ni se transforme en ion Ni^{2+} Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante : $Ni_{(sd)} \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ Les ions H_3O^+ donne du dihydrogène H_2. Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante: $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 H_2O$</p> <p>2. L'équation de la réaction d'oxydoréduction est obtenue en faisant la somme des deux équations précédentes: $Ni (sd) \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^-$ + $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 H_2O$ <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $Ni (sd) + 2 H_3O^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2 (g) + 2 H_2O$</p> <p>Au cours de cette réaction le nickel Ni joue le rôle de réducteur et H_3O^+ joue le rôle d'oxydant.</p> <p>3. Ni et Ni^{2+} forment le couple Ni^{2+} / Ni. H_3O^+ et H_2 forment le couple H_3O^+ / H_2.</p>

PHENOMENE D'OXYDOREDUCTION

$$- 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ L.}$$

4. a) D'après l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction on a:

$$n_{\text{Ni}} = n_{\text{H}_2} \text{ où :}$$

n_{Ni} représente la quantité de nickel disparue et n_{H_2} représente la quantité de dihydrogène formée.

$$\text{Or : } n_{\text{Ni}} = \frac{m'}{M_{\text{Ni}}} \text{ et } n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_M}$$

On en déduit que :

$$\frac{m'}{M_{\text{Ni}}} = \frac{V_{(\text{H}_2)}}{V_M} \text{ soit : } m' = \frac{V_{(\text{H}_2)} \times M_{(\text{Ni})}}{V_M}$$

Application numérique :

$$m' = \frac{381,6 \cdot 10^{-3} \times 58,7}{22,4} = 1 \text{ g}$$

b) Le pourcentage massique p de nickel dans l'alliage cuivre-nickel utilisé est :

$$p = \frac{m'}{m} 100 = \frac{1}{5} \times 100 = 20.$$

c) L'alliage cuivre-nicke peut être désigné par la formulation CuNi 20.

L'essentiel du cours

- 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.
- 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 $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$. L'équation de cette réaction est obtenue par la combinaison des équations formelles associées aux deux couples redox affectées de coefficients tels que les électrons n'apparaissent pas.

Adresse de sites internet conseillés

- a) http://perso.wanadoo.fr/physique.chimie/1S_chimie/1_S_Chimie_7_reactions_d'oxydoreduction.htm.
- c) <http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/chimie534/oxydo.htm>.
- d) <http://chimie.net.free.fr/index2.htm>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer le nom de trois métaux courants et donner leur symbole.
2. Citer trois exemples d'ions monoatomiques correspondant à des métaux.
3. Donner la définition des termes: oxydant, oxydation et réaction d'oxydoréduction.
4. Qu'est-ce qu'un couple oxydant réducteur ? Citer trois exemples de couples oxydant-réducteur simples.
5. Identifier les couples oxydant réducteur simples parmi les couples suivants : Pb^{2+}/Pb , ClO^-/Cl^- et Al^{3+}/Al .

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un oxydant est une entité chimique capable de capter au moins un électron au cours d'une réaction chimique.
2. Une réduction est une transformation qui correspond à un gain d'électrons.
3. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le réducteur est réduit, l'oxydant est oxydé.
4. Al/Al^{3+} est le symbole du couple oxydant réducteur correspondant à l'élément aluminium.
5. Au cours de la réaction d'équation bilan : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}(\text{sd}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{sd})$, le zinc métallique réduit l'ion Cu^{2+} .
6. Les métaux sont des réducteurs.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un réducteur est une entité chimique pouvant au cours d'une réaction chimique :
 - a) donner un ou plusieurs électrons;
 - b) capter un ou plusieurs électrons;
 - c) donner un ou plusieurs protons;
 - d) capter un ou plusieurs protons.
2. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ le réducteur est:
 - a) Fe^{2+} ;
 - b) H_3O^+ ;
 - c) MnO_4^- .
3. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}(\text{sd}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}(\text{sd})$, l'entité réduite est :
 - a) Cu^{2+} ;
 - b) Ni;
 - c) Cu.
4. Au cours de la réaction d'oxydo réduction $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}(\text{sd}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}(\text{sd})$, les couples redox mis en jeu sont:
 - a) Fe^{2+}/Fe et Zn/Zn^{2+} ;
 - b) Zn^{2+}/Zn et Fe^{2+}/Fe ;
 - c) Zn^{2+}/Zn et Fe/Fe^{2+} .

5. L'équation formelle associée au couple Sn^{2+}/Sn est :

- a) $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 e^-$;
- b) $\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{sd})$;
- c) $\text{Sn}(\text{sd}) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

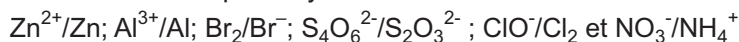
Exercice 1

On plonge une lame de zinc Zn dans une solution bleue contenant des ions cuivre (II) Cu^{2+} . Quelques minutes après on observe un dépôt rougeâtre sur la lame de zinc.

1. Préciser la nature de ce dépôt.
2. Donner les deux écritures qui symbolisent les transformations électroniques subies par l'ion Cu^{2+} et le zinc Zn.
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
4. Préciser l'oxydant et le réducteur qui interviennent dans cette réaction.

Exercice 2

Ecrire les équations formelles des couples oxydant réducteur suivants:



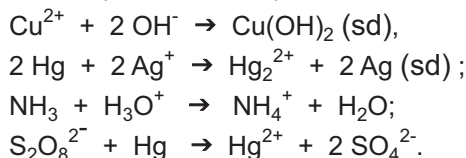
Exercice 3

Parmi les couples d'entités suivants : $(\text{Cu}, \text{Cu}^{2+})$; $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$; $(\text{Ag}, \text{Cu}^{2+})$; $(\text{H}_2, \text{H}_3\text{O}^+)$ et $(\text{Fe}^{2+}, \text{F}^-)$.

1. Donner le symbole des couples qui peuvent former un couple redox.
2. Préciser la forme oxydée et la forme réduite pour chaque couple identifié.
3. Etablir l'équation formelle associée à chaque couple redox.

Exercice 4

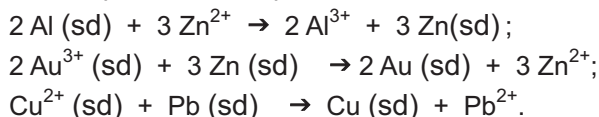
On donne les équations chimiques des réactions suivantes :



Préciser parmi ces réactions celles qui sont des réactions d'oxydoréduction.

Exercice 5

On donne les équations chimiques des réactions suivantes :



1. Préciser pour chaque réaction l'oxydant et le réducteur mis en jeu.
2. Montrer que chaque équation d'oxydoréduction peut être considérée comme la somme de deux équations, traduisant l'une une oxydation et l'autre une réduction, que l'on précisera.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

On fait réagir une solution d'acide sulfurique 2 M sur une quantité de limaille de fer de masse $m = 5$ g. On observe un dégagement gazeux.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction observée en ne faisant apparaître que les entités qui ont réagi.
2. Déterminer le volume minimal V_1 de la solution d'acide sulfurique qu'on doit utiliser pour oxyder toute la quantité de fer présente.
3. En déduire le volume V_2 du gaz dégagé.

Donnée : La masse molaire atomique du fer est égale à 56 g.mol^{-1}

Le volume molaire des gaz est égal à 24 L. mol^{-1} dans les conditions de l'expérience.

Exercice 7

Pour argenter de petits objets métalliques on pratiquait autrefois «l'argenture au pouce». Cette opération consistait à frotter l'objet avec un chiffon imbibé d'une bouillie contenant, entre autres, du chlorure d'argent AgCl récemment précipité.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction permettant d'expliquer le dépôt du métal argent sur un objet en cuivre.
2. Préciser les couples redox mis en jeu. Ecrire, pour chacun d'eux, l'équation formelle correspondante.

Exercice 8

On prépare 50 mL d'une solution dont la concentration en ion cuivre (II) est $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

1. Calculer la masse m_1 de sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 qu'il faut peser pour préparer cette solution.
2. Sachant que le métal fer est oxydé en ion fer (II) par l'ion cuivre (II), déterminer la masse m_2 de fer qui peut disparaître au contact de cette solution.

Exercice 9

Quand on prépare une soupe à la tomate, on constate au cours du nettoyage de la cocotte en acier qui a servi à la cuisson qu'elle est nettement décapée sur toute la surface qui a été en contact avec le potage.

1. Sachant que le jus de tomate est acide et qu'il contient des ions hydronium H_3O^+ , expliquer l'origine de cette observation.
2. Écrire l'équation chimique de la transformation qui se produit.

Donnée : L'acier est un alliage de fer et de carbone.

Exercice 10

A 10 mL d'eau de javel contenant 6.10^{-2} mol d'ion hypochlorite ClO^- , on ajoute une solution d'iodure de potassium KI contenant 8.10^{-2} mol d'ion iodure I^- . A ce mélange on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique; on observe alors une coloration brune suite à la formation du diiode I_2 .

1. L'un des couples redox mis en jeu dans cette expérience est le couple ClO^-/Cl^- . Préciser l'autre couple redox.
2. Etablir l'équation formelle associée à chaque couple redox.
3. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction. Justifier l'ajout de l'acide sulfurique.
4. Déterminer la quantité de matière de diiode I_2 formé.

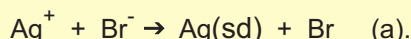
EXERCICE DOCUMENTAIRE

LA PHOTOGRAPHIE

La photographie comporte plusieurs opérations illustrées par les figures.12, 13 et 14.

Prise de vue

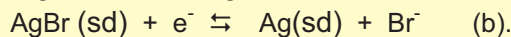
Un film photographique est constitué d'un support cellulosique transparent sur lequel on a déposé des microcristaux de bromure d'argent (AgBr) noyés dans de la gélatine. Ces cristaux sont constitués d'ions Ag^+ et Br^- (voir photo ci-contre). Lors de la prise de vue, certains microcristaux absorbent de l'énergie lumineuse ce qui conduit à la formation d'un très petit nombre d'atomes d'argent métallique selon l'équation bilan :



Les atomes de brome se dispersent dans la gélatine. Les atomes d'argent métallique ne sont pas visibles à l'oeil nu, ils constituent l'image latente. Pour la rendre visible, il faut procéder au développement (pour obtenir le négatif) qui comporte deux étapes : la révélation et le fixage.

Action du révélateur

Le révélateur permet de multiplier par un facteur d'environ 10^9 le nombre d'atomes d'argent. Ceux-ci se forment d'abord autour des germes de l'image latente selon la demi équation électronique:



Action du fixateur

Après lavage, le fixateur permet de stabiliser l'image. Il dissout les cristaux de bromure d'argent qui n'ont pas été transformés. Le constituant essentiel du révélateur est le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qui réagit selon l'équation bilan :

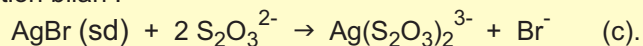


Figure 12. Négatif



Figure 13. Tirage : action du révélateur



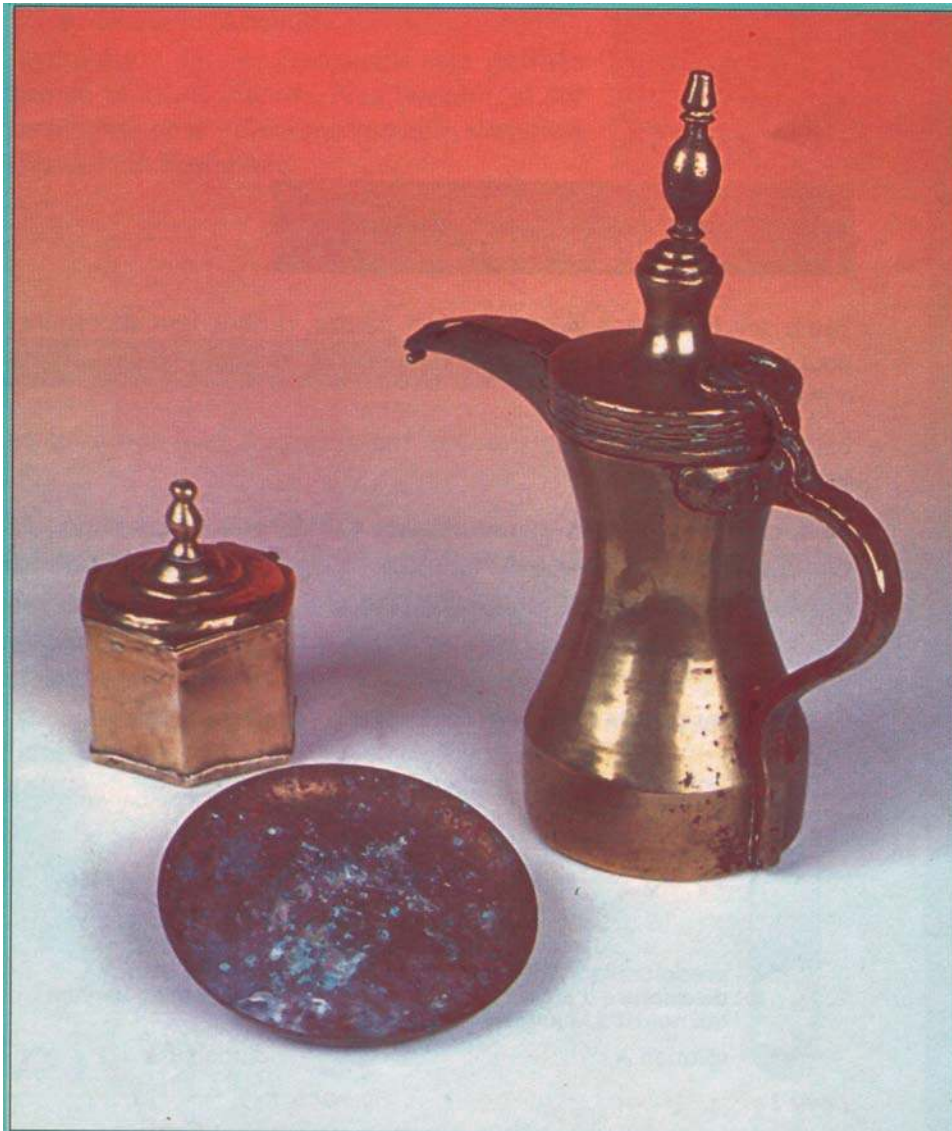
Figure 14. Photographie finale

Questions :

1. Dire si la réaction (a) est une réaction d'oxydo-réduction.
2. Préciser le rôle joué par le révélateur. Pourquoi faut-il soustraire rapidement le film à l'action du révélateur?
3. Peut-on considérer la réaction (c) comme une réaction d'oxydoréduction? Pourquoi l'image de l'objet photographié apparaît-elle en négatif sur le film ?

Chapitre N° 2

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE



Cette photo montre des objets en cuivre qui ne présentent pas la même brillance. Les objets présentant un très bon éclat métallique ont été nettoyés par une solution d'acide chlorhydrique qui dissout les impuretés et n'attaque pas le cuivre. Pourquoi le cuivre n'est-il pas attaqué par la solution d'acide chlorhydrique ?

Plan

- I CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX
- II REACTION ENTRE LES SOLUTIONS AQUEUSES ACIDES A ANION NON OXYDANT ET LES METAUX
- III CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ELEMENTS USUELS
- IV UTILISATION DE LA CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DANS LA PREVISION DES REACTIONS REDOX

Objectifs

- Etablir une classification électrochimique des métaux par rapport au dihydrogène.
- Utiliser la classification électrochimique pour prévoir l'action d'un ion métallique ou d'un acide sur un métal.

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Définition des termes: réducteur, oxydant et réaction d'oxydoréduction

1. Un réducteur est une entité chimique qui peut perdre des électrons.
2. Un oxydant subit une oxydation
3. Une réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs est une réaction d'oxydoréduction.

- Notion de couple oxydant-réducteur

1. Un couple redox est constitué d'une forme oxydée Ox et d'une forme réduite Red d'un même élément chimique.
2. L'équation formelle associée au couple Zn^{2+}/Zn est :
$$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(sd)}$$
3. L'équation formelle associée au couple $H^{3}O^{+}/H_2$ est :
$$2 H_3O^{+} \rightleftharpoons H_{2(g)} + H_2O + 2 e^{-}$$

- Ecriture de l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction

1. L'équation bilan : $3 Fe^{2+} + 2 Al_{(sd)} \rightarrow 3 Fe_{(sd)} + 2 Al^{3+}$ est équilibrée.
2. L'équation bilan : $2 H_3O^{+} + Zn_{(sd)} \rightarrow H_{2(g)} + Zn^{2+} + 2 H_2O$ est équilibrée.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

I CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

I.1. COMPARAISON DU POUVOIR RÉDUCTEUR DES MÉTAUX FER ET CUIVRE

I.1.1. Réaction entre le fer Fe et une solution contenant des ions Cu^{2+}

L'expérience décrite dans le paragraphe III.1 du chapitre précédent nous a permis de montrer que le métal fer, plongé dans une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 , se recouvre de cuivre métallique Cu et qu'il se forme des ions fer Fe^{2+} .

L'équation chimique de la réaction observée est :



I.1.2. Réaction inverse entre le cuivre Cu et une solution contenant des ions Fe^{2+}

Dans les mêmes conditions, une lame de cuivre Cu immergée très longtemps dans une solution de sulfate de fer (II) FeSO_4 ne se recouvre pas de fer métallique (fig.1).



Figure 1 : Le cuivre métallique ne réagit pas avec les ions fer (II)

D'après ces deux expériences on peut conclure que :

- Le fer Fe réduit les ions Cu^{2+} alors que le cuivre Cu ne peut pas réduire les ions Fe^{2+} .
- Le fer a une tendance plus grande que le cuivre à passer de l'état métallique à l'état cationique: le fer est plus **réducteur** que le cuivre (fig.2).

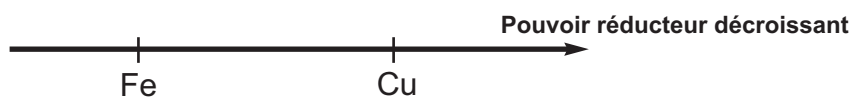


Figure 2 : Comparaison du pouvoir réducteur des métaux cuivre et fer

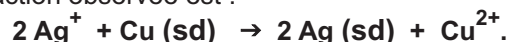
CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

I.2. COMPARAISON DU POUVOIR REDUCTEUR DES METAUX CUIVRE ET ARGENT

I.2.1. Réaction entre le cuivre Cu et une solution contenant des ions argent Ag⁺

L'expérience décrite dans le paragraphe III.2 du chapitre précédent nous a permis de montrer que le cuivre métallique réagit avec une solution contenant des ions argent Ag⁺, on obtient de l'argent métallique Ag et des ions cuivre Cu²⁺.

L'équation chimique de la réaction observée est :



I.2.2. Réaction inverse entre l'argent Ag et une solution contenant des ions Cu²⁺

Dans les mêmes conditions, un fil d'argent Ag immergé longtemps dans une solution de sulfate cuivre (II) CuSO₄ ne se recouvre pas de cuivre métallique (fig.3).



Figure 3 : L'argent métallique ne réagit pas avec les ions cuivre (II).

D'après ces deux expériences nous en déduisons que :

- Le cuivre Cu réduit les ions argent Ag⁺ alors que l'argent Ag ne peut pas réduire les ions Cu²⁺.
- Le cuivre a une tendance plus grande que l'argent à passer de l'état métallique à l'état cationique : le cuivre est plus **réducteur** que l'argent (fig.4).



Figure 4. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux cuivre et Argent.

I.3. COMPARAISON DU POUVOIR REDUCTEUR DES METAUX FER ET ARGENT

I.3.1. Réaction entre le fer Fe et une solution contenant des ions argent Ag⁺

a. Expérience et observation

Dans un becher contenant une solution de nitrate d'argent de concentration 0,1 mol.L⁻¹ environ, plonger une lame de fer préalablement décapé au papier émeri.



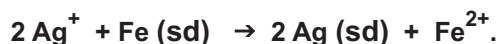
Figure 5 : Réaction du fer métallique avec les ions argent.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Au bout de quelques temps, la partie immergée de la plaque de fer se recouvre d'un dépôt noirâtre d'argent métallique (fig.5). La solution initialement incolore devient jaune verdâtre par suite de la formation des ions Fe^{2+} .

b. Interprétation

L'expérience réalisée précédemment montre que les ions Ag^+ ont réagi avec le fer métallique Fe pour donner un dépôt d'argent métallique et des ions Fe^{2+} . L'équation chimique de la réaction est:



L'expérience inverse qui consiste à plonger un fil d'argent dans une solution contenant des ions Fe^{2+} ne donne aucun changement observable.

Nous en déduisons que :

- Le fer Fe réduit les ions argent Ag^+ alors que l'argent Ag ne peut pas réduire les ions Fe^{2+} .
- Le fer a une tendance plus grande que l'argent à passer de l'état métallique à l'état cationique : le fer est plus réducteur que l'argent (fig.6).

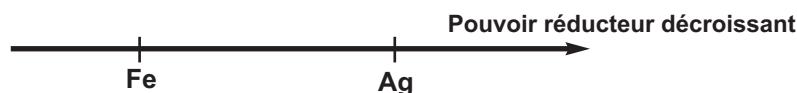


Figure 6 : Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer et Argent.

I.4. CONCLUSION

En considérant seulement les métaux cuivre Cu, fer Fe et argent Ag on peut noter que :

- le fer Fe est plus réducteur que le cuivre Cu ;
- le cuivre Cu est plus réducteur que l'argent Ag ;
- le fer Fe est plus réducteur que l'argent Ag.

Nous pouvons alors classer les trois métaux cuivre Cu, fer Fe et argent Ag selon leur pouvoir réducteur décroissant (fig.7).

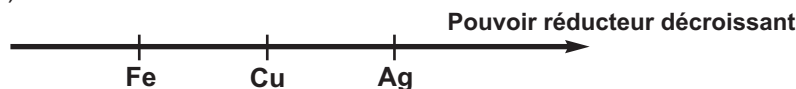


Figure 7 : Comparaison du pouvoir réducteur des métaux fer, cuivre et Argent.

I.5. GENERALISATION

Des expériences similaires aux expériences précédentes permettent de classer d'autres métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant.

Ainsi d'une manière semblable on pourrait observer qu'une lame d'aluminium Al immergée dans une solution de sulfate de zinc se recouvre d'un dépôt gris de zinc. La réaction observée est :



De même une lame de Zinc Zn immergée dans une solution de sulfate de Fer (II) se recouvre d'un dépôt noirâtre de fer. La réaction observée est :



CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Les expériences inverses (une lame de zinc immergée dans une solution contenant des ions Al^{3+} ; une lame de fer en contact d'une solution contenant des ions Zn^{2+}) ne donnent pas de changement observable. On peut donc conclure que :

- l'aluminium Al est plus réducteur que le zinc Zn ;
- le zinc est plus réducteur que le fer Fe.

L'ensemble de ces résultats permet de faire une classification électrochimique de ces métaux et d'autres suivant leur pouvoir réducteur décroissant (fig. 8) :



Figure 8. Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux.

II REACTION ENTRE LES SOLUTIONS AQUEUSES ACIDES A ANION NON OXYDANT ET LES METAUX

II.1. REACTION DU FER AVEC UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS H_3O^+

L'expérience décrite au paragraphe II.1 du premier chapitre et se rapportant à la réaction du fer Fe avec une solution diluée d'acide chlorhydrique nous a permis de montrer que les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec le fer métallique pour donner du dihydrogène gaz et des ions Fe^{2+} .

L'équation chimique de la réaction observée est :



Nous en déduisons que :

- Le fer Fe réduit les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le fer est plus **réducteur** que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus grande que celle de l'hydrogène.
- Sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera le dihydrogène à droite du fer.

II.2. REACTION DU PLOMB AVEC UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS H_3O^+

a. Expérience et observation

Introduire un petit morceau de plomb dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une pro pipette verser avec précaution 2 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Du dihydrogène se dégage et il se forme des ions plomb Pb^{2+} (fig.9).



Figure 9. Réaction du plomb avec l'acide chlorhydrique

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

b. Interprétation

Il s'agit là aussi d'une réaction d'oxydoréduction dont l'équation chimique est :



Nous en déduisons que :

- Le plomb Pb réduit les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le **plomb** Pb est **plus réducteur** que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus grande que celle de l'hydrogène.
- Sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera l'hydrogène à droite du plomb.

II.3. REACTION DU CUIVRE AVEC UNE SOLUTION DILUEE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Introduire de la tournure de cuivre dans un tube à essais, puis à l'aide d'une pipette munie d'une pro pipette verser 2 mL de la solution d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.10).

Aucun dégagement n'apparaît même si on chauffe légèrement le tube à essais. Le cuivre ne réagit pas avec les ions hydronium.



Figure 10. L'acide chlorhydrique ne réagit pas avec le cuivre

Nous en déduisons que :

- le cuivre Cu ne réduit pas les ions hydronium H_3O^+ . On dit que le cuivre Cu est moins **réducteur** que le dihydrogène c'est-à-dire que sa tendance à passer de l'état de corps simple à l'état d'ions positifs est plus faible que celle de l'hydrogène.
- sur l'axe représentant les métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant, on placera le dihydrogène à gauche du cuivre.

II.4. CONCLUSION

D'après les expériences précédentes on peut noter que :

- le fer est plus réducteur que le dihydrogène;
- le plomb Pb est plus réducteur que le dihydrogène ;
- le dihydrogène est plus réducteur que le cuivre.

En conséquence on placera, dans la classification reproduite par la figure 8, le dihydrogène à droite du plomb Pb et à gauche du cuivre Cu (fig.11).

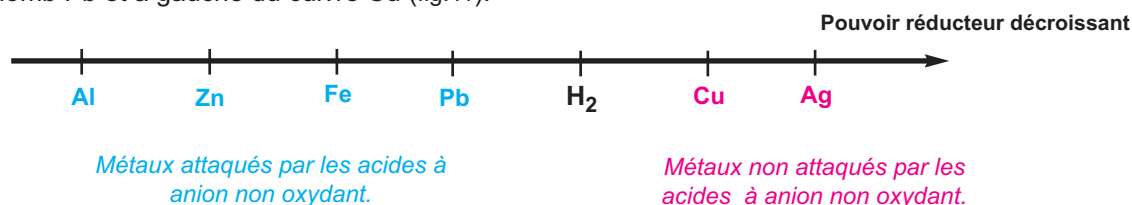


Figure 11 : Comparaison du pouvoir réducteur de quelques métaux par rapport au dihydrogène.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

III CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ELEMENTS USUELS

La réalisation d'autres expériences du même type que celles décrites dans les paragraphes précédents nous permet de compléter la classification électrochimique précédente de la manière suivante (fig. 12):



Figure 12. Comparaison du pouvoir réducteur des métaux usuels par rapport au dihydrogène.

Remarque

Certaines réactions possibles spontanément ne se produisent pas à cause du phénomène de passivation du métal due à l'existence d'une couche protectrice d'oxyde sur la surface du métal.

IV UTILISATION DE LA CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

IV.1. PREVISION DE LA REACTION ENTRE UN METAL ET UN CATION METALLIQUE

La classification électrochimique des métaux permet de prévoir la réaction possible entre un métal et un cation métallique d'un autre métal. Ainsi chaque métal pris dans la classification précédente peut réduire l'ion d'un métal situé après lui dans cette classification. Par exemple le fer est capable de réduire les cations métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , etc.

Exercice d'entraînement

Enoncé

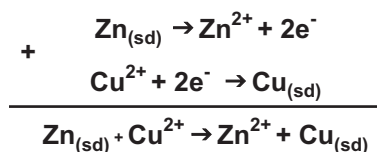
En utilisant la classification électrochimique (fig. 12), prévoir ce qui se passe lorsqu'on introduit une plaque de zinc dans :

- une solution de sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$;
- une solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$.

Solution

- a) D'après sa place dans la classification électrochimique le zinc peut réduire les ions Cu^{2+} à l'état de cuivre métallique et s'oxyde en ion Zn^{2+} . On devrait observer un dépôt de cuivre sur la lame de zinc et une décoloration progressive de la solution de sulfate de cuivre (II).

Les équations qui traduisent l'oxydation de Zn et la réduction de Cu^{2+} ainsi que l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction sont



- b) D'après sa place dans la classification électrochimique le zinc ne peut pas réduire les ions Al^{3+} . Le zinc ne réagit pas avec les ions aluminium Al^{3+} .

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

IV.2. PREVISION DE LA REACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN ACIDE ET UN METAL

D'après la classification électrochimique précédente (fig.12) les métaux qui réagissent avec les solutions aqueuses acides à anion non oxydant tels que l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide sulfurique H₂SO₄ sont ceux pour lesquels le métal est plus réducteur que le dihydrogène.

Ainsi les ions H₃O⁺ peuvent réagir avec les métaux Pb, Fe, Zn, etc. en provoquant un dégagement de dihydrogène.

Exercice d'entraînement

Enoncé

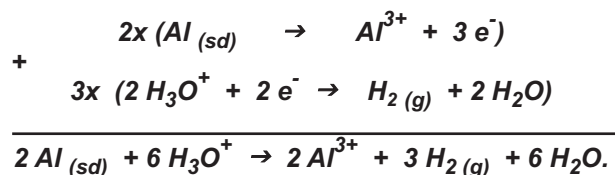
En utilisant la classification électrochimique (fig.12), prévoir ce qui se passe lorsqu'on introduit dans une solution diluée d'acide chlorhydrique:

- de la poudre d'aluminium;
- de la poudre d'argent.

Solution

a) D'après sa place dans la classification électrochimique l'aluminium Al peut réduire les ions hydronium H₃O⁺. On peut alors obtenir du dihydrogène gaz et des ions Al³⁺.

Les équations qui traduisent l'oxydation de Al et la réduction de H₃O⁺ ainsi que l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction sont :



b) D'après sa place dans la classification électrochimique l'argent Ag n'est pas capable de réduire les ions hydronium H₃O⁺. Il ne se produit aucune réaction.

Exercice résolu

Enoncé

Une poudre métallique finement broyée de masse $m = 16,5 \text{ g}$ contient du zinc, du cuivre et de l'aluminium de masses respectives m_1 , m_2 et m_3 .

Cette poudre est attaquée par un excès d'une solution d'acide chlorhydrique. Après réaction il reste un résidu solide de masse égale à $3,5 \text{ g}$ et le gaz dégagé occupe dans les conditions de l'expérience un volume $V = 11,2 \text{ L}$.

- Utiliser la classification électrochimique de la figure 12 pour identifier le résidu et les métaux qui passent en solution et leurs cations correspondants.
- Ecrire les équations bilans des réactions redox qui ont eu lieu.
- Calculer les masses m_1 , m_2 et m_3 .
- En déduire la composition centésimale massique de la poudre métallique.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Données :

- Les couples redox à considérer sont: Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn et Al^{3+}/Al .
- Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont : $M(\text{Zn}) = 65,4$ et $M(\text{Al}) = 27$.
- Dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$.

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<p>- Savoir exploiter la classification électrochimique des métaux.</p> <p>- Savoir que la réaction de l'acide chlorhydrique avec un métal plus réducteur que le dihydrogène donne du dihydrogène et le cation métallique correspondant au métal.</p> <p>- La quantité de matière d'un produit obtenue à la fin d'une réaction est déterminée à partir de la quantité initiale du réactif limitant.</p> <p>- Une masse m d'une substance de masse molaire M contient une quantité de matière n tel que : $n = \frac{m}{M}$.</p>	<p>1. D'après la classification de la figure 12 :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le métal cuivre Cu est moins réducteur que le dihydrogène H_2 donc il ne réagit pas avec H_3O^+ ; - les métaux Zn et Al sont plus réducteurs que H_2 donc ils réagissent avec H_3O^+ avec dégagement de dihydrogène H_2 et passent totalement en solution sous forme d'ions Zn^{2+} et d'ions Al^{3+} car la solution acide est prise en excès. Le résidu est du cuivre métallique. <p>En réagissant avec les ions H_3O^+, le zinc Zn se transforme en Zn^{2+} et l'aluminium Al se transforme en Al^{3+}.</p> <p>2. L'équation bilan de la réaction de Zn avec H_3O^+ est :</p> $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (1).$ <p>L'équation bilan de la réaction de Al avec H_3O^+ est :</p> $2 \text{Al}_{(\text{sd})} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} \quad (2).$ <p>3. Le résidu étant du cuivre alors $m_2 = 3,5 \text{ g}$. On a : $m_1 + m_2 + m_3 = m$ d'où :</p> $m_1 + m_3 = m - m_2 = 16,5 - 3,5 = 13 \text{ g}.$ <p>D'après l'équation (1) : $n_{\text{Zn}} = n_{(\text{H}_2)_1}$ où n_{Zn} est la quantité de Zn disparue et $n_{(\text{H}_2)_1}$ est la quantité de H_2 formée par la réaction (1). Zn étant le réactif limitant donc :</p> $n_{\text{Zn}} = (n_{\text{Zn}})_{\text{initial}} = \frac{m_1}{M_{\text{Zn}}} = n_{(\text{H}_2)_1}.$ <p>D'après l'équation (2) : $\frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{n_{(\text{H}_2)_2}}{3}$ où n_{Al} est la quantité de Al disparue et $n_{(\text{H}_2)_2}$ est la quantité de H_2 formée par la réaction (2). Al étant le réactif limitant donc :</p> $n_{\text{Al}} = (n_{\text{Al}})_{\text{initial}} = \frac{m_3}{M_{\text{Al}}}$ <p>D'où : $n_{(\text{H}_2)_2} = \frac{3 \times n_{\text{Al}}}{2} = \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{\text{Al}}}$</p>

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

- Un volume V d'une substance gazeuse contient une quantité de matière n tel que :
$$n = \frac{V}{V_M}$$
 où V_M représente le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience.

- Le pourcentage massique d'une substance de masse m_i dans un échantillon de masse m est donné par la relation :
$$\% \text{ substance} = \frac{m_i}{m} \times 100.$$
- Vérifier que la somme des pourcentages de toutes les substances constituant l'échantillon, est égale à cent.

La quantité totale de matière de H_2 formée par (1) et (2) est :

$$n_{H_2} = n_{(H_2)_1} + n_{(H_2)_2} = \frac{V(H_2)}{V_m} \quad \text{D'où:}$$
$$\frac{m_1}{M_{Zn}} + \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{Al}} = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5.$$

On obtient ainsi le système d'équations suivant :

$$\frac{m_1}{M_{Zn}} + \frac{3 \times m_3}{2 \times M_{Al}} = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5$$

$$m_1 + m_3 = 13.$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues donne $m_1 = 5,5$ g et $m_3 = 7,5$ g.

4. La composition centésimale massique en zinc est :

$$\% Zn = \frac{m_1}{m} \times 100 = \frac{5,5}{16,5} \times 100 = 33,3.$$

La composition centésimale massique en cuivre est:

$$\% Cu = \frac{m_2}{m} \times 100 = \frac{5,5}{16,5} \times 100 = 21,2.$$

La composition centésimale massique en aluminium est :

$$\% Al = \frac{m_3}{m} \times 100 = \frac{7,5}{16,5} \times 100 = 45,5.$$

L'essentiel du cours

- La classification électrochimique des métaux permet de prévoir si une réaction entre un métal et un ion métallique est possible ou non.
- Les métaux plus réducteurs que le dihydrogène réagissent avec les solutions diluées d'acides à anion non oxydant pour donner un dégagement de dihydrogène et un cation métallique.
- Les métaux moins réducteurs que le dihydrogène ne réagissent pas avec les solutions diluées d'acides à anion non oxydant.

Adresse de sites internet conseillés

- <http://www2.univ-reunion.fr/~briere/oxydoreduction/chap%201/sld001.htm>
- <http://chimie.net.free.fr/redox01exercices.htm>
- <http://www.chimix.com/pages/acide1.htm>

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Qu'observe-t-on quand on plonge un clou de fer dans une solution de cuivre (II) CuSO_4 ?
2. Le fer Fe peut-il réduire spontanément les ions zinc Zn^{2+} ?
3. Classer les métaux Cu, Ag et Fe par pouvoir réducteur croissant.
4. Indiquer les expériences qu'il faut réaliser pour classer les réducteurs des trois couples Zn^{2+}/Zn , Ag^+/Ag et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ par pouvoir réducteur croissant.
5. Indiquer quelques métaux qui sont attaqués par une solution d'acide chlorhydrique.

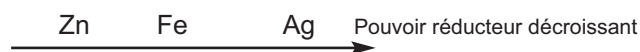
B. Répondre par vrai ou faux

1. Le métal aluminium réagit avec les ions étain (II) Sn^{2+} . Le métal étain Sn est plus réducteur que l'aluminium.
2. La réaction d'équation : $\text{Pb}_{(sd)} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Hg}_{(lq)}$ a lieu quand on met du plomb en contact avec une solution contenant des ions mercure (II) Hg^{2+} . Le plomb Pb est moins réducteur que le mercure Hg.
3. Quand une solution aqueuse d'acide à anion non oxydant réagit avec un métal avec un dégagement de dihydrogène, cela signifie que ce métal est plus réducteur que le dihydrogène.
4. Les métaux placés à gauche de l'hydrogène dans la classification électrochimique réagissent avec les solutions aqueuses d'acides à anion non oxydant en donnant un dégagement de dihydrogène.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s)

1. Pour classer les réducteurs de deux couples redox, il suffit de réaliser:
 - a) une seule expérience;
 - b) deux expériences;
 - c) plus de deux expériences.
2. Soit la réaction d'équation bilan : $\text{Cd}_{(sd)} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}_{(sd)}$. Le réducteur le plus fort est :
 - a) Cd^{2+} ;
 - b) Pb^{2+} ;
 - c) Pb;
 - d) Cd.
3. On donne la classification électrochimique suivante :



- a) Le métal argent Ag réagit avec les ions Zn^{2+} ;
- b) le métal zinc Zn réagit avec les ions Fe^{2+} ;
- c) le métal fer Fe réagit avec les ions Zn^{2+} ;
- d) le métal argent Ag réagit avec les ions Fe^{2+} .

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

Lorsqu'on plonge une lame d'étain Sn dans une solution contenant des ions Pb^{2+} , elle se couvre de plomb et il se forme des ions Sn^{2+} .

Lorsqu'on plonge une lame d'aluminium dans une solution contenant des ions Sn^{2+} , elle se couvre d'étain et il se forme des ions aluminium Al^{3+} .

1. Ecrire les équations chimiques des réactions observées.
2. Proposer une classification électrochimique pour les métaux Al, Sn et Pb selon leur pouvoir réducteur décroissant.
3. Préciser ce que l'on observe lorsqu'on plonge une lame de plomb dans une solution contenant des ions aluminium Al^{3+} .

Exercice 2

On donne la classification électrochimique suivante:



On réalise les deux expériences suivantes:

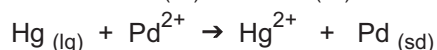
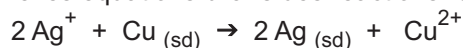
Expérience n°1 : On plonge une lame de fer dans une solution verte de sulfate de nickel (II) $NiSO_4$. Quelques instants plus tard on observe la formation d'un dépôt métallique.

Expérience n°2 : On plonge une lame de plomb dans une solution de sulfate de nickel (II) ; aucun dépôt n'apparaît.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu lors de la première expérience.
2. Montrer que ces deux expériences permettent de prévoir la place du nickel dans la classification proposée.

Exercice 3

On donne les équations bilans des réactions redox suivantes:



1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de ces réactions redox.
2. Etablir une classification électrochimique des métaux correspondants à ces couples.

Exercice 4

On considère les métaux argent, aluminium, plomb et fer.

- Seul l'argent n'est pas attaqué par une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique.
- L'aluminium peut décolorer une solution contenant des ions fer (II).
- Le fer peut disparaître quand il est mis en contact avec une solution contenant des ions Pb^{2+} .
- L'argent ne réagit pas avec une solution contenant des ions plomb (II).

1. Ecrire, quand cela est possible, l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction qui peut avoir lieu dans chaque cas.
2. Etablir la classification électrochimique des éléments argent, aluminium, plomb, fer et dihydrogène.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Exercice 5

On donne la classification électrochimique suivante :



- Prévoir ce qui peut se produire quand on plonge respectivement :
 - une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
 - une lame d'aluminium dans une solution de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
 - une lame de fer dans une solution d'acide chlorhydrique.
- Ecrire, quand cela est possible, l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Pour tous les exercices les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont :

$M(\text{Fe}) = 56$; $M(\text{Ni}) = 58,7$; $M(\text{Zn}) = 65,4$; $M(\text{Ag}) = 108$; $M(\text{Sn}) = 118,7$ et $M(\text{Pb}) = 207,2$.

Exercice 6

On plonge un métal M dans une solution contenant un cation M^{n+} d'un autre métal. Le tableau suivant résume le résultat des différentes expériences réalisées.

$M' \backslash M^{n+}$	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
Al		✓ Dépôt de zinc	✓	✓
Zn	✓ Rien		✓ Dépôt de fer	✓
Fe	✓	✓ Rien		✓ Dépôt de cuivre
Cu	✓	✓	✓ Rien	

- Préciser les couples redox mis en jeu dans chacune des expériences réalisées.
- Ecrire l'équation bilan des réactions de formation des dépôts donnés dans le tableau.
- En déduire une classification électrochimique des quatre métaux suivant leur pouvoir réducteur décroissant.

CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PAR RAPPORT AU DIHYDROGENE

Exercice 7

On dispose d'une solution aqueuse (S) contenant des ions Fe^{2+} et des ions Cu^{2+} que l'on cherche à séparer.

1. Décrire le test qui permet d'identifier les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} séparément. Ecrire l'équation chimique des réactions d'identification de chaque cation.
2. Dire si ce test est concluant quand il est effectué directement sur la solution aqueuse (S).
3. Un élève propose de plonger dans la solution (S) un fil de fer et un autre propose d'y plonger un fil de cuivre.
 - a) Quelle est la proposition qui permet de laisser dans la solution (S) un seul type d'ion (Fe^{2+} ou Cu^{2+}) ?
 - b) Comment peut-on vérifier expérimentalement qu'il reste effectivement un seul type d'ion ?

Exercice 8

On place une tôle de fer de faible épaisseur dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. En tenant compte de la classification électrochimique des métaux, écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
2. Préciser les couples redox mis en jeu.
3. Calculer la masse m de métal déposé sur la tôle de fer quand tous les ions argent sont réduits.
4. Calculer la diminution de masse de la tôle en fer.

Exercice 9

La soudure utilisée par les plombiers est un alliage de plomb Pb et d'étain Sn . Le pourcentage massique en étain est de 25 %.

Cette soudure est attaquée par les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.

1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de l'attaque acide de la soudure.
2. Ecrire quand cela est possible l'équation chimique de la réaction redox.
3. Calculer la masse de soudure attaquée par 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 2 mol.L^{-1} .
4. Calculer alors le volume de dihydrogène dégagé mesuré dans les conditions où le volume molaire des gaz est $V_M = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$.

Chapitre N° 3

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION



Feu d'artifice

Un feu d'artifice est le résultat de réactions faisant intervenir une poudre constituée de composés solides très actifs (nitrate de potassium KNO_3 , soufre S, carbone C, etc.). Ces réactions sont-elles des réactions d'oxydoréduction ?

Plan

- I OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE
- II LE NOMBRE D'OXYDATION
- III OXYDOREDUCTION PAR VOIE HUMIDE

Objectifs

- Réaliser quelques réactions d'oxydoréduction par voie sèche.
- Réaliser quelques réactions d'oxydoréduction par voie humide.
- Equilibrer l'équation qui symbolise une réaction d'oxydoréduction au moyen du nombre d'oxydation.

Tester ses prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Notion d'électronégativité

- 1) L'électronégativité d'un élément est l'aptitude qu'a cet élément à attirer vers lui des électrons.
- 2) Dans la classification périodique l'électronégativité des éléments augmente:
 - de la gauche vers la droite dans une même période;
 - du bas vers le haut dans une même colonne.
- 3) Une liaison covalente est dite polarisée lorsqu'elle est établie entre deux atomes identiques.
- 4) Lorsque deux atomes sont liés par une liaison covalente polarisée, l'excès de charge est porté par l'atome le plus électronégatif.

- Schéma de Lewis

- 1) Dans le schéma de Lewis d'une molécule on ne représente que les doublets liants.
- 2) La représentation de Lewis de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S est : **H-S-H**.
- 3) La représentation de Lewis de la molécule de l'acide hypochloreux HClO est :



- Notion d'oxydoréduction

- 1) Une oxydation correspond à un gain d'électrons.
- 2) Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un seul couple redox.
- 3) La réaction redox d'équation chimique $Fe_{(sd)} + 2 H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2(g) + 2 H_2O$ met en jeu les couples redox Fe^{2+}/Fe et H_2/H_3O^+ .

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

I OXYDOREDUCTION PAR VOIE SECHE

I.1. REACTION ENTRE L'OXYDE DE CUIVRE (II) ET LE CARBONE

a. Expérience et observation

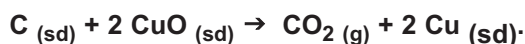
Dans un tube à essai en pyrex muni d'un tube à dégagement, introduire un mélange de poudres d'oxyde de cuivre (II) CuO et de charbon de bois (carbone). Plonger l'extrémité libre du tube à dégagement dans un becher contenant de l'eau de chaux. Chauffer ensuite le mélange.



Figure 1: Réaction entre l'oxyde de cuivre (II) et le carbone

a. Interprétation

Le solide rouge qui s'est formé est du cuivre métallique Cu. Le gaz qui trouble l'eau de chaux est du dioxyde de carbone CO₂. L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction est une oxydoréduction au cours de laquelle le carbone est oxydé et l'oxyde de cuivre (II) est réduit.

Cette réaction a été réalisée en l'absence d'eau : c'est une oxydoréduction **par voie sèche**.

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait en l'absence d'eau est une oxydoréduction par voie sèche.

Au cours de cette transformation, on remarque que le transfert d'électrons n'est pas évident.

Pour pouvoir se rendre compte que cette transformation est une réaction redox, il est nécessaire d'introduire un nouvel outil : **le nombre d'oxydation des éléments**.

II LE NOMBRE D'OXYDATION

II.1. DEFINITION DU NOMBRE D'OXYDATION

Le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique (molécule ou ion) est la charge électrique (exprimée en charge élémentaire **e**) que porte cet atome après une coupure fictive de toutes les liaisons dans lesquelles il est engagé après avoir attribué les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Dans le cas où les atomes sont identiques la coupure de la liaison se fera de manière symétrique. Le nombre d'oxydation (abréviation : n.o) ou degré d'oxydation d'un atome dans une entité chimique sera indiqué par un nombre écrit en **chiffre romain**.

II.2. DETERMINATION DU NOMBRE D'OXYDATION A PARTIR DES SCHEMAS DE LEWIS

II.2.1. Cas des corps composés

a. Cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl

Le schéma de Lewis de la molécule HCl est : $\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} |$

Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène. La liaison Cl – H est donc polaire. Après coupure fictive de la liaison le doublet liant est attribué au chlore (schémas 1).

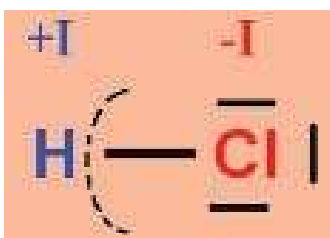


Schéma 1 : . Nombres d'oxydation des atomes H et Cl dans HCl

Après rupture fictive de la liaison entre les deux atomes, l'entité obtenue à partir du chlore se retrouve avec 8 électrons et celle obtenue à partir de l'hydrogène H se trouve sans aucun électron. Or dans les atomes isolés il existe 7 électrons externes pour le chlore Cl et un électron pour l'hydrogène H. Donc après la coupure fictive :

- l'édifice H a un électron de moins qu'à l'état atomique: il est sous forme d'ion hydrogène H^+ ;
- l'édifice Cl a un électron de plus qu'à l'état atomique : il est sous forme d'ion Cl^- .

Les charges portées par les ions obtenus après coupure fictive sont les nombres d'oxydation des atomes correspondants. Dans HCl, le nombre d'oxydation de l'atome de chlore Cl est égal à - I et le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène H est égal à + I.

b. Cas de la molécule d'eau H₂O

Le schéma de Lewis de la molécule d'eau H₂O est : $\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} - \text{H}$

L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. La liaison O – H est donc polaire. Après coupure fictive de la liaison le doublet liant est attribué à l'oxygène (schémas 2).

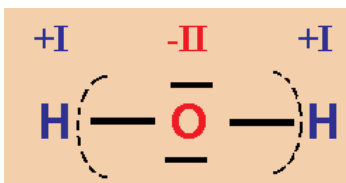


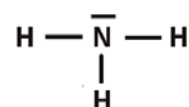
Schéma 2 : . Nombres d'oxydation des atomes H et O dans H₂O

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Après coupure fictive des deux liaisons :

- l'hydrogène H est sans électron. Le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans H_2O est égal à **+ I** ;
- l'oxygène se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé et atomique il en a 6. Le nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est égal à **- II**.

c. Cas de la molécule d'ammoniac NH_3

Le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 est : 

L'azote est plus électronégatif que l'hydrogène. La liaison N – H est donc polaire. Après coupure fictive de la liaison le doublet liant est attribué à l'azote (schémas 3).

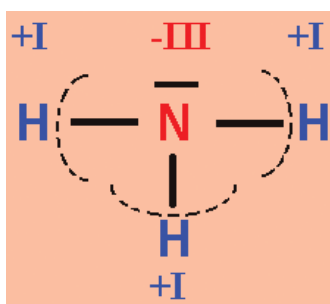


Schéma 3 : . nombres d'oxydation des atomes H et N dans NH_3

Après coupure fictive des trois liaisons :

- l'hydrogène H est sans électron, le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène est égal à **+ I** ;
- l'azote se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 5 ; le nombre d'oxydation de l'atome d'azote est égal à **- III**.

II.2.2. Cas des corps simples

a. Cas de la molécule de dihydrogène

Pour H_2 la coupure fictive de la liaison est réalisée de manière symétrique (schémas 4) car les deux atomes liés sont identiques. Les atomes d'hydrogène H se retrouvent chacun avec le même nombre d'électron qu'à l'état isolé. Le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans H_2 est alors nul.

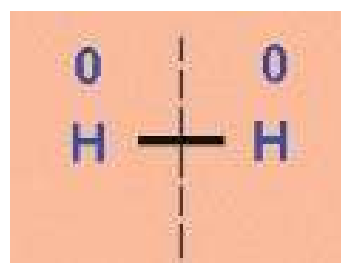


Schéma 4 : Nombres d'oxydation des atomes H dans H_2

b. Cas de la molécule de dichlore

Pour Cl_2 la coupure fictive de la liaison est réalisée de manière symétrique (schémas 5) car les deux atomes liés sont identiques. Les atomes de chlore Cl se retrouvent chacun avec le même nombre d'électron qu'à l'état isolé. Le nombre d'oxydation de l'atome de chlore dans Cl_2 est alors nul.

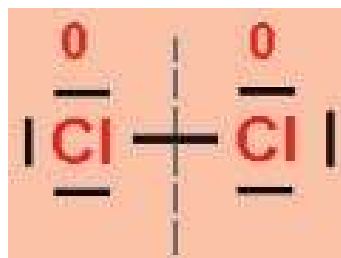


Schéma 5 : Nombres d'oxydation des atomes Cl dans Cl_2

c. Généralisation

Pour tous les corps simples, chaque atome se retrouve, après la coupure fictive, avec le même nombre d'électrons qu'à l'état isolé. Le nombre d'oxydation attribué à chacun des atomes est égal à 0.

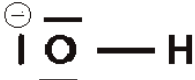
II.2.3. Cas des ions monoatomiques

Pour tous les ions monoatomiques il n'y a pas de liaison à couper, donc le nombre d'oxydation est tout simplement la charge portée par l'ion exprimée en charge élémentaire.

Exemples :

Ion monoatomique	Atome	n.o
Le cation cuivre (II) Cu^{2+}	Cu	+ II
Le cation fer (III) Fe^{3+}	Fe	+ III
Le cation aluminium Al^{3+}	Al	+ III
L'anion chlorure Cl^-	Cl	- I
L'anion oxyde O^{2-}	O	- II

II.2.4. Cas des ions polyatomiques

Le schéma de Lewis de l'ion hydroxyde OH^- est 

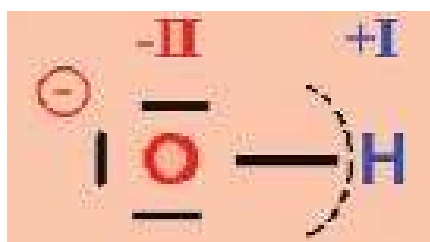


Schéma 6 : Nombres d'oxydation des atomes H et O dans l'ion hydroxyde OH^-

Après coupure fictive de la liaison (schéma 6):

- l'hydrogène H est sans électron, le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans l'ion OH^- est égal à + I ;
- l'oxygène se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 6 ; le nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est égal à - II.

Remarques :

- D'après les exemples précédents on constate que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre d'atomes de chaque élément présent dans l'édifice polyatomique (électriquement neutre ou chargé) est toujours égale à la charge portée par cet édifice.

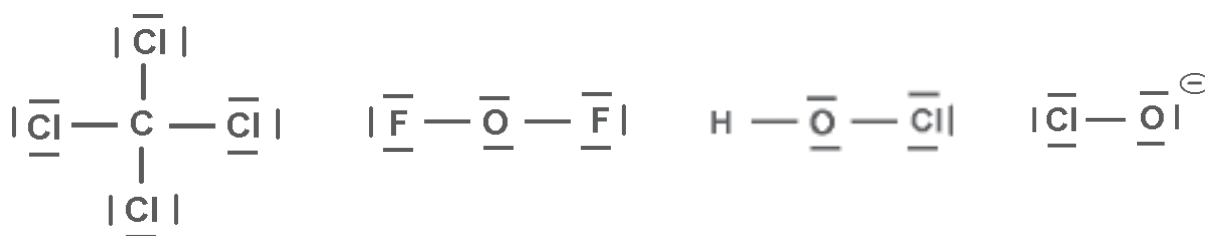
ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

b) Le nom d'un cation monoatomique est obtenu en faisant suivre le nom de l'élément correspondant du nombre d'oxydation écrit en chiffres romains et placé entre parenthèse. Exemple : ion fer (III) pour Fe^{3+} , ion fer (II) pour Fe^{2+} , ion étain (II) pour Sn^{2+} , etc. Quand il n'existe qu'un seul cation on ne mentionne pas le nombre d'oxydation.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On donne les schémas de Lewis du tétrachlorure de carbone CCl_4 , du difluorure d'oxygène OF_2 , de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion hypochlorite ClO^- :



Déterminer le nombre d'oxydation des atomes présents dans chaque entité.

On donne l'échelle d'électronégativité suivante :

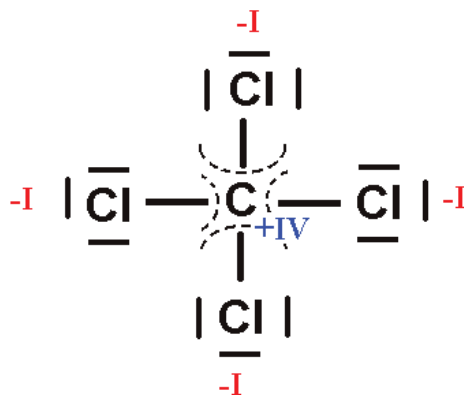


Solution

Cas de la molécule du tétrachlorure de carbone CCl_4

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, le chlore est plus électronégatif que le carbone. Après coupure fictive des quatre liaisons carbone chlore, les électrons de liaison sont attribués à l'atome de chlore.

- le carbone C est sans électron de valence, alors qu'à l'état isolé il en a 4 son nombre d'oxydation est égal à **+IV** ;
- le chlore se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7; son nombre d'oxydation est égal à **-I**.

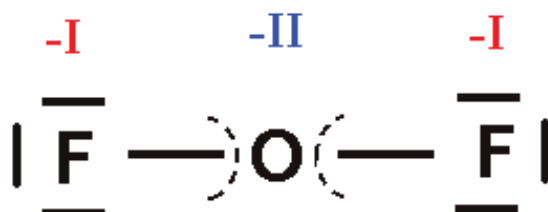


ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Cas de la molécule du difluorure d'oxygène F₂O

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, le fluor est plus électronégatif que l'oxygène. Après coupure fictive des deux liaisons fluor oxygène, les électrons de liaison sont attribués à l'atome de fluor.

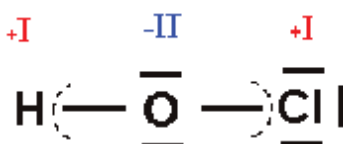
- l'oxygène présente 4 électrons, alors qu'à l'état isolé il en a 6; son nombre d'oxydation est égal à **+ II** ;
- le fluor se retrouve avec 8 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7 ; son nombre d'oxydation est égal à **- I**.



Cas de la molécule de l'acide hypochloreux HClO

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène et le chlore. Après coupure fictive des deux liaisons hydrogène oxygène et oxygène chlore, les électrons des liaisons sont attribués à l'atome d'oxygène.

- l'atome d'oxygène se trouve avec 8 électrons. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à **- II** ;
- l'atome d'hydrogène se trouve sans électron. Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal **+ I** ;
- l'atome de chlore se trouve lui aussi sans électron. Le nombre d'oxydation du chlore est égal à **+I**.



Cas de l'ion hypochlorite ClO⁻

D'après l'échelle d'électronégativité donnée, l'oxygène est plus électronégatif que le chlore. Après coupure fictive de la liaison chlore oxygène, les électrons de liaison sont attribués à l'atome d'oxygène.

- l'oxygène présente 8 électrons, alors qu'à l'état isolé il en a 6. Son nombre d'oxydation est égal à **- II** ;
- le chlore se retrouve avec 6 électrons externes alors qu'à l'état isolé il en a 7 ; son nombre d'oxydation est égal à **+ I**.



II.3. MÉTHODE PRATIQUE POUR LA DÉTERMINATION DU NOMBRE D'OXYDATION D'UN ATOME

Dans les molécules et les ions polyatomiques, on peut souvent déterminer le nombre d'oxydation sans passer par les schémas de Lewis en utilisant la règle suivante:

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Chercher la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre d'atomes de chaque élément présent dans un édifice polyatomique (électriquement neutre ou chargé) et écrire l'égalité entre la somme obtenue et la charge portée par cet édifice.

Remarques

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui. Son nombre d'oxydation est donc généralement égal à - II.
- Dans les hydrures d'alcalins et d'alcalino-terreux tels que LiH et CaH₂... l'hydrogène est lié à un élément moins électronégatif que lui; alors son n.o est égal à - I.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène est lié à des éléments plus électronégatifs que lui. Son nombre d'oxydation est généralement égal à + I.
- Dans les peroxydes (exemple H₂O₂) il existe une liaison simple (O-O) le nombre d'oxydation de l'élément oxygène est égal à - I.

Exemple :

détermination du nombre d'oxydation de l'élément soufre dans SO₂, SO₃, H₂S ; HSO₃⁻ et SO₄²⁻.

Désignons par x le nombre d'oxydation du soufre S.

Pour les édifices SO₂, SO₃ et H₂S la somme des n.o est nulle car ces édifices ne sont pas chargés.

On a donc :

- pour SO₂ : $x + 2 (- II) = 0$ d'où : $x = + IV$;
- pour SO₃ : $x + 3 (- II) = 0$ d'où : $x = + VI$;
- pour H₂S : $x + 2 (+ I) = 0$ d'où : $x = - II$.

Pour les édifices HSO₃⁻ et SO₄²⁻ la somme des n.o est égale la charge de l'édifice. On a donc :

- pour HSO₃⁻ : $x + 3 (- II) + I = - 1$ d'où : $x = + IV$.
- pour SO₄²⁻ : $x + 4 (- II) = - 2$ d'où : $x = + VI$.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans NH₃, NH₄⁺ et NO₃⁻.

Solution

Désignons par x le nombre d'oxydation de l'azote N.

- Pour NH₃ : $x + 3 (+I) = 0$; d'où : $x = - III$.
- Pour NH₄⁺ : $x + 4 (+I) = + 1$; d'où : $x = - III$
- Pour NO₃⁻ : $x + 3 (-II) = - 1$; d'où : $x = + V$

II.4. Utilisation du nombre d'oxydation

L'utilisation du nombre d'oxydation peut nous permettre de reconnaître les entités ayant subi une oxydation et celles qui ont subi une réduction au cours d'une réaction d'oxydoréduction même dans le cas où le transfert d'électron n'est pas évident.

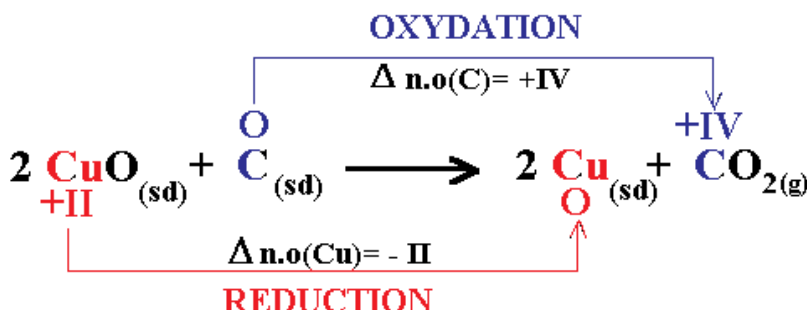
Reprenons l'expérience décrite dans le paragraphe I.1 et l'équation chimique de la réaction qui a lieu :



Comme le carbone C est moins électronégatif que l'oxygène, le nombre d'oxydation de C dans CO_2 est égal à **+ IV** et celui de l'oxygène est égal à **- II**. De même le cuivre Cu est moins électronégatif que l'oxygène, le nombre d'oxydation de Cu dans CuO est égal à **+ II** et celui de l'oxygène est égal à **- II**. Pour les corps simples C et Cu les n.o. sont égaux à **zéro**. Donc au cours de cette expérience :

- Le carbone C a été oxydé en CO_2 . Le nombre d'oxydation du carbone passe de **0** à **+ IV**, il augmente. **L'oxydation** du carbone correspond donc à une **augmentation** de son nombre d'oxydation.
- L'oxyde de cuivre CuO a été réduit en cuivre Cu. Le nombre d'oxydation du cuivre passe de **+II** à **0**, il diminue. La réduction du cuivre correspond donc à une **diminution** de son nombre d'oxydation.

Ces observations peuvent être groupées sur le schéma suivant :



$\Delta \text{n.o.}(\text{C})$ et $\Delta \text{n.o.}(\text{Cu})$ désignent respectivement la variation du nombre d'oxydation de l'élément carbone C et celui de l'élément cuivre Cu au cours de la réaction.

Ce résultat peut être généralisé :

- 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.

Par ailleurs on peut noter que les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction sont CO_2/C et CuO/Cu . Pour chaque couple redox l'élément chimique est sous deux degrés d'oxydation différent. La forme oxydée correspond à l'élément dont le n.o. est le plus élevé.

Ce résultat peut être également généralisé :

- Un couple redox est formé de deux entités chimiques contenant un même élément sous deux degrés d'oxydation différents. La forme oxydée est celle correspondant à l'élément ayant le n.o. le plus élevé. La forme réduite est celle correspondant à l'élément ayant le n.o. le plus faible.

Remarque

La molécule CO_2 n'est pas ionique : elle ne contient pas d'ions C^{4+} et O^{2-} . Donc il n'y a pas réellement d'électrons transférés totalement du carbone vers l'oxygène. Pour ce type particulier de réaction le recours aux demi-équations n'a pas de sens pour l'écriture de l'équation chimique de la réaction redox.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Parmi les entités suivantes NH_3 , NH_4^+ et NO_3^- :

- Identifier, par leur formules les paires qui peuvent correspondre à un couple redox
- Préciser pour chaque couple redox la forme oxydée et la forme réduite et écrire les symboles associés à chacun.

Solution

- D'après l'exercice d'entraînement précédent les nombres d'oxydation trouvés pour l'azote sont : - III dans NH_3 et dans NH_4^+ et + V dans NO_3^- . Les paires d'entités qui peuvent constituer des couples rédox sont : $(NO_3^- ; NH_3)$ et $(NH_4^+ ; NO_3^-)$.
- Pour le couple $(NO_3^- ; NH_3)$ la forme oxydée correspond à l'entité où l'azote a le plus grand nombre d'oxydation (soit NO_3^-) et la forme réduite correspond à l'entité où l'azote a le plus petit nombre d'oxydation. (soit NH_3). Le couple est symbolisé par : NO_3^- / NH_3
- Pour le couple $(NH_4^+ ; NO_3^-)$ la forme oxydée correspond à l'entité où l'azote a le plus grand nombre d'oxydation d'oxydation (soit NO_3^-) et la forme réduite correspond à l'entité où l'azote a le plus petit nombre d'oxydation (soit NH_4^+). Le couple est symbolisé par : NO_3^- / NH_4^+ .

Nota.

Le couple NH_4^+ / NH_3 n'est pas un couple redox car le nombre d'oxydation de l'azote est le même pour les deux entités.

III OXYDOREDUCTION PAR VOIE HUMIDE

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait en milieu aqueux est une réaction d'oxydoréduction par voie humide.

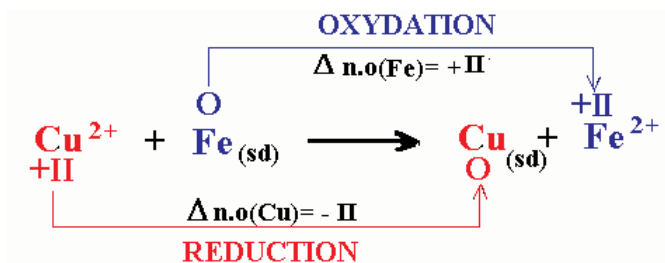
III.1. Réaction entre le fer et les ions cuivre (II)

Au cours de la réaction décrite dans le paragraphe III.1 du chapitre 1 qui se produit entre le fer métal et les ions cuivre (II) contenus dans un milieu aqueux, il se forme du cuivre métallique et des ions fer (II) Fe^{2+} . La réaction est symbolisée par:



Au cours de cette réaction :

- le nombre d'oxydation du fer augmente ; il passe de 0 à +II : le fer subit une oxydation ;
- le nombre d'oxydation du cuivre diminue ; il passe de +II à 0 : le cuivre subit une réduction



III.2. Réaction entre les ions iodures I^- et le peroxyde de dihydrogène H_2O_2

a. Expérience et observations

Dans un becher de capacité 100 mL verser avec précaution 20 mL d'une solution aqueuse incolore de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 (couramment appelée eau oxygénée) puis quelques millilitres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 2 mol.L^{-1} environ et enfin 20 mL d'une solution incolore d'iodure de potassium KI. Agiter le mélange obtenu pour homogénéiser la solution.

Au bout de quelques instants le mélange prend progressivement la couleur brune (fig.2).



Schéma 5 : Réaction des ions iodure I^- avec le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 .

b. Interprétation

La coloration brune est due à la formation du diiode I_2 dans le mélange. En même temps le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 est transformé en eau H_2O . Il s'agit là aussi d'une réaction d'oxydoréduction.

Au cours de cette réaction:

- Le diiode I_2 provient de la réaction des ions iodures. Sa formation est symbolisée par l'écriture suivante:



Cette écriture correspond à l'oxydation de I^- met en jeu un premier couple redox I_2 / I^- où le diiode est la forme oxydée de ce couple et I^- est sa forme réduite. Au cours de la réaction entre I^- et H_2O_2 , les ions iodures I^- jouent le rôle de réducteur.

- L'eau résulte de la transformation du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 . Cette transformation est symbolisée par l'écriture suivante :



qui correspond à un deuxième couple redox.

Pour préciser quel est l'oxydant et quel est le réducteur correspondant à ce couple, il est commode d'utiliser les nombres d'oxydation.

Ainsi :

- Dans l'eau H_2O le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène **O** est égal à **-II**.
- Dans l'ion hydronium H_3O^+ le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène **O** est égal à **-II**.
- Dans le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 le n.o. de l'hydrogène **H** est égal à **+ I** et le n.o. de l'oxygène **O** est égal à **-I**.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

On constate que le nombre d'oxydation de l'hydrogène **H** est le même (+ I) dans H_2O_2 , H_3O^+ et dans H_2O . Par contre celui de l'oxygène passe de -I (dans H_2O_2) à -II (dans H_2O). L'entité H_2O est alors la forme réduite du deuxième couple redox et l'entité H_2O_2 est sa forme oxydée. Le second couple redox mis en jeu au cours de la réaction est $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Pour écrire correctement l'équation formelle de chaque couple redox nous pouvons utiliser la méthode proposée dans le chapitre I ou utiliser les nombres d'oxydation.

Nous allons exposer dans ce qui suit la méthode utilisant les n.o en prenant comme exemple le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Pour cela il faut suivre les étapes suivantes :

● Première étape: détermination du nombre d'électrons transférés

Le passage du nombre d'oxydation de l'oxygène de -I (dans H_2O_2) à -II (dans H_2O) nécessite le gain d'un électron, comme dans H_2O_2 on a deux atomes d'oxygène on écrit :



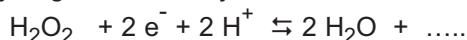
● Deuxième étape: conservation des atomes d'oxygène

Pour conserver les atomes d'oxygène on doit ajouter éventuellement des molécules d'eau. Soit :



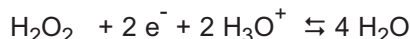
● Troisième étape: conservation des atomes d'hydrogène

Pour conserver les atomes d'hydrogène on doit ajouter éventuellement des ions hydrogène H^+ . Soit :



● Quatrième étape: remplacement des ions hydrogène H^+ par les ions hydronium H_3O^+

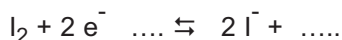
Pour remplacer les ions hydrogène H^+ par les ions hydronium H_3O^+ on doit ajouter autant de molécule d'eau que nécessaire. Soit :



Appliquons cette méthode pour trouver la demi-équation du couple redox I_2 / I^- .

détermination du nombre d'électrons transférés

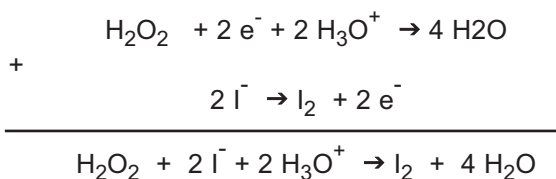
Le passage du nombre d'oxydation de l'iode de 0 (dans I_2) à -I (dans I^-) nécessite le gain d'un électron, comme dans I_2 on a deux atomes d'iode on écrit :



Cette demi-équation est correcte nous n'avons pas à considérer les étapes **b**, **c** et **d**. On a donc :



On combine les deux demi-équations précédentes pour que les électrons n'apparaissent pas dans l'équation qui symbolise l'oxydoréduction ayant lieu dans le milieu réactionnel :



Exercice d'entraînement

Enoncé

En milieu acide le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ réagit sur l'acide oxalique $H_2C_2O_4$; il se forme des ions chrome (III) Cr^{3+} et du dioxyde de carbone CO_2 .

- 1) Identifier la forme oxydée et la forme réduite des couples redox mis en jeu.
- 2) Ecrire l'équation formelle correspondant à chaque couple redox.
- 3) En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction.

Solution

1) Une solution de bichromate de potassium contient des ions potassium K^+ et des ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

Déterminons les n.o du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$ et dans Cr^{3+} .

Pour Cr^{3+} qui est un ion monoatomique le nombre d'oxydation du chrome est égal à la charge de cet ion : n.o. (Cr) = +III.

Soit x le n.o du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$. On a : $2x + 7(-II) = -2$. D'où : $x = +VI$.

En conséquence $Cr_2O_7^{2-}$ est la forme oxydée et Cr^{3+} est la forme réduite. Le couple redox s'écrit alors $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Déterminons le nombre d'oxydation du carbone dans $H_2C_2O_4$ et dans CO_2 .

Soit y le n.o. du carbone dans $H_2C_2O_4$. On a : $2(+I) + 2y + 4(-II) = 0$. D'où : $y = +III$.

Soit z le n.o. du carbone dans CO_2 . On a : $z + 2(-II) = 0$. D'où $z = +IV$.

Donc CO_2 est la forme oxydée et $H_2C_2O_4$ est la forme réduite .Le couple redox est $CO_2/H_2C_2O_4$.

2) Ecriture de l'équation formelle du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

- Détermination du nombre d'électrons figurant dans l'équation formelle.

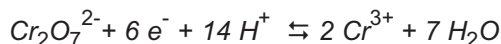
Le passage du nombre d'oxydation du chrome de +VI (dans $Cr_2O_7^{2-}$) à +III (dans Cr^{3+}) nécessite le gain de trois électrons, comme dans un ion $Cr_2O_7^{2-}$ on a deux atomes de chrome on écrit :



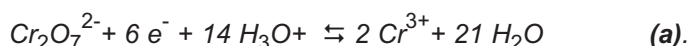
- Conservation de l'élément oxygène :



- Conservation de l'élément hydrogène:



- Remplacement de H^+ par H_3O^+ :



Ecriture de l'équation formelle du couple $CO_2/H_2C_2O_4$

- Détermination du nombre d'électrons figurant dans l'équation formelle.

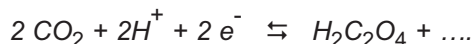
Le passage du nombre d'oxydation du carbone de +IV (dans CO_2) à +III (dans $H_2C_2O_4$) nécessite le gain d'un électron, comme dans $H_2C_2O_4$ on a deux atomes de carbone on écrit :



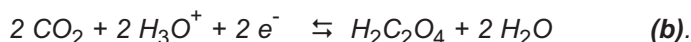
ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

- L'élément oxygène est déjà conservé.

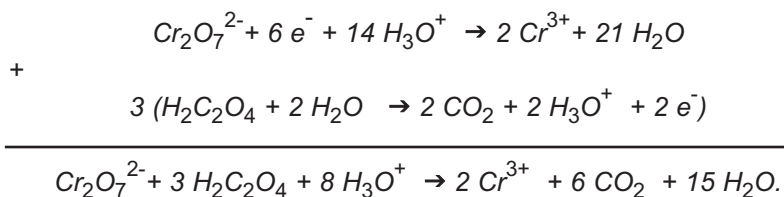
- Conservation de l'élément hydrogène :



- Remplacement de H^+ par H_3O^+ :



3) Pour obtenir l'équation de la réaction redox on multiplie l'équation (b) traduisant l'oxydation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par 3 et on l'additionne à l'équation (a) traduisant la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Exercice résolu

Enoncé

L'eau oxygénée vendue en pharmacie est une solution aqueuse de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 ; elle est utilisée par exemple pour le nettoyage des plaies.

1. Etablir le schéma de Lewis de la molécule de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 .

2. En déduire le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans H_2O_2 .

3. Dans certaines conditions le peroxyde de dihydrogène se décompose en eau et en dioxygène.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de décomposition de H_2O_2 .

b) Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

c) Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction.

d) Ecrire les équations formelles correspondant aux deux couples redox et montrer que H_2O_2 peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et le rôle de réducteur.

4. L'étiquette d'un flacon contenant de l'eau oxygénée vendu en pharmacie indique qu'il s'agit d'une eau oxygénée à 10 volumes c'est-à-dire que la décomposition du peroxyde d'hydrogène contenu dans un litre d'eau oxygénée en eau et en dioxygène libère 10 L de dioxygène gaz dans les conditions où le volume molaire V_m des gaz est égal à $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Déterminer la quantité de dioxygène O_2 libéré par la décomposition d'un litre d'eau oxygéné H_2O_2 .

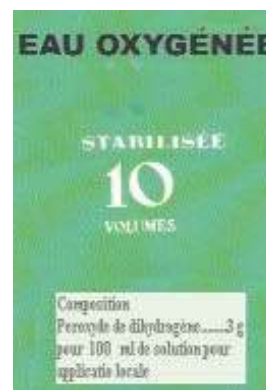
b) En déduire la quantité de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 présente dans l'eau oxygénée vendue en pharmacie.

c) Calculer sa concentration molaire.


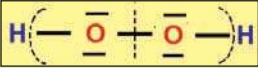
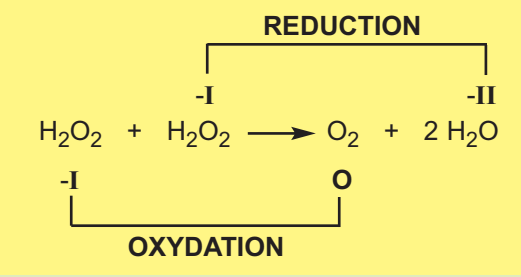
5. Vérifier que le pourcentage massique de la solution d'eau oxygénée est égal à 3%. Le pourcentage massique est défini par le quotient de la masse de H_2O_2 par la masse d'un litre d'eau oxygénée.

Données : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau oxygénée : $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

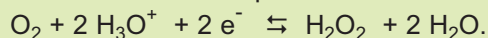


ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Dans le schéma de Lewis de la molécule H_2O_2, l'atome d'hydrogène doit vérifier la règle du duet et l'atome d'oxygène doit vérifier la règle de l'octet. - Au cours de la coupure fictive d'une liaison, il faut attribuer le doublet liant à l'atome le plus électronégatif. - Les électrons ne figurent pas dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction. - L'oxydation d'un élément correspond à l'augmentation de son nombre d'oxydation ; la réduction d'un élément correspond à la diminution de son nombre d'oxydation. - Une demi équation électronique doit respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques. 	<p>1. Le schéma de Lewis de H_2O_2 est :</p>  <p>2. Pour déterminer le n.o. de l'oxygène à partir du schéma de Lewis on réalise la coupure fictive des liaisons et on détermine la charge fictive après coupure.</p>  <p>La charge fictive portée par chaque atome d'hydrogène est +1, alors $n.o(H) = +I$. La charge fictive portée par chaque atome d'oxygène est -1, alors $n.o(O) = -I$.</p> <p>3. a) L'équation bilan de la décomposition de H_2O_2 est: $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$.</p> <p>b) Déterminons le n.o(O) dans O_2 et dans H_2O :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dans O_2 le n.o(O) = 0 car O_2 est un corps simple. - Soit x le n.o. de l'oxygène dans H_2O. On a : $x + 2(+I) = 0$ d'où : $x = -II$. <p>Au cours de la réaction le n.o(O) passe de -I (dans H_2O_2) à 0 (dans O_2) : le n.o augmente : il s'agit d'une oxydation.</p> <p>Au cours de la même réaction le n.o(O) passe de -I (dans H_2O_2) à -II (dans H_2O) : le n.o diminue : il s'agit d'une réduction.</p> <p>La réaction de décomposition du peroxyde de dihydrogène est une réaction d'oxydoréduction.</p>  <p>c) Les couples redox mis en jeu au cours de cette réaction sont H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2.</p> <p>d) Considérons le couple redox H_2O_2/H_2O. La demi équation associée à ce couple redox est :</p> $H_2O_2 + 2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 4 H_2O$

H_2O_2 joue le rôle d'oxydant et H_2O joue le rôle de réducteur.

Considérons le couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. La demi équation associée à ce couple redox est :



O_2 joue le rôle d'oxydant et H_2O_2 joue le rôle de réducteur.

En conséquence H_2O_2 peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et le rôle de réducteur.

4. a) Soit n_{O_2} la quantité de dioxygène formée :

$$n(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ mol.}$$

b) Soit $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ la quantité de matière de peroxyde de dihydrogène présente dans l'eau oxygénée. D'après l'équation de la réaction d'oxydoréduction on a :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times n(\text{O}_2) = 2 \times 0,446 = 0,892 \text{ mol.}$$

$$\text{c) } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V} = \frac{0,892}{1} = 0,892 \text{ mol.L}^{-1}$$

5. Cherchons la masse m de peroxyde de dihydrogène contenue dans l'eau oxygénée :

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2) \times M(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,892 \times 34 = 30,35 \text{ g.}$$

Soit m' la masse d'un litre d'eau oxygénée

$$m' = \rho \times V = 1,01 \times 1000 = 1010 \text{ g.}$$

Le pourcentage en masse de l'eau oxygénée est :

$$\% \text{ (massique)} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m'} \times 100$$

$$\% \text{ (massique)} = \frac{30,35}{1010} \times 100 = 3\%$$

L'essentiel du cours

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait :

- en l'absence d'eau est une réaction d'oxydoréduction par voie sèche ;
- en milieu aqueux est une réaction d'oxydoréduction par voie humide.

Dans un édifice polyatomique (molécule ou ion) le nombre d'oxydation d'un élément est la charge électrique qui reste sur l'atome de cet élément après une coupure fictive de toutes les liaisons dans lesquelles il est engagé. Les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

La somme algébrique des nombres d'oxydation des éléments présents dans un édifice électriquement neutre ou chargé est égale à la charge portée par cet édifice.

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

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

Dans la plupart des molécules et des ions polyatomiques le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à - II et celui de l'hydrogène est égal à +I.

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.

Adresse de sites internet conseillés

- http://artic.ac-besancon.fr/Sciences_Physiques/physique_appliquee/ress_peda/redox.htm.
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Feu_d'artifice.
- <http://chimge.unil.ch/Fr/redox/1red5.htm>.
- <http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque>.
- apprendre/chapitre5bis/partie1/titre4.htm.

Exercices d'évaluation

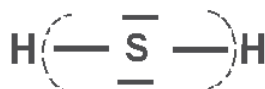
Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Citer un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie sèche et un exemple de réaction d'oxydoréduction par voie humide.
2. Définir le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique.
3. Enoncer la règle qui donne le nombre d'oxydation d'un élément dans :
 - a) un ion monoatomique;
 - b) un corps simple.
4. Quel est le nombre d'oxydation attribué généralement aux éléments oxygène et hydrogène dans un édifice polyatomique ?
5. Enoncer les règles qui permettent de déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice polyatomique.
6. Une oxydation d'un élément correspond-elle à une diminution ou à une augmentation de son nombre d'oxydation ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. La réaction, d'équation chimique : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ est une réaction d'oxydoréduction.
2. D'après le schéma de Lewis et les coupures fictives des liaisons de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S le n.o. du soufre est égal à +II.



3. Le nombre d'oxydation du calcium Ca est égal à +II dans l'ion calcium Ca^{2+} .
4. Le nombre d'oxydation du chlore est le même dans Cl_2 et dans l'ion ClO^- .
5. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est toujours égal à -II.
6. Dans un couple redox un élément chimique a un nombre d'oxydation plus élevé dans la forme oxydée que dans la forme réduite.
7. Un réducteur est une entité chimique qui contient un élément dont le nombre d'oxydation peut augmenter au cours d'une réaction d'oxydoréduction.
8. HF/F^- est un couple redox.
9. La réaction d'équation chimique $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ est une réaction redox.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal:
 - a) à zéro;
 - b) à la charge portée par l'ion;
 - c) à la valeur absolue de la charge portée par l'ion.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

2. Dans la molécule de méthanol CH_4O , le nombre d'oxydation de l'élément carbone est égal à :
- II;
 - 0;
 - +II.
3. La réduction d'un élément correspond:
- à l'augmentation de son n.o.;
 - à la diminution de son n.o.;
 - à la conservation de son n.o.
4. Avec les entités chimiques H_3O^+ , H_2 et H_2O , on peut former les couples redox:
- $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$;
 - $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$;
 - $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

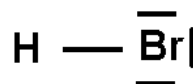
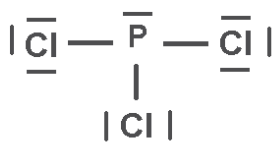
Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

Déterminer, à partir du schéma de Lewis, le nombre d'oxydation des éléments formant les corps simples O_2 et N_2 .

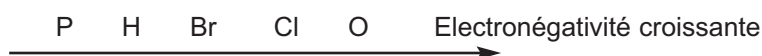
Exercice 2

Soit les corps composés dont les schémas de Lewis sont donnés ci-dessous :



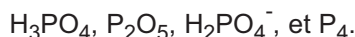
Déterminer le nombre d'oxydation des éléments présents dans chaque molécule.

On donne l'échelle d'électronégativité suivante :



Exercice 3

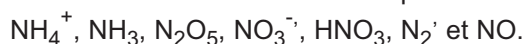
1. Déterminer le n.o du phosphore dans les entités chimiques suivantes:



2. Soit les deux couples d'entités (H_3PO_4 et H_2PO_4^-) et (H_3PO_4 et P_4). Montrer que l'un de ces deux couples correspond à un couple redox. Donner son symbole.

Exercice 4

1. Déterminer le n.o de l'élément azote dans les entités chimiques suivantes:



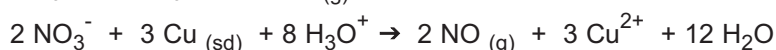
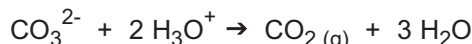
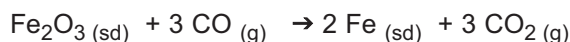
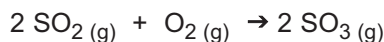
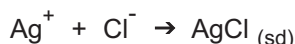
2. Montrer que les couples HNO_3/N_2 et HNO_3/NO sont des couples redox.

3. Utiliser les n.o pour établir l'équation formelle associée à ces deux couples redox.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Exercice 5

On considère les réactions chimiques suivantes :

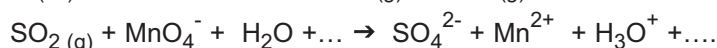
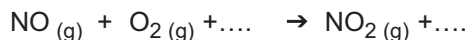


Préciser parmi ces réactions :

1. Celles qui sont des réactions redox;
2. Celles qui se font par voie sèche.

Exercice 6

Utiliser les n.o pour écrire correctement les équations chimiques des réactions redox ci-dessous et préciser à chaque fois le réactif oxydant et le réactif réducteur.



Utiliser ses acquis pour une synthèse

Les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont:

C = 12 ; O = 16 ; Mg = 24, 3 ; Al = 27 ; Cl = 35,5 ; Ti = 47,9 et Cr = 52.

Exercice 7

Une dismutation est une réaction redox conduisant à la formation d'un produit qui est en même temps l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.

Lorsqu'on ajoute, en milieu acide, une solution d'iodate de potassium KIO_3 à une solution d'iodure de potassium KI , il se forme du diiode I_2 .

1. Déterminer le n.o de l'iode dans IO_3^- , I^- et I_2 .
2. Sachant que l'iode est le seul élément dont le nombre d'oxydation varie au cours de cette réaction:
 - a) Préciser les couples redox mis en jeu.
 - b) Etablir l'équation formelle associée à chaque couple redox.
 - c) En déduire l'équation bilan de la réaction redox.
 - d) Montrer qu'il s'agit d'une réaction de dismutation.

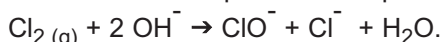
Exercice 8

Le chrome Cr est préparé industriellement par aluminothermie à partir de l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 et de l'aluminium métallique. On obtient du chrome métallique et de l'oxyde d'aluminium (appelé couramment alumine) Al_2O_3 .

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu.
2. Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
3. Préciser le réactif oxydant et le réactif réducteur.
4. Calculer la masse de chrome obtenu lorsqu'on fait réagir 5,0 g d'oxyde de chrome (III) avec 8,5 g d'aluminium.

Exercice 9

L'eau de javel est fabriquée en faisant passer un courant de dichlore Cl_2 gazeux dans une solution de soude NaOH . L'équation chimique de la réaction est :



1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
2. Préciser :
 - a) l'entité qui a été oxydée et celle qui a été réduite ;
 - b) les couples redox mis en jeu.

Exercice 10

On prendra n.o (Cl) = -I dans tous les composés chlorés rencontrés dans l'exercice.

Le titane Ti est un métal très léger utilisé pour réaliser certains alliages pour l'industrie aéronautique, les voitures de course, etc.

1. Le minerai est tout d'abord transformé en dioxyde de titane TiO_2 . Cet oxyde est ensuite traité, à 800°C et sous atmosphère inerte, par du dichlore gazeux Cl_2 en présence de carbone. On obtient du tétrachlorure de titane TiCl_4 et du monoxyde de carbone CO .
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
 - b) Montrer qu'il s'agit d'une réaction redox.
2. Le tétrachlorure de titane TiCl_4 est ensuite réduit par du magnésium Mg , sous vide et à 800°C . Les produits de la réaction sont le titane Ti et le chlorure de magnésium MgCl_2 .
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
 - b) Vérifier que le magnésium agit en tant que réducteur.
3. Sachant que la consommation annuelle européenne de titane pour la réalisation de prothèses médicales est de 200 tonnes, calculer les masses de réactifs nécessaires pour transformer le dioxyde de titane TiO_2 en titane Ti .

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES FEUX D'ARTIFICE

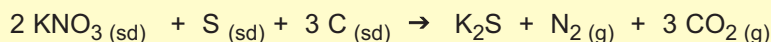
Les feux d'artifice sont attrayants à cause de la lumière qu'ils produisent.

Le principe de base des feux d'artifice repose sur la combustion explosive d'un mélange pyrotechnique formé par un mélange de réducteurs (tels que le soufre, le carbone, le silicium, le bore...) et d'oxydants (tels que le nitrate de potassium KNO_3 , le nitrate de baryum, etc.).

La combustion du mélange est complexe et donne essentiellement du diazote N_2 , du dioxyde de carbone CO_2 et d'autres oxydes métalliques.



La réaction principale a pour équation chimique:



Cette réaction libère une très grande quantité d'énergie. Tout d'abord l'incandescence des particules d'oxydes métalliques formés produit des radiations lumineuses qui vont du blanc rouge (aux alentours de 1000°C) jusqu'au blanc éblouissant (vers 3000°C); les composés métalliques, portés à haute température, émettent des lumières de couleurs différentes comme cela est précisé dans le tableau suivant :

Couleur de la lumière	Métal	Oxydant utilisé
Violet	Potassium	Nitrate de potassium KNO_3 , Chlorate de potassium KClO_3
Bleu	Cuivre	Chlorure de cuivre (I) CuCl , Sulfate de cuivre (II) CuSO_4
Vert	Baryum	Nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Chlorure de baryum BaCl_2 , Chlorate de baryum $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$
Jaune	Sodium	Oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Oxyde de sodium Na_2O , Nitrate de sodium NaNO_3
Orangé	Calcium	Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Rouge	Strontium, Lithium	Nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Hydroxyde de strontium $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Chlorure de strontium SrCl_2 , Oxyde de strontium SrO , Carbonate de strontium SrCO_3 , Carbonate de Lithium Li_2CO_3

Questions :

1. Montrer que la réaction évoquée dans le texte est une réaction redox.
2. Préciser :
 - a) l'oxydant et le réducteur intervenant dans cette réaction ;
 - b) les couples redox mis en jeu. Ecrire leurs symboles.

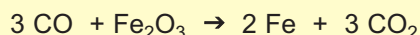
DOCUMENT

DU MINERAI DE FER A L'ACIER

I FABRICATION DE LA FONTE

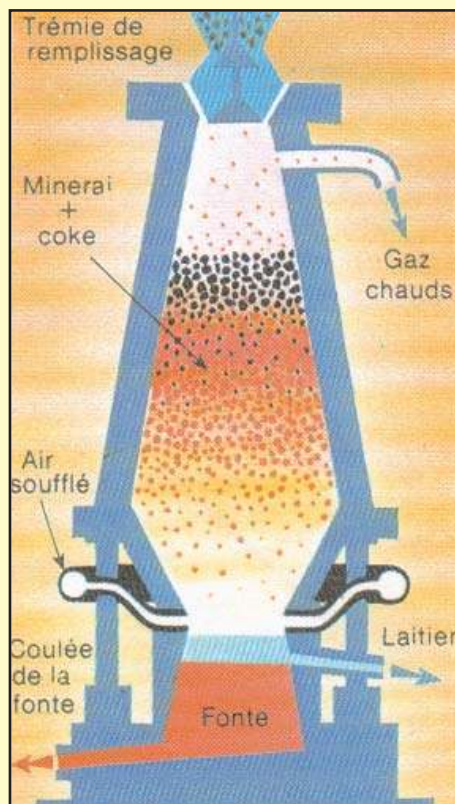
La plupart des **minerais** de fer que l'on exploite pour préparer ce métal contiennent de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 mélangé à de la terre, qui constitue la gangue.

Le réducteur utilisé est le monoxyde de carbone CO. Ce gaz est le produit de la combustion du carbone à température élevée. Les réactions qui se produisent lorsqu'on met en présence Fe_2O_3 et CO sont complexes. On peut traduire le bilan de ces réactions par l'équation :



La réduction de Fe_2O_3 par CO a lieu dans un haut fourneau. On introduit par la partie supérieure, le gueulard, un mélange solide contenant: le minerai de fer, du coke et une substance appelée fondant. Au cours de leur descente dans le haut fourneau :

- le coke (carbone pratiquement pur) brûle et donne naissance au monoxyde de carbone CO ;
- le fondant se combine à la gangue pour former un produit appelé laitier ;
- le minerai de fer est réduit par le monoxyde de carbone, ce qui donne du fer.

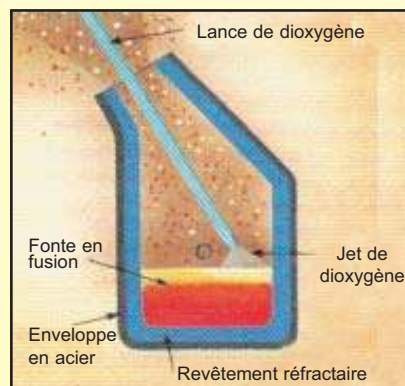


De l'air chaud, soufflé à la base du haut fourneau, apporte au carbone le dioxygène nécessaire à sa combustion. Celle-ci dégage tellement de chaleur que le fer obtenu et le laitier sont liquides dans le haut fourneau.

Une partie du coke qui n'a pas brûlé se mélange au fer et forme de la fonte. Ce n'est pas du fer pur, mais un mélange de fer et de carbone (3 à 4 %). La fonte est ensuite transportée dans un convertisseur où elle est transformée en acier.

II DE LA FONTE A L'ACIER

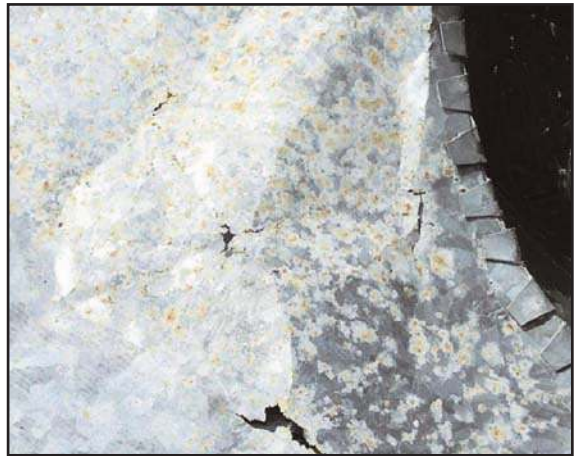
Outre le carbone, les fontes contiennent, en proportions variables suivant l'origine du minerai, du silicium, du manganèse, du soufre, du phosphore... Tous ces corps sont plus facilement oxydables que le fer. L'élimination de toutes ces impuretés (y compris le carbone) est réalisée en les oxydant, le plus souvent par soufflage d'air ou d'oxygène pur à travers la fonte liquide.



CORROSION DES METAUX



Corrosion du fer



Corrosion de l'aluminium



Corrosion du zinc



Corrosion du cuivre

Abandonnés à l'air libre, les métaux subissent une transformation chimique en surface et même en profondeur pour certains d'entre eux. Pourquoi et quand apparaît ce phénomène? Y a-t-il des moyens pour protéger les métaux de cette altération ?

Plan

- I EFFET DE L'AIR ATMOSPHERIQUE SUR QUELQUES METAUX
- II CORROSION DU FER : LA ROUILLE
- III QUELQUES PROCEDES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Objectifs

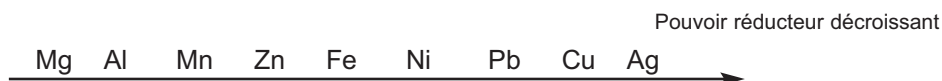
- Interpréter le phénomène de corrosion.
- Expliquer le principe de protection des métaux contre la corrosion, par revêtement.

Tester ses prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Classement électrochimique des métaux :

Il permet de prévoir si une réaction entre un métal et un ion métallique est possible ou non. Sur l'axe ci-après est donné un classement de quelques métaux selon leur pouvoir réducteur décroissant:



- Oxydoréduction par voie humide

Une réaction d'oxydoréduction qui se fait en milieu aqueux est une réaction d'oxydoréduction par voie humide.

- Composition de l'air

L'air est un mélange gazeux renfermant du diazote, du dioxygène, de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et d'autres gaz en proportions très faibles.

- Tests d'identification des ions : Fe^{2+} et Fe^{3+}

1) Une solution aqueuse contenant des ions fer (II) Fe^{2+} réagit avec une solution renfermant des ions hydroxyde OH^- et donne un précipité vert qui est l'hydroxyde de fer (II).

2) Une solution aqueuse contenant des ions fer (III) Fe^{3+} réagit avec une solution renfermant des ions hydroxyde OH^- et donne un précipité rouille qui est l'hydroxyde de fer (III).

- Un test d'identification d'une solution aqueuse basique

Le virage au rose violacé de la phénolphtaléine, par addition de quelques gouttes à une solution aqueuse, permet d'affirmer le caractère basique de cette solution.

CORROSION DES METAUX

I EFFET DE L'AIR ATMOSPHERIQUE SUR QUELQUES METAUX

I.1. EXPERIENCES ET OBSERVATIONS

Observons quelques échantillons de métaux laissés, à température ambiante, longtemps en contact avec l'air atmosphérique puis décapons-les d'un seul côté en les frottant avec du papier abrasif.



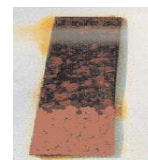
Une lame de cuivre



Un morceau de zinc



Une lame d'aluminium



Une lame de fer

Complétons le tableau ci-dessous et notons nos observations :

Métal observé	Cuivre (métal "rouge brique")	Zinc (métal gris de masse volumique égale à $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$)	Aluminium (métal gris de masse volumique égale à $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$)	Fer (métal sensible à un champ magnétique)
Symbole chimique	Cu	Zn	Al	Fe
Aspect superficiel avant décapage	Terne et de couleur "vert- de-gris "	Terne et de couleur grise foncée	Terne et de couleur grise	rouillé et de couleur marron
Aspect superficiel après décapage	Rouge brique brillant	Bleu Grisâtre brillant	Gris brillant	Marron-orangé

I.2. INTERPRETATION

Exposé à l'air atmosphérique :

Le cuivre Cu, se recouvre d'une couche d'oxyde de cuivre de formule CuO et d'hydroxycarbonate de cuivre appelée " vert-de-gris " ;

Le zinc Zn, se ternit rapidement et se recouvre d'une couche d'oxyde de zinc ;

L'aluminium Al, se recouvre d'une fine couche d'oxyde d'aluminium appelée aussi alumine de formule Al_2O_3 ;

Le fer rouille. La rouille a une composition chimique complexe, on peut l'assimiler à l'hydroxyde de fer III de formule $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et d'oxyde de fer (III) hydraté. Cette rouille est poreuse et peut toucher le métal en profondeur jusqu'à la transformation chimique de la totalité du fer métallique.

Lorsqu'ils sont laissés à l'air libre, les métaux subissent une transformation chimique nommée corrosion chimique.

Remarque

- 1) Dans le cas du cuivre, la corrosion transforme le cuivre en " vert-de-gris " substance très toxique : les casseroles en cuivre doivent être décapées avant utilisation. De même l'oxyde de zinc formé par corrosion est également toxique. C'est pour cela que ces métaux ne sont pas utilisés dans l'emballage alimentaire.
- 2) Le fer est un métal très répandu dans la nature et le plus utilisé pour ses propriétés mécaniques et pour des raisons économiques. Il est le plus sensible à la corrosion ; la couche d'oxydes et d'hydroxydes qui se forment à sa surface est perméable aux oxydants, chose qui permet à ces derniers de détériorer la totalité d'une pièce en fer quelle que soit son épaisseur.
Dans le paragraphe suivant on s'intéressera à la corrosion du fer.

II LA CORROSION DU FER : LA ROUILLE

II.1. EXPERIENCES ET OBSERVATIONS

Préparons cinq tubes à essai numérotés (a), (b), (c) ; (d), et (e) contenant respectivement :

- de l'air sec;
- de l'air et de l'eau ;
- du dioxygène et de l'eau ;
- de l'air et de l'eau salée ;
- de l'eau bouillie surmontée d'une couche d'huile.

Dans chacun de ces tubes, introduisons un clou de fer.

Attendons quelques dizaines d'heures pour procéder aux observations.

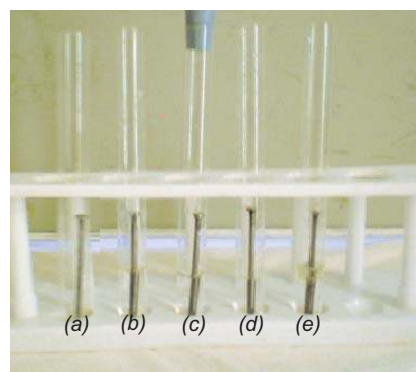
On constate que dans les tubes (a) et (e) le fer n'a pratiquement pas rouillé. En revanche, des traces brunes de rouille sont visibles sur chacun des clous dans les autres tubes.

La quantité de rouille formée croît lorsque l'on passe du tube (b) au tube (c) et du tube (c) au tube (d).

II.2. INTERPRETATION

D'après les observations faites dans les cas des tubes (a) et (e), l'air sec et à froid est pratiquement sans action sur le fer.

D'après les observations faites dans le cas du tube (b), l'air humide transforme chimiquement le fer. Ce dernier se recouvre de rouille.



Fer introduit dans différents milieux



Observation après quelques dizaines d'heures

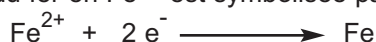
D'après les observations faites dans le cas du tube (c) c'est le dioxygène de l'air qui intervient avec l'eau dans la formation de la rouille.

D'après les observations faites dans le cas du tube (d), la présence de sels dans le système chimique, renfermant le fer le dioxygène et l'eau en contact, rend rapide la corrosion.

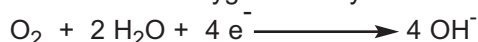
II.3. LE PROCESSUS CHIMIQUE

La rouille est un mélange complexe formé d'oxydes et d'hydroxydes de fer

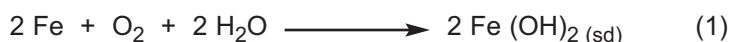
En présence du dioxygène et de l'eau on peut admettre qu'il se forme, dans un premier temps, de l'hydroxyde de fer II de formule $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Donc le couple Fe^{2+}/Fe a évolué dans le sens de l'oxydation. La transformation du fer en Fe^{2+} est symbolisée par l'écriture suivante :



Dans l'eau il existe du dioxygène de l'air dissous. Comme il se forme de l'hydroxyde de fer III c'est qu'il y a eu formation d'ion OH^{-} . Donc, en présence du fer, le couple O_2/OH^{-} a évolué dans le sens de la réduction. La transformation du dioxygène est symbolisée par l'écriture suivante :



Compte tenu de la précipitation de l'hydroxyde de fer II, la réaction d'oxydoréduction est traduite par l'équation chimique :



En contact avec le dioxygène et l'eau, l'hydroxyde de fer II s'oxyde rapidement en hydroxyde de fer III:



Compte tenu des deux équations chimiques (1) et (2), le bilan des transformations ayant lieu entre le fer, le dioxygène et l'eau est traduit par l'équation chimique :



L'hydroxyde de fer (III) se transforme graduellement, entre autres produits, en oxyde de fer (III) hydraté de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cette transformation est traduite par l'équation chimique suivante :



- La présence simultanée de **dioxygène** et d'**eau** est un facteur favorable à la corrosion.
- La corrosion est une réaction d'oxydoréduction lente. Elle se fait à froid entre un métal et le dioxygène.
- Un milieu ionique accélère le processus.

III QUELQUES PROCEDES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

III.1. INTRODUCTION

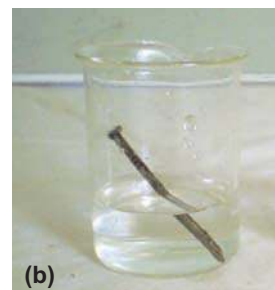
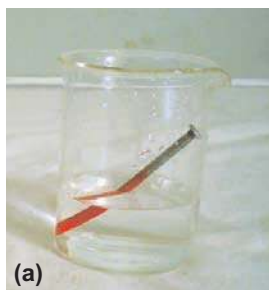
Les métaux qu'on utilise sont obtenus à partir de minerais naturels après un traitement physique suivi d'un traitement chimique relativement coûteux. L'atmosphère terrestre contient toujours un peu de vapeur d'eau. Par condensation sur les pièces métalliques, cette vapeur forme un film d'eau chargée de plusieurs substances présentes dans l'atmosphère (O_2 , CO_2 , etc.) qui sont des facteurs favorables à la corrosion. On doit donc penser à des moyens de protection de ces métaux, et en particulier ceux qui sont corrodables.

La technique la plus évidente pour protéger un métal contre la corrosion est de le recouvrir d'un revêtement protecteur. On distingue dans cette catégorie, des techniques de principes différents.

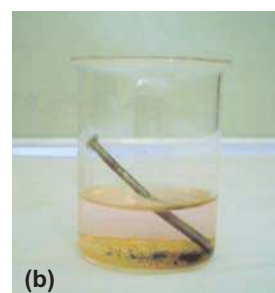
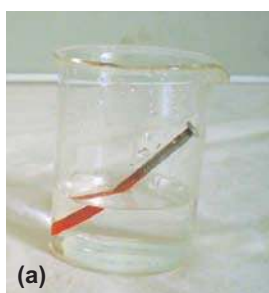
III.2. PROTECTION PAR REVETEMENT PASSIF

a. Expériences et observations

Considérons deux clous de fer dont l'un est recouvert par une substance non métallique (vernis, peinture, émail, film plastique, etc.). Introduisons chacun des deux clous dans un bécher contenant de l'eau salée. Ajoutons dans chaque bécher quelques gouttes de phénolphtaléine.



Après une certaine durée notons les observations: Rien ne se produit dans le bécher (a), alors que dans le bécher (b) on observe, au début, l'apparition d'une coloration rose et la solution prend progressivement une coloration verte pâle qui se transforme en une coloration jaune rouille. Il faut attendre longtemps (quelques dizaines d'heures) pour qu'il se forme un dépôt rouille sur la partie immergée du clou et au fond du bécher.



b. Interprétation

Dans le bécher (a), le clou recouvert par la substance non métallique (antirouille) n'a subi aucune corrosion. Dans le bécher (b), L'apparition d'une coloration rose indique la formation des ions hydroxyde OH^- résultant de la réduction du dioxygène dans la solution. La solution se colore en vert pâle indique la présence des ions Fe^{2+} résultant de l'oxydation du fer métallique. A leur tour les ions Fe^{2+} s'oxydent en ions Fe^{3+} d'où la formation, plus tard, d'une couche de rouille sur le clou.

Pour éviter la corrosion d'un métal, on revête sa surface par une substance non métallique (peinture, vernis, film plastique, etc.). Une telle technique est qualifiée de protection par **revêtement passif**.

c. Exemples de revêtement passif



Revêtement par une matière organique (non métallique)

III.3. PROTECTION PAR REVETEMENT METALLIQUE

a. Expériences et observations

Réalisons les expériences schématisées par les deux figures (A) et (B) ci-contre:

La figure (A) illustre un montage formé d'un milliampèremètre à zéro central dont la borne " com " est reliée à une lame de Fer et l'autre à une lame de Zinc. Les deux lames plongent dans une solution de chlorure de sodium NaCl.

La figure (B) illustre un montage analogue au montage précédent sauf qu'on remplace la lame de zinc par une lame de cuivre.

Dans les deux cas le milliampèremètre indique le passage d'un courant, allant de la plaque de fer vers la plaque de zinc dans le montage de la figure (A) et de la plaque de cuivre vers la plaque de fer dans le montage de la figure (B).

La solution dans laquelle trempe la plaque de fer associée à celle de cuivre prend progressivement une coloration jaune qui évolue vers le brun avec le temps. En revanche, aucune coloration n'apparaît dans la solution dans laquelle est immergée la plaque de fer reliée à la plaque de zinc.

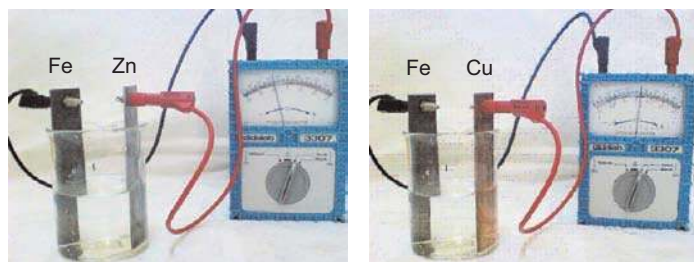


Figure (A) Au début de l'expérience Figure (B)

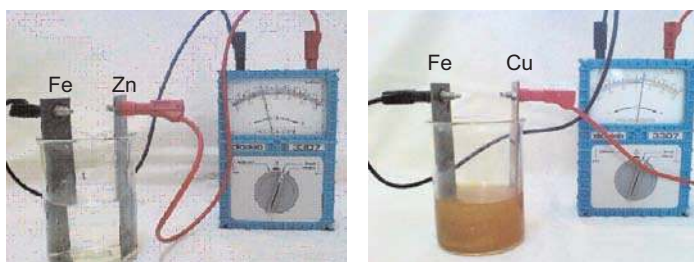


Figure (A) Après un jour Figure (B)

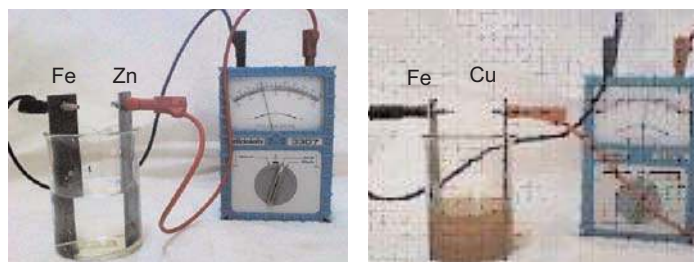


Figure (A) Après deux jours Figure (B)

b. Interprétation

Dans le cas du montage relatif à la figure (A), le fer, moins réducteur que le zinc, est inattaqué tandis que le zinc est corrodé.

Dans le cas du montage (B), le fer, plus réducteur que le cuivre, est attaqué. Il subit la corrosion. Selon le métal avec lequel il est en contact, le fer est corrodé ou non.

Des expériences analogues, mettant en jeu un contact entre deux métaux différents, montrent que le métal le plus réducteur est préférentiellement corrodé

Il est donc possible de protéger le fer métallique en le couvrant d'une couche d'un autre métal plus réducteur. Cette technique est appelée **revêtement métallique**.

- Lorsque deux métaux se trouvent simultanément dans un même milieu corrosif, alors c'est le métal le plus réducteur qui subit l'oxydation et par conséquent la corrosion.
- L'une des techniques de protection d'un métal est son immersion dans un bain contenant un autre métal (plus réducteur) fondu en vue de le couvrir d'une mince couche de ce dernier.
- Si ce revêtement est fait par le zinc on dit qu'on a procédé à une **galvanisation**, s'il est fait par l'étain on dit qu'on a procédé à un **étamage** et s'il est fait par le chrome on dit qu'on a procédé à un **chromage**.

Remarque

- 1) Pour des métaux tels que le zinc (Zn), l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu), la corrosion reste superficielle et n'entraîne pas la détérioration complète du métal. Le revêtement des pièces formées à partir de ces métaux est assuré par la fine couche d'oxyde qui couvre leur surface. Il n'est pas nécessaire de procéder à un autre revêtement pour les protéger.
- 2) Pour un métal tel que le fer (Fe), la corrosion, qui se traduit par la formation de la rouille, peut se poursuivre jusqu'à détérioration complète du métal. Son revêtement, pour le protéger, s'impose et permet d'éviter des pertes coûteuses.
- 3) Dans le cas d'un revêtement par un métal plus réducteur, la protection du métal couvert restera efficace même en cas de discontinuité du revêtement: c'est le métal le plus réducteur qui sera oxydé et le métal le moins réducteur sera protégé tant qu'il restera du métal ayant servi au revêtement.
- 4) Il est possible de protéger un métal par un autre moins réducteur à condition que le revêtement soit continu. En effet s'il se produit la moindre fissure, le métal revêtu s'oxyde.
- 5) Quand un métal est mélangé à d'autres métaux (alliage), il peut acquérir une grande résistance à la corrosion : c'est le cas de l'acier inoxydable.

III.3. EXEMPLES DE REVETEMENT METALLIQUE



Des cornières galvanisées



Une boîte de conserve en acier étamé



Le pare-choc d'une voiture chromé

Exercice d'entraînement

Enoncé

Une voiture V_1 a une carrosserie en aluminium. Une voiture V_2 a une carrosserie en acier (alliage de fer et de carbone).

Un accrochage ayant lieu entre ces deux véhicules a endommagé la peinture des deux voitures, mettant la carrosserie de chacune en contact avec l'air humide.

Que risque-t-il de se passer à la carrosserie de chacune des deux voitures si leurs propriétaires attendent plusieurs mois avant de repeindre les parties endommagées ? Justifier la réponse.

Solution

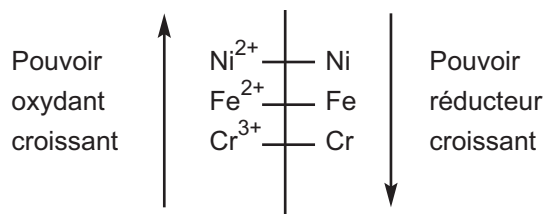
La voiture V_1 est en aluminium. Si sa carrosserie n'est pas protégée, elle va s'oxyder. Comme l'oxyde d'aluminium est imperméable, ce n'est pas trop grave, la corrosion va s'arrêter à la surface du métal.

La voiture V_2 est en acier, qui est un alliage de fer. Si sa carrosserie n'est pas protégée, elle va s'oxyder. Comme l'oxyde de fer est perméable à l'eau et à l'air, la corrosion va affecter même le métal couvert par la peinture et va continuer en profondeur et la carrosserie va finir par se trouser.

Exercice résolu

Enoncé

Le pare-choc d'une voiture, à base de fer, est chromé (recouvert d'une couche de chrome Cr). Les couples redox en présence dans cette situation sont :
 Fe^{2+}/Fe et Cr^{3+}/Cr .



1. Écrire les deux demi-équations relatives à ces couples.
2. En utilisant le classement des métaux et des ions associés selon leur pouvoir réducteur (ou oxydant) donné ci-dessus, écrire et équilibrer l'équation de la réaction d'oxydoréduction spontanée faisant intervenir ces deux couples.
3. Expliquer pourquoi le fer est protégé contre la corrosion par le chrome.
4. L'ajout d'un revêtement métallique permet de lutter contre la corrosion. Citer un autre exemple de protection contre la corrosion des métaux par revêtement.

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Les équations formelles sont écrites avec une double flèche - L'élément le plus réducteur déplace l'autre de l'état ionique à l'état atomique. - l'équation d'une réaction d'oxydoréduction doit : rendre compte du fait que le nombre d'électrons cédés par le réducteur est égal au nombre d'électrons fixés par l'oxydant. respecter le principe de conservation des éléments et des charges électriques. - Le revêtement du fer peut se faire par un métal plus réducteur - La protection du fer peut être réalisée par : revêtement organique (passif) ; revêtement métallique. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $Cr^{3+} + 3 e^{-} \rightleftharpoons Cr$ $Fe^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Fe$ 2. Comme le chrome est plus réducteur que le fer la réaction d'oxydoréduction spontanée est symbolisée par : $2Cr + 3 Fe^{2+} \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 3 Fe$ 3. Etant plus réducteur que le fer, le chrome sera attaqué et subit la corrosion, celle-ci n'est pas profonde (reste superficielle). En conséquence le fer reste inattaqué et sera protégé (grâce au revêtement par le chrome). 4. On peut protéger le fer contre la corrosion en le couvrant d'une substance organique (peinture, vernis, film en plastique, etc.). Il est possible de

L'essentiel du cours

La corrosion est l'action destructrice qu'exerce, à froid, le milieu ambiant sur un métal.

La corrosion de certains métaux se produit grâce au dioxygène (contenu dans l'air par exemple) et de l'humidité. La présence d'une solution d'un électrolyte (présence d'ions) accélère la corrosion.

La corrosion du fer est une réaction d'oxydoréduction lente mettant en jeu les deux couples redox Fe^{2+}/Fe et O_2/OH^- . La réaction s'écrit : $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$.

L'hydroxyde se transforme à son tour en oxyde de fer (III) hydraté $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Le dépôt, sur un métal, d'un film d'une substance organique (peinture ou de matière plastique) empêche le contact avec le milieu ambiant. Tout défaut du film protecteur est source de corrosion.

Une telle technique de protection des métaux est connue sous le nom de revêtement passif.

Le dépôt, sur un métal, d'une couche d'une substance métallique protectrice à l'aide d'un métal plus réducteur (qui résiste mieux à la corrosion) ou à l'aide d'une couche continue d'un métal moins réducteur. Une telle technique de protection des métaux est connue sous le nom de revêtement métallique.

Adresse de sites internet conseillés

<http://pagesperso-orange.fr/annefrankcollege/chimie/corrosionfer.htm>

<http://www.ac-amiens.fr/pedagogie/spc>

<http://wapedia.mobi/fr/Corrosion>

<http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque>

<http://www.col-bugatti-molsheim.ac-strasbourg.fr/flash/rouille/>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Définir le terme corrosion.
2. Citer quelques exemples, épuisés de la vie quotidienne, de métaux exposés à la corrosion.
3. Préciser quelques facteurs favorisant la corrosion.
4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de corrosion du fer.
5. Quels composés chimiques trouve-t-on dans la rouille ?
6. Indiquer deux méthodes de protection contre la corrosion du fer par revêtement.
7. Peut-on protéger le fer :
 - par une couche discontinue de zinc ?
 - par une couche discontinue de cuivre ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. La corrosion d'un métal est accompagnée de la perte de son éclat métallique.
2. La rouille est le résultat de la corrosion du fer.
3. La corrosion est une action de l'oxygène sur un métal.
4. La corrosion d'un métal par l'air est une oxydation.
5. La couche de rouille est perméable aux oxydants et ne protège pas le fer.
6. La couche d'oxyde d'aluminium est perméable à l'air et à l'eau.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s)

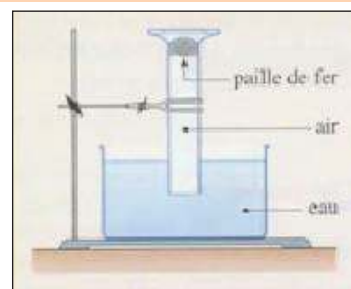
1. La rouille est due à la corrosion :
 - a) de l'aluminium ;
 - b) du fer ;
 - c) du zinc.
2. La corrosion des métaux nécessite :
 - a) de dioxygène et de l'eau ;
 - b) un milieu sec.
3. Pour lutter contre la corrosion du fer, on réalise une couche discontinue d'un métal :
 - a) plus réducteur ;
 - b) moins réducteur ;
 - c) plus oxydant..

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

Soit le système chimique dont l'état initial est schématisé par la figure ci-contre :

1. Décrire avec précision les phénomènes observés lorsque le système atteint un état stationnaire.
2. Le système est siège d'une réaction chimique. Justifier cette affirmation.



CORROSION DES METAUX

3. Préciser les noms des réactifs et celui (ou ceux) du (ou des) produit(s).
4. Donner le nom qu'on attribue à une telle réaction ?

Exercice 2

Deux poteaux, l'un en aluminium et l'autre en acier, ne sont pas peints. Un seul des deux aura besoin d'être peint. L'identifier et expliquer pourquoi ?

Exercice 3

Expliquer pourquoi l'aluminium est :

1. Souvent préféré à l'acier (constitué essentiellement de fer) pour construire des coques de bateaux.
2. En général utilisé sans être recouvert de peinture.

Exercice 4

1. Pourquoi recouvre-t-on le fer de peinture ?
2. Qu'est-ce que le fer galvanisé ?
3. Que se passe-t-il à chacun des deux métaux aluminium et zinc quand on les expose, à l'air libre
4. Quelle(s) différence(s) y a-t-il entre la corrosion de l'aluminium, du zinc et celle du fer ?

Exercice 5

Une plaque de fer est partiellement revêtue d'étain (figure 1) ou de zinc (figure 2). Le tout est recouvert par une couche d'humidité.

Expliquer ce qui se passe et écrire, s'il y a lieu, l'équation de la réaction d'oxydoréduction résultante.

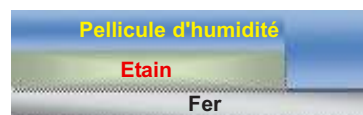


Figure 1

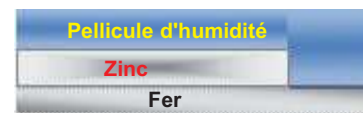


Figure 2

Exercice 6

1. Est-il nécessaire de revêtir un encadrement de fenêtre en aluminium exposé à l'air atmosphérique? Justifier la réponse.
2. Ecrire l'équation traduisant ce qui se passe en l'absence de revêtement.
3. Pourquoi dit-on que cette réaction chimique est d'oxydoréduction ? Préciser les couples redox mis en jeu.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

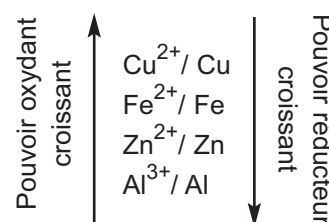
Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont : H = 1,0 ; O = 16 ; Fe = 56 .

Exercice 7

Le châssis en fer d'une caravane, est galvanisé. Cette technique repose sur la création d'une barrière métallique qui subira la corrosion.

En utilisant la classification électrochimique des métaux ci-contre :

1. Indiquer les deux couples oxydant/réducteur intervenant lors de la corrosion du châssis
2. Nommer le métal oxydé
3. Nommer l'espèce chimique réduite lors de la corrosion
4. Ecrire la demi-équation de l'espèce oxydée
5. Nommer le métal protégé.

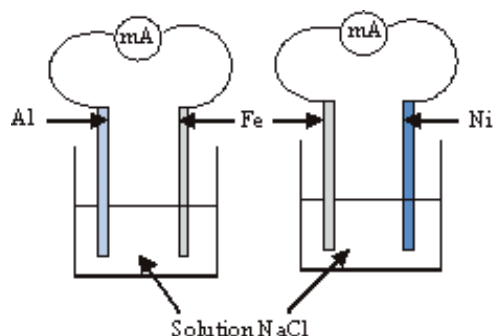


CORROSION DES METAUX

Exercice 8

L'aluminium pur présente un bel éclat métallique. Lorsque celui-ci est laissé à l'air libre, il se ternit (c'est-à-dire qu'il perd son éclat et finit par manquer de brillance).

1. Y-a-t-il eu réaction chimique ? Pourquoi ?
2. Comment s'appelle ce type de réaction ?
3. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de protéger l'aluminium ?
4. En laboratoire, on réalise deux systèmes représentés par la figure ci-contre, grâce à des lames de fer, d'aluminium et de nickel plongeant dans une solution de chlorure de sodium. Préciser dans quel cas il y a corrosion de fer ? Justifier la réponse.



Exercice 9

Un morceau de fer Fe réagit avec l'air humide ($O_2 + \text{eau}$) selon la réaction chimique suivante :



1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Indiquer, parmi les réactifs, lequel est l'oxydant et lequel est le réducteur.
2. Préciser un des caractères de cette réaction.
3. Ecrire les transformations correspondantes à l'oxydation et à la réduction. Préciser les deux couples redox mis en jeu.
4. Citer un moyen permettant d'éviter la transformation chimique du fer.

Exercice 10

Un morceau de fer de masse 20 g est abandonné à l'air libre. Il s'enrouille. Ramassé, décapé et poli, le morceau perd 1/4 de sa masse initiale. En admettant que la rouille formée est un oxyde de fer (III) hydraté de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Trouver:

1. La masse de fer oxydé et en déduire la masse d'oxyde de fer (III) formé.
2. La masse d'eau contenue dans la rouille formée.
3. La masse de rouille formée.
4. La masse du morceau de fer rouillé avant son nettoyage.

EXERCICE DOCUMENTAIRE LA CORROSION DES EMBALLAGES ALIMENTAIRES MÉTALLIQUES

La majorité des boîtes de conserves sont en fer. Elles sont donc potentiellement exposées à la corrosion surtout quand le contenu présente du dioxygène dissout (compotes de fruits), des acides (jus de tomates, jus de fruits), des ions nitrate (épinards), ou toute autre entité chimique dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui de Fe^{2+} .

Si les industriels de l'agroalimentaire se contentaient de conditionner leurs produits dans des boîtes en fer "normal", ils s'exposeraient à de graves ennuis. Bien avant la perforation des boîtes, qu'on finirait par observer, les produits conditionnés seraient rendus impropres à la consommation.

Le développement du phénomène de corrosion s'accompagnerait selon le type d'aliments : de bombage des boîtes, d'apparition de produits colorés et dans tous les cas d'ions "parasites" le plus souvent indésirables. Comme il est hors de question,



pour des raisons économiques d'utiliser des métaux nobles, ou réputés inattaquables (or, argent, acier inox...), on utilise des matériaux d'emballage qui ont fait leur preuve. Le plus utilisé est le fer "blanc". C'est de l'acier doux à faible teneur en carbone laminé à froid, revêtu d'une mince couche d'étain par un procédé approprié, elle-même recouverte de vernis.

En l'absence de vernis ou si par accident le film de vernis vient à céder, l'étain ayant un pouvoir réducteur légèrement inférieur à celui du fer joue le rôle d'anode "sacrificatrice" et protège donc le fer de la corrosion.

Questions :

1. Citer quelques facteurs, indiqués dans ce document, qui favorisent la corrosion du fer.
2. De combien de méthodes de protection on parle dans ce document ? Citer leurs noms.
3. Quel nom peut-on attribuer à un revêtement par l'étain ?
4. Quel risque peut-on recourir si on remplace l'étain par du zinc ?
5. Que signifie anode "sacrificatrice" ?

L'ANTICORROSION DES METAUX

L'anticorrosion c'est la mise en place de toutes les actions qui tendront à ralentir, à annihiler la corrosion des matériaux métalliques afin de les conserver.

Dans le cas des monuments historiques, nous n'avons qu'assez rarement le choix du métal. Il nous faut protéger, conserver ce qui est parvenu jusqu'à nous. Bien souvent, il nous est impossible d'éliminer la ou les causes de corrosion. Nous pouvons seulement après identification des causes, anéantir leur interaction, le plus souvent par des actions d'isolation du support métallique vis-à-vis de son environnement, par revêtements métalliques, et/ou organiques, en particulier pour tous les composés contenant du fer.

Sur ces composés, avant toute protection anticorrosion, la préparation de surface du métal est essentielle. En effet, le meilleur des traitements appliqués sur une surface mal décapée, mal nettoyée, n'aura qu'une durabilité très limitée.

La première étape consiste en l'évaluation de l'état de surface du métal considéré : le degré de corrosion du support doit être déterminé, ainsi que l'état des revêtements qui le recouvre éventuellement (anciens fonds : cire, vernis, peinture, etc.), sa propreté (poussières, croûtes noires, graisse, etc.).

La seconde étape est le décapage : tout ce qui peut être néfaste à la protection appliquée ultérieurement doit être éliminé, soit manuellement (brossage, nettoyage à la flamme, etc.), soit par projection d'abrasifs. D'autres techniques existent, tel que l'eau, le laser, l'utilisation de procédés chimiques.

La **protection anticorrosion** par revêtement peut être de différents types :

- revêtement métallique (métal) ;
- revêtement organique (peintures) ;
- revêtement mixte (métal + peintures).

Le revêtement métallique le plus utilisé dans le bâtiment est le revêtement avec le zinc ou zinc/aluminium. La protection par le zinc présente deux avantages: le premier est un effet barrière entre le métal et son environnement, le second est son rôle protecteur efficace en tant plus réducteur que le fer.



Protection anticorrosion par un système glycérophthalique, décor avec une dorure à la mixtion



Coupe stratigraphique de peinture d'un système anticorrosion appliqué sur une surface mal nettoyée

Les revêtements organiques ont certainement été utilisés depuis les temps les plus anciens pour protéger les métaux : poix, huile, cire d'abeille, suivi de mélanges de plus en plus sophistiqués, pour aboutir à la conception actuelle des peintures.

Les principaux constituants sont le liant, substance filmogène qui donne son nom à la peinture, le pigment et le produit de charge qui donne la couleur et l'opacité du film et le solvant, qui dissout le liant et s'évapore après application.

Pour la protection des cuivreux et autres métaux, il est possible de les peindre en prenant soin de choisir le bon primaire. On peut aussi utiliser des cires ou des vernis qui moins durable que les précédentes protections respectent l'aspect esthétique de ces métaux ou de leur patine.

Thème N° 2

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED



Les dattes contiennent de l'acide palmitique

Chapitre n° 5

Les acides et les bases de Bronsted

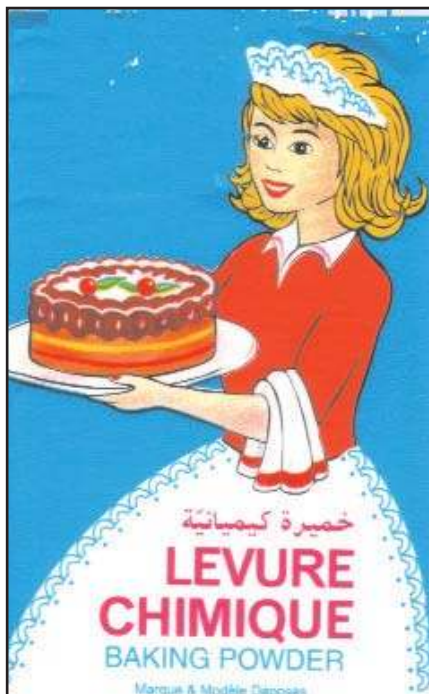
Chapitre n° 6

Les couples acide base et les réactions acide base

CH₄ + 2 O₂

Chapitre N° 5

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED



La levure chimique, utilisée en pâtisserie, contient une base.



Ces fruits contiennent de l'acide citrique, de l'acide ascorbique.....

Qu'est qu'une base ? Qu'est qu'un acide ?

Plan

- I RAPPEL DES DEFINITIONS DES ACIDES ET DES BASES SELON ARRHENIUS
- II DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON BRONSTED
- III EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES USUELS
- IV EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE BASES USUELLES
- V LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

Objectifs

- Définir un acide, une base et une réaction acide base selon Bronsted ;
- Reconnaître un acide, une base et une réaction acide-base.

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Définition usuelle d'un acide et d'une base

1. Un acide est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ion hydronium H_3O^+ .
2. Une base est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ion hydroxyde OH^- .
3. Le bromure d'hydrogène HBr est une base.
4. L'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH et l'hydroxyde de sodium (ou soude) NaOH sont des acides.

- Identification des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^-

1. Dans une solution acide le BBT vire du vert au jaune.
2. Dans une solution contenant les ions hydronium le BBT vire du vert au jaune.
3. Dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH le BBT vire du bleu au vert.
4. Les ions chlorure Cl^- réagissent avec les ions argent Ag^+ pour donner un précipité blanc qui noircit à la lumière.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

I RAPPEL DE DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON ARRHENIUS

Un **acide** est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation **d'ions hydrogène** H^+ .

Une base est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation **d'ions hydroxyde** OH^- .

Svante Arrhenius

(1859-1927) est un chimiste suédois. En 1887, il proposa une théorie sur les acides et les bases. En 1903, il reçut le Prix Nobel pour sa théorie sur la dissociation ionique.

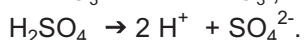
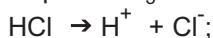


Ces définitions sont connues sous le nom de définition des acides et des bases selon Arrhénius.

Exemples

Selon ces définitions :

a) le chlorure d'hydrogène HCl , l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 sont des acides .



b) l'hydroxyde de sodium (soude) $NaOH$, l'hydroxyde de potassium (potasse) KOH et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sont des bases.



- D'après cette définition, acide et base sont des corps composés donc des entités électriquement neutres. Or plusieurs entités tels que l'ion ammonium NH_4^+ ou l'ion carbonate CO_3^{2-} peuvent jouer le rôle d'acide ou de base.
- Par ailleurs la théorie d'Arrhenius suppose qu'une base comporte nécessairement dans sa formule chimique le groupement hydroxyle OH . Or certaines substances tels que l'ammoniac NH_3 , le carbonate de sodium Na_2CO_3 , etc. dont la molécule ne possédant pas ce groupement, ont des propriétés basiques.
- En fin la théorie d'Arrhenius se limite aux réactions en solutions aqueuses.
- Suite à ces insuffisances de la théorie d'Arrhenius, le chimiste danois Johannes Nicolaus Bronsted proposa en 1923 une nouvelle théorie des acides et des bases indépendantes de la nature du solvant.

II DEFINITION DES ACIDES ET DES BASES SELON BRONSTED

II.1. REACTION DU CHLORURE D'HYDROGENE AVEC L'AMMONIAC

II.1.1. Expérience et observation

Plonger sous une hotte deux agitateurs en verre l'un dans un flacon contenant une solution concentrée d'acide chlorhydrique et l'autre dans un flacon contenant une solution concentrée d'ammoniac. En rapprochant ces deux agitateurs l'un de l'autre, une fumée blanche assez épaisse constituée de chlorure d'ammonium NH_4Cl solide se forme aussitôt (**fig.1**).



Figure 1 : Réaction du chlorure d'hydrogène HCl avec l'ammoniac NH_3

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide est soluble dans l'eau. Soit (S) la solution obtenue.

Réaliser le test au nitrate d'argent AgNO_3 sur une faible portion de (S).

Constater la formation d'un précipité blanc qui noircit à la lumière.

Traiter sous la hotte une autre portion de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à chaud.

Constater le dégagement d'un gaz incolore d'odeur caractéristique et qui **irrite les yeux**.

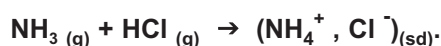
II.1.2. Interprétation

Le précipité blanc qui noircit à la lumière est le chlorure d'argent AgCl . Le gaz incolore d'odeur caractéristique et qui irrite les yeux est de l'ammoniac NH_3 . Les tests au nitrate d'argent AgNO_3 et à l'hydroxyde de sodium révèlent que la solution (S) contient respectivement des ions chlorure Cl^- et des ions ammonium NH_4^+ .

Le chlorure d'hydrogène réagit avec l'ammoniac pour donner du chlorure d'ammonium NH_4Cl . L'équation chimique de la réaction observée est :



Le chlorure d'ammonium est un solide ionique constitué d'ion ammonium NH_4^+ et d'ions chlorure Cl^- . L'équation chimique (1) de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'ammoniac peut être alors écrite sous la forme :



Au cours de cette réaction un ion hydrogène H^+ provenant d'une molécule de chlorure d'hydrogène HCl s'est fixé sur le doublet libre de l'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 par une liaison covalente pour former l'ion ammonium NH_4^+ (**schéma 1**).

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

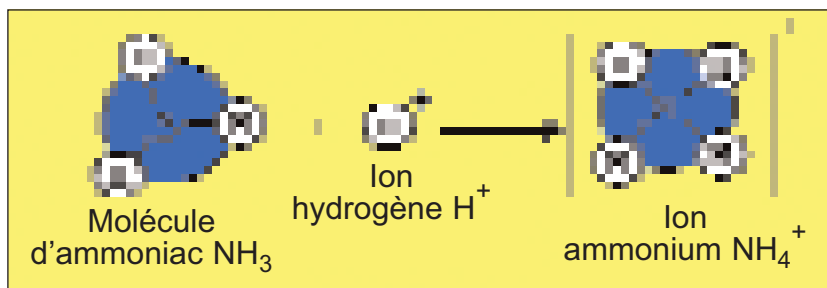
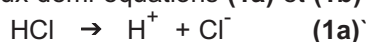


Schéma 1 : Formation de l'ion ammonium NH_4^+ .

Le chlorure d'hydrogène HCl a joué le rôle de donneur d'ions hydrogène H^+ et l'ammoniac NH_3 a joué le rôle d'accepteur d'ions hydrogène H^+ .

On peut donc considérer les deux demi-équations (1a) et (1b) suivantes :



et



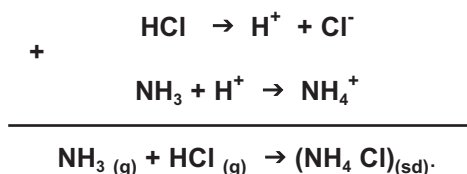
Ces deux demi équations ne sont que des écritures commodes pour mettre en évidence le transfert d'ions hydrogène H^+ entre le chlorure d'hydrogène HCl et l'ammoniac NH_3 . En effet l'ion hydrogène H^+ n'existe pas à l'état libre dans les systèmes étudiés en chimie : une molécule chlorure d'hydrogène HCl ne **cède** un ion hydrogène H^+ qu'en présence d'une molécule d'ammoniac qui va le capter.

Le chlorure d'hydrogène HCl qui **cède** un ion hydrogène H^+ est **un acide**.

L'ammoniac NH_3 qui **capte** un ion hydrogène H^+ est **une base**.

La réaction correspondant à l'équation (1) est une réaction de **transfert** d'ions hydrogène H^+ du chlorure d'hydrogène HCl vers l'ammoniac NH_3 . On l'appelle **une réaction acide base**.

L'équation chimique (1) de la réaction acide-base est obtenue en combinant les deux demi-équations (1a) et (1b) de telle manière que les ions hydrogène H^+ transférés n'apparaissent pas.



II.2. REACTION ENTRE LE CHLORURE D'AMMONIUM ET LA SOUDE

II.2.1. Expérience et observation

Introduire dans un tube à essais du chlorure d'ammonium NH_4Cl et de l'hydroxyde de sodium NaOH solides. Maintenir le tube à essais avec une pince en bois et chauffer le mélange.

Un gaz d'odeur suffocante qui irrite les yeux se dégage et bleuit un papier pH humidifié présenté à l'extrémité du tube à essais (fig.2).



Figure 2 : Réaction entre le chlorure d'ammonium et l'hydroxyde de sodium solides.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

II.2.2. Interprétation

Le gaz d'odeur suffocante et qui bleuit le papier pH humidifié est l'ammoniac NH_3 . L'équation chimique de la réaction est :



Si on considère que les solides NH_4Cl , NaOH et NaCl sont ioniques, tout se passe comme si les ions hydroxydes OH^- de la soude ont capté des ions hydrogène provenant des ions ammonium NH_4^+ selon:

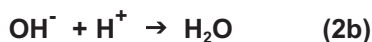


Au cours de cette réaction il y a eu transfert d'ions hydrogène H^+ des ions ammonium NH_4^+ vers les ions hydroxydes OH^- .

On peut donc considérer les deux demi-équations (2a) et (2b) suivantes :



et



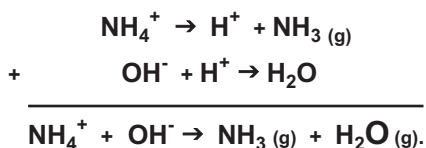
Les ions ammonium NH_4^+ ont joué le rôle de donneur d'ions hydrogène H^+ et les ions hydroxydes OH^- ont joué le rôle d'accepteur d'ions hydrogène H^+ .

L'ion ammonium NH_4^+ qui cède un ion hydrogène H^+ est un acide.

L'ion hydroxyde OH^- qui capte un ion hydrogène H^+ est une base.

La réaction correspondant à l'équation (2) est une réaction acide base.

L'équation chimique (2) peut être obtenue en combinant les deux demi-équations (2a) et (2b) :



II.3. DISSOLUTION DU CHLORURE D'HYDROGENE DANS L'EAU

II.3.1. Expérience et observations

Figure 3 : Dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau



+ AgNO_3



Figure 4a : Précipité blanc de chlorure d'argent

+ BBT



Figure 4b : Virage au jaune du BBT met en évidence la présence d'ion hydronium

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

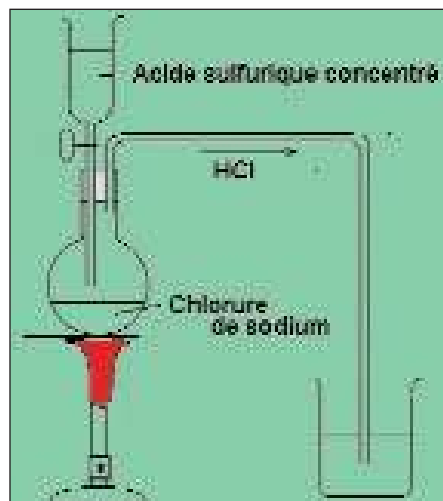
On dispose sous une hotte d'un ballon en verre rempli de chlorure d'hydrogène gazeux HCl et équipé d'un bouchon percé muni d'un tube de verre effilé et terminé par un tuyau en caoutchouc obturé par une pince.

Ouvrir la pince et faire barboter du chlorure d'hydrogène dans de l'eau distillée contenue dans un verre à pied (fig.3).

Verser dans deux tubes à essais quelques millilitres de la solution obtenue.

Ajouter au contenu du premier tube quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ; il se forme un précipité blanc qui noircit à la lumière (fig.4a).

Ajouter quelques gouttes de BBT au contenu du deuxième tube, le BBT vire au jaune (fig.4b).



Préparation du chlorure d'hydrogène au laboratoire

II.3.2. Interprétation

Le précipité blanc est du chlorure d'argent AgCl. La solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl contient donc des ions chlorures Cl^- .

Le changement de couleur de la solution du vert au jaune est dû à la formation d'ions d'hydrogène.

La présence des ions chlorure dans l'eau est due à l'ionisation des molécules de chlorure d'hydrogène sous l'action des molécules de solvant par rupture de la liaison covalente polarisée H-Cl. Il se forme alors des ions hydrogène H^+ en quantité égale à celle des ions chlorure Cl^- pour que la solution soit électriquement neutre.

Les ions H^+ et Cl^- formés sont entourés par des molécules d'eau en nombre variable : ils sont hydratés ou solvatés. L'ion hydrogène solvaté peut être symbolisé par H_3O^+ appelé également ion hydronium ; alors l'équation chimique de la réaction d'ionisation de HCl dans l'eau peut s'écrire sous la forme:



Au cours de cette réaction un ion hydrogène H^+ provenant du chlorure d'hydrogène HCl s'est fixé sur l'un des doublets libres de l'oxygène de la molécule d'eau par une liaison covalente pour former l'ion hydronium H_3O^+ (schéma 2).

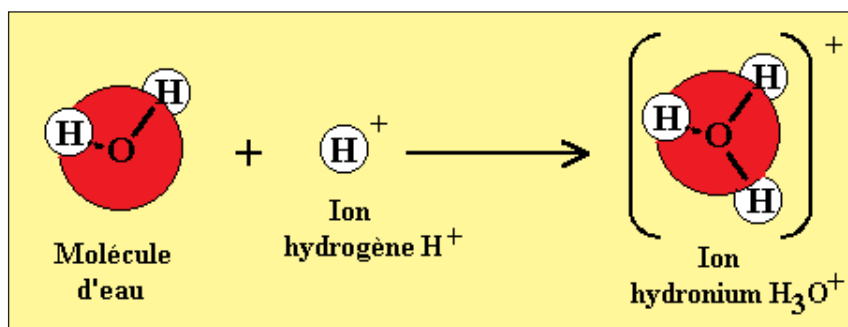
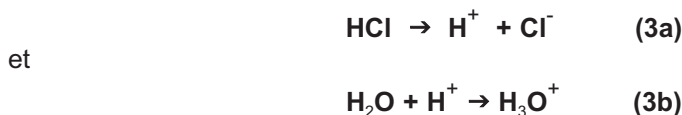


Schéma 2 : Formation de l'ion H_3O^+ .

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Le chlorure d'hydrogène HCl a joué le rôle de donneur d'ion hydrogène et l'eau a joué le rôle d'accepteur d'ion hydrogène. Pour mettre en évidence ce transfert d'ion hydrogène on peut considérer les deux demi-équations (3a) et (3b) suivantes :

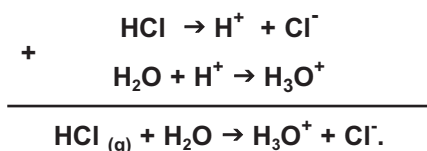


Le chlorure d'hydrogène HCl qui cède un ion hydrogène H^+ est un **acide**.

L'eau H_2O qui **capte** un ion hydrogène H^+ est une **base**.

La réaction correspondant à l'équation (3) est aussi une réaction de transfert d'ion hydrogène du chlorure d'hydrogène HCl vers l'eau H_2O . C'est une réaction acide base.

L'équation chimique (3) de la réaction acide-base est obtenue en combinant les deux demi-équations (3a) et (3b) de telle manière que les ions hydrogène H^+ transférés n'apparaissent pas.



Remarques

- La solution obtenue par dissolution du chlorure d'hydrogène HCl gaz dans l'eau est appelée solution **d'acide chlorhydrique**.
- Le Bleu de Bromothymol (BBT) est un indicateur coloré, il sert à caractériser les solutions acides ou basiques.

II.4. GENERALISATION

II.4.1. Définition des acides et des bases selon Bronsted

Dans les trois exemples traités précédemment nous avons noté l'existence d'un transfert d'ion hydrogène d'une entité chimique à une autre. Ces entités peuvent être électriquement neutres ou chargées (ions). A la suite de l'étude de nombreux autres exemples, J.N.Bronsted a été amené en 1923 à définir les acides et les bases de la façon suivante.

Johannes N. Bronsted

(1849-1947) est un chimiste danois.

Il proposa en 1923, en même temps que Lowry, une nouvelle théorie des acides et des bases.

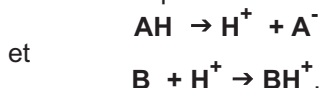


- Un **acide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **libérer un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique.
- Une **base** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **capter un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique.

Comme l'ion hydrogène n'existe pas à l'état libre, il en résulte qu'un acide ne peut libérer un ion hydrogène qu'en présence d'une base susceptible de l'accepter.

Inversement une base ne peut accepter un ion hydrogène qu'en présence d'un acide susceptible de le lui donner.

Pour faire apparaître le transfert d'ion hydrogène on peut considérer qu'une réaction entre un acide AH et une base B est la somme de deux demi équations :



Ces deux demi équations ne correspondent pas à des réactions chimiques.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

II.4.2. Exemples d'acides de Bronsted

Nom de l'acide	Formule	Demi-équation
Chlorure d'hydrogène	HCl	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
Acide nitrique	HNO_3	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
Acide éthanoïque	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$
Acide sulfurique	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
Ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Ion ammonium	NH_4^+	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$
Eau	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

II.4.3. Exemples de bases de Bronsted

Nom de la base	Formule	Demi-équation
Ammoniac	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
Méthylamine	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
Ion hydroxyde	OH^-	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Ion sulfate	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^-$
Ion éthanoate	CH_3CO_2^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Eau	H_2O	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Exercice d'entraînement

Enoncé

Parmi les réactions chimiques suivantes indiquer celles qui font intervenir des acides et des bases de Bronsted. Préciser le cas échéant l'acide et la base de Bronsted.

- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
- $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$;
- $\text{HF}_{(g)} + \text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$;
- $\text{C}_3\text{H}_8_{(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 3 \text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$;
- $\text{O}_{2(g)} + 4 \text{HCl}_{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$;
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Solution

Les réactions chimiques (1), (3), (6) et (7) sont des réactions acide base, elles font intervenir des acides et des bases de Bronsted. En effet :

- Au cours de la réaction chimique (1) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ cède un ion hydrogène à l'eau et se transforme en ion éthanoate CH_3CO_2^- : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide de Bronsted et H_2O est une base de Bronsted.

- Au cours de la réaction chimique (3) l'ammoniac NH_3 capte l'ion hydrogène cédé par HF et se transforme en ion ammonium NH_4^+ : NH_3 est une base de Bronsted et HF est un acide de Bronsted.

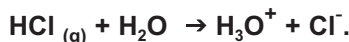
- Au cours de la réaction chimique (6) l'ion ammonium NH_4^+ donne un ion hydrogène à l'ion hydroxyde OH^- et se transforme en ammoniac NH_3 : NH_4^+ est un acide de Bronsted et OH^- est une base de Bronsted.

- Au cours de la réaction chimique (7) l'eau donne un ion hydrogène à l'ion éthanoate CH_3CO_2^- et se transforme en ion hydroxyde OH^- : H_2O est un acide de Bronsted et CH_3CO_2^- est une base de Bronsted.

III EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES USUELS

III.1. L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique sont obtenues par dissolution du chlorure d'hydrogène HCl gazeux dans l'eau. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de HCl dans l'eau peut s'écrire sous la forme :



Dans cette réaction HCl joue le rôle de donneur d'ions hydrogène : c'est un acide de Bronsted. L'eau joue le rôle d'accepteur d'ions hydrogène : c'est une base de Bronsted.

Toutes les molécules de HCl sont ionisées dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène HCl est un électrolyte fort. La solution d'acide chlorhydrique contient les ions chlorure Cl^- et des ions hydrogène H_3O^+ .



Un flacon d'acide chlorhydrique commercial.



Solution diluée d'acide chlorhydrique

III.2. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE

Les solutions aqueuses d'acide nitrique sont obtenues par réaction de l'acide nitrique HNO_3 avec l'eau. Au cours de cette réaction il se produit un transfert de proton de l'acide nitrique HNO_3 vers l'eau H_2O . L'équation chimique de la réaction d'ionisation de HNO_3 dans l'eau est :



Dans cette réaction HNO_3 joue le rôle de donneur d'ions hydrogène : c'est un acide de Bronsted. L'eau joue le rôle d'accepteur d'ions hydrogène : c'est une base de Bronsted.

Toutes les molécules de HNO_3 sont ionisées dans l'eau. L'acide nitrique HNO_3 est un électrolyte fort. La solution d'acide nitrique contient des ions nitrate NO_3^- , des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxydes OH^- provenant de l'ionisation de l'eau.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED



Un flacon d'acide nitrique commercial.



Solution diluée d'acide nitrique.

III.3. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ETHANOÏQUE

Les solutions aqueuses d'acide éthanoïque (couramment appelé acide acétique) sont obtenues par réaction de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec l'eau. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans l'eau est:



Au cours de cette réaction il se produit un transfert d'ions hydrogène de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ vers l'eau H_2O : le composé $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide de Bronsted et l'eau est une base de Bronsted. Comme la réaction d'ionisation n'est pas totale ; la solution d'acide éthanoïque contient des ions éthanoate CH_3CO_2^- , des ions hydronium H_3O^+ , des molécules d'eau, des molécules d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et des ions hydroxyde OH^- . L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un électrolyte faible.



Un flacon d'acide éthanoïque commercial



Le vinaigre contient de l'acide éthanoïque

Remarque

On utilise souvent les appellations acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique ou acide éthanoïque pour désigner les solutions aqueuses correspondantes. Pour l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide éthanoïque cette appellation est impropre car cela revient à confondre les solutés HNO_3 , H_2SO_4 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec leurs solutions correspondantes.

IV EXEMPLES DE SOLUTIONS AQUEUSES BASES USUELLES

IV.1. SOLUTIONS AQUEUSES D'HYDROXYDE DE SODIUM

L'hydroxyde de sodium (appelé couramment soude) de formule NaOH est un solide blanc vendu sous forme de pastilles ou de paillettes. Il est déliquescent à l'air car il fixe l'humidité de l'air. Les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont obtenues par réaction de la soude NaOH avec l'eau.

L'équation chimique simplifiée de la réaction de dissociation de NaOH dans l'eau est:



Comme tout le composé NaOH est ionisé dans l'eau, la soude NaOH est un électrolyte fort. La solution d'hydroxyde de sodium contient les ions sodium Na^+ , les ions hydroxyde OH^- et les ions hydronium H_3O^+ .



Un flacon contenant de la soude en pastille.



Solution diluée d'hydroxyde de sodium.

IV.2. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMMONIAC

L'ammoniac de formule NH_3 est un gaz très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses d'ammoniac sont obtenues par dissolution de l'ammoniac NH_3 gazeux dans l'eau. La réaction de l'ammoniac avec l'eau conduit à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions hydroxydes OH^- . L'équation chimique de la réaction d'ionisation de NH_3 dans l'eau peut s'écrire sous la forme:



Au cours de cette réaction, il se produit un transfert d'ions hydrogène de l'eau H_2O vers l'ammoniac NH_3 : le composé NH_3 est une base de Bronsted et l'eau est un acide de Bronsted.

Comme l'ammoniac NH_3 est un électrolyte faible, la réaction d'ionisation n'est pas totale; la solution aqueuse d'ammoniac contient des ions ammonium NH_4^+ , des ions hydroxydes OH^- , des molécules d'eau, des molécules d'ammoniac NH_3 et des ions hydronium H_3O^+ .



Un flacon contenant de l'ammoniac commercial.



Solution diluée d'ammoniac.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

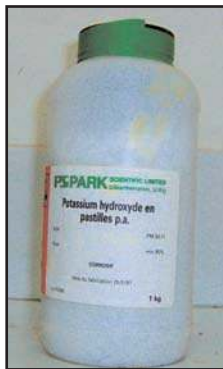
IV.3. LES SOLUTIONS AQUEUSES D'HYDROXYDE DE POTASSIUM

L'hydroxyde de potassium (appelé couramment potasse) de formule KOH est un solide blanc vendu sous forme de pastilles ou de paillettes. Il est déliquescent à l'air comme la soude. Les solutions aqueuses de potasse sont obtenues par réaction de la potasse KOH avec l'eau.

L'équation chimique simplifiée de la réaction de dissociation de la potasse KOH dans l'eau est :



Comme la potasse KOH est un électrolyte fort, tout le composé KOH est ionisé dans l'eau. La solution d'hydroxyde de potassium contient des ions potassium K^+ , des ions hydroxyde OH^- et des ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau.



Un flacon contenant de la potasse en pastille



Solution diluée de potasse.

Remarque

Il est impropre d'utiliser les appellations soude, ammoniac ou potasse pour désigner la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, d'ammoniac ou d'hydroxyde de potassium car cela revient à confondre les solutés NaOH, NH_3 et KOH avec leurs solutions aqueuses correspondantes.

V LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

De nombreux acides et bases font partie de notre environnement. Ils constituent les substances actives de certains produits ménagers. Nous en citons quelques exemples.

V.1. LES DETARTRANTS

Ils sont utilisés pour éliminer le tartre dû à la formation du carbonate de calcium (ou calcaire) CaCO_3 . Les détartrants sont constitués essentiellement d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique H_3PO_4 ou d'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (fig. 5a).

V.2. LES DEBOUCHEURS DE CANALISATIONS

Ils sont constitués de solutions concentrées d'hydroxyde de sodium NaOH ou d'hydroxyde de sodium en pastille (fig. 5b).

V.3. LE VINAIGRE

Il est ajouté couramment aux aliments crus et cuits pour en relever la saveur. Il contient environ 6% en volume d'acide éthanoïque CH_3COOH (fig. 5c).

V.4. LA LEVURE CHIMIQUE

La levure chimique, utilisée en pâtisserie, est une poudre blanche constituée de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Elle est soluble dans l'eau (fig. 5d).

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5 Exemples d'acides et de bases usuels

Exercice résolu

1. Ecrire les équations chimiques des réactions:

a) de l'ammoniac avec l'acide éthanoïque CH_3COOH ;

b) de l'acide nitreux HNO_2 avec l'ion carbonate CO_3^{2-} .

2. Préciser pour chaque réaction l'acide et la base de Bronsted.

3. On considère la réaction d'équation chimique: $\text{HNO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

Dire si cette réaction constitue une réaction acide base ? Si oui préciser l'acide et la base de Bronsted.

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - Une équation chimique doit être électriquement neutre et doit conserver le nombre de mole d'atome de chaque élément. - Utiliser la définition d'un acide et d'une base de Bronsted. 	<p>1. a) L'équation chimique entre CH_3COOH et NH_3 est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$</p> <p>b) L'équation chimique entre HNO_2 et CO_3^{2-} est: $\text{HNO}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{HCO}_3^-$.</p> <p>2. CH_3COOH est un acide, il cède un ion hydrogène à la base NH_3 et donne l'ion éthanoate CH_3COO^-. NH_3 est une base, elle capte un ion hydrogène et se transforme en ion ammonium NH_4^+. HNO_2 est un acide, il cède un ion hydrogène à la base CO_3^{2-} et donne l'ion nitrite NO_2^-. CO_3^{2-} est une base, elle capte un ion hydrogène et se transforme en ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.</p> <p>3. Au cours de cette réaction HNO_3 a donné l'ion nitrate NO_3^-, il cède donc un ion hydrogène qui sera capté par l'ion hydroxyde OH^- pour donner de l'eau. Il y a donc un transfert d'ions hydrogène de HNO_3 à OH^-; la réaction proposée est une réaction acide base. HNO_3 est l'acide et OH^- est la base de Bronsted.</p>

L'essentiel du cours

Selon la théorie de Bronsted :

- un acide est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de libérer un ion hydrogène H^+ au cours d'une réaction chimique.
- une base est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de capter un ion hydrogène au cours d'une réaction chimique.
- une réaction acide base est une réaction de transfert d'ion hydrogène de l'acide vers la base.

Adresse de sites internet conseillés

- <http://encyclopedie-fr.snyke.com/articles/acide.html>
- <http://www.al.lu/chemistry/stuff1/EX1/notions/arrhen.htm>

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Définir un acide selon Arrhenius ; en donner deux exemples.
2. Définir une base selon Bronsted ; en donner deux exemples.
3. Un acide de Bronsted peut-il être une entité chimique chargée ? Si oui donner deux exemples.
4. Ecrire la demi équation permettant de définir un acide AH selon Bronsted. L'appliquer à l'iodure d'hydrogène HI et à l'ion ammonium NH_4^+ .
5. Définir une réaction acide base.
6. Ecrire l'équation chimique de la réaction acide base qui se produit entre l'ion H_3O^+ et l'ammoniac NH_3 .

B. Répondre par vrai ou faux

1. Un acide est un corps composé qui peut libérer un ion hydrogène.
2. Une base est une entité chimique (molécule ou ion) capable de capter un ion hydrogène.
3. L'ion hydroxyde OH^- est une base de Bronsted.
4. Un acide de Bronsted ne peut céder un ion hydrogène qu'en présence d'une base de Bronsted.
5. Lors d'une réaction acide base il y a transfert d'un ion hydrogène d'une base à un acide.
6. L'équation chimique $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ correspond à une réaction acide base.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer :
 - a) un ion hydrogène H^+ ;
 - b) un électron ;
 - c) un ion hydroxyde OH^- .
2. Dans une réaction acide base le transfert d'ion hydrogène a lieu entre :
 - a) un acide et un autre acide ;
 - b) une base et une autre base ;
 - c) un acide et une base.
3. En réagissant avec le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac NH_3 est :
 - a) une base de Bronsted ;
 - b) un acide de Bronsted ;
 - c) une base d'Arrhénius.
4. Une base de Bronsted est une entité chimique capable de :
 - a) libérer un ion hydroxyde OH^- ;
 - b) capter un ion hydrogène H^+ ;
 - c) céder un ion hydrogène H^+ .

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

1. Préciser parmi les entités suivantes celles qui sont des acides ou des bases selon Bronsted :

a) acide nitrique HNO_3 ;	b) sulfure d'hydrogène H_2S
c) ion éthanoate CH_3COO^- ;	d) ion carbonate CO_3^{2-} ;
e) acide sulfurique H_2SO_4 ;	f) ion hydroxyde OH^- .
2. Ecrire dans chaque cas la demi équation correspondante.

LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Exercice 2

On considère les réactions d'équation chimique :

- a) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{sd})}$;
- b) $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$;
- c) $\text{HNO}_3_{(\text{lq})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} + \text{NO}_3^-$;
- d) $4 \text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_2_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$;
- e) $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(\text{lq})} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

Préciser parmi ces réactions celles qui sont des réactions acide bases.

Exercice 3

Pour chacune des réactions acide bases suivantes, indiquer l'acide et la base de Bronsted.

- a) $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$;
- b) $\text{HF}_{(\text{g})} + \text{NH}_3_{(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$;
- c) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$;
- d) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$;
- e) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HPO}_4^{2-}$.

Exercice 4

1. L'ion anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ est un acide selon Bronsted.
 - a) Ecrire la demi équation correspondante.
 - b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu entre cet acide et l'ion hydroxyde OH^- .
2. L'ion phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ est une base selon Bronsted.
 - a) Ecrire la demi équation correspondante.
 - b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu entre cette base et l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 5

On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en faisant réagir du chlorure d'hydrogène gazeux HCl avec de l'eau.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
2. S'agit-il d'une réaction acido-basique ? Si oui préciser l'acide et la base de Bronsted.
3. Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique on peut lire les indications suivantes : $d = 1,12$; pourcentage en masse de $\text{HCl} = 25\%$ et $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 - a) Préciser la signification de chaque donnée portée sur l'étiquette ?
 - b) Calculer la quantité de chlorure d'hydrogène nécessaire pour fabriquer 1 litre de cette solution d'acide commerciale.
 - c) En déduire le volume de chlorure d'hydrogène gaz nécessaire pour la préparation de cette solution d'acide chlorhydrique.

Donnée : dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES ACIDES ET LES BASES DANS LA VIE QUOTIDIENNE

Des acides et des bases sont présents dans de nombreux produits que nous utilisons souvent dans notre vie quotidienne.

I DANS L'ALIMENTATION

Un des acides (du latin acidus : aigre) les plus courants est l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (du latin acé-tum : vinaigre) que l'on trouve dans le vinaigre et de nombreux produits (fig.6).

Apparu il y a environ 5000 ans en Mésopotamie, le vinaigre est obtenu par la fermentation du vin et plus généralement de solutions alcooliques (alcool de betterave, cidre, bière, etc.) en présence du dioxygène et sous l'effet d'une bactérie tel que l'acétobacter.

Les pommes sont riches en acide malique, alors que les agrumes le sont en acide citrique et en acide ascorbique plus couramment appelé vitamine C (fig.7).

Les boissons au cola contiennent de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone dissous et de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .

Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , présents dans la levure avec l'acide tartrique, génèrent du dioxyde de carbone lors du pétrissage de la pâte ce qui la fait gonfler.



Figure 6 : Le vinaigre contient de l'acide acétique



Figure 7 : Les fruits contiennent des acides

II DANS LES PRODUITS MENAGERS

- L'acide chlorhydrique est présent dans de nombreux détartrants ménagers car il réagit avec le calcaire CaCO_3 (appelé couramment tartre).
- D'autres acides, comme l'acide sulfamique $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ou l'acide phosphorique, sont également utilisés pour le détartrage.
- L'hydroxyde de sodium favorise l'hydrolyse des corps gras et des protéines. C'est pour cela qu'il est utilisé dans les produits destinés aux débouchages des canalisations et au nettoyage des fours.
- Les lessives contiennent de nombreuses bases : des ions carbonate CO_3^{2-} des ions tripolyphosphates $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, etc.

Des risques à connaître

Les acides et les bases sont très corrosifs : leurs solutions concentrées attaquent les tissus organiques. Des indications relatives à ces dangers sont portées sur les emballages des produits correspondants. Au laboratoire, il faut porter une blouse et des lunettes de protection pour manipuler ces produits. Des gants sont aussi nécessaires lorsque la concentration des solutions acides ou basiques utilisées est supérieure à 1 mol.L^{-1} . Ces mesures de précaution doivent aussi être prises dans la vie courante.

Questions

1. Rechercher la signification des mots : fermentation, tartre et hydrolyse.
2. Pourquoi l'hydroxyde de sodium est-il présent dans des nettoyeurs pour four ?
3. Repérer dans le paragraphe (II) du texte un acide et une base. Ecrire les demi équation correspondantes.
4. Ecrire l'équation de la réaction entre une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et le calcaire CaCO_3 .
5. L'étiquette d'une bouteille de vinaigre indique $8,0^\circ$. Ce degré d'acidité d'un vinaigre est égal à la masse, exprimée en grammes, d'acide acétique contenu dans 100 g de vinaigre. Déterminer la concentration C de ce vinaigre en acide acétique. La masse volumique du vinaigre vaut $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

DOCUMENT

PREPARATION DE L'EAU DEMINERALISEE

L'eau du robinet, bien que potable, n'est pas pure: elle contient des gaz et des sels minéraux dissous. La solubilité des gaz, diminue fortement lorsque la température s'élève, l'ébullition prolongée de l'eau permet d'éliminer les principaux gaz (O_2 , N_2 , CO_2 , etc.) dissous dans l'eau naturelle.

Les sels dissous dans l'eau forment des anions tels que les ions chlorure, nitrate, sulfate, carbonate et hydrogénocarbonate et des cations tels que les ions sodium, potassium, magnésium et calcium. Leurs concentrations respectives dépendent du lieu d'extraction de l'eau : une eau contenant beaucoup d'ions calcium et magnésium est dite dure.

Une eau dure empêche les savons de mousser et entartre les canalisations par formation de précipités de carbonate de calcium ou de magnésium : il est nécessaire de l'adoucir.

Pour adoucir ou déminéraliser une eau, on utilise plusieurs procédés dont les résines échangeuses d'ions.

Les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont constituées de macromolécules tridimensionnelles sur lesquelles sont fixés des groupements ionisables. On distingue les résines cationiques et les résines anioniques .

Les résines cationiques permettent d'échanger des cations : leur groupe actif est donc un anion de type sulfonate $R-SO_3^-$, phosphonate $R-PO_3^{2-}$, ou carboxylate $R-CO_2^-$

Les résines anioniques permettent d'échanger des anions : leur groupe actif est donc un cation de type alkylammonium $R-N(CH_3)_3^+$.

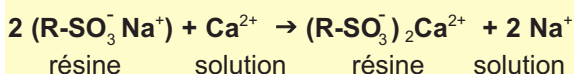
L'échange d'ions s'effectue à la surface de la résine ; la surface de contact doit être la plus grande possible : les résines se présentent donc sous la forme de minuscules grains (fig.8).



Figure 8 : Graines de résines échangeuses d'ions.

Adoucissement de l'eau

Adoucir l'eau consiste à remplacer les ions calcium ou magnésium par des ions sodium. Pour cela, on fait passer l'eau dure sur une résine cationique porteuse d'ions sodium (fig.9). L'équation-bilan de la réaction qui se produit est:



Le passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium permet ensuite de régénérer la résine : la réaction qui se produit alors au contact de cette résine est la réaction inverse de l'équation chimique précédente.

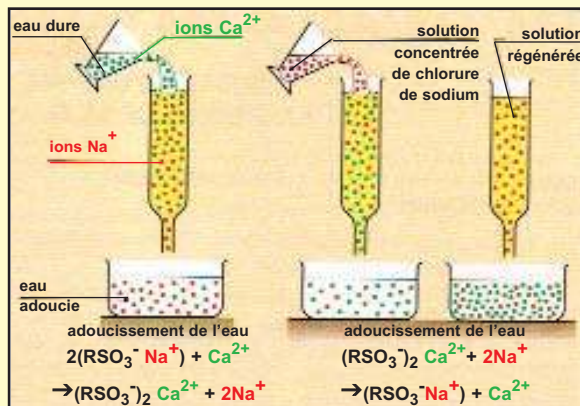


Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'un adoucisseur d'eau

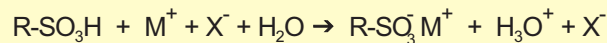
LES ACIDES ET LES BASES DE BRONSTED

Déminéralisation de l'eau

Déminéraliser ou désioniser une eau consiste à éliminer la plupart des ions naturellement présents dans l'eau.

A cette fin, on fait passer de l'eau au travers de deux résines, l'une cationique de type acide, l'autre anionique de type basique.

Considérons une solution contenant des cations M^+ et des anions X^- . Son passage au travers d'une résine cationique de type $R-SO_3H$ permet de remplacer les ions M^+ par des ions H_3O^+ :



La solution d'acide fort alors obtenue passe sur une résine anionique de type basique $R-N(CH_3)_3^+ OH^-$. Les ions X^- de la solution sont remplacés par des ions hydroxyde OH^- qui réagissent avec les ions hydronium H_3O^+ de la solution (fig.10).

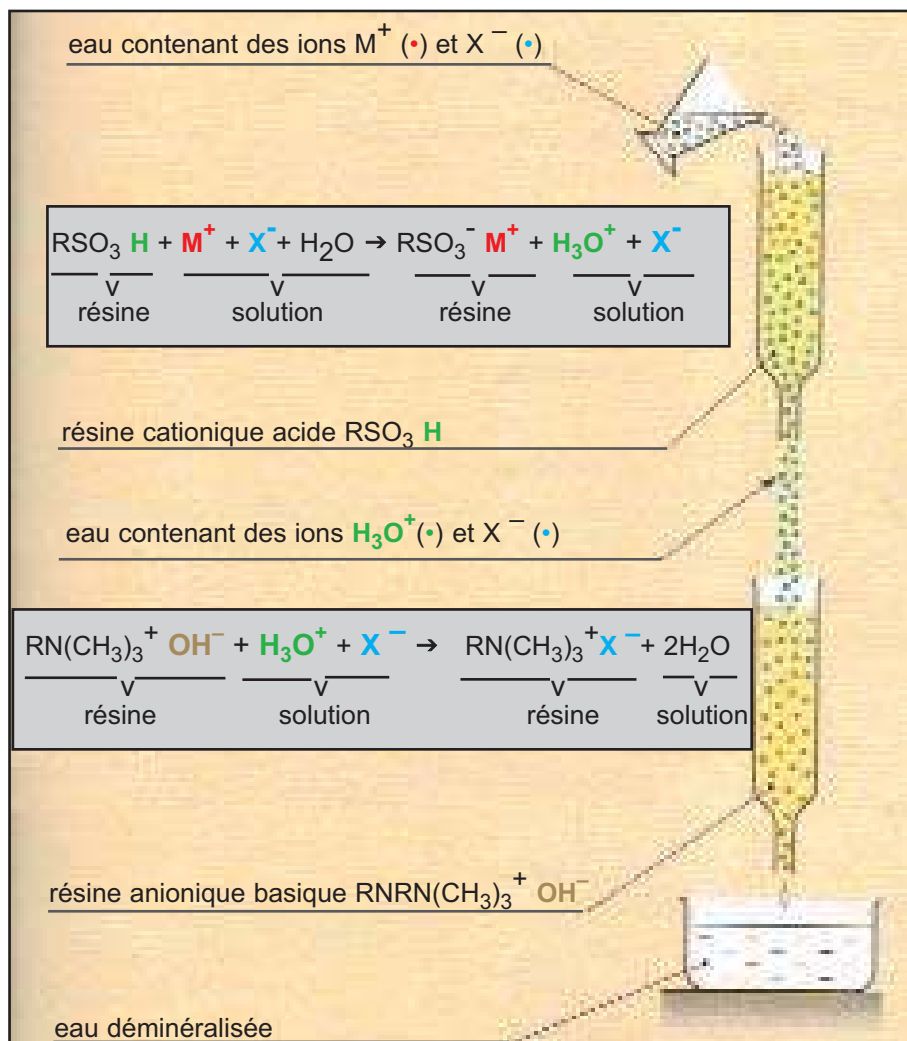
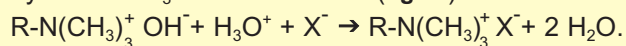


Figure 10 : Principe de la déminéralisation de l'eau
(D'après chimie Terminale C Duryphy)

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE



Champ de blé parsemé de bleuet et de coquelicot

Les couleurs très différentes du bleuet et du coquelicot sont dues à une même substance naturelle la cyanidine. Elle apparaît rouge dans la sève du coquelicot et bleue dans la sève du bleuet. Pourquoi sa couleur varie elle ?

Plan

I LES COUPLES ACIDE BASE

II LES RÉACTIONS ACIDE BASE : DÉFINITION ET EXEMPLES

Objectifs

- Définir un couple acide base ;
- Représenter un couple acide base par son symbole et son équation formelle.
- Connaître quelques couples acide base ;
- Ecrire l'équation chimique d'une réaction acido-basique connaissant les couples acide base mis en jeu ;
- Retrouver les couples acide base mis en jeu dans une réaction acido-basique.

Tester ses prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

- Acide et base selon Bronsted

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer un ion hydrogène.
2. Lorsque une base de Bronsted réagit avec l'eau, elle capte un ion hydrogène.
3. En réagissant avec l'eau, l'ammoniac se comporte comme une base de Bronsted.
4. Une base est une entité chimique capable de capter un ion hydrogène.

- Réaction acide base

1. Une réaction acide base correspond à un transfert d'ion hydrogène d'un acide vers une base.
2. La réaction d'équation chimique : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}_{(sd)} \rightarrow \text{Cu}_{(sd)} + \text{Fe}^{2+}$ est une réaction acide base.
3. La réaction d'équation chimique : $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ est une réaction acide base.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

I LES COUPLES ACIDE BASE

I.1. LE COUPLE ION AMMONIUM/AMMONIAC

Considérons l'équation chimique (1) décrite dans le paragraphe II.1 du chapitre précédent.



Au cours de cette réaction :

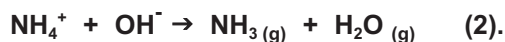
- Le chlorure d'hydrogène HCl cède un ion hydrogène et se transforme en ion chlorure Cl⁻ : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ammoniac capte un ion hydrogène et se transforme en ion ammonium NH₄⁺ : elle joue le rôle de base.



Considérons maintenant l'équation chimique (2) décrite dans le paragraphe II.2 du chapitre précédent.



Au cours de cette réaction :

- L'ion ammonium NH₄⁺ libère un ion hydrogène et donne de l'ammoniac NH₃ : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ion hydroxyde capte un ion hydrogène et se transforme en eau : il joue le rôle de base.



Ainsi en tenant compte des deux demi réactions (1b) et (2a) on peut noter qu'il est possible de passer de la base NH₃ à l'acide NH₄⁺ ou inversement en changeant simplement les conditions expérimentales.

Ces deux transformations peuvent être groupées en une seule demi équation ou équation formelle écrite avec une double flèche selon :



Les deux entités chimiques NH₄⁺ et NH₃ sont dites **conjuguées**, elles forment un **couple acide base** représenté par le symbole NH₄⁺/NH₃.

NH₄⁺ est la **forme acide** du couple et NH₃ est sa **forme basique**.

I.2. LE COUPLE ACIDE BENZOÏQUE/ION BENZOATE

I.2.1. REACTION ENTRE L'ACIDE BENZOÏQUE ET L'EAU

a. Expérience et observation

Introduire environ 1,5 g de cristaux d'acide benzoïque C₆H₅CO₂H dans un bêcher contenant à peu près 20 ml d'eau distillée. Mettre le mélange sous agitation magnétique pendant deux minutes environ.

Constater que tout l'acide benzoïque introduit n'est pas totalement dissous dans l'eau (fig.1). Filtrer le mélange et fractionner le filtrat en deux parties (F1) et (F2).

Ajouter, à la solution (F1) quelques gouttes de BBT. Le BBT vire du vert au jaune (fig.2).

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE



Figure. 1 : Le mélange d'acide benzoïque et d'eau après agitation.

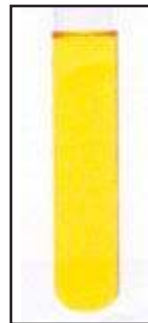
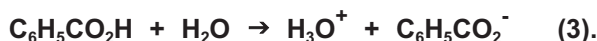


Figure. 2 : Action du BBT sur le filtrat F1.

b. Interprétation

Le virage du BBT au jaune prouve que la solution obtenue est acide. L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ a donc réagi avec l'eau pour donner des ions hydronium H_3O^+ et des ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$. L'équation chimique de la réaction est :



I.2.2. REACTION ENTRE L'ION BENZOATE ET L'ION HYDRONIUM

a. Expérience et observation

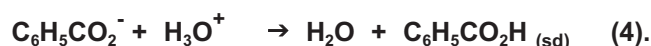
Ajouter au filtrat (F2) précédent environ 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ (fig.3). Observer la réapparition de cristaux blancs.



Figure 3 : Action de l'acide chlorhydrique sur le filtrat (F2)

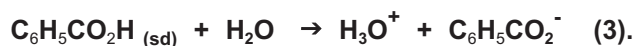
b. Interprétation

Le solide blanc est de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$. En conséquence les ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$ contenus dans le filtrat (F2) et issus de la dissolution et de la dissociation ionique de l'acide benzoïque réagissent avec les ions hydronium de la solution d'acide chlorhydrique pour donner de l'acide benzoïque et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est :



I.2.3. LE COUPLE ACIDE BENZOÏQUE/ION BENZOATE : $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$

Reprenons l'équation chimique (3) de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.



LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

Au cours de cette réaction :

- L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ cède un ion hydrogène et se transforme en ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$: il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'eau capte un ion hydrogène et se transforme en ion hydronium H_3O^+ : elle joue le rôle de base.

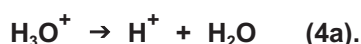


Considérons maintenant l'équation chimique (4) entre l'ion benzoate et l'ion hydronium.

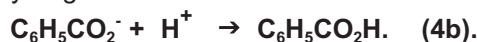


Au cours de cette réaction :

- L'ion hydronium H_3O^+ libère un ion hydrogène et donne de l'eau H_2O : il joue le rôle d'acide de Bronsted.



- L'ion benzoate capte un ion hydrogène et se transforme en acide benzoïque: il joue le rôle de base.



Ainsi en tenant compte des deux demi réactions (3a) et (4b) on peut noter qu'il est possible de passer de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ à la base $C_6H_5CO_2^-$ et inversement en changeant simplement les conditions expérimentales.

Ces deux transformations peuvent être groupées en une seule demi équation ou équation formelle écrite avec une double flèche selon:



Les deux entités chimiques $C_6H_5CO_2H$ et $C_6H_5CO_2^-$ sont dites conjuguées, elles forment un couple acide base représenté par le symbole $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$.

$C_6H_5CO_2H$ est la forme acide du couple et $C_6H_5CO_2^-$ est sa forme basique.

I.3. GENERALISATION

I.3.1. Définition d'un couple acide base

Un couple acide base est constitué de deux entités chimiques jouant l'une le rôle d'acide et l'autre le rôle de base conjuguée tel qu'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.

Si on désigne l'acide par AH et par A^- sa base conjuguée, le symbole du couple est AH/A^- .

L'équation formelle associée à ce couple est :



Remarques

- La seule différence entre les formules de l'acide et de la base conjuguée est l'existence d'un ion hydrogène supplémentaire dans la formule de l'acide.
- La forme acide figure en premier dans l'écriture du symbole d'un couple acide base.
- La forme acide AH peut être une entité chargée tel que l'ion ammonium NH_4^+ .

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

I.3.2. Autres exemples de couples acide base

a. Couples acide base courants

Dans le tableau ci-dessous figurent d'autres exemples de couples acide base ainsi que les équations formelles correspondantes.

Nom de la forme acide	Nom de la forme basique	Couple AH/A ⁻	Equation formelle
Acide éthanoïque	Ion éthanoate	CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ H ⇌ H ⁺ + CH ₃ CO ₂ ⁻
Acide nitreux	Ion nitrite	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	HNO ₂ ⇌ H ⁺ + NO ₂ ⁻
Ion méthylammonium	Méthylamine	CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₃ ⁺ ⇌ H ⁺ + CH ₃ NH ₂
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄ ⇌ H ⁺ + HSO ₄ ⁻

Exercice d'entraînement

Enoncé

On considère les entités chimiques suivantes : HS⁻ ; SO₄²⁻ ; HCO₂H ; H₂S ; NH₃ ; Cl⁻ ; NH₄⁺ ; HCO₂⁻ ; HCl et SO₂.

- Donner les symboles des couples acide base qu'on peut former avec ces entités.
- Ecrire pour chaque couple acide base l'équation formelle correspondante.

Solution

1. Les couples acide base à considérer sont : H₂S/HS⁻ ; HCO₂H/HCO₂⁻ ; NH₄⁺/NH₃ et HCl/Cl⁻.

Les deux entités SO₄²⁻ et SO₂ ne forment pas un couple acide base car on ne peut pas passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'ion hydrogène H⁺.

Couple acide base	Equation formelle
H ₂ S/HS ⁻	H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻
HCO ₂ H/HCO ₂ ⁻	HCO ₂ H ⇌ H ⁺ + HCO ₂ ⁻
NH ₄ ⁺ /NH ₃	NH ₄ ⁺ ⇌ H ⁺ + NH ₃
HCl/Cl ⁻	HCl ⇌ H ⁺ + Cl ⁻

b. Couples acide base de l'eau

- Le couple acide base H₃O⁺/H₂O

L'ion hydronium H₃O⁺ peut céder un ion hydrogène en donnant de l'eau. L'eau est donc la base conjuguée de l'ion hydronium. Ces deux entités forment le couple acide base H₃O⁺/H₂O dont l'équation formelle est :



LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

- Le couple acide base H₂O/OH⁻

L'ion hydroxyde OH⁻ peut capter un ion hydrogène en donnant de l'eau. L'eau est donc l'acide conjugué de l'ion hydroxyde. Ces deux entités forment le couple acide base H₂O/OH⁻ dont l'équation formelle est :



Les deux couples précédents H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ sont appelés "couple de l'eau".

I.4. NOTION D'AMPHOLYTE

I.4.1. Cas de l'eau

D'après les deux exemples précédents on peut noter que l'eau est la base du couple H₃O⁺/H₂O et l'acide du couple H₂O/OH⁻. L'eau peut donc, selon le milieu où elle se trouve, se comporter comme un acide ou comme une base : on dit que l'eau est un **ampholyte** (ou que l'eau a un caractère **amphotère**).

I.4.2. Autres exemples d'ampholytes

Une entité chimique est appelée **ampholyte** si elle est la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base. Dans le tableau ci-dessous, on donne des exemples d'ampholytes autre que l'eau.

Ampholyte	Couples acide base
Ion hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻ et HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
Ion hydrogènesulfate HSO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻ et HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻
Ammoniac NH ₃	NH ₄ ⁺ /NH ₃ et NH ₃ /NH ₂ ⁻
Ion hydrogènesulfure HS ⁻	H ₂ S/HS ⁻ et HS ⁻ /S ²⁻

II LES REACTIONS ACIDE BASE : DEFINITION ET EXEMPLE

II.1. EXEMPLE DE REACTION ACIDE BASE : REACTION DES IONS AMMONIUM AVEC LES IONS HYDROXYDE

Nous avons vu dans le chapitre précédent (paragraphe II.2) que les ions ammonium NH₄⁺ réagissent avec les ions hydroxyde OH⁻ pour donner de l'ammoniac NH₃ et de l'eau H₂O. L'équation chimique de la réaction est :



Comme NH₃ est la base conjuguée de NH₄⁺ et H₂O est l'acide conjugué de OH⁻, cette réaction met en jeu les deux couples acide base NH₄⁺/NH₃ et H₂O/OH⁻.

Au cours de cette réaction l'acide NH₄⁺ cède un ion hydrogène à la base OH⁻ pour donner la base NH₃ et l'acide H₂O. Il s'agit donc d'une réaction acide base.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

II.2. DEFINITION D'UNE REACTION ACIDE BASE

Le résultat précédent peut être généralisé.

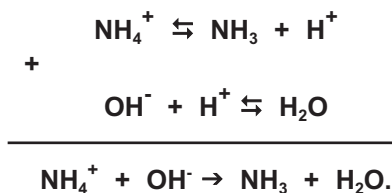
Une réaction acide base est une réaction où se produit **un transfert d'ion hydrogène H^+** entre la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base.

Une réaction acide base fait intervenir nécessairement deux couples acide base.

II.3. EQUATION CHIMIQUE D'UNE REACTION ACIDE BASE

II.3.1. Exemple

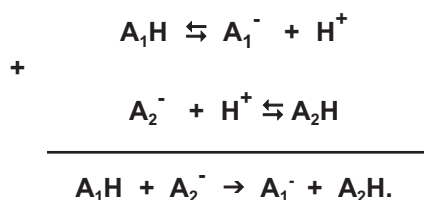
Pour retrouver l'équation chimique de la réaction acide base entre l'ion ammonium NH_4^+ et l'ion hydroxyde OH^- , il suffit de combiner les équations formelles associées aux deux couples acide base NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^- de façon tel que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan :



II.3.2. Généralisation

Considérons deux couples acide base quelconques symbolisés par A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- .

L'équation chimique de la réaction de l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- avec la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- s'obtient par combinaison des deux équations formelles des deux couples considérés de façon tel que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan :



Exercice d'entraînement

Enoncé

- Donner le couple acide base mettant en jeu :
 - l'acide éthanóique CH_3CO_2H ;
 - la base ammoniac NH_3 .
- Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple acide base.
- En déduire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóique et l'ammoniac.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

Solution

- a) L'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a pour base conjuguée l'ion éthanóate CH_3CO_2^- . Les deux entités forment le couple acide base $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

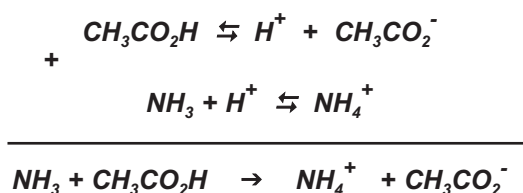
b) La base ammoniac NH_3 a pour acide conjugué l'ion ammonium NH_4^+ . Les deux entités forment le couple acide base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- L'équation formelle associée au couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ est :



L'équation formelle associée au couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est :



- En combinant les équations formelles des deux couples acide base on obtient l'équation chimique de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'ammoniac :



Exercice résolu

Enoncé

L'entartrage des cafetières ou des canalisations d'eau est dû à la formation d'un dépôt solide de carbonate de calcium CaCO_3 (couramment appelé tartre) lié au chauffage de l'eau. Pour éliminer le tartre des cafetières on utilise souvent l'acide sulfamique.

Dans un premier temps, on prépare une solution en dissolvant de l'acide sulfamique dans de l'eau tiède.

Ensuite on fait passer cette solution dans la cafetière pour éliminer le dépôt blanchâtre de carbonate de calcium. Au cours de la réaction les ions carbonate CO_3^{2-} sont transformés en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . L'hydrogénocarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est soluble dans l'eau. Dans certains cas on peut observer un dégagement gazeux.

- Donner la formule de l'acide sulfamique sachant que sa base conjuguée est l'ion sulfamate de formule NH_2SO_3^- . Ecrire le symbole du couple acide base correspondant.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction acide base de l'acide sulfamique avec l'eau. Préciser les couples acide base mis en jeu et donner pour chacun l'équation formelle correspondante.
- On considère la réaction de l'ion hydronium avec les ions carbonate du tartre. Préciser les couples acide base mis en jeu au cours de cette réaction. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- Dans le cas où l'acide sulfamique est utilisé en excès, les ions hydrogénocarbonate peuvent réagir également avec les ions hydronium.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - Cette réaction permet-elle d'expliquer le dégagement gazeux observé dans ce cas ?

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

Solution

Méthode et Conseils de résolution	Solution
<p>- Pour trouver la formule de l'acide conjugué il suffit d'ajouter un ion hydrogène à la formule de la base.</p> <p>- Une réaction acide base a lieu entre l'acide d'un couple acide base et la base d'un autre couple acide base.</p> <p>- Pour trouver l'équation de la demi réaction correspondant à un couple acide base il faut utiliser la définition d'un acide et d'une base de Bronsted.</p>	<p>1. L'acide conjugué de la base NH_2SO_3^- est $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Le Couple acide base a pour symbole: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2\text{SO}_3^-$.</p> <p>2. L'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ est un acide de Bronsted et l'eau H_2O est une base de Bronsted. Au cours de la réaction $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ cède un ion hydrogène à l'eau et se transforme en ion NH_2SO_3^-: l'équation chimique de la réaction est: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2\text{SO}_3^-$ Les couples mis en jeu au cours de cette réaction sont : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2\text{SO}_3^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Les équations formelles correspondant aux deux couples acide base sont : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}_{(\text{sd})} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2\text{SO}_3^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}.$ </p> <p>3. Au cours de la réaction de l'ion hydronium H_3O^+ avec les ions carbonate CO_3^{2-} du tartre, les couples acide base mis en jeu sont : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Les demi équations correspondant à ces deux couples sont: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}.$ L'équation de la réaction est la combinaison des deux demi équations précédentes de façon tel que l'ion hydrogène transféré n'apparaisse pas: $\begin{array}{r} \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \\ + \quad \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \\ \hline \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}. \end{array}$ </p> <p>4. a) On a une réaction entre l'acide H_3O^+ du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et la base HCO_3^- du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$: $\begin{array}{l} \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ Soit donc : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}.$ b) Oui cette réaction explique le dégagement du gaz carbonique CO_2 dans le cas où le détartrant est introduit en excès. En effet pour que cette réaction ait lieu, il faut que les deux réactifs HCO_3^- et H_3O^+ soient présents. Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont forcément présents parce qu'ils sont un produit de la réaction entre les ions carbonate CO_3^{2-} du tartre et les ions H_3O^+. Les ions H_3O^+ sont aussi présents car le détartrant a été introduit en excès.</p>

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

L'essentiel du cours

- Deux entités chimiques constituent un couple acide base s'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.
- Une entité chimique qui constitue la forme acide d'un couple acide base et la forme basique d'un autre couple acide base est appelée ampholyte.
- Une réaction acide base fait intervenir deux couples acide base.

Pour retrouver l'équation chimique de la réaction entre l'acide A_1H et la base A_2^- il suffit de combiner les équations formelles associées aux deux couples acide base A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- de façon tels que les ions hydrogène transférés n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Adresse de sites internet conseillés

- <http://www.scientillula.net/tstc/chimie/partieB/page4/cadres.html>

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Rappeler la définition d'un couple acide base. En donner deux exemples.
2. Quelle différence y a-t-il entre les formules d'un acide et de sa base conjuguée ?
3. Qu'est-ce qu'un ampholyte acide base ?
4. Donner les couples acide base de l'eau et préciser le rôle qu'elle y joue.
5. Combien de couples acide base interviennent dans une réaction chimique ?
6. Comment obtenir l'équation chimique de la réaction acide base qui se produit entre l'acide du couple A_1H/A_1^- et la base d'un autre couple A_2H/A_2^- ?

B. Répondre par vrai ou par faux

1. Deux entités chimiques constituent un couple acide base s'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte d'un ion hydrogène.
2. La forme acide figure en premier lieu dans l'écriture du symbole d'un couple acide base.
3. Le couple HCO_2H/HCO_2^- a pour équation formelle: $HCO_2^- \rightleftharpoons H^+ + HCO_2H$.
4. Le couple H_2O_2/H_2O est un couple acide base.
5. L'une au moins des deux entités chimiques formant un couple acide base est un ion.
6. La réaction acide base d'équation : $HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$ met en jeu les couples acide base HSO_4^-/SO_4^{2-} et H_2O/H_3O^+ .
7. L'eau est un ampholyte car elle peut, selon le milieu où elle se trouve, se comporter comme un acide ou une base.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Un couple acide base est constitué:
 - a) de deux acides ou de deux bases ;
 - b) d'un acide et d'une base quelconque ;
 - c) d'un acide et de sa base conjuguée.
2. L'acide conjugué de la méthylamine CH_3NH_2 est :
 - a) CH_3NH^- ;
 - b) $CH_3NH_3^+$;
 - c) NH_4^+ .
3. Le couple acide base H_2S/HS^- a pour équation formelle :
 - a) $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$;
 - b) $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$;
 - c) $HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$.
4. Les entités chimiques HNO_2 et NO_2^- forment un couple acide base dont le symbole est :
 - a) NO_2^-/HNO_2 ;
 - b) HNO_2/NO_2^- ;
 - c) (HNO_2, NO_2^-) .
5. Une réaction acide base met en jeu:
 - a) un seul couple acide base ;
 - b) deux couples acide base ;
 - c) au moins deux couples acide base.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

1. Préciser parmi les couples donnés ci-dessous ceux qui peuvent former un couple acide- base :
($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_3CO_2^-) ; (H_2PO_4^- , H_3PO_4) ; (NH_3 , NH_2^-) et (Mn^{2+} , MnO_4^-).
2. Préciser la forme acide et la forme basique pour chaque couple identifié.
3. Ecrire l'équation formelle associée à chaque couple acide base.

Exercice 2

On considère les bases de Bronsted suivantes : HCO_3^- ; NO_3^- ; S^{2-} ; HS^- ; HSO_4^- ; OH^- et CH_3NH_2 .

1. Donner la formule de l'acide conjugué de chaque base.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'eau avec :
 - a) la base méthylamine CH_3NH_2 ;
 - b) l'acide conjugué de la base HSO_4^- .
3. Peut-on dire que l'eau est un amphotère acide base ?

Exercice 3

On considère les acides de Bronsted suivants : HI ; HBr ; HS^- ; CH_3OH ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3NH_3^+ .

1. Donner la formule de la base conjuguée de chaque acide.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'eau avec :
 - a) l'acide HI ;
 - b) la base conjuguée de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.
3. Préciser les couples acide base de l'eau mis en jeu dans les réactions précédentes.

Exercice 4

Les ions hydrogénosulfure HS^- et borate BO_2^- sont des bases.

1. Ecrire le symbole et l'équation formelle des couples acide base mettant en jeu ces bases.
2. En déduire l'équation de la réaction acide base qui peut se produire entre l'acide fluorhydrique HF et :
 - a) l'ion hydrogénosulfure ;
 - b) l'ion borate.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 5

Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'acide sulfureux H_2SO_3 selon la réaction :



1. Montrer qu'il s'agit d'une réaction acide base.
2. Donner le symbole et l'équation formelle de chacun des couples acide base mis en jeu.

Exercice 6

1. Ecrire le symbole et l'équation formelle du couple acide base dont la base conjuguée est l'ion hydroxyde.
2. Ecrire le symbole et l'équation formelle du couple acide base dont l'acide conjugué est l'acide nitrique HNO_3 .
3. On mélange 30 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration C_1 égale à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration C_2 égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

- a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- b) Déterminer à la fin de la réaction, supposée totale, les concentrations molaires des ions hydroxyde OH^- et des ions nitrate NO_3^- dans la solution.

Exercice 7

On dissout 480 ml de chlorure d'hydrogène dans assez d'eau pour obtenir 250 mL de solution.

1. Donner le symbole et l'équation formelle du couple acide base correspondant au chlorure d'hydrogène.
2. Donner le symbole et l'équation formelle du couple acide base faisant intervenir l'eau.
3. En déduire l'équation chimique de la réaction acide base qui a lieu.
4. Calculer les concentrations molaires en ions hydronium H_3O^+ et en ions chlorure Cl^- dans la solution.

Donnée : Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est $V_M = 24 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 8

On veut préparer 200 mL d'une solution (S) de sulfite de sodium Na_2SO_3 de concentration molaire C_1 égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par dissolution dans l'eau du sulfite de sodium hydraté solide ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$).

1. Calculer la masse du solide à dissoudre.
2. Indiquer le mode opératoire à suivre pour préparer la solution (S).
3. On mélange 20 mL de la solution (S) avec 10 mL d'une solution d'acide sulfureux H_2SO_3 de concentration molaire $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Etablir l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - b) Déterminer à la fin de la réaction, supposée totale, les concentrations molaires des ions sulfite SO_3^{2-} et des ions hydrogénosulfite HSO_3^- dans le mélange.

Donnée : Les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont: H = 1 ; O = 16 ; Na = 23 et S = 32.

LES COUPLES ACIDE BASE ET LES REACTIONS ACIDE BASE

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LE GOUT ACIDE

L'acidité est due à la présence d'ions hydrogène libres cédés par des acides tels que l'acide acétique du vinaigre, l'acide phosphorique ajouté à certaines boissons pour en rehausser le goût, et l'acide carbonique des eaux gazéifiées. On pense que les papilles gustatives situées sur les côtés de la langue contiennent des protéines riches en groupe carboxylate ($-\text{CO}_2^-$) qui peuvent se transformer en groupement carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) en présence d'un acide, ce qui modifie la forme des protéines, et envoie des impulsions au cerveau.

D'après *Molécules au quotidien*,
P. Atkins, Inter Editions, 1989

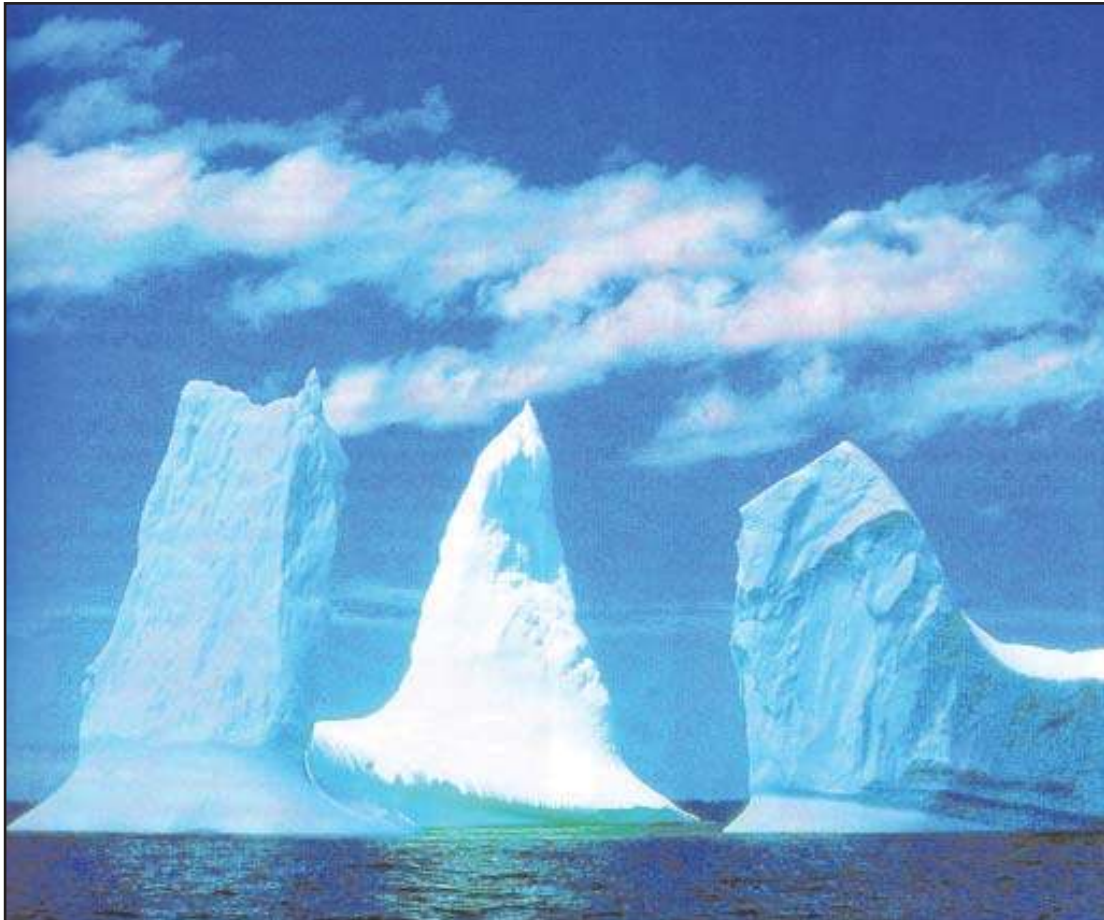
Questions

1. Le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ est responsable des propriétés acido-basiques des eaux gazéifiées. En déduire la formule de l'acide carbonique cité dans le texte.
2. Citer une entité chimique qui comporte le groupement carboxylate. Donner le couple acide base correspondant.
3. Que se passe-t-il au niveau des papilles du côté de la langue lorsqu'on consomme une vinaigrette ?

Donnée : Une vinaigrette est une sauce à base de vinaigre, d'huile d'olive et de sel.

Thème N° 3

MESURE D'UNE QUANTITE DE MATIERE



Chapitre n° 7

Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique

Chapitre n° 8

Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique

CH₄ + 2 O₂

Chapitre N° 7

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE



*Détartrant ménager contenant environ
5% en masse d'acide chlorhydrique*



*Déboucheur de lavabo contenant
environ 20% en masse de soude*



Les déboucheurs vendus dans le commerce sont des solutions qui contiennent **20% en masse environ de soude** Na OH. Un détartrant commercial est une solution qui contient en **moyenne 5%** d'acide chlorhydrique. Dans un laboratoire d'analyse comment peut-on déterminer la concentration molaire de ces solutions ?

Plan

- I REACTION D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FORT AVEC UNE SOLUTION DE BASE FORTE.
- II REACTION D'OXYDOREDUCTION : REACTION ENTRE LES IONS PERMANGANATE ET LES IONS FER (II) EN MILIEU ACIDE.

Objectifs

- Préciser le but d'un dosage;
- Définir l'équivalence acido-basique et l'équivalence redox;
- Réaliser un dosage;
- Citer les caractères d'une réaction de dosage;
- Ecrire l'équation chimique d'une réaction de dosage .

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

Réactions acide base

1. Un acide est une entité chimique capable de libérer un ion hydrogène H^+ au cours d'une réaction chimique.
2. Un acide fort s'ionise totalement dans l'eau.
3. Une base forte s'ionise partiellement dans l'eau.
4. Les formes acide et basique d'un couple acide base diffèrent d'un ion hydrogène H^+ .
5. Les couples H_3O^+ / H_2O , HCl / Cl^- , H_2O / OH^- et H_3O^+ / H_2 sont des couples acide base.
6. Une réaction acide base met en jeu plusieurs couples acide base.
7. L'équation chimique de la réaction d'une solution d'acide fort avec une solution de base forte se réduit à: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$.

Réactions d'oxydoréduction

1. Un oxydant est une entité chimique capable de gagner des électrons.
2. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le réducteur subit une réduction.
3. Une réaction d'oxydoréduction est toute réaction chimique mettant en jeu un transfert d'électrons entre ses réactifs.
4. Les couples: Cu^{2+} / Cu , MnO_4^- / Mn , $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} sont des couples redox.
5. L'équation chimique: $MnO_4^- + 6 H_3O^+ + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + 12 H_2O$ est correcte.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I REACTION D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FORT AVEC UNE SOLUTION DE MONOBASE FORTE

I.1. ETUDE QUALITATIVE

I.1.1. Expérience et observations

On dispose de deux solutions (S_1) et (S_2) de chlorure d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium fraîchement préparées, de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Prélever 20 cm^3 de chaque solution et mesurer leur température ;
- Mélanger les deux prélèvements dans un becher et mesurer la température et le pH du mélange.

Constater que :

- La température du mélange est plus élevée que celle de chacune des solutions (S_1) et (S_2) ;
- Le pH du mélange est égal à 7.

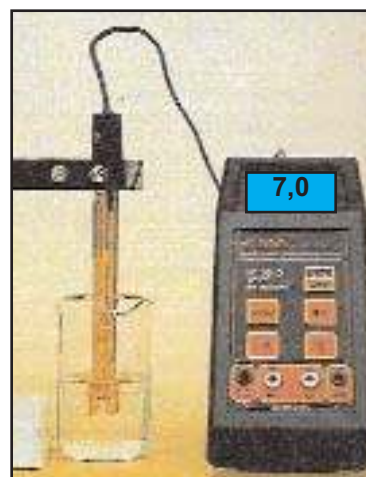


Figure 1 : Mesure du pH du mélange des solutions d'acide chlorhydrique et de soude.

I.1.2. Interprétation

Le dégagement de chaleur indique qu'une réaction chimique exothermique s'est produite lors du mélange des deux solutions.

Le pH neutre du mélange ($\text{pH} = 7$) indique que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; Cette égalité des concentrations rappellent ce qu'on a dans une eau pure à 25°C . Avant de mélanger les deux solutions (S_1) et (S_2), la quantité de matière d'ions hydronium H_3O^+ issus du monoacide fort et contenus dans (S_1) est égale à $10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}$; soit $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. De même, pour la quantité de matière des ions hydroxyde OH^- issus de la monobase forte et contenus dans (S_2). Après avoir mélangé les deux solutions (S_1) et (S_2), les quantités de matière d'ions hydronium et d'ions hydroxyde sont devenues égales, chacune, à $10^{-7} \times 40 \cdot 10^{-3}$ soit $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$. Ainsi une quantité d'ions hydronium H_3O^+ égale à la quantité du monoacide dissous dans (S_1) a transformé une quantité d'ions hydroxyde OH^- égale à la quantité de la monobase dissoute dans (S_2).

On déduit qu'il s'est produit une réaction chimique exothermique entre les ions H_3O^+ et les ions OH^- cette réaction produit de l'eau suivant l'équation :

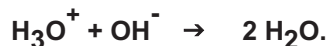


Les ions Cl^- et les ions Na^+ restent dans le mélange sans subir de transformation. Donc le mélange final n'est autre qu'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I.1.3. Conclusion

Lors du mélange d'une solution de base forte avec une solution d'acide fort, il se produit instantanément une réaction exothermique et totale entre les ions H_3O^+ issus de l'acide avec les ions OH^- issus de la base pour former de l'eau.



I.2. ETUDE QUANTITATIVE : Variation du pH d'une solution d'un monoacide fort au cours de l'ajout d'une solution d'une monobase forte

I.2.1. Expérience et observations

Introduire dans un becher un volume V_A égal à 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et deux à trois gouttes de bleu de bromothymol. La solution prend une teinte jaune. La mesure du pH de la solution, à l'aide d'un pH-mètre, donne $\text{pH}_1 = 2,0$.

A l'aide d'une burette graduée ajouter, par fraction de 1 mL, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer à chaque fois le pH après avoir homogénéisé la solution par agitation et noter la couleur de la solution (**fig.2**).

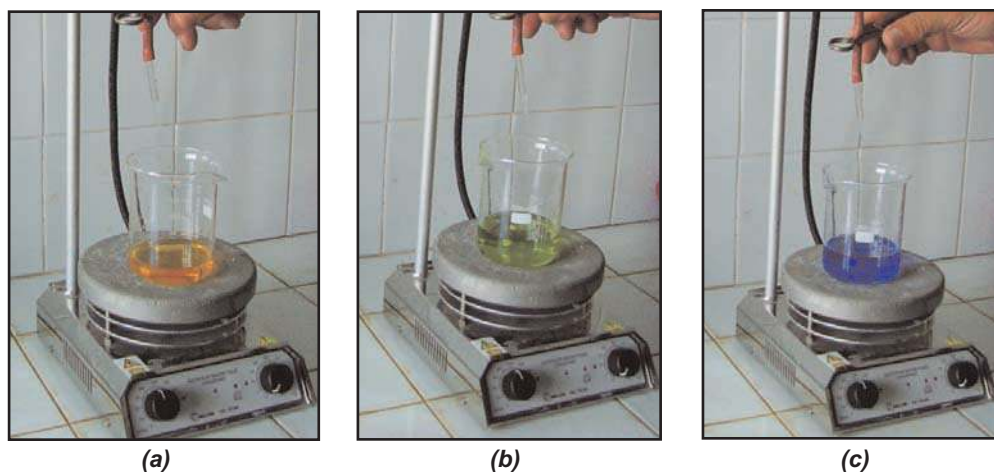


Figure 2. Couleur prise par le BBT:
(a) jaune pour $V_B < 9 \text{ mL}$; (b) vert pour $V_B = 10 \text{ mL}$; (c) bleu pour $V_B > 10 \text{ mL}$.

Constater que :

- La solution demeure jaune et que le pH augmente progressivement tout en restant inférieur à 7 tant que le volume V_B de la solution de la monobase ajouté est inférieur à 9 mL environ. Pour un volume V_B de la solution basique égal à 10 mL, le pH est égal à 7.
- Pour un volume de la solution basique ajouté compris entre 9 mL et 11 mL environ, une variation brusque du pH de 3,3 à 10,7 se produit et la couleur de la solution vire du jaune au bleu.
- Pour un volume de base ajouté supérieur à 11 mL, le pH varie légèrement et la couleur de la solution demeure bleue.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I.2.2. Interprétation

La quantité de matière $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ d'ions hydronium H_3O^+ initialement présents dans la solution d'acide est telle que: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_A \cdot V_A = 10^{-4} \text{ mol}$.

L'augmentation du pH, par addition de la solution d'hydroxyde de sodium, correspond à la diminution de la molarité des ions hydronium H_3O^+ qui réagissent avec les ions hydroxyle OH^- apportés par la solution basique selon la réaction acide base:



Pour $V_B < 10 \text{ mL}$

La quantité de matière $n(\text{OH}^-)$ d'ions hydroxyle OH^- ajoutés ($n_{\text{OH}^-} = C_B \cdot V_B \text{ ajouté}$) est inférieure à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ (10^{-4} mol).

Dans ces conditions les ions hydroxyle OH^- disparaissent complètement en transformant une quantité égale d'ions H_3O^+ suivant la réaction (1). L'excès d'ions H_3O^+ explique le caractère acide du mélange et la persistance de la coloration jaune du BBT.

Pour $V_B = 10 \text{ mL}$

Pour un volume de la solution basique ajouté égal à 10 mL, la quantité de matière d'ions hydroxyde OH^- introduite est : $n(\text{OH}^-) = C_B \cdot V_B = 10^{-4} \text{ mol}$. Cette quantité est égale à la quantité de matière d'ions hydronium H_3O^+ initialement présents dans la solution d'acide. Cette quantité d'ions OH^- permet de transformer, suivant la réaction (1), tous les ions H_3O^+ initialement présent.

En conséquence les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide chlorhydrique ont réagi complètement avec les ions hydroxyde OH^- apportés par la base et la solution obtenue est alors neutre ce qui explique la coloration verte du BBT et la valeur $\text{pH}=7$.

Pour $V_B > 10 \text{ mL}$

Lorsqu'on a versé 10mL de la solution basique, les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide chlorhydrique ont été entièrement transformés. La quantité de matière d'ions hydroxyde OH^- ajoutée, à partir de cet état du mélange, reste sans réagir et donne au mélange son caractère basique ce qui explique l'apparition de la couleur bleu du BBT et la valeur du pH supérieure à 7.

I.3. L'EQUIVALENCE ACIDO BASIQUE

I.3.1. Définition de l'état d'équivalence

L'équivalence acido basique est l'état d'un système chimique obtenu, par mélange d'une solution d'un acide et d'une solution d'une base, lorsque le nombre de mole des ions hydronium H_3O^+ susceptibles d'être fournis par la solution aqueuse d'acide est égal au nombre de mole des ions hydroxyde OH^- susceptibles d'être fournis par la solution basique.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}.$$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I.3.2. Relation entre les concentrations molaires à l'équivalence

Soit V_A le volume de la solution d'un monoacide de concentration molaire C_A et $V_{B,E}$ le volume d'une solution d'une monobase de concentration molaire C_B nécessaire pour obtenir l'équivalence acido basique.

Le nombre de mole $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}$ d'ions hydronium H_3O^+ apportés par la solution acide est:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = C_A \cdot V_A \quad (1)$$

Le nombre de mole $n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$ d'ions hydroxyde OH^- apportés par la solution basique est:

$$n(\text{OH}^-)_{\text{base}} = C_B \cdot V_{B,E} \quad (2)$$

A l'équivalence acido-basique on a: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$; soit:

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$$

I.3.3. Comment peut-on détecter l'état d'équivalence

a. Expérience, observation et commentaire

Mélanger 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec deux à trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT). Noter la couleur de la solution.

Ajouter progressivement à la burette une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire C_B égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et noter la couleur du mélange.

Si le volume V_B de la solution de base ajouté est tel que $V_B < V_{B,E}$, le BBT a la teinte jaune: la solution est encore acide car le nombre de mole d'ions OH^- apportés par la solution basique est inférieur au nombre de mole d'ions H_3O^+ apportés par la solution acide.

Si le volume de la solution basique ajouté est tel que $V_B > V_{B,E}$, le BBT a la teinte bleue. La solution est basique car tous les ions H_3O^+ de l'acide ont disparu et les ions OH^- ont été introduits en excès.

Le changement de couleur du BBT marque donc le passage par un milieu neutre. Au moment exact du virage du BBT on a l'équivalence acido basique. A ce moment précis la teinte du BBT est verte.

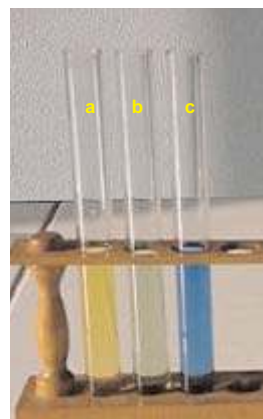


figure 3: teinte de la B.B.T;
(a) dans un milieu acide, (b) dans un milieu neutre et
(c) dans un milieu basique

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

b. Conclusion

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré qui permet de repérer l'état d'équivalence car sa couleur en milieu acide ($\text{pH} < 7$) est différente de sa couleur en milieu basique ($\text{pH} > 7$).

I.4. APPLICATION: dosage d'un acide fort par une base forte et réciproquement

I.4.1. Définition

Le dosage d'une solution aqueuse d'acide par une solution de base de concentration molaire C_B connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue C_A de l'acide.

Réciproquement le dosage d'une solution aqueuse de base par une solution d'acide de concentration molaire C_A connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue C_B de la base.

I.4.2. Réalisation pratique du dosage

Pour doser une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, suivre le protocole expérimental ci-dessous décrit:

- Introduire dans un erlenmeyer (ou un bécher) propre un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique mesuré par une pipette munie d'une propipette.
- Ajouter deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT) et noter la couleur jaune de la solution (**fig. 4a**).
- Rincer la burette avec un faible volume de la solution d'hydroxyde de sodium.
- Remplir la burette jusqu'au trait zéro avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B connue.
- Ajouter par petites fractions la solution d'hydroxyde de sodium tout en agitant et surveiller la couleur de la solution.
- Arrêter l'addition de la soude au moment même où la couleur de la solution passe du jaune au bleu (**fig. 4b**). Noter le volume V de base ajouté à l'équivalence.
- Refaire l'expérience en ajoutant d'abord, en une seule fois un volume V de soude légèrement inférieur à V et continuer l'ajout de la base goutte à goutte jusqu'au virage du BBT.
- Relever le volume $V_{B,E}$ ayant permis d'obtenir l'équivalence acido-basique indiqué par le virage de l'indicateur coloré.
- Déterminer le volume moyen $V_{B,E}$ de base ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.
- Calculer la concentration molaire C_A de l'acide.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE



(a)



(b)

Figure 4 : Réalisation pratique du dosage d'un acide fort par une base forte.

(a) avant l'équivalence

(b) après l'équivalence



figure 5: mesure du volume ajouté $V_{BE} = 14,6 \text{ mL}$

$$C_A = \frac{C_B \times V_{BE}}{V_A} \quad \text{application numérique : } C_A = \frac{0,1 \times 14,6}{20} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque

Pour réaliser le dosage de la soude par l'acide chlorhydrique introduire, dans un becher (ou dans un erlenmeyer) propre, un volume V_B donné de la solution de soude et deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT). Ajouter goutte à goutte à la prise d'essai d'une solution d'acide chlorhydrique titrée, préalablement versée dans une burette, jusqu'au virage de l'indicateur coloré du bleu au jaune.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Exercice d'entraînement

Enoncé

Etude d'un détergent ménager contenant de la soude

Les déboucheurs d'évier sont des produits ménagers qui contiennent de l'hydroxyde de sodium à l'état solide ou en solution aqueuse concentrée.

Pour déterminer la concentration molaire de soude dans un déboucheur liquide nous le dosons par l'acide chlorhydrique.

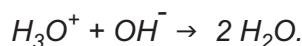
On mélange 10 mL de la solution commerciale du déboucheur avec suffisamment d'eau pour obtenir 50 mL de solution diluée (S_1). On dose 20 mL de cette solution (S_1) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_{A,E} = 16 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
2. Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (S_1).
3. En déduire la concentration molaire $C_B \text{ init}$ de la solution commerciale.
4. En déduire la masse m de soude dissoute dans un litre de déboucheur.

Donnée: masse molaire de l'hydroxyde de sodium $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de dosage est:



2. A l'équivalence on a: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$.

Soit: $C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B$

D'où:
$$C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B} = \frac{0,15 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}}$$

$$C_B = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}.$$

3. La solution commerciale du déboucheur ménagé a été diluée cinq fois.

Sa concentration molaire $C_B \text{ init}$ est: $C_B \text{ init} = 5 \times C_B = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.
$$C_B \text{ init} = \frac{\text{quantité d'hydroxyde de sodium dissoute}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n_{\text{OH}}}{V}$$

Or $n_{\text{O}} = \frac{m}{M_{\text{NaOH}}}$ d'où $C_B \text{ init} = \frac{m}{M_{\text{NaOH}} \cdot V}$ soit $m = C_B \text{ init} \cdot V \cdot M_{\text{NaOH}}$

Application numérique: $m = 0,6 \times 1 \times 40 = 24 \text{ g}$.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

II REACTION D'OXYDOREDUCTION: réaction des ions permanganate avec les ions fer (II) en milieu acide

II.1. ETUDE QUANTITATIVE

II.1.1. Expérience et observations

Introduire dans un erlenmeyer un volume V_{Red} égal à 10 mL d'une solution (S) de sulfate de fer (II) FeSO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et y ajouter 5 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} mesuré à l'éprouvette. Le mélange contenu dans l'erlenmeyer est légèrement verdâtre.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter par fraction de un mL une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ tout en agitant. Noter à chaque fois la coloration observée.

Constater que:

- tant que le volume V_{Ox} de la solution de permanganate de potassium KMnO_4 ajouté est inférieur à 10 mL environ, chaque goutte introduite dans le mélange perd sa couleur aussitôt (**fig.4a**).
- Pour un volume de la solution de permanganate de potassium KMnO_4 ajouté supérieur à 10 mL, une couleur rose persistante apparaît dans le mélange.

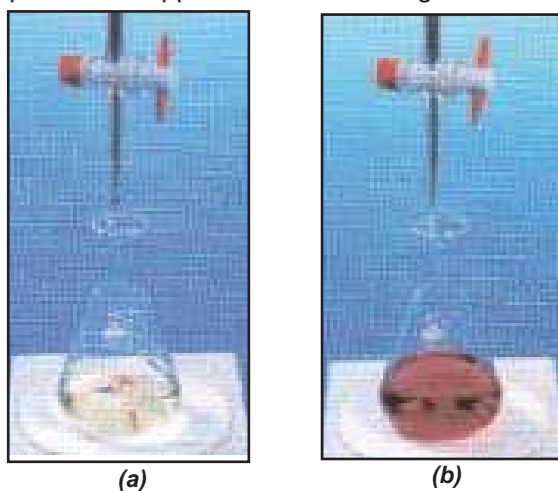
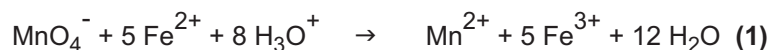


Figure 6 : (a) Décoloration de la solution de KMnO_4 par la solution de fer (II).
(b) Persistance de la coloration rose dans le mélange

II.1.2. Interprétation

La coloration violette de la solution de permanganate de potassium est due aux ions permanganate MnO_4^- . La disparition de cette coloration pour $V_{\text{Ox}} < 10 \text{ mL}$ prouve que les ions permanganate MnO_4^- ont été réduits par les ions Fe^{2+} en ions Mn^{2+} incolores ; simultanément les ions Fe^{2+} ont été oxydés par MnO_4^- en ions Fe^{3+} . La réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est :



DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

La décoloration immédiate du milieu réactionnel, tant que le volume de la solution de permanganate de potassium est inférieure à 10mL, indique que la réaction entre les ions permanganates MnO_4^- et les ions fer Fe(II) est rapide et totale.

La quantité d'ions Fe^{2+} initialement présents dans la solution de sulfate de fer est:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après l'équation de la réaction, chaque mole d'ions MnO_4^- introduite dans le mélange réagit avec 5 moles d'ions Fe^{2+} . Pour oxyder la totalité des ions Fe^{2+} , il faut ajouter une quantité d'ions permanganate égale au cinquième de la quantité d'ions fer (II) ; soit $n(\text{MnO}_4^-) = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

a) Pour $V_{\text{Ox}} = 10 \text{ mL}$

L'ajout de 10 mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ apporte dans le mélange une quantité d'ion MnO_4^- égale à:

$n(\text{MnO}_4^-) = 0,02 \times 10 \times 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; ce qui est juste nécessaire pour oxyder la totalité des ions fer (II) Fe^{2+} . Les réactifs sont alors mélangés dans les proportions stoechiométriques

b) Pour $V_{\text{Ox}} < 10 \text{ mL}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- introduite est inférieure à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, les ions MnO_4^- disparaissent totalement à la fin de la réaction car ils sont en défaut par rapport aux ions fer (II) Fe^{2+} ce qui explique la disparition de la coloration violette.

c) Pour $V_{\text{Ox}} > 10 \text{ mL}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- introduite est supérieure à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, les ions MnO_4^- sont en excès par rapport aux ions fer (II) Fe^{2+} . Les ions Fe^{2+} disparaissent entièrement à la fin de la réaction et l'excès de MnO_4^- colore la solution en rose.

II.1.3. Conclusion

Le virage au rose de la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer nous indique que la quantité des ions MnO_4^- ajouté et la quantité des ions Fe^{2+} initialement présents sont dans les proportions stoechiométriques de l'équation. C'est l'état d'équivalence. A l'équivalence on a la relation:

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5} n(\text{Fe}^{2+}) \quad ; \quad \text{soit} : C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox(E)}} = \frac{1}{5} C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}} \quad (2)$$

II.2. APPLICATION : dosage manganométrique

II.2.1. définition

Un dosage manganométrique consiste à déterminer la concentration molaire d'une solution inconnue en exploitant une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu la propriété oxydante des l'ions permanganate MnO_4^- en milieu acide.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

II.2.2. Réalisation pratique du dosage

Pour doser une solution de sulfate de fer (II) par une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

on prélève 10 mL de la solution de sulfate de fer et on l'introduit dans un erlenmeyer

on ajoute 5 mL d'acide sulfurique 1 M.

on ajoute lentement la solution de KMnO_4 par la burette tout en agitant l'erlenmeyer.

dès l'apparition d'une couleur rose persistante on ferme le robinet et on lit le volume de KMnO_4 ajouté à l'équivalence.



(a)

(b)

figure 7 : déroulement du dosage
(a) avant l'équivalence; (b) à l'équivalence

la mesure du volume $V_{\text{OX(E)}}$ à l'équivalence permet de calculer la concentration de la solution en ions Fe^{2+} en appliquant la relation (2):

$$C_{\text{Red}} = 5 \frac{C_{\text{OX}} \cdot V_{\text{OX(E)}}}{V_{\text{Red}}}$$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Exercice d'entraînement

Premier exercice

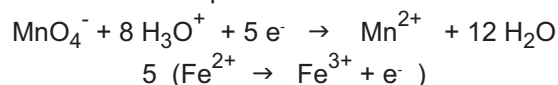
Enoncé

On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) FeSO_4 acidifiée par l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C_{\text{Ox}} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume versé de la solution de permanganate $V_{\text{Ox.E}} = 14,5 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage mettant en jeu les deux couples rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Déterminer la concentration C_{Red} de la solution de sulfate de fer (II).

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de dosage s'obtient en combinant les deux demi-équations des deux couples mis en jeu de telle manière que les électrons s'éliminent.



2. A l'équivalence les ions Fe^{2+} et MnO_4^- sont en proportions stœchiométriques. On a donc:

$$C_{\text{Red}} = 5 \frac{C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox(E)}}}{V_{\text{Red}}}$$

Application numérique: $C_{\text{Red}} = 5 \frac{1,38 \cdot 10^{-2} \times 14,5 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Deuxième exercice

Enoncé

on dose un volume $V_{\text{Red}} = 10 \text{ mL}$ de solution d'eau oxygéné (H_2O_2) acidifiée par de l'acide sulfurique en utilisant une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. à l'équivalence le volume de solution oxydante ajouter est $V_{\text{Ox}} = 8,7 \text{ mL}$.

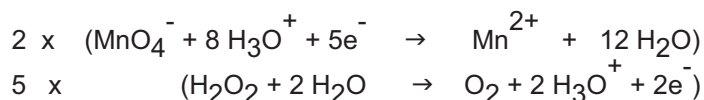
1. Etablir l'équation de la réaction de dosage sachant que les deux couples rédox mis en jeu sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
2. Montrer qu'à l'équivalence on a la relation: $5C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox(E)}} = 2C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}$.
3. Déterminer la concentration de la solution d'eau oxygénée.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Solution

1. Ecrivons les deux demi-équations des deux couples est déterminant l'équation bilan après avoir réalisé l'égalité du nombre d'électrons transférés .

sachant que les deux réactifs de la réaction sont MnO_4^- et H_2O_2 on a:



2. D'après l'équation de la réaction les quantités d'oxydant et de réducteur qui réagissent vérifie la relation

$$\frac{n_{\text{Ox}}}{2} = \frac{n_{\text{Red}}}{5}$$

à l'équivalence :

$$\frac{C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox(E)}}}{2} = \frac{C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}}{5}$$

d'où la relation: $5 C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox(E)}} = 2 C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}$

3. D'après le relation à l'équivalence $C_{\text{Red}} = \frac{5}{2} \frac{C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox}}}{V_{\text{Red}}}$

Application numérique: $C_{\text{Red}} = \frac{5}{2} \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 8,7 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Exercice résolu

Enoncé

Le fioul est un carburant utilisé pour le chauffage domestique et dans les centrales thermiques pour la production de l'électricité etc. La teneur massique maximale légale en soufre dans le fioul est de 0,3%. Pour déterminer la teneur en soufre d'un fioul, on brûle complètement une masse $m = 100$ g de fioul et on fait barboter les gaz de combustion, uniquement constitués de dioxyde de carbone CO_2 , de dioxyde de soufre SO_2 et de vapeur d'eau, dans 500,0 mL d'eau. On obtient une solution (S) dans laquelle tout le dioxyde de soufre formé est supposé dissous.

On prélève un volume $V_1 = 10,0$ mL de la solution (S) que l'on dose avec une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 0,005$ mol.L⁻¹.

On admet que seul le dioxyde de soufre est alors dosé. L'équivalence est obtenue pour un volume versé de la solution de permanganate de potassium égal à $V_E = 12,5$ mL

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que les couples redox mis en jeu sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$. Préciser le rôle joué par le dioxyde de soufre.
2. Déterminer la concentration C_1 du dioxyde de soufre dans la solution (S).
3. Calculer la quantité de dioxyde de soufre dissoute dans la solution (S).
4. En déduire le pourcentage massique en soufre du fioul. Ce fioul est-il conforme à la législation?

Donnée : $M(\text{S}) = 32$ g.mol⁻¹

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Pour obtenir l'équation de la réaction de dosage il faut commencer par l'écriture des demi-équations des couples redox mis en jeu .</p> <p>- Utiliser l'équation chimique de la réaction redox pour trouver la relation entre les quantités de matière de MnO_4^- et de SO_2.</p> <p>- Exprimer les quantités de matière des réactifs en fonction de la concentration et du volume.</p> <p>- Le nombre de mole d'atome de chaque élément doit être conservé dans une équation chimique.</p>	<p>1. L'équation chimique de la réaction de dosage s'obtient en combinant les deux demi-équations des deux couples redox mis en jeu.</p> $2 (MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12 H_2O)$ $5 (SO_2 + 6 H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H_3O^+ + 2e^-)$ <hr/> $2 MnO_4^- + 5 SO_2 + 6 H_2O \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 SO_4^{2-} + 4 H_3O^+$ <p>Le dioxyde de soufre cède des électrons: il joue le rôle de réducteur.</p> <p>2. A l'équivalence les réactifs sont en proportions stœchiométriques. soit :</p> $\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(SO_2)}{5}$ <p>avec: $n(MnO_4^-) = C_V \cdot V_E$ et $n(SO_2) = C_1 \cdot V_1$</p> <p>On déduit que:</p> $C_1 = \frac{5 C_V \cdot V_E}{2 V_1} = \frac{5 \times 5 \cdot 10^{-3} \times 125 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ <p>3. Le dioxyde de soufre étant totalement dissous dans l'eau, la quantité de dioxyde de soufre présente dans la solution est:</p> $n(SO_2) = C_1 \cdot V_1 = 1,56 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ <p>4. Tout le soufre présent dans le fioul a été transformé en dioxyde de soufre. On a donc:</p> $n(S) = n(SO_2) = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ <p>La masse de soufre est: $m_S = n_S \cdot M_S$</p> $m(S) = 7,8 \cdot 10^{-3} \times 32 = 0,25 \text{ g}$ <p>Le pourcentage massique en soufre du fioul est :</p> $\% S = \frac{m(S)}{m} \cdot 100 = \frac{0,25}{100} \cdot 100 = 0,25 \%$ <p>La teneur massique du fioul est de 0,25 %, elle est inférieure à 0,30%: le fioul est donc conforme aux normes en vigueur.</p>

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

L'essentiel du cours

- Doser une entité chimique en solution, c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration au moyen d'une réaction chimique. Cette réaction est appelée réaction de dosage.
- La réaction de dosage doit être rapide et totale.
- L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de dosage.

Adresse de sites internet conseillés

http://www.ilemaths.net/phys_1s-determination-quantite-matiere.php

<http://mdmaths.site.voila.fr/Chimie/site/lamole/quantite.htm>

http://www.yazata.com/?do=Documents_view&id=3833

<http://www.ac-grenoble.fr/phychim/prem/tp/prems/chaffard/rappels2.htm>

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

FICHE EXPERIMENTALE

DOSAGE MANGANOMETRIQUE D'UNE SOLUTION DE SEL DE FER (II)

I BUT

déterminer la quantité de matière dissoute dans une solution de sel de fer (II)

II MANIPULATION

matériel par montage: une burette, une pipette 10 mL, un becher, un erlenmeyer, du papier filtre, une solution titrée de permanganate de potassium KMnO_4 et une de solution (S) sel de Mohr (le sel de Mohr est un sel qui contient l'ion fer II).

a) préparation de la burette

- placer un becher au dessous de la burette ouvrir le robinet de la burette et la rincer avec de l'eau distillée.
- fermer le robinet de la burette et la remplir avec la solution titrée de permanganate de potassium en dépassant légèrement le zéro. Régler ensuite le zéro en ouvrant délicatement le robinet.
- vider le contenu du bécher dans l'évier.

b) préparation de la l'échantillon à doser

- prélever avec une pipette 10 mL de la solution de sel de Mohr et l'introduire dans un erlenmeyer propre.
- A l'aide d'une éprouvette graduée prélever un volume égal à 5 mL environ d'une solution d'acide sulfurique 1M et le verser dans l'erlenmeyer.

c) essai rapide

- faire couler la solution de permanganate de potassium dans l'échantillon à doser tout en agitant, dès que vous observez l'apparition d'une couleur violette persistante dans le mélange fermer le robinet et lire le volume V ajouté.

d) essai précis

- remplir à nouveau la burette et répéter l'étape (b)
- ajouter rapidement un volume de la solution dosante, légèrement inférieur à V, puis continuer l'ajout goutte à goutte tout en agitant jusqu'à la persistance de la coloration rose.
- noter le volume V_E versé.

e) rangement du matériel

- récupérer la solution titrante non utilisée.
- rincer toute la verrerie utilisée avant de la ranger.

III EXPLOITATION DES RESULTATS

- 1- Ecrire l'équation de la dissociation ionique du sel de Mohr sachant que la formule chimique du sel de Mohr solide est ; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- 2- Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- 3- Calculer la concentration molaire de la solution (S).
- 4- déterminer la quantité de matière présente dans 1L de la solution (S).

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Exercices d'évaluation

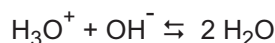
Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser le but d'un dosage.
2. Décrire un protocole expérimental permettant de réaliser un dosage.
3. Préciser les critères que doit remplir une réaction pour quelle soit utilisée comme réaction de dosage.
4. Définir l'équivalence.
5. Indiquer le principe d'un dosage manganométrique.

B. Répondre par vrai ou faux

1. Le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique permet de déterminer la quantité d'ions hydronium H_3O^+ dans cette solution .
2. Une réaction de dosage doit être lente et totale.
3. On dose une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium . A l'équivalence la quantité initiale d'ions H_3O^+ de la solution acide est égale à la quantité d'ions OH^- de la solution basique ajoutée.
4. L'équation chimique de la réaction du dosage d'un acide par une base est :



C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Le dosage d'une entité chimique en solution consiste à déterminer:
 - a) la nature de cette entité;
 - b) la solubilité de cette entité;
 - c) la quantité de matière de cette entité.
2. Au cours du dosage d'un acide fort par une base forte:
 - a) on ajoute à la burette la solution de l'acide fort;
 - b) on ajoute à la burette la solution de base forte;
 - c) on mesure le volume de la base à la pipette.
3. On dose un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de potassium de concentration C_B . Si le volume de la solution basique nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{B,E} = 2 V_A$ alors:
 - a) $C_A = C_B$;
 - b) $C_A = 2 C_B$;
 - c) $C_A = \frac{C_B}{2}$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz est : $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 1

On mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,2 M avec 25 mL d'hydroxyde de potassium de concentration molaire égale à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

1. Dans le mélange le nombre de mole d'ions hydronium H_3O^+ est-il inférieur ou supérieur au nombre de mole d'ions hydroxyde OH^- ?
2. Préciser la couleur de l'indicateur dans le mélange.

Exercice 2

On ajoute de l'eau distillée à 5 mL d'une solution (S_1) de soude pour obtenir 100 mL de solution diluée (S_2). A 10 mL de (S_2) contenant quelques gouttes de bleu de bromothymol on ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution d'acide nitrique HNO_3 de concentration molaire égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur a lieu pour un volume V_{AE} égal à 15 mL.

1. Préciser la couleur de l'indicateur dans la solution (S_2).
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
3. Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (S_2).
4. En déduire la concentration molaire C'_B de la solution (S_1).

Exercice 3

On dissout un volume V_0 de chlorure d'hydrogène gaz dans assez d'eau pour obtenir 400 mL d'une solution (S). On dose un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de BBT. Le virage de cet indicateur coloré a lieu pour un volume de la solution basique ajouté égal à 20 mL.

1. Déterminer la concentration C_A de la solution (S).
2. En déduire le volume V_0 de chlorure d'hydrogène gaz dissous dans (S).

Exercice 4

On dissout une masse m de sel de Mohr de formule $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans assez d'eau pour obtenir 500 mL d'une solution (S). On dose un volume de 10 mL de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{Ox} = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{Ox} = 12,5 \text{ mL}$ de la solution titrante.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage mettant en jeu les deux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).
3. En déduire la masse m .

Donnée : La masse molaire du sel de Mohr est $M = 392 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Exercice 5

On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20$ mL d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,104$ mol.L⁻¹. L'équivalence a lieu pour un volume de la solution titrante $V_{\text{Ox.E}} = 18,4$ mL.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

On fait réagir 40 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 avec du fer en poudre en excès. On filtre le mélange et on obtient une solution (S) de couleur verdâtre.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu.
2. On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20$ mL de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,015$ mol.L⁻¹. L'équivalence est atteinte pour un volume $V_{\text{Ox.E}} = 17,6$ mL.
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
 - b) Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).
 - c) En déduire la masse de fer attaqué par la solution d'acide sulfurique et le volume de dihydrogène dégagé.
Donnée : masse molaire atomique du Fer $\text{Fe} = 56$ g. mol⁻¹.

Exercice 9

On se propose de doser un détartrant ménager à base d'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Pour cela on dissout un sachet de masse $m = 25,0$ g de ce détartrant dans assez d'eau pour obtenir 1 L d'une solution (S). On prélève de cette solution une prise d'essai de volume $V_A = 10,0$ mL qu'on verse dans un becher et on y ajoute de l'eau pour obtenir 100 mL de solution. On dose cette prise d'essais par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B égale à $0,5$ mol.L⁻¹.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que l'acide sulfamique est un acide fort.
2. Déterminer la quantité d'ions hydronium H_3O^+ contenue dans la prise d'essais sachant que l'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{BE}} = 4,6$ mL.
3. Déterminer la masse d'acide sulfamique pur par sachet.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE

DOCUMENT

LA MESURE EN CHIMIE

Depuis l'analyse de l'air réalisée en 1777 par Lavoisier, des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine de la mesure en chimie. L'analyse chimique d'un mélange nécessite:

- une identification des entités chimiques présentes;
- une détermination de leurs concentrations.

Les techniques utilisées sont multiples. Elles sont basées sur des phénomènes physiques ou chimiques. Elles évoluent sans cesse et permettent aujourd'hui de mesurer des quantités indécélables il y a quelques années.

POURQUOI MESURER EN CHIMIE

a) Mesurer pour informer

Pour informer le consommateur, le fabricant indique sur l'emballage la composition du produit proposé en précisant la nature des entités chimiques présentes et leurs proportions

b) Mesurer pour surveiller et protéger

La surveillance et la protection de notre environnement, le contrôle de la qualité des produits agro-alimentaire, de l'eau potable, etc. nécessitent des mesures nombreuses et diverses qui varient d'un produit à un autre.

Par exemple pour vérifier la potabilité de l'eau, il faut contrôler soixante trois critères chimiques et bactériologiques. A titre d'exemple, une eau potable doit avoir une teneur en ions nitrate NO_3^- inférieure à 50 mg.L^{-1} et en pesticides inférieure à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Ces taux sont régulièrement mesurés de façon à surveiller la qualité de l'eau et à protéger le consommateur.

c) Mesurer pour agir

Les mesures (de pH, de concentration massique, de densité, etc) effectuées lors des analyses permettent de mettre en oeuvre des traitements pour corriger les valeurs non conformes aux normes.

Ainsi le résultat d'une analyse de sang d'un patient permettra au médecin de prescrire un traitement adapté en vue d'abaisser par exemple le taux de cholestérol ou d'urée.

Afin d'éviter la croissance d'algues et la prolifération de microbes, le pH d'une eau de piscine doit être maintenue entre 7,2 et 7,6 et sa teneur en chlore doit être comprise entre 1 et 2 g.m^{-3} . Si l'analyse donne des valeurs différentes de celles qui sont imposées par la norme, le traitement de l'eau de piscine par des produits chimiques appropriés devient nécessaire.

Chapitre N° 8

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE



la quantité de matière dans un échantillon donné est exprimée en mole.
un échantillon de matière possède plusieurs grandeurs physiques mesurables; masse; volume; ...

Comment peut-on déterminer la quantité de matière présente dans un échantillon donné par la mesure de l'une de ses grandeurs physiques?

Plan

- I RAPPEL DE DEFINITIONS
- II DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE A PARTIR DE LA MESURE DE LA CONDUCTANCE

Objectifs

- Déterminer la quantité de matière d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz par mesure de sa masse ou de son volume ;
- Déterminer la quantité de matière d'une entité chimique en solution à partir de sa concentration molaire ;
- Calculer la conductance (G) d'une solution électrolytique ;
- Tracer la courbe d'étalonnage représentant $G = f(C)$ à partir de la mesure de la conductance de solutions titrées ;
- Exploiter la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour déterminer la concentration molaire inconnue d'une solution.

Tester ses prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

Les grandeurs molaires

1. La mole est la quantité de matière d'un ensemble contenant $6,02 \times 10^{23}$ particules identiques.
2. Une quantité de matière s'exprime en mole.
3. La masse molaire moléculaire d'une entité chimique est la masse d'une molécule de cette entité.
4. Le volume molaire d'un corps gazeux est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions standards de température et de pression ($T = 25 \text{ degrés}$; $p = 1 \text{ atm}$)
5. Le volume molaire d'un corps gazeux est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression.

Notion d'électrolyte

1. Un électrolyte est un corps composé dont la solution aqueuse conduit mieux le courant électrique que l'eau pure.
2. Une solution aqueuse d'électrolyte ne renferme pas d'ions.
3. Le chlorure de sodium NaCl n'est pas un électrolyte.

Concentration

1. La concentration molaire C d'un soluté pur introduit dans une solution est égale à la quantité de matière de soluté dissoute par litre de solution.
2. Une concentration molaire s'exprime en g.L^{-1} .
3. En diluant n fois une solution (S_0) de concentration C_0 on obtient une solution (S) de concentration $\frac{C_0}{n}$.

Loi d'Ohm.

1. La tension U appliquée aux bornes d'un conducteur ohmique, de résistance R , et l'intensité du courant I qui le traverse sont liées par la relation : $U = R.I$
2. L'unité de la résistance électrique est l'Ohm
3. Loi d'Ohm relative à un récepteur actif (AB) de résistance r est :
 $U_{AB} = r.I_{AB} + E'$ où E' est la force électromotrice du dipôle AB .

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

I RAPPEL DE DEFINITIONS

I.1. RELATION ENTRE LA MASSE ET LA QUANTITE DE MATIERE

La masse molaire M_A d'une entité chimique A est la masse d'une mole de cette entité.

Elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D'après cette définition, la masse m_A de l'espèce chimique A et la quantité de matière n_A correspondante sont reliées par :

$$m_A = n_A \cdot M_A \quad \text{soit;} \quad n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad (1)$$

Dans cette relation m_A s'exprime en g, n_A en mol et M_A en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I.2. DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE DE LA MASSE

D'après la relation (1) la quantité de matière n_A contenue dans un échantillon de masse m_A d'une entité chimique (A) peut être déterminée par pesée de l'échantillon. La pesée est très utilisée pour les échantillons liquides et solides (fig. 1). Elle est plus délicate à réaliser pour les gaz.



Figure 1. Détermination de la masse de deux échantillons d'eau et de zinc à l'aide d'une balance électronique.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

La pesée de deux échantillons d'eau et de zinc à l'aide d'une balance électronique, donne les résultats suivants : $m(\text{H}_2\text{O}) = 417,3 \text{ g}$ et $m(\text{Zn}) = 82,5 \text{ g}$. (fig 1)

La quantité de matière d'eau est : $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$

La masse molaire moléculaire de l'eau étant $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit ; $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{417,3}{18} = 23,2 \text{ mol}$.

La quantité de matière zinc est : $n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}$

La masse molaire moléculaire du zinc étant $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit ; $n(\text{Zn}) = \frac{82,5}{65,4} = 1,26 \text{ mol}$.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Un comprimé de vitamine C contient une masse $m = 500 \text{ mg}$ de vitamine de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

1. Calculer la masse molaire moléculaire M de la vitamine C.
2. Calculer la quantité de matière n de vitamine C contenue dans un comprimé.

Donnée: les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$ et $M_{\text{O}} = 16$.

Solution

1. La masse molaire moléculaire M de la vitamine C est telle que:
 $M = 6 \cdot M_{\text{C}} + 8 \cdot M_{\text{H}} + 6 \cdot M_{\text{O}} = 6 \times 12 + 8 \times 1 + 6 \times 16 = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. La quantité de matière n de vitamine C est reliée à la masse m par la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{176} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

I.3. RELATION ENTRE LE VOLUME ET LA QUANTITE DE MATIERE

Le volume molaire V_M d'une entité chimique A est le volume occupé par une mole de cette entité. Il s'exprime en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D'après cette définition le volume V_A d'un échantillon d'une entité chimique A et la quantité de matière n_A correspondante sont reliés par la relation:

$$V_A = n_A \cdot V_M \Leftrightarrow n_A = \frac{V_A}{V_M} \quad (2)$$

Dans cette relation V_A s'exprime en L, n_A en mol et V_M en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les volumes V_A et V_M sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

I.4. DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE DU VOLUME

Pour mesurer le volume d'un solide ou d'un liquide on utilise une verrerie appropriée (picnomètre, éprouvette graduée ; pipette, etc.).



(a)



(b)



(c)

Figure 2 : mesure des volumes

(a) 18 cm³ d'éthanol pur

(b) 1L de dibrome gazeux
dans les conditions standards.

(c) 12 cm³ de cuivre

I.4.1. Exemples

a. Cas d'une espèce chimique à l'état gaz

On applique directement la relation (2).

Déterminons la quantité de matière de dibrome $n(\text{Br}_2)$ dans le cas de figure 2(b).

sachant que $V(\text{Br}_2) = 1\text{L}$ et que le volume molaire dans les conditions standards (c'est à dire à 25°C et sous la pression atmosphérique), conditions où le volume molaire des gaz est: $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, on obtient :

$$n(\text{Br}_2) = \frac{V(\text{Br}_2)}{V_M} = \frac{1}{24} = 42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 42 \text{ mmol}$$

b. Cas d'une espèce chimique solide ou liquide

On applique la relation (1) après avoir déterminé la masse correspondante.

- Déterminons la quantité de matière du solide en cuivre dont le volume mesuré est $V(\text{Cu}) = 12 \text{ cm}^3$ sachant que la masse volumique du cuivre est $\rho(\text{Cu}) = 8,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- Calculons tout d'abord la masse m du solide: $m = \rho \cdot V = 8,94 \times 12 = 107,28 \text{ g}$

appliquons la relation (1) :

$$n(\text{Cu}) = \frac{m}{M_{\text{Cu}}}$$

dans le tableau périodique on trouve $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; d'où la quantité de matière est :

$$n(\text{Cu}) = \frac{107,28}{63,5} = 1,69 \text{ mol}$$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

- Déterminons la quantité de matière d'éthanol pure (C_2H_6O) dont le volume mesuré est:

$$V(\text{éthanol}) = 18 \text{ cm}^3. \text{ figure 2(a)}$$

Sachant que la masse volumique de l'éthanol est $\rho(\text{éthanol}) = 0,789 \text{ g.cm}^{-3}$, on calcule tout d'abord la masse de la quantité d'éthanol ; $m(\text{éthanol}) = \rho \cdot V = 0,789 \times 18 = 14,2 \text{ g}$

Calculons la masse molaire moléculaire de l'éthanol ; $M(\text{éthanol}) = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Appliquons la relation (1):

$$n(\text{éthanol}) = \frac{14,2}{46} = 0,31 \text{ mol}$$

I.5. DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE DE LA CONCENTRATION ET DU VOLUME D'UNE SOLUTION

La concentration molaire C_A d'un corps pur A introduit dans une solution est égale au quotient de la quantité de matière de A dissoute par le volume de la solution.

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (3)$$

n_A : quantité de matière dissoute exprimée en (mol);

V : Volume de la solution exprimé en (L);

C_A : concentration molaire exprimée en (mol.L^{-1}).

connaissant la concentration molaire et le volume d'une solution, on détermine la quantité de matière du soluté dissout en exploitant la relation (3):

$$n_A = C_A \cdot V$$

Exemple

12 mL d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ contient une quantité de matière

$$n_{HCl} = 0,02 \times 12 \cdot 10^{-3} = 24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Exercice d'entraînement

Enoncé

La concentration molaire d'une solution aqueuse (S) d'éthanol est égale à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de matière d'éthanol contenue dans 100 mL de la solution (S).

2. Calculer la masse m d'éthanol dissoute dans 100 mL de la solution (S).

On donne la masse molaire de l'éthanol $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. La quantité d'éthanol n contenue dans 100 mL de la solution (S) est :

$$n_{\text{éthanol}} = C_{\text{éthanol}} \cdot V_{\text{éthanol}} = 0,20 \cdot 0,1 = 0,020 \text{ mol} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

2. La masse m d'éthanol dissoute dans 100 mL de la solution (S) est :

$$m_{\text{éthanol}} = n_{\text{éthanol}} \cdot M_{\text{éthanol}} = 0,020 \times 46 = 0,92 \text{ g.}$$

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

II DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE DE LA CONDUCTANCE

Dans la suite on ne considérera que les solutions électrolytiques qui se comportent comme des conducteurs ohmiques obéissant ainsi à la loi d'Ohm $U = R.I$ où U est la tension appliquée aux bornes du conducteur, R est sa résistance et I représente l'intensité du courant qui le traverse.

II.1. LA CONDUCTANCE D'UNE PORTION DE SOLUTION D'ELECTROLYTE

II.1.1. Définition

La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance

R : $G = \frac{1}{R}$. G s'exprime en siemens et R en Ohm.

$$U = R.I = \frac{I}{G} \text{ soit } G = \frac{I}{U}$$

II.1.2. Détermination de la conductance d'une solution

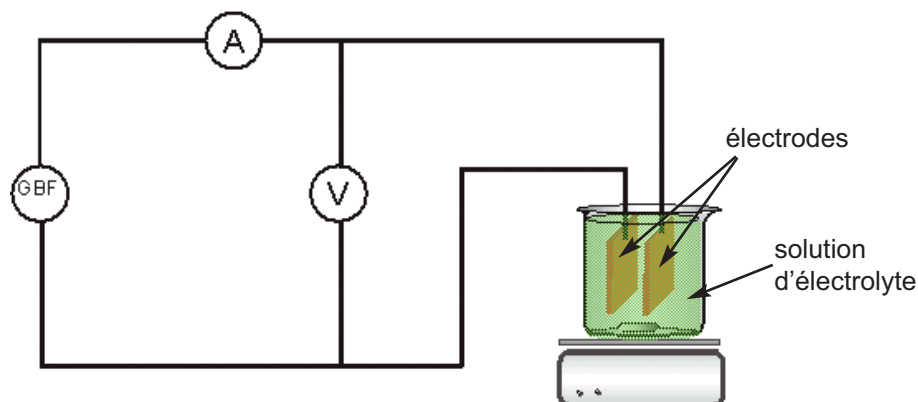


Figure 3a. Schéma du montage électrique permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique.

Le circuit des figures 3a et 3b, comporte un générateur de basse fréquence (GBF), une cellule conductimétrique (constituée de deux électrodes planes identiques en platine maintenues parallèles et à une distance fixe), un ampèremètre (A) tous les trois montés en série et un voltmètre (V) monté en parallèle aux bornes de la cellule conductimétrique.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Verser dans le becher 100 mL d'une solution aqueuse (S) de chlorure de sodium NaCl. Utiliser l'ampèremètre et le voltmètre sur le calibre alternatif. Régler le générateur de basse fréquence (GBF) en tension sinusoïdale de fréquence 500 Hz et de valeur efficace $U = 2$ V. Rincer les électrodes à l'eau distillée et éliminer l'eau de rinçage délicatement avec du papier filtre. Plonger les électrodes dans la solution de chlorure de sodium.



Figure 3b. Dispositif expérimental permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique

Mesurer l'intensité I du courant qui traverse le circuit et calculer la conductance G de la portion de solution entre les deux électrodes.

$$G = \frac{I}{U}$$

I : A
U : V
G : siemens (S)

II.1.3. Influence de la concentration de la solution sur la conductance

a. Expérience

On dispose d'une solution de chlorure de sodium de concentration égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. A partir de cette solution, préparer par dilution 100 mL de solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires (C_i). Mesurer pour chaque solution la conductance en utilisant la même cellule conductimétrique et en opérant à la même température.

Concentration (mol.L^{-1})	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
Conductance (millisiemens)							

b. Exploitation des résultats

Tracer la courbe d'étalonnage représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte. Vérifier que la conductance G est proportionnelle à la concentration molaire C pour les concentrations explorées.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

C. Application à la détermination d'une concentration inconnue

Mesurer dans les mêmes conditions la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue. En déduire, à partir de la courbe d'étalonnage, la valeur de la concentration inconnue.

Remarque: une fois la concentration C de la solution est connue on peut calculer la quantité de matière n dans n'importe quel volume V de cette solution: $n = C.V$

Exercice d'entraînement

Enoncé

On prépare une solution (S_1) en diluant 5 fois une solution (S) d'un sérum physiologique (qui est une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl). La conductance (G_1) de la solution obtenue est égale à $2,6 \cdot 10^{-3}$ siemens. Pour tracer la courbe d'étalonnage, on mesure dans les mêmes conditions la conductance de quelques solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires. Les résultats sont :

Concentration (mol.L^{-1})	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Conductance (millisiemens)	0,81	2,02	4,01	8,03	12,02

1. Tracer la courbe d'étalonnage représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte.
2. En déduire la concentration molaire de la solution (S_1) et calculer la concentration massique correspondante.
3. Déterminer la concentration molaire de la solution (S)
4. Sur le flacon du sérum physiologique la concentration massique indiquée par le fabricant est égale à 9 g.L^{-1} . La valeur de la concentration trouvée est-elle en accord avec l'indication fournie.

On donne: $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Solution

1. D'après la courbe d'étalonnage $G = f(C)$, la conductance

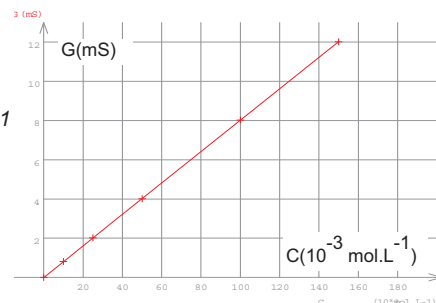
$G_1 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ siemens correspond à une concentration

$$C_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La concentration massique est : $C_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \times 58,5 = 1,81 \text{ g.L}^{-1}$

2. Comme la solution (S_1) est obtenue en diluant 5 fois

la solution (S) de concentration C , alors: $C_1 = \frac{C}{5}$



$$\text{d'où } C = 5.C_1 = 5 \times 3,1 \cdot 10^{-2} = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = 1,55 \cdot 10^{-1} \times 58,5 = 9,07 \text{ g.L}^{-1}.$$

2. La valeur trouvée pour la concentration est égale à celle qui est indiquée sur l'étiquette par le fabricant. La valeur de la concentration est donc en accord avec l'indication fournie.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Exercice résolu

Enoncé

L'hypokaliémie désigne une carence de l'organisme en potassium. Pour compenser cette carence, on peut utiliser une solution de chlorure de potassium KCl injectable par voie intraveineuse. Cette solution est vendue en pharmacie dans des ampoules renfermant un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ de solution contenant chacune une masse m de chlorure de potassium. Pour déterminer cette masse m , on dispose d'une solution étalon (S_e) de chlorure de potassium de concentration $C_e = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un montage conductimétrique.

A partir de la solution étalon (S_e) on prépare six solutions (S_j) par dilution en introduisant à chaque fois dans une fiole jaugée de capacité 50 mL un volume V_j de la solution étalon (S_e) et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La mesure de la conductance de chaque solution préparée donne les valeurs suivantes:

V_i (mL)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
G (milliseimens)	0,28	0,56	1,16	1,70	2,28	2,78

1. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
2. La mesure de la conductance de la solution contenue dans l'ampoule donne $G_1 = 293 \text{ mS}$. Peut-on déterminer directement la concentration C_1 de la solution de chlorure de potassium contenue dans l'ampoule grâce à cette courbe d'étalonnage?
3. Le contenu d'une ampoule a été dilué 200 fois. La mesure de la conductance de la solution diluée donne $G_d = 1,89 \text{ mS}$.
 - a) En déduire la valeur de la concentration molaire C_d de la solution diluée puis la concentration de la solution contenue dans l'ampoule.
 - b) Calculer la masse m .

Donnée : $M(\text{KCl}) = 74,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Méthode et conseils de résolution

- Reporter la valeur de la conductance mesurée sur la courbe d'étalonnage et en déduire la concentration inconnue.

- Appliquer la relation entre la masse m d'un corps, sa quantité de matière n et sa masse molaire.

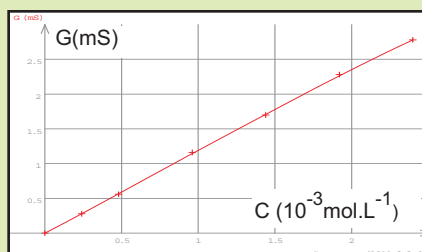
- Appliquer la relation entre la masse m d'un corps dissous en solution, la concentration molaire et le volume.

- Appliquer la relation entre la masse m d'un corps, sa quantité de matière n et sa masse molaire.

- Appliquer la relation entre la masse m d'un corps dissous en solution, la concentration molaire et le volume.

Solution

1. La courbe d'étalonnage $G = f(C)$ est la suivante :



2. On ne peut pas déterminer directement la concentration C_1 de la solution de chlorure de potassium contenue dans l'ampoule car la valeur de la conductance G_1 n'est pas comprise entre 0,28 mS et 2,78 mS.

3. a) En reportant sur la courbe d'étalonnage la valeur de G_d on en déduit la valeur de la concentration C_d de la solution diluée : $C_d = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{Or } C_d = \frac{C_1}{200} \text{ d'où } C_1 = 200 \cdot C_d = 200 \times 1,59 \cdot 10^{-3}$$

$$C_1 = 0,318 \text{ mol.L}^{-1}$$

3.b) La masse m contenue dans une ampoule de volume v égal à 20 mL est :

$$m = n_{\text{KCl}} \times M_{\text{KCl}} ; \text{ or } n_{\text{KCl}} = C_1 \cdot V \text{ d'où}$$

$$m = C_1 \cdot V \cdot M_{\text{KCl}} = 0,318 \times 20 \times 10^{-3} \times 74,6 = 0,47 \text{ g.}$$

L'essentiel du cours

- La quantité de matière n contenue dans un échantillon de masse m contenant une entité chimique pure de masse molaire M est donnée par la relation $n = \frac{m}{M}$. Dans cette relation m s'exprime en g, n en mol et M en g.mol^{-1} .
- La quantité de matière n contenue dans un échantillon de volume V d'une entité chimique pure prise à l'état gazeux est donnée par la relation : $n = \frac{V}{V_M}$. Dans cette relation V s'exprime en L, n en mol et V_M en L.mol^{-1} .
- La quantité de espèce n d'une espèce dissoute dans une solution de concentration C et de volume V se déduit de la relation : $C = \frac{n}{V}$ soit $n = C \cdot V$.
- La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance R . avec G en simens (S) et R en Ohm.
- Le traçage de la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ nécessite une gamme de solutions de différentes concentrations d'un même électrolyte (E). Cette courbe peut-être utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution contenant cet électrolyte (E) à l'état dissous.

Adresse de sites internet conseillés

- <http://mdmaths.site.voila.fr/Chimie/site/lamole/quantite.htm>
- http://www.ilemaths.net/phys_1s-determination-quantite-matiere.php
- <http://www.ac-grenoble.fr/phychim/prem/tp/prems/etalcond.htm>

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'UN SERUM PHYSIOLOGIQUE

I BUT

Il s'agit de déterminer la concentration d'un sérum physiologique par conductimétrie.

II MATÉRIEL

- Un générateur basse fréquence
- Un ampèremètre.
- Une cellule conductimétrique (Un becher de capacité 100mL équipé de deux électrodes d'espacement constant)
- Un voltmètre
- Deux burettes graduées
- Une fiole jaugée de capacité 50 mL
- Une pissette d'eau distillée
- Un flacon de sérum physiologique injectable
- Une solution S_0 de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

III PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1. Préparation des solutions diluées

A partir de la solution (S_0) prélever à chaque fois un volume V_i comme consigné dans le tableau ci-dessous, préparer quatre solutions (S_i) de volume $V = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration molaire C_i chacune.

Compléter le tableau suivant :

solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
V_i (mL)	5	12,5	25	37,5
C_i (mol.L^{-1})				

2. Détermination de la conductance

Réaliser le montage électrique décrit par la figure 4



Figure 4. Montage électrique pour la détermination de la conductance.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

- Régler la tension délivrée par le GBF en mode sinusoïdal sur une valeur efficace $U = 1,0 \text{ V}$ et une fréquence égale à 500 Hz .
- Mesurer l'intensité efficace I du courant qui traverse chacune des solutions (S_i), versées entièrement dans la cellule conductimétrique, en commençant par la solution la plus diluée. On veillera à ce que la tension efficace, au cours de chaque mesure soit égale à $1,0 \text{ V}$.
- prélever 50 mL de (S_0), l'introduire dans la cellule et mesurer I (intensité du courant qui la traverse).
- Compléter le tableau suivant :

solution	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$					
$G \text{ (mS)}$					

- Prélever $2,5 \text{ mL}$ de sérum physiologique et compléter à l'eau distillée pour obtenir 50 mL d'une solution (S'). Mesurer la conductance G de la solution (S').

3. Exploitation des résultats

- Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
- En déduire la concentration C du sérum physiologique.
- Déterminer la quantité de matière de chlorure de sodium présent dans 500 mL de sérum physiologique.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Déterminer la quantité de matière d'eau contenue dans un échantillon d'eau de masse égale à 36 g.
2. Définir la concentration molaire d'une entité chimique en solution.
3. Etablir la relation existant entre la quantité de matière d'une entité chimique dissoute en solution, la masse de cette entité, sa concentration molaire dans la solution et la masse molaire de cette entité.
4. Définir la conductance d'une portion de solution électrolytique.

B. Répondre par vrai ou faux

1. La mesure de la masse d'un échantillon d'une entité chimique, de masse molaire connue, permet de déterminer la quantité de matière contenue dans cet échantillon.
2. Deux flacons de même capacité, contenant respectivement du dihydrogène gaz et du dichlore gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment la même quantité de matière.
3. Une solution aqueuse de chlorure de potassium KCl, de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume 100 mL, contient 10^{-2} mol de KCl.
4. L'unité de la conductance dans le système international (SI) est l'ohm (Ω).
5. La conductance d'une solution électrolytique ne dépend que de sa concentration

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. La quantité de matière n , contenue dans un échantillon de masse m , d'une entité chimique de masse molaire M , est donnée par la relation :

a) $n = m \cdot M$ b) $n = \frac{m}{M}$ c) $n = \frac{M}{m}$

2. Deux échantillons de chlorure de potassium KCl ($M_1 = 74,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de chlorure de sodium NaCl ($58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de même masse renferment respectivement les quantités de matière n_1 et n_2 tel que :

a) $n_1 = n_2$; b) $n_1 > n_2$; c) $n_1 < n_2$

3. Un échantillon de volume V d'une entité chimique de masse volumique ρ et de masse molaire M , contient une quantité de matière n égale :

a) $n = \rho \cdot V \cdot M$; b) $n = \frac{M}{\rho \cdot V}$; c) $n = \frac{\rho \cdot V}{M}$

4. Dans les conditions normales de température et de pression, un échantillon de dioxyde de carbone de volume égal 448 cm^3 , contient une quantité de matière égale à :

- a) 500 mol;
b) 0,01 mol;
c) 0,02 mol.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

5. Dans un volume $V = 0.020$ L d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C = 10^{-2}$ mol.L⁻¹, la quantité de matière de soude NaOH dissoute est égale à :
- $20 \cdot 10^{-2}$ mol ;
 - $2 \cdot 10^{-4}$ g ;
 - $2 \cdot 10^{-4}$ mol.
6. Pour tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ on utilise des solutions titrées:
- d'électrolytes différents et de concentrations différentes ;
 - du même électrolyte et de concentrations différentes ;
 - d'électrolytes différents et de même concentration.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.
A la température de 25° C le volume des gaz sera pris égal a 24 L mol⁻¹.

Exercice 1

On considère un échantillon de chlorure de sodium (NaCl) de masse $m = 2$ g.

- Calculer la quantité de matière de chlorure de sodium contenu dans cet échantillon.
- Déterminer la masse de sel qu'on doit ajouter pour que la quantité de chlorure de sodium devienne égale à $5 \cdot 10^{-2}$ mol.

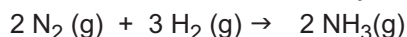
Exercice 2

Un bloc de fonte (alliage fer-carbone) de masse $m = 10$ kg est constitué de 2% en masse de carbone et 98 % en masse de fer.

- Calculer les masses de carbone et de fer contenues dans ce bloc.
- En déduire les quantités de carbone et de fer.

Exercice 3

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac :



- Calculer la quantité et le volume de diazote correspondant à la transformation d'une masse de diazote égale à 4,2 g.
- En déduire la quantité et la masse d'ammoniac qui serait obtenu si la réaction était totale.

Exercice 4

On dissout 25 g de glucose (C₆H₁₂O₆) dans assez d'eau pour obtenir 500 mL de solution.

- Déterminer la quantité de matière de glucose correspondante.
- En déduire la concentration molaire de la solution de glucose.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Exercice 5

Un adolescent doit absorber 75 mg de vitamine C par jour.

1. Déterminer la quantité de matière de vitamine C correspondante sachant que la masse molaire M de la vitamine C est égale à 176 g.mol^{-1} .
2. Un jus de fruit contient de la vitamine C à la concentration molaire $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
Déterminer le volume de jus de fruit que cet adolescent doit boire dans la journée pour absorber sa quantité quotidienne de vitamine C.

Exercice 6

On souhaite déterminer par conductimétrie la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance G de plusieurs solutions titrées de chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$C(\text{mmol.L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
G (millisiemens)	0,31	0,62	1,23	1,87	2,50	3,09

1. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
2. En déduire la concentration de la solution S sachant que sa conductance est égale à 1,48 millisiemens.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 7

Une boîte de comprimés effervescents d'aspirine (acide acétylsalicylique de formule $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) comporte les informations suivantes :

Composition : - acide acétylsalicylique: 500 mg par comprimé,
- excipient : hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 en quantité suffisante pour un comprimé.

1. Calculer la quantité n d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé.
2. La masse m_i de deux comprimés et d'un becher contenant de l'eau est égale à 164,87 g. Une fois les comprimés introduits dans l'eau distillée du bêcher, la dissolution de l'excipient provoque une effervescence due au dégagement du dioxyde de carbone CO_2 ; la valeur de la masse m_f trouvée en fin de réaction est égale à 164,17 g.
 - a) Ecrire l'équation chimique qui a lieu entre l'hydrogénocarbonate de sodium et les ions hydronium H_3O^+ dus à la présence de l'acide acétylsalicylique.
 - b) Déterminer la masse de dioxyde de carbone libéré par la dissolution des deux comprimés.
 - c) Calculer la quantité de dioxyde de carbone libérée au cours de l'effervescence.
 - d) Déterminer le volume de dioxyde de carbone libéré.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Exercice 8

On veut préparer un volume $V = 1\text{L}$ d'une solution (S) de sulfate de cuivre CuSO_4 , de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose de trois solutions S_1 , S_2 et S_3 de sulfate de cuivre. Les volumes et les concentrations de ces solutions sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3
Volume (L)	0,2	0,6	1,0
Concentration massique (g.L^{-1})	3,19	1,60	0,075

1. Déterminer, parmi les solutions S_1 , S_2 et S_3 , celle qu'il faut utiliser pour préparer la solution (S).
2. Indiquer le protocole opératoire à suivre pour préparer la solution (S).

Exercice 9

La mesure de l'intensité efficace I du courant qui traverse plusieurs solutions titrées de nitrate de potassium KNO_3 , prises à $25\text{ }^\circ\text{C}$, conduit aux résultats suivants

Concentration (g.L^{-1})	0,1	0,25	0,5	0,75	1
I (mA)	0,26	0,63	1,27	1,87	2,94
Conductance (.....)					

La valeur efficace de la tension sinusoïdale appliquée à la cellule était maintenue constante et égale à $1,00\text{ V}$.

1. Reproduire et compléter le tableau précédent en calculant la valeur de la conductance. On précisera son unité dans le tableau.
2. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
3. Cette cellule, plongée dans une solution de KNO_3 à $25\text{ }^\circ\text{C}$, est traversée par un courant d'intensité efficace $I = 0,88\text{ mA}$ lorsque la tension efficace est $U = 1,00\text{ V}$. En déduire la concentration molaire de la solution.

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR LA MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

EXERCICE DOCUMENTAIRE

DE LA BETTERAVE AU SUCRE

Le texte ci-dessous présente les différentes étapes nécessaires pour la production du sucre à partir de la betterave.

1. Réception et lavage de la betterave

Dès l'arrachage, la betterave est rapidement transportée par camion jusqu'à la sucrerie la plus proche où elle est acheminée par tapis roulant vers un lavoir.

2. Découpage et extraction

Une fois lavée, la betterave est découpée en fines lanières appelées "cossettes". Les cossettes circulent alors dans un long cylindre rempli d'eau tiède où le sucre est extrait et se trouve mélangé à l'eau. Au terme de cette étape, on obtient un liquide chargé de sucre.

3. Purification

Le jus sucré obtenu doit être nettoyé de ses impuretés. On emploie pour cela du lait de chaux et du dioxyde de carbone qui forment des précipités retenant ces impuretés. Le mélange filtré produit un jus sucré clair et propre, constitué de 13% de sucre et de 87% d'eau environ.

4. Evaporation et cristallisation

Porté à ébullition dans des chaudières successives, le jus sucré se transforme progressivement en sirop contenant environ 65% de saccharose. Lorsque le sirop atteint une concentration favorable à la formation de cristaux (la concentration est supérieure à la solubilité : solution sursaturée), on introduit de très fins cristaux de sucre qui vont amorcer le processus de cristallisation. On obtient alors un sirop coloré contenant plusieurs cristaux en suspension appelé "masse cuite".

5. Essorage et séchage

La masse cuite est acheminée dans des turbines tournant à grande vitesse. Le sirop coloré est évacué tandis que le sucre blanc cristallisé est projeté contre les parois où il est déposé. Lavé par pulvérisation d'eau et de vapeur, il sera ensuite recueilli et séché par de l'air chaud puis refroidi. Le sucre est enfin prêt pour la consommation.

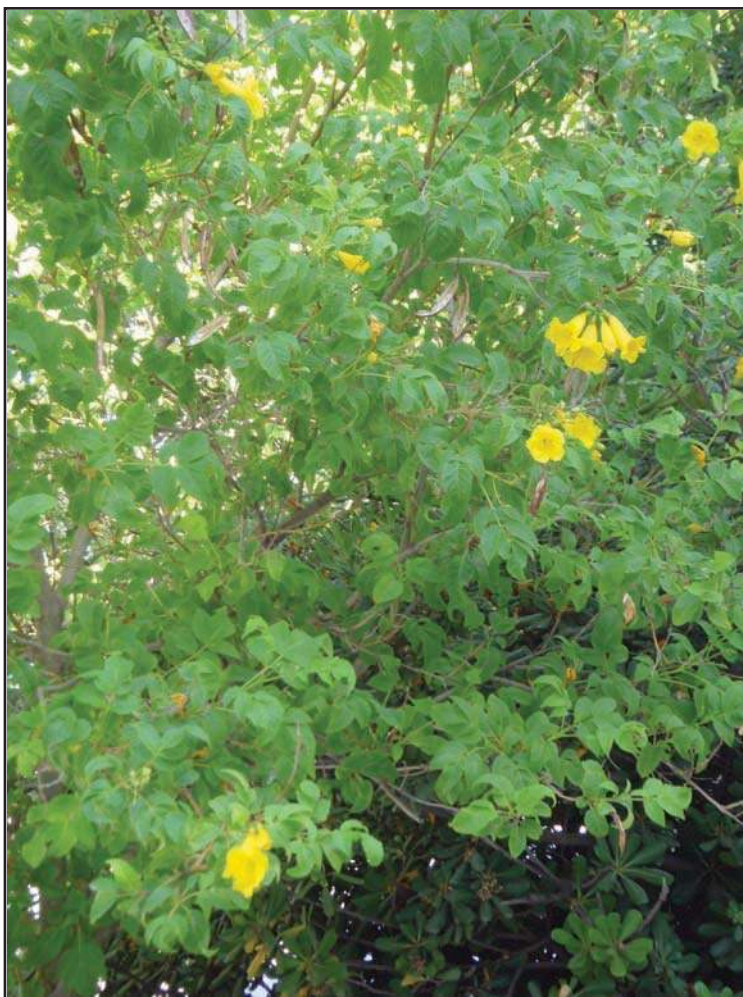
QUESTIONS

1. En admettant que le sucre de betterave est essentiellement constitué de saccharose, calculer la concentration molaire du saccharose dans le jus sucré.
2. Calculer la concentration molaire de saccharose dans le sirop obtenu avant cristallisation.
3. En Tunisie on consomme 220 000 tonnes environ de sucre par an. Calculer la masse de jus sucré qu'il faut obtenir chaque année pour couvrir la consommation tunisienne.

Données : Masse molaire du saccharose : $M = 342 \text{ g.mol}^{-1}$; masse volumique du jus sucré : $\rho_{\text{jus}} = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$; masse volumique du sirop $\rho_{\text{sirop}} = 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

Thème N° 4

LA CHIMIE ORGANIQUE



Chapitre n° 9 **Analyse des composés organiques.**

Chapitre n° 10 **Les alcools aliphatiques saturés.**

Chapitre n° 11 **Les acides carboxyliques.**

Chapitre n° 12 **Notion de fonction organique.**

Chapitre N° 9

ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES



Le document ci-dessus représente des objets de natures diverses.
Quel est le constituant de base de ces objets ?
Pourquoi observe-t-on une fumée noire en brûlant un petit morceau
de ces objets ?

Plan

- I ANALYSE ÉLÉMENTAIRE QUALITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES
- II ANALYSE ÉLÉMENTAIRE QUANTITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES
- III DÉTERMINATION DE LA FORMULE BRUTE.

Objectifs

- Réaliser des expériences simples d'analyse qualitative d'un composé organique;
- Calculer la masse et le pourcentage massique des éléments qui constituent un composé organique à partir des résultats de l'analyse qualitative;
- Retrouver la formule brute d'un composé organique à partir de la masse molaire moléculaire et des résultats de l'analyse quantitative;
- Reconnaître les différents isomères correspondant à une même formule brute.

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Composés organiques

- 1) Un composé organique contient toujours du carbone.
- 2) Une substance qui contient du carbone est une substance organique.
- 3) La combustion d'une substance organique est sa réaction avec le dioxygène.

- Formules brutes et formules semi-développées d'un composé organique

- 1) La formule brute d'un composé organique ne renseigne que sur la nature des éléments qui le constituent.
- 2) A un composé organique correspond plusieurs formules semi-développées.
- 3) La formule brute du propane est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et sa formule semi-développée est C_3H_8 .

- Isomérisation

- 1) Les composés organiques de même formule brute et de formules semi-développées différentes sont des isomères.
- 2) Le butane et le 2-méthylpropane sont deux composés isomères.
- 3) Le but-1-ène et le but-1-yne sont deux isomères car leurs molécules renferment le même nombre d'atomes de carbone.

ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES

INTRODUCTION

Les composés organiques connus sont extrêmement nombreux et variés; ils contiennent du carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes ainsi que le phosphore et quelques métaux. Afin de déterminer la formule brute de ces composés on réalisera des expériences d'analyse élémentaire qualitative et quantitative.

I ANALYSE ELEMENTAIRE QUALITATIVE DES COMPOSES ORGANIQUES

L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet d'identifier tous les éléments présents dans ce composé.

Comme la plupart des composés organiques contiennent les éléments carbone et hydrogène, nous présenterons quelques réactions simples permettant de mettre en évidence ces deux éléments.

I.1. RECHERCHE DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE

I.1.1. La pyrolyse du bois

La pyrolyse d'une substance est sa décomposition sous l'influence de la chaleur en l'absence d'air.

a. Expérience et observations

Introduire un peu de sciure de bois dans un tube à essai en pyrex muni d'un tube à dégagement effilé. A l'aide d'une pince en bois, tenir le tube à essai par le haut et le chauffer au moyen d'une source de chaleur (bec Bunsen par exemple).

Au bout de quelques minutes la sciure brunit et un dégagement de gaz se produit. Ce gaz produit une détonation si une allumette enflammée est présentée à l'extrémité du tube à dégagement.

En fin d'expérience on obtient un dépôt noir et des gouttelettes d'eau se condensent sur les parois du tube (**fig.1**).



Figure 1. : Pyrolyse de la sciure de bois

b. Interprétation

Le dépôt noir est du charbon de bois constitué essentiellement de carbone. Les gaz de combustion contiennent de la vapeur d'eau H_2O et du dihydrogène H_2 . Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence des éléments carbone et hydrogène.

I.1.2. La pyrolyse du sucre

a. Expérience et observations

Introduire dans un tube à essai en pyrex muni d'un tube à dégagement effilé un peu de sucre alimentaire constitué essentiellement de saccharose. A l'aide d'une pince en bois, tenir le tube à essai par le haut et le chauffer au moyen d'une source de chaleur (bec Bunsen par exemple).

Au bout de quelques minutes le sucre jaunit d'abord, brunit ensuite et noircit enfin; en même temps on identifie un dégagement de gaz inflammables. En fin d'expérience on récupère un dépôt noir léger et poreux (**fig.2**).

b. Interprétation

Le dépôt noir est le charbon du sucre, il est formé essentiellement de carbone. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'élément carbone.



Figure 2. Pyrolyse du sucre

I.1.3. La combustion du butane

a. Expérience et observations

Le butane est le constituant essentiel du gaz contenu dans les bouteilles à gaz domestiques. Allumer le bec Bunsen et régler la virole de manière à obtenir une flamme bleue. Présenter l'ouverture d'un verre à pied au dessus de la flamme (**fig.3a**).

Au bout de quelques temps, des gouttelettes d'eau se déposent sur les parois internes du verre à pied. Retourner ensuite le verre à pied et y verser lentement un peu d'eau de chaux. Celle-ci se trouble immédiatement (**fig.3b**).



Figure 3a. Combustion du butane



Figure 3b. Test à l'eau de chaux

b. Interprétation

Le test à l'eau de chaux indique la présence du dioxyde de carbone CO_2 . Les gouttelettes d'eau résultent de la condensation de la vapeur d'eau sur les parois du verre à pied. Cette combustion du butane produit de la vapeur d'eau H_2O , ce qui prouve que le butane contient l'élément hydrogène et du dioxyde de carbone CO_2 ce qui prouve que le butane contient l'élément carbone.

Cette expérience nous a permis de mettre en évidence l'existence des éléments carbone et hydrogène dans le butane.

Remarque

Si on agit sur la virole de manière à diminuer le débit du réactif dioxygène, la flamme observée devient rouge et, sur les parois du verre à pied, on obtient un dépôt de fumée de carbone C et de la buée qui n'est autre que l'eau condensée H_2O . Cette combustion prouve elle aussi l'existence de l'élément carbone et de l'élément hydrogène dans le butane.

Une oxydation, par le dioxygène, d'une substance organique qui conduit à la formation de gaz carbonique CO_2 et de vapeur d'eau H_2O est une combustion complète.

Une oxydation, par le dioxygène, d'une substance organique qui conduit à la formation d'un dépôt de carbone C et un dégagement de vapeur d'eau H_2O est une combustion incomplète.

I.1.4. Oxydation de l'amidon par l'oxyde de cuivre (II)

L'amidon est une substance organique présente dans les graines de céréales (blé, farine, etc), les tubercules de pomme de terre, etc.

a. Expérience et observations

Introduire dans un tube à essai en pyrex un mélange d'amidon et d'oxyde de cuivre (II) CuO en poudre fine. Adapter au tube à essai un tube à dégagement coudé plongeant dans un verre à pied contenant de l'eau de chaux. Chauffer le mélange. Un gaz se dégage et trouble l'eau de chaux. En fin d'expérience, dans le tube à essai, on obtient un dépôt noir contenant un solide rouge (fig. 4).

b. Interprétation

Le gaz dégagé est le dioxyde de carbone CO_2 . Le solide rouge est le cuivre métallique Cu issu de la réduction de l'oxyde de cuivre par l'amidon. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence également l'existence de l'élément carbone.



Figure 4 : Oxydation de l'amidon par l'oxyde de cuivre (II)

I.2. RECHERCHE DE L'ÉLÉMENT AZOTE

I.2.1. Expérience et observations

Chauffer légèrement un mélange d'urée et de chaux sodée (mélange de chaux $Ca(OH)_2$ et de soude $NaOH$) introduit dans un tube à essai en verre pyrex. Un gaz d'odeur caractéristique se dégage et fait virer la couleur d'un papier pH humidifié présenté à l'ouverture du tube à essai indiquant la formation d'une base (fig. 5).



Figure 5. Réaction de l'urée avec la chaux sodée.

I.2.2. Interprétation

Le gaz qui fait virer le papier pH humidifié est de l'ammoniac NH_3 ; il indique la présence de l'élément azote dans la substance analysée.

Remarque

Les méthodes de mise en évidence des éléments chlore, soufre, phosphore, etc. sont plus ou moins complexes et variées. Elles dépendent de l'élément recherché et de la substance à analyser. C'est pour cela qu'on s'est contenté de décrire des expériences de mise en évidence des éléments carbone, hydrogène et azote.

II ANALYSE ELEMENTAIRE QUANTITATIVE DES COMPOSES ORGANIQUES

L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les proportions en masse des différents éléments constitutifs du composé en opérant sur un échantillon de masse connue.

Les méthodes d'analyse sont variées. Nous développons simplement la méthode qui utilise la combustion complète d'un échantillon du composé organique pour déterminer la masse de carbone, la masse d'hydrogène et éventuellement la masse d'azote contenues dans l'échantillon.

Le carbone est transformé en dioxyde de carbone CO_2 qui sera retenue par un flacon laveur contenant de l'eau de chaux. **L'augmentation de masse de ce flacon permet de connaître la masse de dioxyde de carbone CO_2 et de déduire celle du carbone.**

L'hydrogène est transformé en vapeur d'eau qui sera retenue par un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré. **L'augmentation de masse de ce flacon permet de connaître la masse d'eau H_2O et de déduire celle de l'hydrogène.**

L'azote est transformé en diazote gaz N_2 dont le volume permet de connaître la quantité de matière de diazote N_2 et de déduire la masse d'azote.

II.1. DETERMINATION DES MASSES DE CARBONE, D'HYDROGENE, D'AZOTE ET D'OXYGENE

Soit une substance organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène et soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$ sa formule brute.

Désignons par:

- m la masse de l'échantillon à analyser ;
- $m_{(\text{CO}_2)}$ et $m_{(\text{H}_2\text{O})}$ les masses respectives de dioxyde de carbone et d'eau retenues par les flacons laveurs ;
- $V_{(\text{N}_2)}$ le volume de diazote dégagé ;
- $M_{(\text{C})}$, $M_{(\text{CO}_2)}$ et $M_{(\text{H}_2\text{O})}$ les masses molaires respectives du carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau ;
- V_M le volume molaire des gaz dans les condition de l'expérience.

II.1.1. Détermination de la masse de carbone

La quantité de matière de gaz carbonique CO_2 est égale à :

$$n_{(\text{CO}_2)} = \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$$

Or une mole de CO_2 contient une mole de carbone C, donc la quantité de carbone $n_{(\text{C})}$ est égale à la quantité de gaz carbonique :

$$n_{(\text{C})} = n_{(\text{CO}_2)}$$

La masse de carbone contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{C})} = M_{(\text{C})} \times n_{(\text{C})} = M_{(\text{C})} \times n_{(\text{CO}_2)} = M_{(\text{C})} \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$$

$$m_{(\text{C})} = 12 \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}} .$$

II.1.2. Détermination de la masse d'hydrogène

La quantité d'eau H_2O est égale à :

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} .$$

Or une mole d'eau H_2O contient 2 moles d'atomes d'hydrogène donc la quantité d'hydrogène $n_{(\text{H})}$ est égale à la quantité d'eau multipliée par deux :

$$n_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})}$$

La masse d'hydrogène contenu dans l'échantillon est:

$$m_{(\text{H})} = M_{(\text{H})} \times n_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})} \times M_{(\text{H})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} \times M_{(\text{H})}$$

$$m_{(\text{H})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} .$$

II.1.3. Détermination de la masse d'azote

La quantité de diazote N_2 est égale à :

$$n_{(\text{N}_2)} = \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$$

Or une mole de diazote N_2 contient 2 moles d'atomes d'azote donc la quantité d'azote $n_{(\text{N})}$ est égale à la quantité de diazote multipliée par deux :

$$m_{(\text{N})} = 2 \times n_{(\text{N}_2)}$$

La masse d'azote contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{N})} = M_{(\text{N})} \times n_{(\text{N})} = M_{(\text{N})} \times 2 \times n_{(\text{N}_2)} = M_{(\text{N})} \times 2 \times \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$$

$$m_{(\text{N})} = 28 \times \frac{V_{(\text{N}_2)}}{V_M}$$

II.1.4. Détermination de la masse d'oxygène

Il n'existe pas de méthodes simples pour la détermination de la masse d'oxygène $m_{(O)}$ dans un composé organique. Pour cela la masse d'oxygène sera obtenue simplement par différence entre la masse de l'échantillon et les masses des éléments carbone, hydrogène, azote, etc.

$$m_{(O)} = m - [m_{(C)} + m_{(H)} + m_{(N)}].$$

II.2. DETERMINATION DES POURCENTAGES MASSIQUES DE CARBONE D'HYDROGENE, D'AZOTE ET D'OXYGENE

Il s'agit de calculer les masses de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène contenues dans 100 g d'échantillon.

II.2.1. Détermination du pourcentage massique de carbone

Pour m g d'échantillon on a une masse de carbone égale à $m_{(C)}$.

Pour 1 g d'échantillon on a une masse de carbone égale à: $\frac{m_{(C)}}{m}$

Pour 100 g d'échantillon on a une masse de carbone égale à: $100 \times \frac{m_{(C)}}{m}$

Donc le pourcentage en carbone est : $\% C = 100 \times \frac{m_{(C)}}{m} = 100 \times 12 \times \frac{m_{(CO_2)}}{m \cdot M_{(CO_2)}}$

Soit :

$$\% C = 1200 \times \frac{m_{(CO_2)}}{m \cdot M_{(CO_2)}} \quad (1)$$

II.2.2. Détermination du pourcentage massique d'hydrogène

En raisonnant de la même manière que précédemment on trouve :

$$\% H = \frac{200 m_{(H_2O)}}{m \cdot M_{(H_2O)}} \quad (2)$$

II.2.3. Détermination du pourcentage massique d'azote

D'une manière similaire on obtient :

$$\% N = \frac{2800 \cdot V_{(N_2)}}{m \cdot V_{(M)}} \quad (3)$$

II.2.4. Détermination du pourcentage massique de l'oxygène

La somme des pourcentages de tous les éléments analysés doit être égale à 100. En conséquence le pourcentage d'oxygène est :

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N) \quad (4)$$

Exercice d'entraînement

Premier exercice

Enoncé

La combustion complète d'un échantillon de 0,390 g d'un composé ne contenant que du carbone et de l'hydrogène a donné une augmentation de masse du flacon laveur à l'eau de chaux de 1,20 g et du flacon laveur à l'acide sulfurique concentré de 0,570 g.

Calculer la masse et le pourcentage de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon.

Solution

Détermination de la masse de carbone et de la masse d'hydrogène

L'augmentation de masse du flacon est due à l'absorption de dioxyde de carbone CO_2 ; par conséquent la masse de CO_2 est : $m_{(\text{CO}_2)} = 1,20 \text{ g}$.

La quantité de matière de CO_2 est donc égale à : $n_{(\text{CO}_2)} = \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{CO}_2)}}$.

La masse de carbone contenu dans l'échantillon est :

$$n_{(\text{C})} = 12 \times n_{(\text{CO}_2)} = 12 \times \frac{m_{(\text{CO}_2)}}{44} = 0,327 \text{ g}$$

D'autre part l'augmentation de masse du flacon laveur est due à l'absorption d'eau ; la masse de H_2O est donc égale à : $m_{(\text{H}_2\text{O})} = 0,570 \text{ g}$.

La quantité de matière de H_2O est donc égale à : $n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}}$.

La masse d'hydrogène contenu dans l'échantillon est :

$$m_{(\text{H})} = 2 \times n_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 \times \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{2 \times 0,570}{18} = 0,0630 \text{ g}$$

Détermination des pourcentages de carbone et d'hydrogène

Il s'agit de calculer les masses de carbone et d'hydrogène contenues dans 100 g d'échantillon.

D'après la relation (1) on a :

$$\% \text{C} = \frac{1200 \times m_{(\text{CO}_2)}}{m \times M_{(\text{CO}_2)}} = \frac{1200 \times 1,20}{0,390 \times 44} = 83,9$$

Donc le pourcentage en carbone est : % C = 83,9.

D'après la relation (2) on a :

$$\%H = \frac{200 \times m_{(H_2O)}}{m \times M_{(H_2O)}} = \frac{200 \times 0,570}{0,39 \times 18} = 16,2$$

Donc le pourcentage en hydrogène est : % H = 16,2.

Remarque :

La somme des pourcentages de carbone et d'hydrogène calculés est égale à 100 (aux-erreurs expérimentales près).

Deuxième exercice

Enoncé

L'analyse d'un échantillon de masse $m = 1,80$ g d'une substance ne contenant que du carbone, de l'hydrogène de l'azote et de l'oxygène a donné 1,32 g de dioxyde de carbone, 1,09 g d'eau et 0,40 L de diazote gaz. Calculer la masse et le pourcentage de chaque élément constitutif de l'échantillon. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol⁻¹.

Solution

Nous allons calculer d'abord comme précédemment la masse de carbone, d'hydrogène et d'azote dans l'échantillon.

La masse de carbone dans l'échantillon est :

$$m_{(C)} = 12 \times n_{(CO_2)} = 12 \times \frac{m_{(CO_2)}}{M_{(CO_2)}} = \frac{12 \times 1,32}{44} = 0,36 \text{ g}$$

$$m_{(C)} = 0,36 \text{ g}$$

La masse d'hydrogène dans l'échantillon est :

$$m_{(H)} = 2 \times n_{(H_2O)} = 2 \times \frac{m_{(H_2O)}}{M_{(H_2O)}} = \frac{2 \times 1,09}{18} = 0,12 \text{ g}$$

$$m_{(H)} = 0,12 \text{ g}$$

La masse d'azote dans l'échantillon est :

$$m_{(N)} = 28 \times n_{(N_2)} = 28 \times \frac{V_{(N_2)}}{V_M} = \frac{28 \times 0,40}{24} = 0,47 \text{ g}$$

$$m_{(N)} = 0,47 \text{ g}$$

La masse d'oxygène dans l'échantillon se déduit par différence:

$$m_{(O)} = m - m_{(C)} - m_{(H)} - m_{(N)} = 1,80 - 0,36 - 0,12 - 0,47 = 0,85 \text{ g.}$$

$$m_{(O)} = 0,85 \text{ g.}$$

D'où les pourcentages massiques: %C = 20 ; %H = 7 ; %N = 26 ; %O = 47

III DETERMINATION DE LA FORMULE BRUTE

Pour une substance organique (A):

- l'analyse qualitative renseigne sur les éléments qui la constituent. Ce qui permet d'écrire la formule générale de (A) sous la forme $C_xH_yO_zN_t\dots$;

- l'analyse quantitative permet d'accéder aux pourcentages massiques de chacun des éléments.

Dans une mole, on en trouve dans (M)g de la substance (A) on a (12x)g de carbone, (y)g d'hydrogène (16z)g d'oxygène, (14t)g d'azote, etc.

Donc:

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

Ce qui permet d'écrire les relations suivantes :

$$x = \frac{M \cdot \%C}{1200} \quad y = \frac{M \cdot \%H}{100} \quad z = \frac{M \cdot \%O}{1600} \quad t = \frac{M \cdot \%N}{1400} \quad , \text{ etc.}$$

où M est la masse molaire moléculaire de (A).

Prenons l'exemple d'une substance (A) dont l'analyse élémentaire a donné 20,0 % de carbone; 6,7 % d'hydrogène, 46,7% d'azote et 26,6 % d'oxygène. Déterminons sa formule brute sachant qu'une mesure de sa masse molaire a donné $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Détermination de x

$$x = \frac{M \cdot \%C}{1200} = \frac{60 \times 20}{1200} = 1,0$$

d'où : $x = 1$

- Détermination de y

$$y = \frac{M \cdot \%H}{100} = \frac{60 \times 6,7}{100} = 4,0$$

d'où: $y = 4$

- Détermination de z

$$z = \frac{M \cdot \%O}{1600} = \frac{60 \times 26,6}{1600} = 1,0$$

d'où: $z = 1$

- Détermination de t

$$t = \frac{M \cdot \%N}{1400} = \frac{60 \times 46,7}{1400} = 2,0$$

d'où: $t = 2$

La formule du composé (A) est: CH_4N_2O

Exercice d'entraînement

Enoncé

L'analyse d'un hydrocarbure aliphatique (A) de masse molaire $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ a donné un pourcentage en masse de carbone égal à 85,71.

- 1) Déterminer la formule brute de (A).
- 2) Ecrire les formules semi-développées possibles de (A).
- 3) Identifier l'hydrocarbure (A) sachant qu'il est à chaîne carbonée ramifiée.

Solution

1) (A) est un hydrocarbure sa formule brute est de la forme C_xH_y .

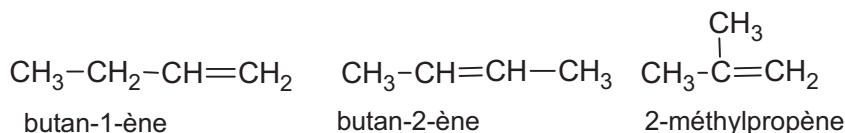
$$x = \frac{\%C \cdot M}{1200} = \frac{85,71 \times 56}{1200} = 4$$

d'où : $x = 4$.

Or $M = 12x + y$ donc $y = M - 12x = 56 - 48 = 8$

La formule brute de (A) est: C_4H_8

2) Les formules semi-développées possibles de (A) sont:



3) Le composé (A) étant à chaîne carbonée ramifiée, il s'agit donc du 2-méthylpropène.

Exercice résolu

Enoncé

On veut déterminer la formule brute d'une substance liquide (A) composée uniquement des éléments carbone, hydrogène et oxygène.

1. Citer une expérience simple permettant de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène dans la substance (A).
2. On vaporise un échantillon de (A) de masse égale à 1,20 g. Le gaz obtenu occupe un volume V de 0,48 L dans les conditions où le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol^{-1} . Calculer :
 - a) la quantité de matière de gaz obtenu;
 - b) la masse molaire M de (A).
3. L'analyse élémentaire de la substance (A) a donné les pourcentages massiques suivants:

$\%C = 60,0$; $\%H = 13,3$ et $\%O = 26,7$.

 - a) En déduire la formule brute de (A).
 - b) Ecrire toutes les formules semi-développées possibles de (A).

Données : les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} sont: $H = 1$; $C = 12$ et $O = 16$.

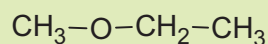
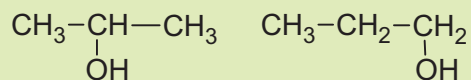
Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>La quantité de matière n d'une substance dans un échantillon de masse m et de volume v est donnée par les relations :</p> $n = \frac{m}{M} = \frac{v}{V_m}$ <p>où M et V_m sont respectivement la masse molaire et le volume molaire de la substance.</p> <p>- Exploiter les relations existant entre le nombre d'atomes de chaque élément, le pourcentage massique correspondant et la masse molaire moléculaire de la substance.</p> <p>- Le nombre d'atomes dans une molécule est un nombre entier.</p>	<p>1. La combustion complète d'un échantillon de (A) permet de mettre en évidence les éléments carbone et hydrogène par production de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.</p> <p>2. a) Soit n_A la quantité de matière de (A) dans l'échantillon.</p> $n_A = \frac{v}{V_m} = \frac{0,48}{24} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ <p>b) $n_A = \frac{m}{M} \quad M = \frac{m}{n_A} = \frac{1,2}{0,02} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> <p>3. a) Soit $C_xH_yO_z$ la formule brute de la substance organique (A). $M = 12x + y + 16z = 60.$</p> <p>- Détermination du nombre de moles d'atomes de carbone :</p> $x = \frac{\%C \times M}{1200} = \frac{60,0 \times 60}{1200} = 3$ <p style="text-align: center;">x = 3</p> <p>- Détermination du nombre de moles d'atomes d'hydrogène :</p> $y = \frac{\%H \times M}{100} = \frac{13,3 \times 60}{100} = 7,98$ <p style="text-align: center;">Le nombre entier le plus proche est 8 d'où: y = 8</p> <p>- Détermination du nombre de moles d'atomes d'oxygène :</p> $z = \frac{\%O \times M}{1600} = \frac{26,7 \times 60}{1600} = 1$ <p style="text-align: center;">z = 1</p> <p>La formule brute du composé (A) est C_3H_8O.</p>

Remarque

Après avoir déterminé x et y, on aurait pu déterminer z à partir de la relation:

$$M = 12.x + y + 16.z.$$

3. b) Les formules semi-développées possibles de (A) sont :



L'essentiel du cours

- L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet d'identifier tous les éléments présents dans ce composé.
- L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les masses des différents éléments constitutifs du composé en opérant sur un échantillon de masse connue.
- L'analyse élémentaire quantitative permet de déterminer la formule brute d'une substance organique quand on connaît la valeur de sa masse molaire.

Adresse de sites internet conseillés

<http://www.discip.crdp.ac-caen.fr/phch/lyceepro/solutions.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I OBJECTIF

Il s'agit d'étudier la structure de quelques composés organiques à l'aide de modèles moléculaires et de différencier entre l'isomérisation de chaîne, l'isomérisation de fonction et l'isomérisation de position essentiellement.

II MANIPULATION

A. Introduction au modèle

1. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome de carbone avec une structure plane et un atome de carbone avec une structure linéaire.
2. Modéliser à l'aide des bâtonnets fournis les liaisons entourant ces trois types d'atomes de carbone.
3. Dessiner les trois structures possibles et préciser pour chacune le type de géométrie et la valeur de l'angle de liaison autour de chaque atome de carbone.
4. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome d'oxygène et un atome d'azote et préciser pour chacun le nombre de liaisons qu'il peut établir avec des atomes voisins.

B. Notion d'isomérisation

1. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi-développées de tous les composés de même formule brute C_5H_{12} .
 - a) Représenter ces composés et préciser pour chacun la valeur des angles de liaison autour de chaque atome de carbone.
 - b) Repérer deux de ces composés et dire s'ils sont isomères de chaîne ou de position.
2. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi-développées de tous les composés de même formule brute $C_4H_{10}O$.
 - a) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
 - b) Parmi les composés trouvés proposer deux couples d'isomère de position, deux couples d'isomère de fonction et deux couples d'isomère de chaîne.
3. A l'aide des modèles moléculaires, retrouver les formules semi-développées de tous les composés aliphatiques de même formule brute C_4H_8O et ne comportant pas de double liaison carbone-carbone dans la chaîne hydrocarbonée.
 - a) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
 - b) Parmi les composés trouvés existe-il des isomères de position, des isomères de fonction. et des isomères de chaîne? Dans l'affirmative préciser leur structure.

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser l'intérêt de l'analyse élémentaire qualitative.
2. Citer deux expériences simples permettant de mettre en évidence l'élément carbone dans un composé organique.
3. Préciser le but de l'analyse élémentaire quantitative.
4. Etablir la relation qui permet de calculer la masse de carbone quand on connaît la masse de dioxyde de carbone dégagé par la combustion complète d'une masse connue d'une substance organique.
5. Etablir la relation qui permet de calculer le pourcentage massique d'azote quand on connaît le volume de diazote gaz dégagé par la combustion d'une masse connue d'une substance organique.
6. Les résultats de l'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique sont-elles suffisantes pour déterminer sa formule brute ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. L'analyse élémentaire quantitative d'un composé organique permet de déterminer la nature de tous les éléments qui le constituent.
2. L'analyse élémentaire qualitative d'un composé organique a pour objet de déterminer les masses des différents éléments constitutifs de la substance en opérant sur un échantillon de masse connue.
3. La masse d'oxygène contenue dans un échantillon est déterminée à partir de la masse d'eau dégagée par la combustion d'une masse connue d'une substance organique.
4. Pour déterminer le nombre de mole d'atomes de chaque élément contenu dans une substance organique on doit connaître seulement les résultats de l'analyse qualitative élémentaire.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. L'analyse élémentaire quantitative d'une substance permet de déterminer:
 - a) la masse molaire de cette substance;
 - b) la nature des éléments qui constituent cette substance;
 - c) le nombre de mole d'atomes de chaque élément contenu dans cette substance.
2. La somme des masses des éléments constitutifs d'un échantillon d'une substance est:
 - a) supérieure à la masse de l'échantillon analysé;
 - b) inférieure à la masse de l'échantillon analysé;
 - c) égale à la masse de l'échantillon analysé aux erreurs d'expérience près.
3. Pour déterminer la formule brute d'une substance il suffit de connaître:
 - a) les résultats de l'analyse élémentaire qualitative de la substance;
 - b) les résultats de l'analyse élémentaire quantitative de la substance;
 - c) la masse molaire et les résultats de l'analyse élémentaires qualitative et quantitative de la substance.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Exercice 1

La combustion d'un échantillon de 0,084 g d'un composé ne contenant que du carbone et de l'hydrogène a donné une augmentation de masse d'un flacon laveur à l'eau de chaux de 0,265 g et du flacon laveur à l'acide sulfurique concentré de 0,106 g.

1. Calculer la masse de carbone et la masse d'hydrogène contenues dans l'échantillon.
2. Calculer le pourcentage massique de chaque élément.

Exercice 2

On considère un composé organique (A) ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. La combustion complète d'un échantillon de (A) de masse m égale à 0,373 g a donné 0,886 g d'un gaz qui trouble l'eau de chaux et 0,453 g d'eau.

1. Calculer les masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans l'échantillon.
2. Déterminer la formule brute de (A) sachant que sa masse molaire est égale à $74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 3

La composition en masse du camphre est : 78,9 % de carbone, 10,5 % d'hydrogène et 10,5 % d'oxygène. Déterminer sa formule brute sachant que sa masse molaire est égale à $152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4

La composition en masse d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène a donné les résultats suivants : 40,6 % de carbone ; 8,47 % d'hydrogène et 23,7 % d'azote.

Déterminer sa formule brute sachant que sa masse molaire est égale à $59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 5

1. Etablir la relation qui permet de calculer la masse molaire d'un composé gazeux à partir de sa densité. On rappelle que la densité d d'un gaz par rapport à l'air est égale à :

$$d = \frac{\text{masse d'un volume de ce gaz}}{\text{masse d'un même volume d'air}}$$

Les masses sont déterminées dans les mêmes conditions de température et de pression.

2. Calculer la masse molaire d'un composé gazeux dont la densité est égale à 2,83.

La masse volumique de l'air est égale à $1,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice 6

La composition en masse d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a donné les résultats suivants :

52,17 % de carbone ; 13,04 % d'hydrogène et 34,79 % d'oxygène.

La densité de la vapeur de ce composé par rapport à l'air est égale à 1,58.

1. Déterminer la masse molaire de ce composé.
2. En déduire sa formule brute.

Exercice 7

L'analyse quantitative d'un hydrocarbure C_xH_y montre qu'il contient 85,7% de carbone.

1. Calculer le rapport $\frac{y}{x}$.
2. En déduire la formule brute de cet hydrocarbure sachant que sa densité de vapeur par rapport à l'air est $d = 1,93$.
3. Ecrire toutes les formules semi-développées possibles de cet hydrocarbure.

Exercice 8

La combustion complète de 10 mL d'un hydrocarbure gazeux nécessite 50 mL d'oxygène et fournit de l'eau et 30 mL de dioxyde de carbone. Les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

1. Déterminer la formule brute de cet hydrocarbure.
2. Ecrire sa formule semi-développée.

Exercice 9

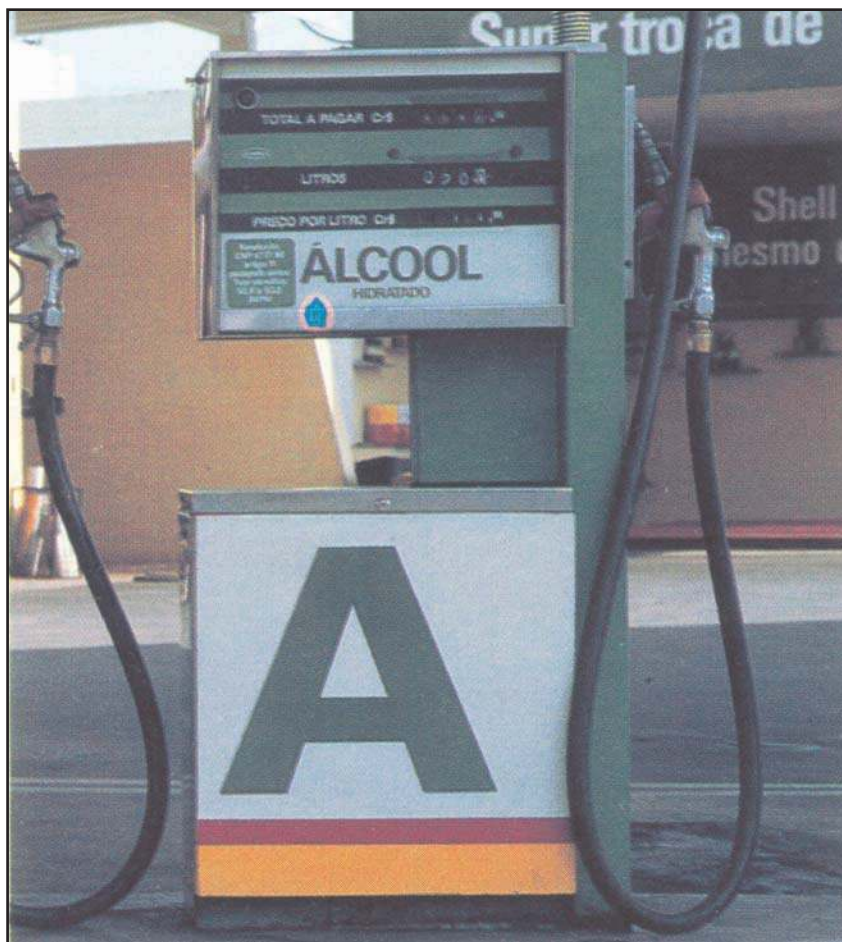
La combustion complète de 0,01 mole d'un composé organique constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène nécessite 1,08 L de dioxygène et donne 1,32 g de dioxyde de carbone et 0,72 g d'eau. Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion.
2. Déterminer la formule brute de ce composé.
3. Ecrire les formules semi-développées des isomères correspondant à cette formule brute.

CH₄ + 2 O₂

Chapitre N° 10

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES



Le carburant "**vert**" extrait de la canne à sucre est utilisé dans les voitures en remplacement de l'essence préparée à partir de la distillation du pétrole brut. Quelles sont ses propriétés chimiques ? A quelle famille de composés organiques appartient-il ?

Plan

- I PRESENTATION DES ALCOOLS
- II NOMENCLATURE DES ALCOOLS
- III CLASSES ET ISOMERIE DES ALCOOLS
- IV REACTIVITE CHIMIQUE DES ALCOOLS

Objectifs

- Nommer un alcool;
- Réaliser des expériences simples communes aux alcools ;
- Réaliser des expériences simples distinctives des trois classes d'alcools ;
- Distinguer un isomère de chaîne d'un isomère de position.

Tester ses prérequis

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes

- Isomérisation

Les composés organiques de même formule brute et de formules semi-développées différentes sont des isomères.

- Règles de nomenclature des alcanes

- 1) Pour trouver le nom d'un alcane, on numérote la chaîne carbonée la plus longue de façon à attribuer aux différentes ramifications les indices les plus faibles.
- 2) Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale détermine le nom de l'alcane.

- Combustion

- 1) La combustion est une oxydation par le dioxygène.
- 2) La combustion complète d'un composé organique donne du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau.

- Oxydation et réduction

- 1) Une oxydation est une transformation qui correspond à un gain d'électron.
- 2) Une réduction est une transformation qui correspond à une perte d'électron.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

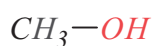
I PRESENTATION DES ALCOOLS

I.1. DEFINITION

Un alcool est un composé organique oxygéné dont la molécule comporte le groupe hydroxyle -OH lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.

La formule générale d'un alcool est de la forme: $R - OH$ où R représente un groupe hydrocarboné. Dans le cas où R est un groupe alkyle ($-C_nH_{2n+1}$), l'alcool est dit alcool **aliphatique saturé**. Sa formule générale s'écrit alors : $C_nH_{2n+1} - OH$.

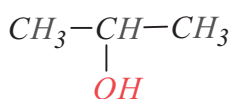
Exemples



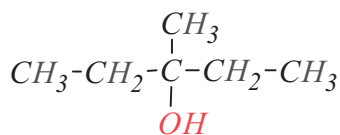
méthanol



éthanol



propan-2-ol



3-méthylpentan-3-ol

Remarques

- Une molécule organique peut présenter plusieurs groupes hydroxyles (- OH). On dit alors qu'il s'agit d'un polyalcool.

Exemple : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$
Glycérol

- On se limitera, dans ce qui suit, à l'étude des propriétés des monoalcools aliphatiques saturés.

I.2. QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES ALCOOLS

A la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, les alcools aliphatiques saturés sont liquides quand la chaîne carbonée contient jusqu'à 12 atomes de carbone. Pour un nombre plus élevé d'atomes de carbone ils sont solides.

La solubilité dans l'eau des alcools aliphatiques saturés diminue lorsque la masse molaire augmente.

Les alcools sont de bons solvants organiques. De ce fait, ils sont très utilisés pour la dissolution de plusieurs substances organiques.

Certains alcools sont toxiques, en particulier le méthanol peut provoquer la cécité.

I.3. STRUCTURE DES ALCOOLS

La caractéristique structurale commune à tous les alcools est la présence du groupe hydroxyle (-OH) sur un carbone tétraédrique.

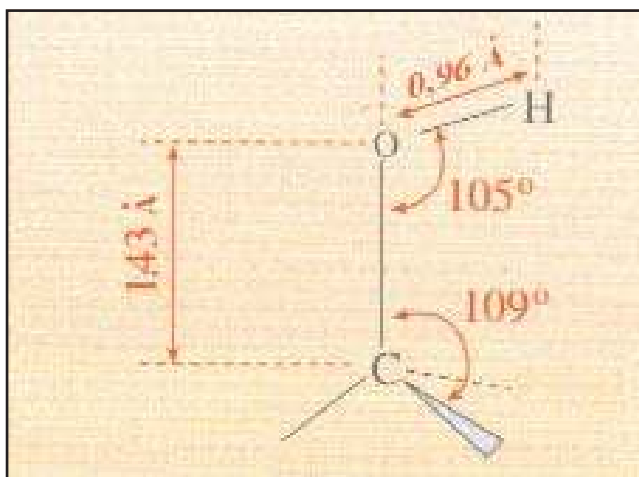


Figure1. disposition des atomes entourant le carbone lié au groupe hydroxyle.

Le carbone lié au groupe hydroxyle établit quatre liaisons de covalence pointées vers les sommets d'un tétraèdre, il est tétraédrique, il occupe le centre du tétraèdre et de ce fait les quatre atomes qui lui sont directement liés ne sont pas dans un même plan.

La longueur de la liaison C-O est de 1,43 Å et celle de la liaison simple O-H est de 0,96 Å (1 Angstrom symbolisé par Å est égal à 10^{-10} m).

II NOMENCLATURE DES ALCOOLS

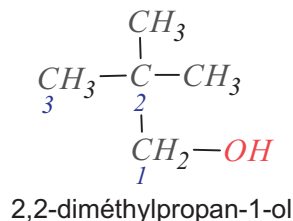
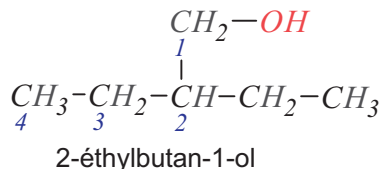
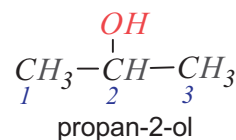
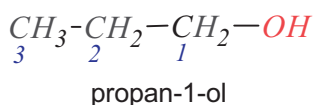
Le nom d'un monoalcool aliphatique s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane correspondant par le suffixe "ol". Ce suffixe est précédé de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne principale.

Pour déterminer le nom d'un monoalcool on convient :

- de choisir comme chaîne principale la chaîne carbonée linéaire la plus longue contenant le carbone lié au groupe hydroxyle;
- de numérotter la chaîne principale de telle sorte que le numéro attribué au carbone lié au groupe hydroxyle soit le plus faible possible;
- d'indiquer s'il y a lieu la nature et la position des groupements greffés sur la chaîne principale.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

Exemples :



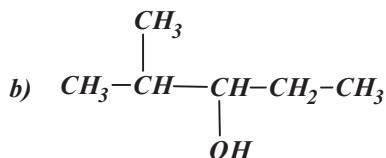
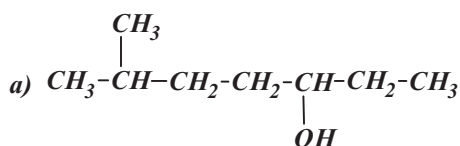
Nous pouvons remarquer que :

- le chiffre qui figure au début du nom de l'alcool indique le numéro du carbone auquel est greffée la ramification ;
- le chiffre introduit dans le nom de l'alcool indique le numéro du carbone qui porte le groupe hydroxyle (- OH).

Exercice d'entraînement

Énoncé

1. Donner le nom des alcools suivants :



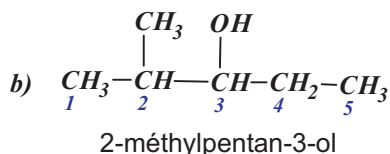
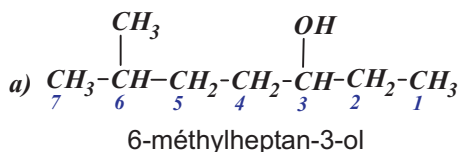
2. Écrire la formule semi-développée de chacun des alcools suivants :

a) 2,4,4-triméthylpentan-2-ol;

b) 4-méthylhexan-3-ol.

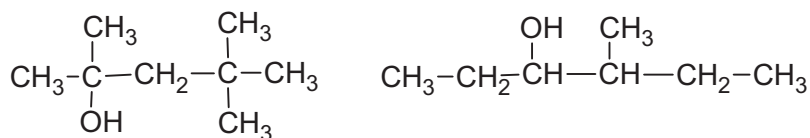
Solution

1. En appliquant les règles de nomenclature on obtient les noms suivants :



Pour le composé **b** il est incorrect de proposer comme nom le 4-méthylpentan-3-ol car le groupe méthyle n'a pas l'indice le plus faible. Il est à signaler que dans les deux cas la fonction alcool est en position 3.

2. Les formules semi-développées des alcools sont:



III CLASSES ET ISOMERIE DES ALCOOLS

III.1. LES TROIS CLASSES D'ALCOOLS

Les alcools peuvent être répartis en trois classes définies selon le nombre de groupes alkyle portés par le carbone portant le groupe hydroxyle.

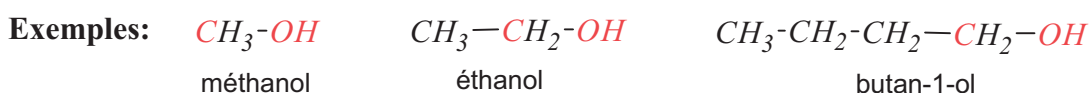
III.1.1. Les alcools primaires

Ce sont les alcools dont le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à un seul groupe alkyle.

Leur formule générale est : $R-CH_2-OH$ où R est un groupe hydrocarboné (appelé groupe alkyle).

Remarque:

Le méthanol (CH_3-OH) est un alcool primaire



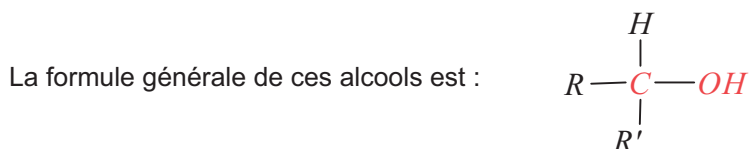
La figure 2 donne une représentation spatiale du butan-1-ol par un modèle éclaté.



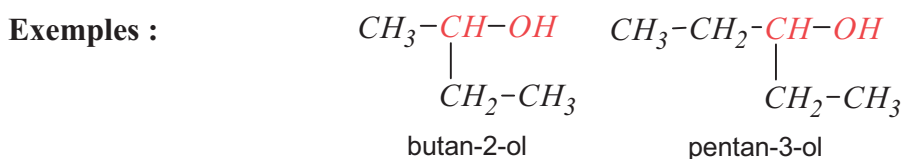
Figure 2 : Modèle éclaté du butan-1-ol

III.1.2. Les alcools secondaires

Ce sont les alcools dont le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à **deux** groupes alkyle seulement.



R et R' sont des groupes alkyle qui peuvent être identiques ou différents.



LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

La figure 3 donne une représentation spatiale du butan-2-ol par un modèle éclaté.

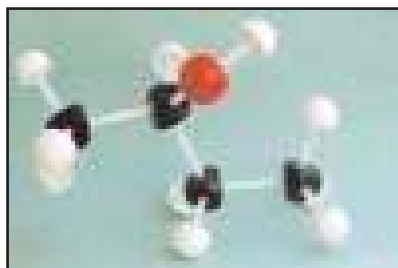
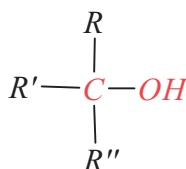


Figure 3. Modèle éclaté du butan-2-ol

III.1.3. Les alcools tertiaires

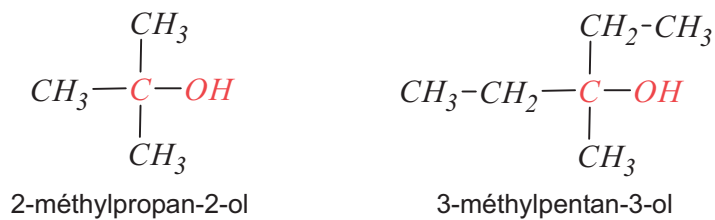
Ce sont les alcools dont le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à **trois** groupes alkyle.

La formule générale de ces alcools est :



R, R' et R'' sont des groupes alkyle qui peuvent être identiques ou différents.

Exemples :



La figure 4 donne une représentation spatiale du 2-méthylpropan-2-ol par un modèle éclaté.

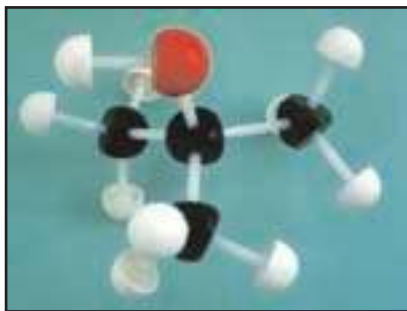


Figure 4 : Modèle éclaté du 2-méthylpropan-2-ol

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

III.2. ISOMERIE DES ALCOOLS

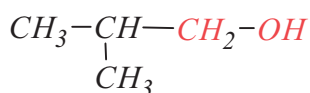
III.2.1. Les isomères de chaîne

Les isomères de chaîne sont des composés organiques de même formule brute qui présentent le groupe hydroxyle greffé sur des chaînes carbonées différentes. L'indice de position du groupe hydroxyle est le même pour ces dérivés isomères.

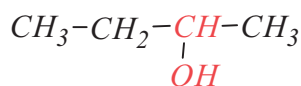
Exemples



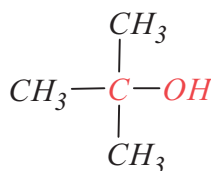
a) butan-1-ol



c) 2-méthylpropan-1-ol



b) butan-2-ol



d) 2-méthylpropan-2-ol

Les composés (a), (b), (c) et (d) sont des composés isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Les composés (a) et (c) sont des isomères de chaîne car ils ont le même groupe hydroxyle à la même position (il est porté par le carbone numéro 1) et des chaînes carbonées différentes (pour (a) la chaîne carbonée est linéaire, pour (c) elle est ramifiée) (fig.5).

Les composés (b) et (d) (fig.6) sont aussi des isomères de chaîne car ils ont le même groupe hydroxyle porté par le carbone numéro 2 et des chaînes carbonées différentes.

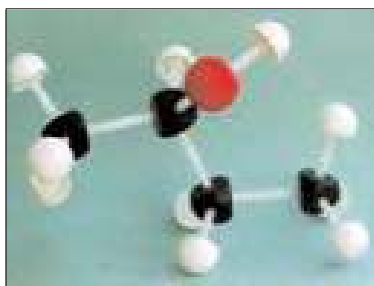


(a) butan-1-ol

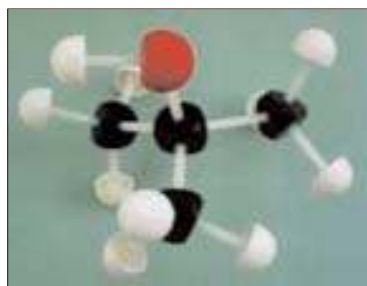


(c) 2-méthylpropan-1-ol

Figure 5 : Modèles éclatés



(b) butan-2-ol ;



(d) 2-méthylpropan-2-ol

Figure 6 : Modèles éclatés

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

III.2.2. Les isomères de position

Les isomères de position sont des composés organiques ayant la même chaîne carbonée et des indices de position différents pour le groupe hydroxyle.

Exemples

Les composés (a) et (b) sont des isomères de position car ils ont la même chaîne carbonée et sont différents l'un de l'autre par la position du groupe fonctionnel (-OH) (fig.7). Il en est de même pour les composés (c) et (d) (fig.8).



Figure 7 : Modèles éclatés

(a) butan-1-ol



(b) butan-2-ol .

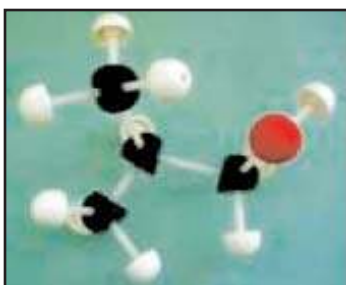
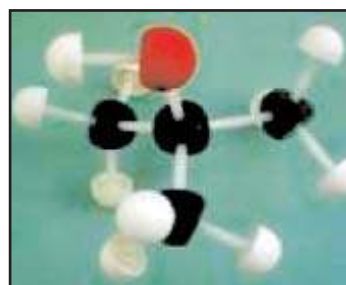


Figure 8 : Modèles éclatés

(c) 2-méthylpropan-1-ol

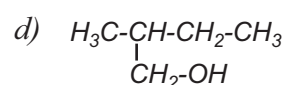
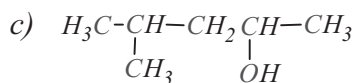
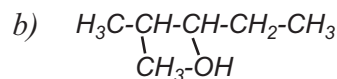


(d) 2-méthylpropan-2-ol

Exercice d'entraînement

Énoncé

On considère les alcools suivants :



Indiquer :

1. les composés isomères ;
2. les composés isomères de chaîne ;
3. les composés isomères de position.

Solution

1. Les composés (a) et (d) sont isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Il en est de même pour les composés (b) et (c) dont la formule brute est $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.
2. Les composés (a) et (d) sont des isomères de chaîne car l'indice de position de la fonction alcool est le même pour les deux dérivés isomères et les chaînes carbonées sont différentes.
3. Les composés (b) et (c) sont des isomères de position car l'indice de position de la fonction alcool est différent pour les deux dérivés isomères et les chaînes carbonées sont identiques.

IV REACTIVITE CHIMIQUE DES ALCOOLS

IV.1. REACTION DE COMBUSTION DES ALCOOLS

IV.1.1. Combustion de l'éthanol

a. Expérience et observations

Placer 1 à 2 mL d'éthanol C_2H_5OH dans une soucoupe en verre ou dans un becher en verre pyrex. Enflammer l'alcool à l'aide d'une allumette et présenter un verre à pied au dessus de la flamme. Noter la formation de gouttelettes d'eau sur les parois du verre à pied (fig.9a). Quand la combustion est terminée, ajouter quelques millilitres d'eau de chaux dans le verre et agiter: l'eau de chaux se trouble immédiatement (fig.9b)



Figure 9a. Réaction de combustion de l'éthanol



Figure 9b. Test à l'eau de chaux

b. Interprétation

Le gaz qui trouble l'eau de chaux est le dioxyde de carbone CO_2 . Il trouble l'eau de chaux par suite de la précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$. La combustion de l'éthanol C_2H_5OH produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone CO_2 . L'équation chimique de la réaction de combustion est :



Il s'agit donc d'une réaction de destruction de la chaîne carbonée.

Remarques

- Pour éviter tout accident il faut réaliser l'expérience sur une très faible quantité d'éthanol.
- L'équation chimique de la réaction de combustion peut être écrite en utilisant la formule brute de l'éthanol à la place de la formule semi-développée:



- La combustion d'un alcool est une oxydation par le dioxygène. Il s'agit d'une réaction exothermique.
- La réaction de combustion est complète si elle donne du dioxyde de carbone et de l'eau.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

IV.1.2. Généralisation

Des expériences similaires montrent que la combustion complète des alcools conduit à la formation du dioxyde du carbone et de l'eau selon :



IV.2. OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS

IV.2.1. Cas des alcools primaires

a. Oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air

a.1. Expérience et observations

Introduire dans un becher quelques millilitres d'éthanol. Chauffer modérément l'éthanol au moyen d'une plaque chauffante. Au moment où l'ébullition du liquide commence à se produire, introduire une spirale de cuivre décapée et chauffée à rouge et la maintenir au dessus du liquide (**fig.10**).



Figure 10. Réaction d'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air.

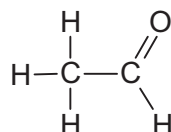
L'incandescence du fil de cuivre se poursuit et une odeur de pomme et de vinaigre se répand. Un papier imbibé de réactif de Schiff, présenté au sommet de la cheminée, rosit et un papier indicateur de pH humidifié rougit.

a.2. Interprétation

Le gaz entourant la spirale de cuivre contient du dioxygène O_2 et des vapeurs d'éthanol C_2H_5OH . L'incandescence du fil de cuivre, persiste car il se produit à son contact une réaction exothermique qui élève la température.

L'odeur de pomme et la teinte rose du réactif de Schiff caractérisent la formation d'un produit nouveau qui est l'**éthanal** dont la formule brute est C_2H_4O .

La formule développée de l'éthanal est :



LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

b. Oxydation du butan-1-ol par le permanganate de potassium en milieu acide

b.1. Premier cas: l'oxydant est en défaut

α. expérience et observations

Dans un tube à essai contenant 1 mL d'une solution violette de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ajouter 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} (**fig.12 b**). Puis ajouter 1 mL de butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (**fig.12 a**). Boucher le tube et agiter . Au bout de quelques temps la solution se décolore (**fig.12 c**).

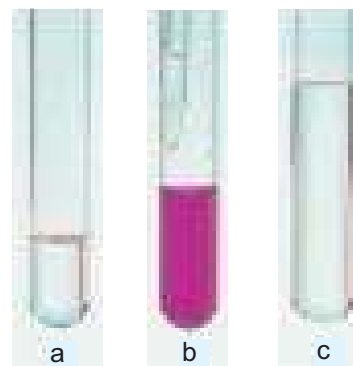


Figure 12 : Action du permanganate de potassium sur le butan-1-ol
a) butan-1-ol ; b) solution de KMnO_4 acidifié
c) mélange

Partager le contenu du tube à essai en deux portions.

Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Un précipité rouge brique apparaît (**fig.13.a**).

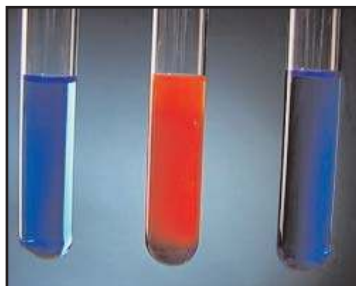


Figure 13.a Tests d'identification des aldéhydes avec la liqueur de Fehling

Ajouter à la deuxième portion quelques gouttes du réactif de Tollens, un miroir d'argent apparaît (**figure 13.b**)



Figure 13.b Tests d'identification des aldéhydes avec le réactif de Tollens

Préparation de la Liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling est formée par le mélange de volumes égaux des solutions (S_1) et (S_2) suivantes. Le mélange doit être réalisé au moment de l'utilisation de la liqueur de Fehling.

Solution (S_1) : Dissoudre 0,693 g de sulfate de cuivre hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée.

Solution (S_2) : Dissoudre 3,46 g de tartrate double de sodium et de potassium

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 1 g de soude dans 10 mL d'eau distillée refroidie.

Préparation du réactif de Tollens

Le réactif de Tollens est constitué du complexe diammine d'argent (I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Il est formé par le mélange de 10 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 0.1 M avec 15 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac 0.1 M. Le mélange doit être réalisé au moment de l'utilisation de ce réactif.

β. Interprétation

La décoloration de la solution prouve que les ions permanganate MnO_4^- (de coloration violette) ont réagi avec le butan-1-ol et ont disparu totalement car ils sont en défaut par rapport à l'alcool.

Le test à la liqueur de Fehling et au réactif de Tollens caractérisent la présence d'un aldéhyde : c'est le butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**fig.14**).

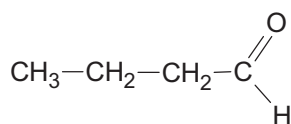
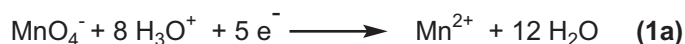


Figure 14 : Formule semi-développée et modèle moléculaire du butanal.

Le butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ est donc oxydé en butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ par l'ion permanganate MnO_4^- qui se réduit en ion Mn^{2+} incolore. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est:



Il est possible de retrouver l'équation chimique (1) en considérant les deux demi-équations redox correspondant aux couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$:



et



En multipliant (1a) par 2 et (1b) par 5 et en additionnant les deux demi-équations 2x (1a) et 5x (1b) on obtient l'équation chimique (1) de la réaction d'oxydoréduction précédente.

Remarque

Pour l'identification des aldéhydes nous avons utilisé le réactif de Schiff dans le paragraphe (IV.2.1a) et le réactif de Tollens et la liqueur de Fehling dans le paragraphe (IV.2.1 b). Tous ces réactifs sont équivalents et servent à prouver expérimentalement la présence d'aldéhyde parmi les produits de la réaction.

b.2. Deuxième cas: l'oxydant est en excès

α. Expérience et observations

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de butan-1-ol C_4H_9OH , ajouter dans l'ordre 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 10 mL d'une solution violette de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Boucher l'erlenmeyer et agiter. Présenter un papier pH humidifié et un papier imbibé de réactif de Schiff à l'ouverture de l'erlenmeyer puis chauffer modérément le mélange pendant quelques minutes.

Constater que la solution reste violette, que le papier imbibé de réactif de Schiff reste inchangé et que le papier pH se colore en rouge (**fig.15**).



Figure.15 : Action du permanganate de potassium en excès sur le butan-1-ol en milieu acide

Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 10 mL de cyclohexane C_6H_{12} . Agiter le mélange et laisser décanter. Récupérer la phase supérieure qui contient le produit organique de l'oxydation et la partager en deux portions.

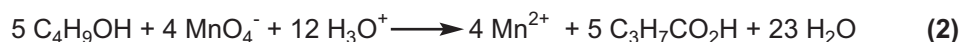
Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Aucun précipité n'apparaît.

Ajouter à la deuxième portion quelques gouttes du réactif de Tollens. Aucune réaction ne se produit.

β. Interprétation

Dans cette expérience les ions permanganate sont en excès par rapport à l'alcool ; la réaction s'arrête donc par épuisement du butan-1-ol ce qui explique la persistance de la coloration violette de la solution. Les tests à la liqueur de Fehling et au réactif de Tollens sont négatifs les produits de la réaction ne contiennent pas un aldéhyde. Le virage au rouge du papier indicateur de pH caractérise la formation de vapeur d'acide : il s'agit de l'acide butanoïque de formule brute $C_4H_8O_2$ et dont la formule peut être aussi présentée sous la forme $C_3H_7CO_2H$.

L'équation de la réaction d'oxydoréduction est:

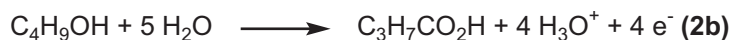


LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

Il est possible de retrouver l'équation chimique **(2)** en considérant les deux demi équation correspondantes aux couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ suivantes :



et



En multipliant la demi équation **(2a)** par 4 et la demi équation **(2b)** par 5 et en additionnant les deux demi-équation résultantes on obtient l'équation chimique **(2)** de la réaction d'oxydoréduction précédente.

Remarque

Pour l'écriture de l'équation chimique **(2)** nous avons envisagé l'oxydation du butan-1-ol par les ions permanganate directement en acide butanoïque $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$. En fait le butan-1-ol est oxydé d'abord en butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ [comme pour la réaction **(1)**] qui à son tour est oxydé en acide butanoïque.

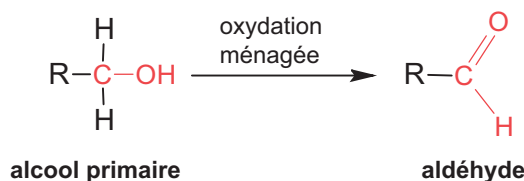
C. Généralisation

Les résultats des expériences précédentes peuvent être généralisés.

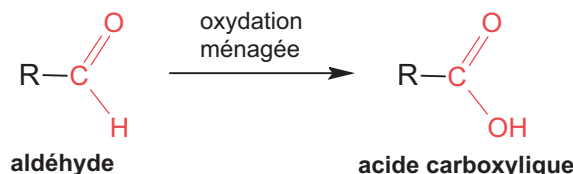
L'oxydation ménagée d'un alcool primaire $\text{R-CH}_2\text{OH}$ conduit dans une première étape à un aldéhyde R-CHO qui peut être oxydé éventuellement en acide carboxylique RCOOH dans une seconde étape. Lorsque l'oxydant est en excès l'alcool est entièrement oxydé en acide carboxylique.

Symboliquement on peut représenter ces transformations par :

première étape



deuxième étape



IV.2.2 Cas des alcools secondaires

a. Oxydation du butan-2-ol

a.1. Expérience et observations

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de butan-2-ol C_4H_9OH , ajouter dans l'ordre 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 10 mL d'une solution violette de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Boucher l'erlenmeyer et chauffer modérément le mélange pendant quelques minutes.

Constater que la solution reste violette.

Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 10 mL de cyclohexane C_6H_{12} . Agiter le mélange et laisser décanter. Récupérer la phase supérieure et la partager en deux portions.

Ajouter à la première portion quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer le mélange. Aucun précipité n'apparaît.

Ajouter quelques gouttes d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H) à la deuxième portion. Un précipité jaune orangé apparaît (fig.16).

a.2. Interprétation

Le précipité jaune orangé obtenu avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine caractérise la présence du groupe carbonyle >C=O qui peut être contenu soit dans un aldéhyde (composé de formule générale $R_1\text{-COH}$; où R_1 est un groupe hydrocarboné) soit dans une cétone (composé de formule générale $R_1\text{-CO-R}_2$; où R_1 et R_2 sont des groupes hydrocarbonés). Par contre la liqueur de Fehling permet de caractériser seulement les aldéhydes.

Le test à la liqueur de Fehling est négatif : l'oxydation du butan-2-ol ne donne pas d'aldéhyde.

Le butan-2-ol est oxydé en cétone: c'est la butan-2-one $CH_3\text{-CO-C}_2H_5$ (fig.17) qui donne le précipité jaune avec la D.N.P.H. mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

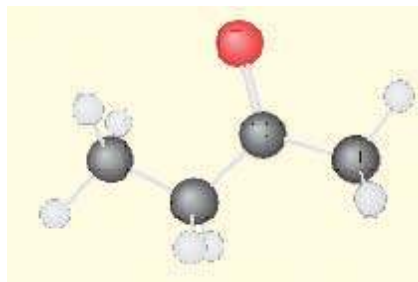
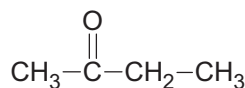
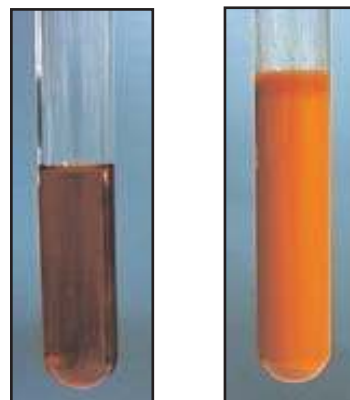
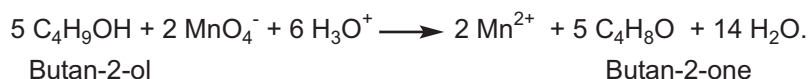


Figure 17 : Formule semi développée et modèle moléculaire de la butan-2-one.

L'équation de la réaction est:



(a) (b)
Figure. 16 : Test d'identification de produits de la réaction d'oxydation ménagée du butan-2-ol
(a) test à la liqueur de Fehling
(b) test à la 2,4-D.N.P.H

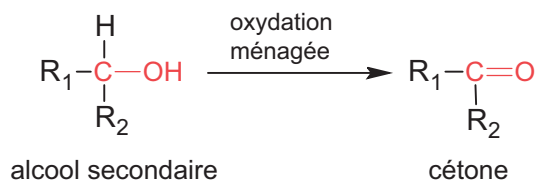
LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

Des réactions d'oxydation réalisées avec les alcools secondaires autres que le butan-2-ol conduisent à des résultats similaires à ceux de l'expérience précédente ce qui nous permet de proposer la généralisation suivante.

b. Généralisation

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire $R_1-\underset{\text{R}_2}{\text{C}}\text{H}\text{OH}$ conduit à la cétone correspondante $R_1\text{COR}_2$ en une seule étape.

Symboliquement on peut représenter cette transformation par :



IV.2.3. Cas des alcools tertiaires

a. Essai d'oxydation du 2-méthylpropan-2-ol

a.1. Expérience et observations

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} , ajouter à l'aide d'une pipette goutte à goutte une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
Constater que la coloration violette persiste dès la première goutte de réactif ajoutée.

a.2. Interprétation

La persistance de la coloration violette prouve que les ions permanganate n'oxyde pas le 2-méthylpropan-2-ol.

b. Généralisation

Des expériences similaires réalisées avec d'autres alcools tertiaires permettent de confirmer que ces derniers ne subissent pas d'oxydation ménagée.

IV.2.4. Conclusion

Les alcools primaires $\text{R-CH}_2\text{OH}$ sont oxydables en deux étapes: l'alcool est d'abord transformé en aldéhyde R-CHO , puis l'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique $\text{R-CO}_2\text{H}$.

Les alcools secondaires $\text{R-CHOHR}'$ sont oxydables en une seule étape en cétone $\text{R-CO-R}'$.

Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

La réaction d'oxydation ménagée des alcools peut donc être utilisée pour déterminer la classe d'un alcool.

Remarque

L'oxydation ménagée des alcools peut être réalisée par le dioxygène de l'air ou par un autre oxydant comme le bichromate de dipotassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide.

IV.2.5. Application: l'Ethylotest

L'éthylotest (ou alcootest) est un dispositif utilisé pour détecter la présence éventuelle de vapeurs d'éthanol dans l'air expiré par une personne ayant consommé du vin ou un produit renfermant de l'éthanol d'une manière générale.

L'éthylotest est formé par un sac de volume V et un tube en verre contenant une solution acidifiée de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ imbibée de gel de silice. la couleur jaune orangé est due aux ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$. (figure 18 a)



Figure 18 a. Kit d'éthylotest

La personne qui subit le test réalise les opérations suivantes :

- 1- expire un volume V d'air dans le sac jusqu'à le remplir;
- 2- applique le tube en verre sur l'ouverture du sac (figure 18 b);
- 3- dégonfle le sac pour faire passer le volume d'air expiré à travers le tube.



Figure 18 b. tube en verre appliquée sur l'ouverture du sac.

Si l'air expiré est chargé de vapeur d'éthanol C_2H_5OH , celle-ci est oxydée en acide éthanoïque CH_3COOH et les ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sont réduits en ions chrome (III) Cr^{3+} ce qui provoque un changement de couleur du jaune orangé due à la présence des ions bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ au vert due à la présence des ions chrome (III) Cr^{3+} (figure.18 c).



Figure 18 c. Dans le tube, le réactif initialement jaune orangé, vire au vert en présence d'alcool.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

Exercice résolu

Enoncé

On dispose de deux monoalcools saturés **(A)** et **(B)** de masse molaire moléculaire égale à $74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par oxydation ménagée avec du permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide, l'alcool **(A)** donne un produit **(A1)** et l'alcool **(B)** donne un produit **(B1)**. Les composés **(A1)** et **(B1)** donnent un précipité jaune orangé avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (D.N.P.H.). Seul le composé **(A1)** réagit avec le réactif de Shciff.

1. Donner la formule brute des alcools **(A)** et **(B)**.
2. Déterminer les classes des alcools **(A)** et **(B)**.
3. Trouver les formules semi-développées possibles pour les alcools **(A)** et **(B)** et donner leur nom.
4. En déduire les formules semi-développées possibles des produits d'oxydation **(A1)** et **(B1)**. Déterminer le nom de chacun de ces composés.
5. Trouver la formule semi-développée de l'alcool **(C)** isomère de **(A)** et qui résiste à l'oxydation ménagée par le permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
- Exploiter la formule générale des alcanes pour déterminer la formule générale des alcools aliphatiques saturés.	<p>1. La formule brute d'un alcool aliphatique saturé dérive de celle de l'hydrocarbure saturé correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement hydroxyle OH. La formule brute d'un hydrocarbure saturé est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; en conséquence la formule brute de l'alcool correspondant est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Si M désigne la masse molaire des alcools (A) ou (B) on a:</p> $M = 12n + 2n + 2 + 16 \quad n = \frac{M-18}{14}$ <p>D'où $n = 4$. Les deux alcools (A) et (B) ont pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.</p>

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

<p>La 2,4-D.N.P.H réagit aussi bien avec les aldéhydes qu'avec les cétones.</p> <p>- Le réactif de Schiff permet de mettre en évidence seulement les aldéhydes.</p> <p>- Appliquer les règles de nomenclature des alcools.</p> <p>- Pour trouver le nom d'un aldéhyde utiliser les règles de nomenclature présentées pour les alcools en remplaçant le préfixe "ol" par "al".</p> <p>- Pour trouver le nom d'une cétone utiliser les règles de nomenclature présentées pour les alcools en remplaçant le préfixe "ol" par "one".</p>	<p>2. Pour déterminer la classe des alcools (A) et (B) on procède à leur oxydation ménagée et on détermine à l'aide des tests à la 2,4-D.N.P.H et au réactif de Schiff la nature de la fonction organique présente dans les produits (A1) et (B1) obtenus.</p> <p>Le composé (A1) réagit avec la 2,4-D.N.P.H et le réactif de Schiff : le composé (A1) est un aldéhyde donc l'alcool (A) est un alcool primaire.</p> <p>Le composé (B1) réagit avec la 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff: le composé (B1) est une cétone donc l'alcool (B) est un alcool secondaire.</p> <p>3. Les formules semi développées possibles pour l'alcool (A) sont :</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} : \text{butan-1-ol}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} : 2\text{-méthylpropan-1-ol}$ <p>La seule formule semi développée possible pour l'alcool (B) est:</p> $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3 : \text{butan-2-ol}$ <p>4. Les formules semi développées possibles pour l'aldéhyde (A1) sont:</p> <p>et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} : \text{butanal}$</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} : 2\text{-méthylpropanal}$ <p>La seule formule semi développée possible pour l'acétone (B1) est:</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 : \text{butan-2-one.}$ <p>5. A la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ correspond un seul alcool tertiaire non oxydable par oxydation ménagée : c'est le 2-méthylpropan-2-ol.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
--	---

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CLASSE D'UN ALCOOL

I But

Déterminer la classe d'un alcool par recours à la réaction d'oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide.

II EXPERIENCE

Dans trois tubes à essai numérotés I, II et III sont introduits dans un ordre aléatoire environ 1 mL de butan-1-ol, de butan-2-ol et de 2-méthylpropan-2-ol. Verser ensuite dans chaque tube environ 10 mL d'une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement tiédie et 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} . Homogénéiser le mélange à l'aide d'un agitateur en verre. La coloration violette disparaît dans deux tubes et persiste dans le troisième.

Ajouter au contenu de chaque tube 10 mL de cyclohexane et agiter vigoureusement chaque mélange. Laisser décanter et récupérer les phases organiques supérieures numérotées I', II' et III'.

Fractionner chaque phase organique en trois portions et tester chacune de ces portions à la D.N.P.H, au réactif de Schiff et au réactif de Tollens.

III EXPLOITATION DES RESULTATS

1. Compléter le tableau suivant en indiquant si le test réalisé est positif ou négatif.

Phase organique	I'	II'	III'
Test à la D.N.P.H			
Test au réactif de Schiff			
Test au réactif de Tollens			

Préciser pour chaque test la coloration observée.

2. Identifier la classe de chaque alcool et associer à chaque tube à essai l'alcool qu'il renferme.

3. Ecrire l'équation chimique de la réaction globale d'oxydoréduction observée.

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

L'essentiel du cours

- Un alcool est un composé dont la molécule comporte le groupe hydroxyle -OH lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.
- Pour nommer un alcool il faut numéroter la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe hydroxyle de telle sorte que la ce dernier soit portée par le carbone de plus faible indice.
- Il existe trois classes d'alcools: les alcools primaires, les alcools secondaires et les alcools tertiaires.
- La combustion complète des alcools donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
- L'oxydation ménagée des alcools primaires peut se faire en deux étapes. L'alcool est d'abord transformé en aldéhyde qui à son tour est oxydé en acide carboxylique.
- L'oxydation ménagée des alcools secondaires se fait en une seule étape et conduit à une cétone.
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.
- tests des aldéhydes et des cétones

tests	liqueur de fehling	réactif de schiff	réactif de tollens	2,4-DNPH
Aldéhyde	précipité rouge brique	coloration rose	miroir argenté	précipité jaune orange
cétone	rien	rien	rien	précipité jaune orange

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Donner la formule générale d'un alcool aliphatique saturé.
2. Préciser le groupe caractéristique des alcools.
3. Pour nommer un alcool doit-on numéroter la chaîne carbonée la plus longue ou la chaîne carbonée la plus longue comportant le groupe hydroxyle ?
4. Pour caractériser la présence d'un aldéhyde doit-on utiliser la 2,4-D.N.P.H ou le réactif de Schiff ?
5. L'oxydation ménagée des alcools secondaires conduit-elle à un aldéhyde ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. Le groupe fonctionnel alcool est $-CO_2H$.
2. La formule générale d'un alcool aliphatique secondaire est de la forme $R-CH(OH)_2$.
3. La 2,4-D.N.P.H permet de caractériser seulement la présence des aldéhydes.
4. L'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire conduit à une cétone.
5. Les alcools primaires sont oxydables directement en acide carboxylique.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. La combustion complète d'un alcool donne:
 - a) un aldéhyde et de l'eau,
 - b) une cétone et de l'eau,
 - c) de l'eau et du gaz carbonique.
2. L'acide butyrique ou butanoïque peut être obtenu par oxydation ménagée du:
 - a) butan-1-ol;
 - b) 2-méthylbutan-1-ol;
 - c) 2-méthylpropanal;
3. L'agent oxydant utilisée dans l'alcotest est:
 - a) l'ion permanganate;
 - b) l'ion bichromate;
 - c) le dioxygène;
4. La formule brute d'un alcool aliphatique saturé est:
 - a) $C_nH_{2n+1}O$
 - b) $C_nH_{2n+2}O$
 - c) $C_nH_{2n}O$

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES

Utiliser ses acquis dans des situations simples

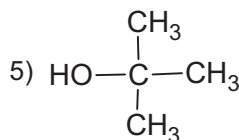
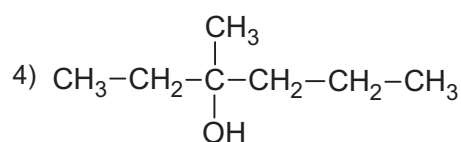
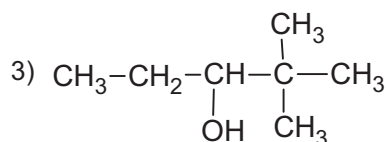
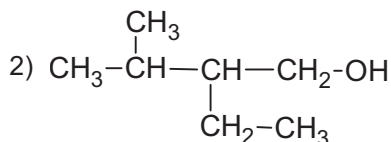
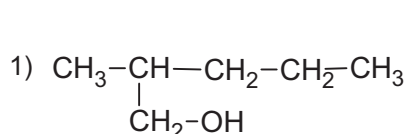
Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Exercice 1

Donner la formule semi-développée et le nom des alcools aliphatiques isomères de formule brute $C_5H_{12}O$.

Exercice 2

Donner le nom des alcools suivants et préciser leur classe.



Exercice 3

Écrire la formule semi-développée des alcools suivants en précisant leur classe.

1. 3-méthylbutan-2-ol.
2. 3,4,4-triméthylpentan-2-ol.
3. 4-méthylhexan-3-ol.
4. hexan-1-ol.

Exercice 4

La masse molaire d'un monoalcool **(A)** aliphatique saturé est égale à $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule brute de **(A)**.
2. L'oxydation ménagée de **(A)** donne d'abord un produit **(B)** qui rosit le réactif de Schiff puis un composé **(C)** qui fait rougir un papier indicateur de pH. Écrire la formule semi-développée de l'alcool **(A)** et préciser sa classe.
3. Écrire les formules semi-développées de **(B)** et de **(C)**.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 5

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion du pentan-3-ol.
2. Déterminer la masse de dioxyde de carbone CO_2 et la masse d'eau produite par la combustion totale de 1,76 g de cet alcool.
3. Déterminer le volume de dioxygène nécessaire à cette combustion. Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 6

L'oxydation ménagée, par le permanganate de potassium KMnO_4 en milieu acide, d'un alcool **(A)** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ donne un composé **(B)** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

Le composé **(B)** donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

1. Préciser les groupes fonctionnels des composés **(A)** et **(B)**.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction globale d'oxydoréduction en utilisant pour les composés **(A)** et **(B)** les formules brutes.
3. Ecrire les formules semi-développées possibles pour **(A)** et pour **(B)**.

Exercice 7

On fait réagir 0,5 mole d'un composé **(A)** liquide de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ avec 0,05 mol d'ions permanganate en milieu acide. Le composé **(A)** est transformé en un composé **(B)** qui forme un précipité jaune avec la 2,4 DNPH et ne réagit ni avec la liqueur de Fehling ni avec le réactif de Tollens.

1. Préciser le groupe fonctionnel du composé **(B)**.
2. Déterminer la formule semi-développée et le nom de **(B)**.
3. En déduire la formule semi-développée et le nom de **(A)**.
4. a) Ecrire la demi-équation associée au couple rédox **(B)/(A)**.
b) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydation du composé **(A)** par les ions permanganate en milieu acide.
c) Pourquoi faut-il travailler en milieu acide?
d) Déterminer la masse du composé **(B)** obtenue à la fin de la réaction.

Exercice 8

A 10 mL du sérum d'un automobiliste contenant de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ on ajoute un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu.
2. Sachant qu'on a utilisé 10 mL de la solution de permanganate de potassium et qu'à la fin de la réaction il reste $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ du réactif oxydant, chercher la masse d'éthanol par litre de sérum.

Les méfaits de l'éthanol sont dus à l'alcool lui-même et à ses produits de dégradation l'éthanal CH_3CHO et l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ produits au sein de l'organisme. En effet au cours du métabolisme l'éthanol est oxydé en éthanal par l'alcool déshydrogénase qui nécessite la présence du Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD^+). Grâce à l'aldéhyde déshydrogénase l'éthanal est oxydé en acide éthanoïque qui est transformé au niveau du cycle de Krebs en acétylcoenzyme A une entité favorisant les réactions d'acétylation.

Ces produits sont dangereux et très toxiques. En effet l'éthanol agit surtout sur le système nerveux central en tant que dépresseur et peut entraîner des somnolences ou des comas par suite du blocage du message nerveux.

L'éthanal provoque des maux de tête, des tachycardies et des hypotensions pouvant entraîner l'évanouissement.

D'autre part l'association d'une prise de médicaments avec l'alcool est fortement déconseillée à cause des interactions possibles entre l'éthanol ou l'un de ses produits de dégradation avec les principes actifs de ces produits. En effet s'il y a présence simultanée des médicaments métabolisables par l'alcool déshydrogénase et l'éthanol, l'enzyme transforme en priorité l'alcool ce qui provoque un accroissement de la concentration du médicament pouvant avoir des effets néfastes sur la santé des individus. D'autre part la présence de l'acétylcoenzyme A peut être à l'origine de la réaction d'acétylation de certaines formes pharmaceutiques rendant ces dernières sans effet thérapeutique ou même très toxiques comme c'est le cas par exemple de l'isoniazide utilisé pour le traitement de la tuberculose.

Chapitre N° 11

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES



Des fourmis

Les fourmis secrètent de l'acide formique. Quelle est la formule de cet acide? Quelles sont les propriétés des composés de la même famille que cet acide?

Plan

- I PRESENTATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
- II PROPRIETES CHIMIQUES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Objectifs

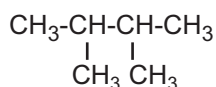
- Nommer un acide carboxylique;
- Reconnaître la fonction acide carboxylique;
- Citer les principales propriétés chimiques d'un acide carboxylique.

Tester ses prérequis

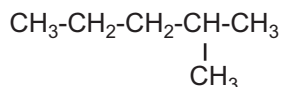
Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

- Nomenclature des alcanes

1. Le nom d'un alcane se termine par le suffixe "ane".
2. La formule semi-développée du 2,2-diméthylbutane est :



3. La formule semi-développée du 4-méthylpentane est:



4. Le 2,2-diméthylpropane et le 2-méthylbutane sont deux composés isomères.

- Solutions électrolytiques, solutions acides, acides forts et acides faibles

1. Un électrolyte est tout corps composé dont la solution aqueuse conduit mieux le courant électrique que l'eau pure.
2. Une solution aqueuse électrolytique ne renferme pas d'ions.
3. Une solution acide contient davantage d'ions hydronium H_3O^+ que l'eau pure.
4. Un acide fort s'ionise partiellement dans l'eau.
5. Un acide faible s'ionise totalement dans l'eau.

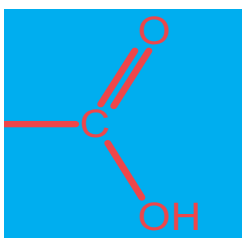
LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES

I PRESENTATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

I.1. STRUCTURES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

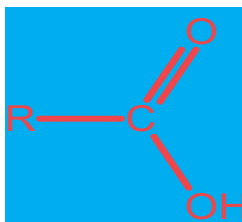
Les monoacides carboxyliques sont des composés organiques oxygénés renfermant dans leurs molécules du carbone et de l'hydrogène en nombre variable et seulement deux atomes d'oxygène.

Leur formule brute est $C_xH_yO_2$. Ces composés contiennent tous le groupe:



Ce groupe, appelé groupe **carboxyle**, peut être aussi écrit sous la forme: — **COOH** ou — **CO₂H**.

La formule générale d'un acide carboxylique est:

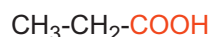


Pour les acides carboxyliques aliphatiques saturés, le groupe R est soit un atome d'hydrogène soit un groupe hydrocarboné (C_nH_{2n+1}).

La formule générale d'un acide carboxylique aliphatique saturé est: $C_nH_{2n+1}COOH$.
soit $C_nH_{2n}O_2$

Exemple

Nous présentons ci-dessous quelques exemples d'acides carboxyliques aliphatiques saturés.



La figure 1 donne une représentation spatiale de l'acide de formule $H-CO_2H$ et de l'acide de formule $CH_3-CH_2-CO_2H$ par les modèles éclatés et compacts.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES

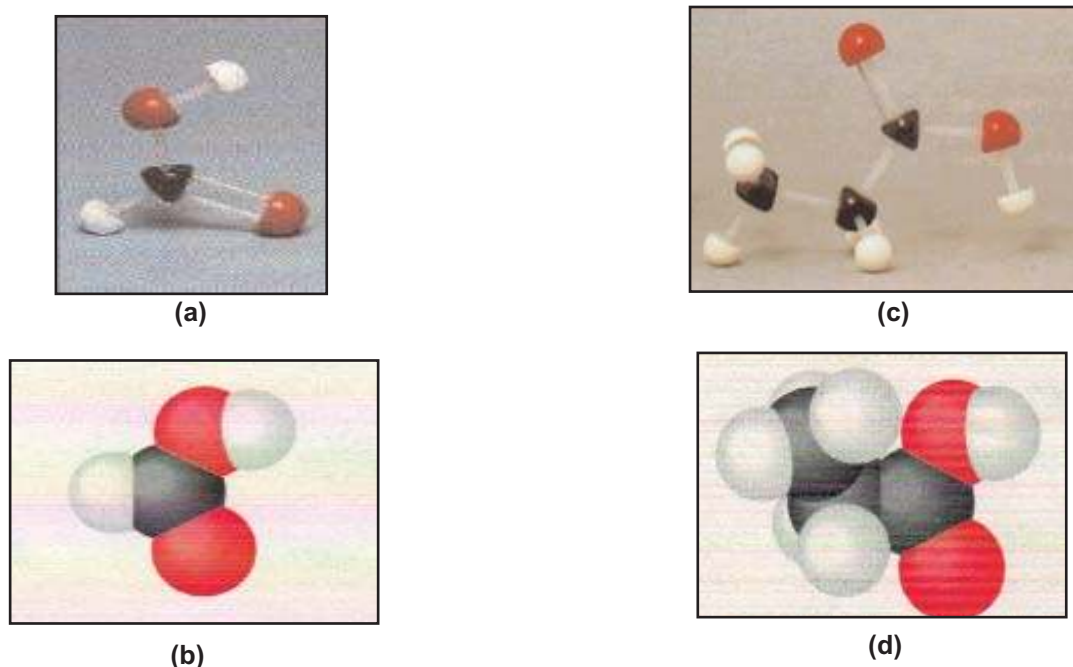


Figure 1. Modèles de molécules d'acides

acide de formule $H-CO_2H$

(a) modèle éclaté

(b) modèle compact

acide de formule $CH_3-CH_2-CO_2H$

(c) modèle éclaté

(d) modèle compact

Remarque

Une molécule organique peut présenter plusieurs groupes carboxyles -COOH : on dit qu'il s'agit d'un polyacide.

Exemple

Le composé de formule semi développée HOOC-COOH (appelé couramment acide oxalique) est un diacide.

On se limitera dans ce qui suit à l'étude des propriétés des monoacides carboxyliques aliphatiques saturés.

I.2. QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

A la température ordinaire les acides carboxyliques aliphatiques saturés dont la chaîne carbonée comporte moins de neuf atomes de carbone sont des liquides incolores, d'odeur désagréable et piquante. En revanche les acides, dont la chaîne carbonée comporte plus de neuf atomes de carbone, sont solides. Les acides carboxyliques de faible masse molaires sont miscibles à l'eau en toutes proportions; c'est le cas par exemple de l'acide éthanoïque CH_3CO_2H ou de l'acide propanoïque $CH_3-CH_2-CO_2H$.

I.3. STRUCTURE DES ACIDES CARBOXYLIQUES

La caractéristique structurale commune à tous les acides carboxyliques est la présence du groupe carboxyle -COOH. La figure 2 précise les caractéristiques géométriques du groupe carboxyle. Les centres de l'atome de carbone du groupe carboxyle et des trois atomes qui lui sont liés sont dans un même plan.

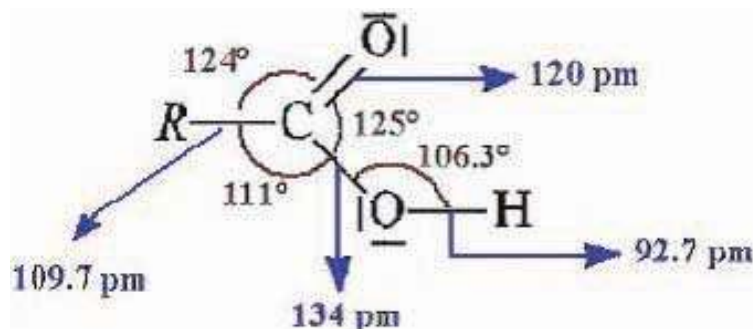


Figure 2 .Structure du groupe carboxyle

La longueur de la liaison double carbone oxygène est de 120 pm et celle de la liaison simple carbone oxygène est de 134 pm (1 pm = 10^{-12} m).

I.4. NOMENCLATURE DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane de même chaîne carbonée par le suffixe "oïque".

Le début du nom est choisi selon le nombre d'atomes de carbone formant la chaîne carbonée principale. Pour déterminer le nom de l'acide carboxylique on convient :

- de choisir comme chaîne principale la chaîne linéaire la plus longue contenant le groupe carboxyle -COOH ;
- de la numérotter en attribuant l'indice 1 au carbone du groupe carboxyle;
- d'indiquer, s'il y a lieu, le nom et la position des groupes alkyles greffés sur la chaîne principale.

Exemples

(a)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide butanoïque</p>	(b)	$\begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide 2-méthylpropanoïque</p>
(c)	$\begin{array}{ccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide pentanoïque</p>	(d)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & \\ & & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide 2-méthylbutanoïque</p>
(e)	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide 3-méthylbutanoïque</p>	(f)	$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \\ & & \\ 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{C} & -\text{COOH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p style="text-align: center;">acide 2,2-diméthylpropanoïque</p>

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURÉS

Nous pouvons remarquer que le chiffre introduit dans le nom de l'acide carboxylique correspond à la position de la ramification sur la chaîne principale. Le nom de l'acide carboxylique est toujours précédé du mot acide.

Remarques

- Les acides **(a) et (b)**, de même formule brute $C_4H_8O_2$, présentent des chaînes carbonées différentes : ce sont des isomères de chaîne. Il en est de même pour les acides **(c)**, **(d)** d'une part, **(e) et (f)** d'autre part.
- Les acides carboxyliques aliphatiques saturés ne présentent pas d'isomère de position car le groupe fonctionnel carboxyle est toujours porté par le carbone numéro 1.
- On emploie souvent pour désigner certains acides des noms qui se rapportent soit à leur origine soit à leur odeur : ce sont des noms usuels. Dans le tableau 1 ci-dessous sont mentionnés les noms usuels et les origines de quelques acides.

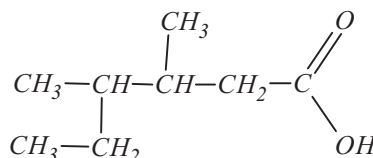
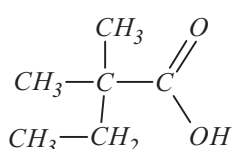
Formule semi-développée	Nom systématique	Nom usuel	Origine
HCOOH	Acide méthanoïque	Acide formique	Fourmis
CH ₃ -COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique	Vinaigre (latin: acetum)
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acide propanoïque	Acide propionique	Premier gras (grec : protos pion)
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique	Beurre (latin : butyrum)
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Acide pentanoïque	Acide valérique	Valériane
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Acide dodécanoïque	Acide laurique	Laurier
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	Palmiste
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Acide octadécanoïque	Acide stéarique	Graisse (grec :stear)

Tableau 1. Noms usuels de quelques acides carboxyliques.

Exercice d'entraînement

Énoncé

1. Donner les noms des acides carboxyliques suivants:



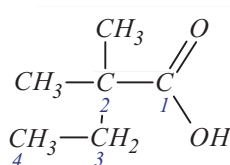
2. Écrire la formule semi-développée des acides carboxyliques suivants :

a) acide 2,2, 4- triméthylpentanoïque.

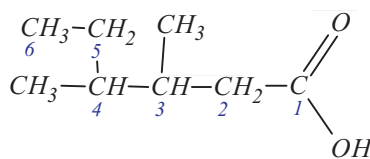
b) acide 3-éthyl 2-méthylpentanoïque.

Solution

1.

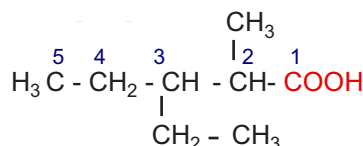
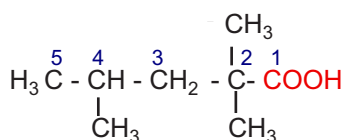


acide 2,2-diméthylbutanoïque



acide 3,4-diméthylhexanoïque

2. Les formules semi-développées des composés a) et b) sont respectivement:



II PROPRIETES CHIMIQUES DES ACIDES CARBOXYLIQUES

II.1. IONISATION DANS L'EAU

II.1.1. Mise en évidence de la réaction de dissociation ionique dans l'eau

a. Expérience et observations

Réaliser le montage ci-dessous comportant en série un générateur G de tension continue, un interrupteur K, un milliampèremètre A et un électrolyseur à électrodes en graphite (fig.2).

verser dans l'électrolyseur de l'eau pure, fermer l'interrupteur et mesurer l'intensité I_0 .

Vider l'électrolyseur et verser 100 mL d'une solution (S1) d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration molaire égale à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'intensité I_1 du courant électrique mesurée par le milliampèremètre est supérieure à I_0 .

Remplacer la solution d'acide éthanóïque par 100 mL d'une solution (S2) d'acide chlorhydrique de même concentration molaire.

L'intensité I_2 du courant mesurée est nettement supérieure à I_1 .

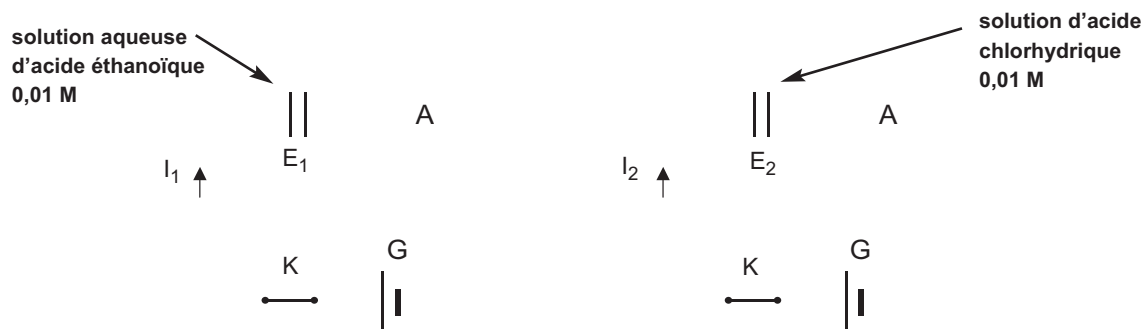


Figure 2. Mise en évidence de la conductibilité électrique des solutions d'acide éthanóïque et d'acide chlorhydrique.

Remarque

Prendre soin de rincer les électrodes et de les sécher avant de les introduire dans la solution d'acide.

b. Interprétation

La solution aqueuse d'acide éthanoïque conduit le courant électrique mieux que l'eau pure, elle contient donc des ions en quantité non négligeable. En effet au contact de l'eau l'acide éthanoïque s'ionise. Des molécules d'acide cèdent chacune un ion hydrogène H^+ à une molécule d'eau selon:

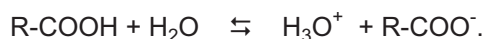


D'autre part à concentration molaire égale la conductibilité électrique de la solution (S_2) d'acide chlorhydrique est nettement plus importante que celle de la solution (S_1). On en déduit que la concentration des ions est nettement plus importante pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide éthanoïque. On sait que l'acide chlorhydrique est un acide fort, totalement ionisé dans l'eau. On en déduit que l'acide éthanoïque est un acide faible : son ionisation dans l'eau est très limitée. Dans la solution d'acide éthanoïque il existe de l'eau, de l'acide éthanoïque sous forme moléculaire CH_3COOH , des ions hydronium H_3O^+ , des ions hydroxydes OH^- et des ions éthanoate $CH_3CO_2^-$. Pour indiquer la coexistence des entités citées, on écrit l'équation qui symbolise la transformation de l'acide dans l'eau comme suit:



c. Généralisation

Des expériences similaires montrent que tous les acides carboxyliques sont des acides faibles en solution aqueuse. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de ces acides est:



II.2. PROPRIETE ACIDE

II.2.1. Action sur le bleu de bromothymol (B.B.T)

a. Expérience et observation

Ajouter quelques gouttes de BBT dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ environ. Noter le changement de couleur de la solution de B.B.T du vert au jaune (**fig. 3**).

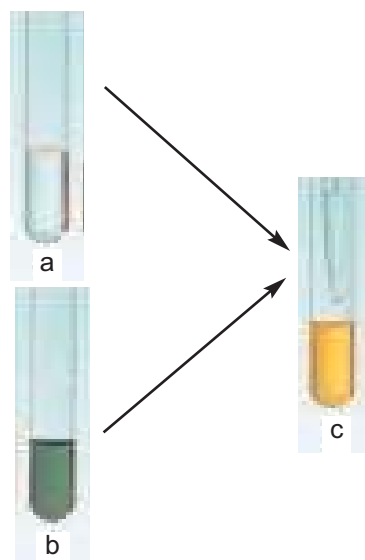


Fig. 3. Mise en évidence de l'action des acides carboxyliques sur le BBT.
a) solution d'acide éthanoïque ; b) solution de BBT ; c) mélange

b. Interprétation

La solution d'acide éthanóïque contient en plus des molécules d'acide éthanóïque CH_3COOH et de l'eau, des ions hydronium H_3O^+ et des ions éthanóate CH_3COO^- .

Ce sont les ions hydronium H_3O^+ présents dans la solution qui provoquent le changement de couleur du bleu de bromothymol du vert au jaune.

c. Généralisation

Toutes les solutions aqueuses d'acide carboxylique font virer le bleu de bromothymol du vert au jaune.

II.2.2. Action sur les métaux

a. Action sur le zinc

α . Expérience et observation

Introduire de la grenaille de zinc dans un tube à essai contenant une solution aqueuse diluée d'acide éthanóïque.

Des bulles de gaz apparaissent sur les grains de la grenaille de zinc (**fig.4a**). Le gaz dégagé provoque une détonation au contact d'une flamme (**fig.4b**).

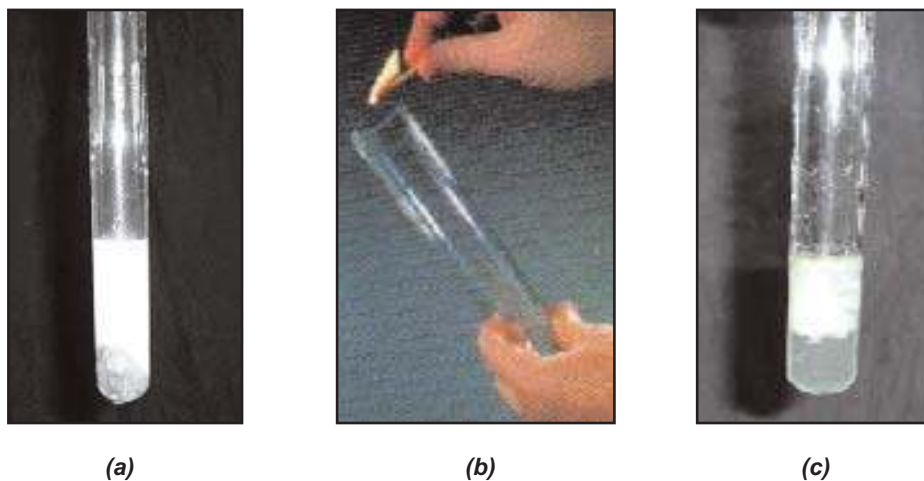


Figure 4. a) Réaction entre une solution aqueuse d'acide éthanóïque et le zinc
b) Identification du dihydrogène gaz.
c) Mise en évidence des ions Zn^{2+} .

Après avoir laissé la réaction se poursuivre quelques temps, filtrer le contenu du tube et ajouter au filtrat quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Noter la formation d'un précipité blanc gélatineux (**fig.4c**).

β . Interprétation

Le gaz dégagé est du dihydrogène H_2 . Il ne peut provenir que de la réduction des ions hydronium H_3O^+ . Le précipité blanc gélatineux est de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ qui caractérise la présence d'ions Zn^{2+} qui ne peuvent provenir que du zinc métallique Zn. L'équation chimique de la réaction observée est :



b. Action sur le Fer

L'expérience précédente peut être réalisée en remplaçant la grenaille de zinc par de la limaille de fer. On obtient un dégagement de dihydrogène H_2 et il se forme des ions fer (II) Fe^{2+} qui peuvent être mis en évidence par action d'une solution d'hydroxyde de sodium en donnant lieu à un précipité vert d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$.

L'équation chimique de la réaction observée est :



c. Généralisation

Les ions hydronium H_3O^+ présents dans les solutions aqueuses d'acides carboxyliques réagissent avec les métaux plus réducteurs que le dihydrogène tels que le zinc Zn, le fer Fe, l'aluminium Al, etc. Il se forme les ions métalliques correspondants Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , etc. et du dihydrogène gaz.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On fait réagir une solution aqueuse d'acide méthanoïque avec de l'aluminium métallique Al. Il se dégage un gaz.

1. Identifier le gaz dégagé.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit
3. Calculer la masse d'aluminium disparue sachant que le volume de gaz dégagé est égal à 1,2 L.
4. Calculer la masse du méthanoate d'aluminium $Al(HCO_2)_3$ obtenu.

Données : le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$M_{Al} = 27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution

1. L'aluminium métallique Al est plus réducteur que le dihydrogène H_2 . L'action d'une solution d'acide méthanoïque sur ce métal donne du dihydrogène gaz.
2. L'équation de la réaction chimique est :



3) d'après l'équation de la réaction

$$\frac{n(\text{Al})_{\text{disparu}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3} \quad \text{d'où ;} \quad \frac{(m_{\text{Al}})_{\text{disparu}}}{2 \times M_{\text{Al}}} = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3 \times V_M}$$

$$m(\text{Al})_{\text{disparu}} = \frac{2 \times M_{\text{Al}} \times V(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3 \times V_M}$$

A.N:

$$m(\text{Al})_{\text{disparu}} = \frac{2 \times 27 \times 1,2}{3 \times 24} = 0,9 \text{ g}$$

4) d'après l'équation de la réaction

$$\frac{n_{\text{Al}(\text{HCOO})_3}}{2} = \frac{n(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3} \quad \text{d'où ;} \quad \frac{m_{\text{Al}(\text{HCOO})_3}}{2 \times M_{\text{Al}(\text{HCOO})_3}} = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3 \times V_M}$$

$$m_{\text{Al}(\text{HCOO})_3} = \frac{2 \times M_{\text{Al}(\text{HCOO})_3} \times V(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{3 \times V_M}$$

$$m_{\text{Al}(\text{HCOO})_3} = \frac{2 \times 162 \times 1,2}{3 \times 24} = 5,4 \text{ g}$$

II.3. REACTION AVEC LES ALCOOLS: REACTION D'ESTERIFICATION

II.3.1. Réaction de l'acide éthanoïque avec le butan-1-ol

a. Expérience et observation

Introduire, dans un erlenmeyer, 75 mL environ d'acide éthanoïque CH_3COOH et 12 mL de butan-1-ol, puis verser avec précaution 1 mL environ d'acide sulfurique de concentration molaire égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Boucher l'erlenmeyer à l'aide d'un bouchon muni d'un réfrigérant à air pour éviter l'évaporation des réactifs et placer l'ensemble dans un bain-marie chaud pendant une dizaine de minutes. Agiter le mélange de temps en temps. Verser ensuite le mélange dans un verre à pied contenant de l'eau salée froide puis agiter. Laisser décanter pour séparer les deux phases incolores. Prélever quelques millilitres de la phase supérieure et noter que la solution contenue dans cette phase a une odeur caractéristique de la banane

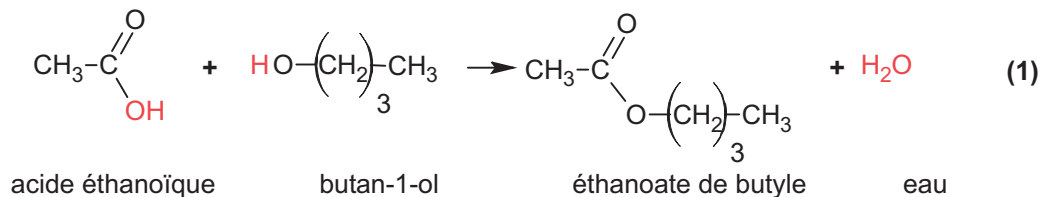


Figure 5. Réaction de l'acide éthanoïque avec le butan-1-ol.

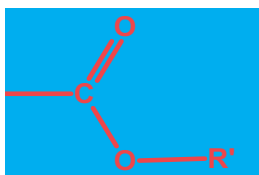
LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES

b. Interprétation

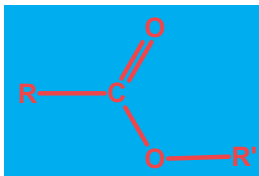
Le composé liquide, insoluble dans l'eau salée et ayant l'odeur de la banane, est l'éthanoate de butyle $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ qui se forme en même temps que l'eau. L'équation chimique de la réaction observée est :



La réaction (1) est une réaction d'estérification. Elle est appelée ainsi car elle conduit à la formation d'un composé renfermant le groupe:



Tout composé renfermant ce groupe est un ester. La formule générale d'un ester est :



où R' est un groupe hydrocarboné. R peut être un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné.

II.3.2. Généralisation

Des expériences similaires à la précédente montrent qu'un acide carboxylique R-COOH réagit avec un alcool R'OH pour donner de l'eau et un ester de formule R-COOR' .



Remarque

Les esters possèdent une odeur agréable. Ils sont couramment employés comme des arômes dans l'industrie agro-alimentaire. On donne ci-dessous quelques esters courants ainsi que les acides et les alcools qui permettent de les obtenir (tableau 2).

Acide	Alcool	Ester	Odeur
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	Banane
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$	Ananas
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	Poire
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	Orange

Tableau 2. Exemple d'esters courants

II.3.3. Caractères de la réaction d'estérification

a. L'estérification est une réaction lente

Dans l'expérience précédente, en présence de l'acide sulfurique et en chauffant le mélange réactionnel, il a fallu attendre environ 10 minutes pour commencer à sentir l'odeur agréable caractéristique de l'ester. En l'absence de l'acide sulfurique et à froid, la réaction peut prendre des heures voir des jours pour arriver à sa fin. Cette observation montre que la réaction d'estérification est lente.

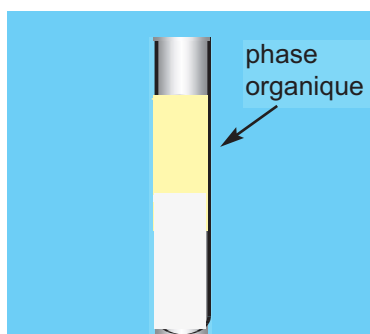
b. L'estérification n'est pas totale

Un suivi quantitatif de cette réaction, en partant d'un mélange initial comportant 1 mol d'acide éthanoïque et 1 mol de butan-1-ol, donne les résultats suivants:

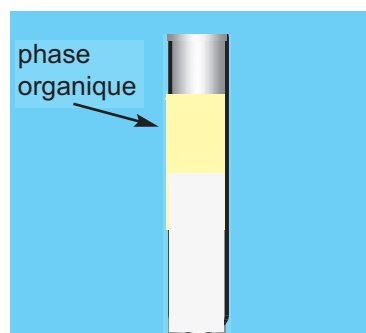
	acide éthanoïque	butan-1-ol	éthanoate d'éthyle	eau
mélange initial	1 mol	1 mol	0	0
mélange final	0,33 mol	0,33 mol	0,66 mol	0,66 mol

Ces résultats montrent que la réaction n'est pas totale; elle ne transforme pas totalement les réactifs en produits.

Remarque : L'hydrolyse d'un ester



(a) système chimique constitué d'un mélange d'ester et d'eau



(b) le même système après une certaine durée

La diminution de l'épaisseur de la couche organique montre que l'ester s'est transformé lentement. Un papier pH introduit dans la phase aqueuse indique que cette dernière est devenue acide. Le mélange d'ester (éthanoate d'éthyle) et d'eau conduit à la formation d'un acide carboxylique (acide éthanoïque) et d'un alcool (éthanol). La réaction d'estérification (1) est limitée par la réaction d'hydrolyse (2) de l'ester, qui se fait spontanément dès l'apparition de l'ester et l'eau dans le mélange.



pour rendre compte du caractère limité de la réaction d'estérification on la note avec une double flèche qui signifie que la réaction d'estérification est limitée par la réaction d'hydrolyse.



c. Généralisation

D'une manière générale les acides carboxyliques réagissent sur les alcools pour donner des esters et de l'eau selon une réaction **lente et limitée**. La réaction d'estérification aboutit à un système en **équilibre dynamique** où coexistent l'acide, l'alcool, l'eau et l'ester correspondant en proportions constantes. L'équation chimique de la réaction d'estérification est :



Les groupes hydrocarbonés R et R' peuvent être identiques ou différents.

Exercice résolu

Énoncé

L'acide butyrique est un acide carboxylique aliphatique saturé à chaîne carbonée non ramifiée et dont la masse molaire est égale à $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer sa formule brute.
- Donner la formule semi-développée et le nom des acides isomères correspondant à cette formule brute.
- Identifier l'acide butyrique.
- Une solution aqueuse (S) est obtenue en faisant dissoudre de l'acide butyrique dans de l'eau. Écrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau.
- On fait réagir un excès de la solution (S) avec 2,8 g de fer métallique.
 - Écrire l'équation chimique de la réaction.
 - Calculer le volume de gaz dégagé à la fin de cette réaction.
- On fait réagir l'acide butyrique avec l'éthanol à 60°C et en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique de concentration $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
 - Écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
 - Donner les caractéristiques de cette réaction.
 - Préciser le rôle joué par l'acide sulfurique.

Données : Les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 et Fe = 56.

Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES SATURES

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Exploiter la formule brute des acides carboxyliques aliphatiques saturés. Cette formule est: $C_nH_{2n}O_2$.</p> <p>-Appliquer les règles de nomenclature des acides carboxyliques.</p> <p>- Une équation chimique correctement écrite doit être électriquement neutre et doit conserver le nombre de mole d'atomes de chaque élément.</p> <p>- L'équation chimique de la réaction d'estérification est écrite avec une double flèche car la réaction d'estérification est limitée.</p>	<p>1. L'acide butyrique est un acide carboxylique aliphatique saturé, sa formule brute est $C_nH_{2n}O_2$. Si M désigne sa masse molaire on a: $M = (12 \times n) + (2 \times n) + 32 = 14.n + 32 = 88$. D'où $n = 4$. La formule brute de l'acide butyrique est: $C_4H_8O_2$.</p> <p>2. Les formules semi-développées des acides correspondant à $C_4H_8O_2$ sont: acide 2-méthylpropanoïque.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ <p>$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: acide butanoïque;</p> <p>3. Comme l'acide butyrique est à chaîne carbonée non ramifiée, il s'agit donc de l'acide butanoïque.</p> <p>4. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide butyrique dans l'eau est:</p> $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2^-$ <p>5.</p> <p>a) $\text{Fe}_{(\text{sd})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.</p> <p>b) D'après l'équation de la réaction: $n(\text{Fe}) = n(\text{H}_2)$ soit:</p> $\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{M}}} \quad \text{d'ou} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{M}} \cdot m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$ <p>A.N</p> $V_{\text{H}_2} = \frac{24 \times 2,8}{56} = 1,2 \text{ L}$ <p>6. a) L'équation chimique de la réaction d'estérification est:</p> $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ <p>b) La réaction entre l'acide butyrique et l'éthanol est une réaction d'estérification. Elle est lente et limitée.</p> <p>c) L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.</p>

L'essentiel du cours

- Un monoacide carboxylique est un composé organique dont la molécule comporte le groupe carboxyle -COOH ;
- Un acide carboxylique aliphatique saturé a pour formule générale R-COOH où R est un groupe alkyle.
- Le nom systématique d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane de même chaîne carbonée par le suffixe "oïque" et en faisant précéder l'ensemble du mot acide .
- Les acides carboxyliques sont des acides faibles en solution aqueuse.
- Une solution aqueuse d'acide carboxylique fait virer au jaune le B.B.T et réagit avec les métaux plus réducteurs que le dihydrogène en donnant un dégagement de dihydrogène.
- Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau. La réaction d'estérification est lente et limitée.

Adresse de sites internet conseillés

- http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_carboxylique
- <http://e-qcm.net/quizz/2704660120/>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

1. Préciser le groupe qui caractérise les acides carboxyliques.
2. Donner la formule brute d'un acide carboxylique aliphatique saturé.
3. Pour nommer un acide carboxylique la chaîne principale choisie doit- elle contenir toujours le groupe carboxyle?
4. Préciser la valeur de l'indice qu'on doit attribuer au carbone du groupe carboxyle lors de la numérotation de la chaîne principale.
5. En solution aqueuse, les acides carboxyliques sont ils des acides forts ou des acides faibles?
6. Citer une expérience simple qui permet de mettre en évidence le caractère acide d'un acide carboxylique.
7. Donner les caractères d'une réaction d'estérification.

B. Répondre par vrai ou faux

1. La formule brute d'un acide carboxylique aliphatique saturé est $R-CO_2H$ où R est un groupe alkyle.
2. La formule brute de l'acide butanoïque est $C_4H_6O_2$.
3. La formule semi-développée $CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - COOH$ est celle de l'acide 2,2-diméthylbutanoïque.
4. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique conduit mieux le courant électrique qu'une solution aqueuse d'acide méthanoïque.
5. Un clou en fer est attaqué par l'acide éthanoïque.
6. La réaction entre le méthanol et l'acide éthanoïque est lente et totale.

C. Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse

1. L'acide 2-méthylpentanoïque a pour formule brute:
 - a) $C_5H_{10}O_2$;
 - b) $C_6H_{12}O_2$;
 - c) $C_6H_{14}O$.
2. La formule semi-développée suivante: $CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH} - COOH$ est celle de:
 - a) acide 4-éthyl,2-méthylpentanoïque;
 - b) acide 3,5-diméthylhexanoïque;
 - c) acide 2,4-diméthylhexanoïque.
3. Au cours de la réaction avec l'eau un acide carboxylique:
 - a) s'ionise totalement;
 - b) ne s'ionise pas du tout;
 - c) s'ionise partiellement.
4. La réaction entre un alcool et un acide carboxylique est:
 - a) lente et totale;
 - b) instantanée et limitée;
 - c) lente et limitée.

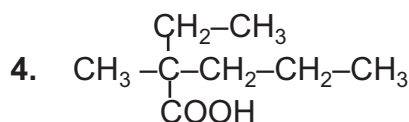
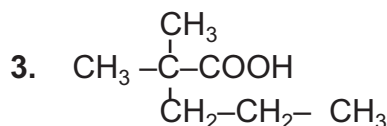
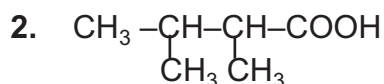
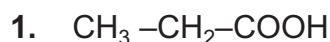
Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz sera pris égal à $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 1

Donner le nom des acides carboxyliques suivants.



Exercice 2

Ecrire la formule semi-développée des acides carboxyliques suivants.

1. Acide 2-méthylpropanoïque.
2. Acide 2-éthylbutanoïque.
3. Acide 2,2-diméthylhexanoïque.

Exercice 3

On fait réagir 50 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration molaire égale à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec du zinc en excès.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction observée.
2. Calculer la masse de zinc transformé.
3. Calculer le volume de dihydrogène dégagé.

Exercice 4

La valérique est une plante herbacée à fleurs roses ou blanches. Elle contient de l'acide valérique qui est un monoacide carboxylique aliphatique saturé de masse molaire $M = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule brute de l'acide valérique.
2. Donner le nom systématique et la formule semi-développée des acides correspondant à cette formule brute.
3. Identifier l'acide valérique sachant qu'il est à chaîne carbonée non ramifiée.
4. On fait réagir une mole d'acide valérique avec une mole de propan-2-ol à la température de 60°C et en présence d'acide sulfurique de concentration molaire égale à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction.
 - b) A la fin de la réaction, la quantité d'ester formé est-elle égale ou inférieure à une mole?

Exercice 5

On fait réagir un monoacide carboxylique aliphatique saturé (**A**) avec le méthanol. On obtient de l'eau et un ester de masse molaire $M = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la masse molaire de l'acide carboxylique (**A**).
2. En déduire sa formule semi-développée et son nom systématique.
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 6

Soit un monoacide carboxylique aliphatique saturé à trois atomes de carbone.

1. Donner le nom et la formule semi-développée de cet acide.
2. On fait réagir cet acide carboxylique sur un alcool (**A**) saturé dont la molécule renferme n atomes de carbone. On obtient un ester (**E**) et de l'eau.
 - a) Ecrire la formule brute de l'ester (**E**).
 - b) Calculer la masse molaire de l'ester (**E**) sachant qu'il contient 27,6% en masse d'oxygène.
 - c) En déduire la formule brute de l'alcool (**A**).
3. L'oxydation ménagée de l'alcool (**A**) fournit un produit qui donne un précipité jaune avec la D.N.P.H et ne rosit pas le réactif de Schiff. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool (**A**).

Exercice 7

La combustion complète d'un échantillon d'acide butyrique de masse m égale à 1,35 g, fournit 2,70 g de dioxyde de carbone CO_2 et 1,10 g d'eau.

1. Calculer la masse de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenue dans cet échantillon.
2. En déduire la composition massique centésimale et la formule brute de cet acide.
3. Donner la formule semi-développée et le nom systématique des acides répondant à cette formule brute.
4. Donner le nom systématique de l'acide butyrique sachant qu'il est à chaîne carbonée non ramifiée.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

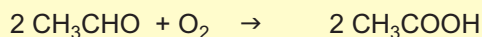
PREPARATION DE L'ACIDE ACETIQUE

L'acide éthanóïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), appelé couramment acide acétique, est préparé industriellement en grande quantité. Suivant les besoins on fabrique des solutions diluées d'acide acétique ou de l'acide acétique pur.

On présente, ci-dessous quelques procédés utilisés pour la fabrication industrielle de l'acide acétique.

I. Oxydation ménagée de l'éthanal

L'acide acétique peut être obtenu par oxydation ménagée de l'éthanal (CH_3CHO). Cette oxydation est réalisée industriellement en faisant passer les vapeurs d'éthanal mélangées à de l'air sur un catalyseur à base d'ions manganèse (II) Mn^{2+} maintenu à une température voisine de 80°C .



Cette méthode permet d'obtenir directement de l'acide acétique presque pur.

II. Oxydation des hydrocarbures

Dans l'industrie on prépare de plus en plus de l'acide acétique par oxydation d'un mélange d'hydrocarbures contenus dans l'essence légère.

Les réactions sont complexes et conduisent à un mélange de plusieurs produits dont l'acide acétique. L'acide acétique pur est récupéré de ce mélange par une méthode de séparation appropriée.

III. Pyrolyse du bois

La pyrolyse du bois est sa décomposition sous l'effet de la chaleur et en absence d'air. Il se forme des gaz combustibles, du charbon de bois, des goudrons et une phase qui contient 10% d'acide acétique environ.

Question

Donner la signification de l'expression soulignée dans le texte.

DOCUMENT

LES ACIDES GRAS

I PRESENTATION

Les acides gras, principaux constituants des lipides, sont des acides carboxyliques à chaîne carbonée plus ou moins longue (de 4 à 18 atomes de carbone pour les plus courants). Ils diffèrent également entre eux par le type de liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone: on dit qu'ils sont saturés lorsqu'ils ne contiennent que de simples liaisons carbone-carbone et insaturés lorsqu'ils comptent au moins une double liaison entre deux atomes de carbone. On connaît une quarantaine d'acides gras naturels, dont les plus importants sont l'acide butyrique (ou butanoïque), que l'on trouve dans le beurre, l'acide palmitique (huile de palme), l'acide stéarique (suif), l'acide linoléique (huile d'arachide) duquel est dérivé l'acide arachidonique et l'acide linoléique (huile de bourrache). L'huile de tallol, un sous-produit du bois de pin utilisé pour la pâte à papier est une source importante d'acides gras. Les acides linoléique et linoléique sont des acides gras dits essentiels: les animaux sont incapables de les synthétiser et doivent donc obligatoirement les trouver dans leur alimentation.

II PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les acides gras ont généralement un goût aigre et une odeur prononcée. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles entre eux et dans les solvants organiques comme l'éther. A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) et les acides gras saturés sont solides (graisses), à l'exception des acides butyrique ($C_4H_8O_2$) et caproïque ($C_6H_{12}O_2$). Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation ce qui correspond à leur saturation. Cette opération est utilisée pour obtenir les margarines à partir d'huiles végétales.

III PROPRIETES BIOLOGIQUES

Les acides gras jouent deux rôles physiologiques majeurs:

- a) ce sont des constituants majeurs des membranes des cellules -avec le cholestérol-, car ils entrent dans la composition des phospholipides et des glycolipides;
- b) mis en réserve sous forme de triglycérides, ils constituent une importante réserve énergétique. L'oxydation d'un acide gras produit environ 38 kilojoules par gramme, contre seulement environ 17 kilojoules par gramme pour les glucides. Chez les mammifères, les principaux sites de stockage des triglycérides sont les cellules adipeuses (ou adipocytes).

IV UTILISATION

Les acides gras sont extrêmement importants en cosmétologie où ils entrent dans la composition de très nombreuses matières premières: tensioactifs, esters gras, huiles et cires végétales ou animales, etc. Par ailleurs, ils interviennent comme substances actives dans les formulations de détergents biodégradables, de lubrifiants et d'épaississants pour peinture. Les acides gras connaissent également de nouvelles utilisations: flottation des minerais (procédé qui utilise la différence de tension superficielle entre éléments immergés dans l'eau afin de les séparer les uns des autres), fabrication de désinfectants, de dessiccateurs pour vernis et de stabilisants à la chaleur pour les résines vinyliques. Enfin, ils sont utilisés dans les plastiques revêtant le bois ou le métal de certaines pièces de voiture, telles que l'habillage des épurateurs d'air et des garnitures intérieures.

D'après Encarta 2005

DOCUMENT

DU RAISIN AU VINAIGRE



Les principaux constituants du raisin sont les sucres qui peuvent constituer jusqu'au quart de la masse du jus de raisin. Le glucose et le fructose ($C_6H_{12}O_6$) sont les deux principaux sucres présents. La fermentation alcoolique transforme les sucres du vin en éthanol C_2H_5OH sous l'action de certaines levures telles que les *saccharomyces cerevisiae*.



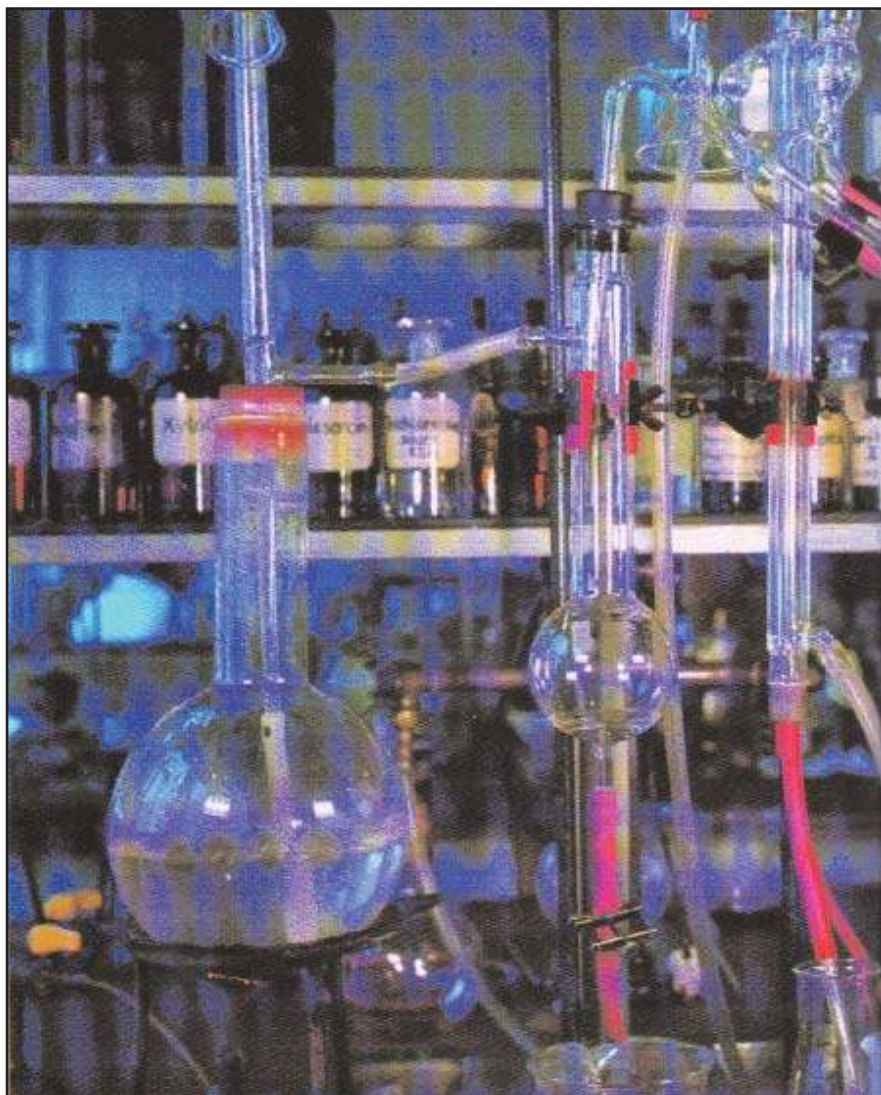
La teneur moyenne du vin en éthanol C_2H_5OH (qui est un alcool) est de 10% en volume environ alors que dans le vinaigre cette proportion est nulle.

L'acide acétique n'est présent qu'à l'état de traces dans le vin, alors qu'il est le principal composé organique du vinaigre puisqu'on peut trouver entre 80 et 110 g d'acide acétique par litre de vinaigre. La teneur en acide acétique du vinaigre commercial est exprimée en degré acétique. Le degré acétique exprime la masse d'acide dans 100 mL de solution de vinaigre. Un vinaigre à 5% contient donc 5 g d'acide acétique dans 100 mL de solution.

CH₄ + 2 O₂

Chapitre N° 12

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE



De nombreux produits organiques sont préparés à partir d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques et d'esters. Comment peut-on obtenir ces réactifs de base à partir des alcools ?

Plan

- I RAPPEL SUR LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURÉS ET INSATURÉS.
- II LE GROUPE FONCTIONNEL.
- III L'ISOMERIE DE FONCTION.
- IV LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES PERMETTANT DE PASSER D'UNE FONCTION ORGANIQUE A UNE AUTRE.

Objectifs

- Reconnaître une fonction organique ;
- Distinguer quelques fonctions organiques ;
- Reconnaître des isomères de fonction ;
- Retrouver quelques transformations chimiques permettant de passer d'une fonction organique à une autre.

Tester ses prérequis

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés

- 1) Les alcanes sont des hydrocarbures aliphatiques saturés dont la chaîne carbonée ne renferme que des liaisons simples carbone carbone et carbone hydrogène.
- 2) Les éthènes sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés dont la chaîne carbonée contient au moins une liaison triple carbone carbone.
- 3) Les éthyne sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés dont la chaîne carbonée renferme au moins une liaison double carbone carbone.
- 4) L'hydratation d'un éthène conduit à un alcool.
- 5) L'hydratation d'un éthyne conduit toujours à une cétone.

Les alcools

- 1) Les alcools aliphatiques saturés ont pour formule générale R-OH où R est un groupe alkyle.
- 2) L'oxydation ménagée d'un alcool primaire, avec un excès d'oxydant, conduit à un acide carboxylique.

Les aldéhydes et les cétones

- 1) Les aldéhydes et les cétones ont la même formule brute $C_nH_{2n}O$.
- 2) Les aldéhydes ont pour formule générale RCOH où R est un groupe alkyle.
- 3) Tout composé dont la chaîne carbonée comporte le groupe $C=O$ est une cétone.
- 4) Un aldéhyde et une cétone donnent un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.
- 5) Un aldéhyde rosit le réactif de Schiff.

Les acides carboxyliques

- 1) La formule générale d'un monoacide carboxylique est RCOOH où R est un groupe alkyle.
- 2) Un acide carboxylique peut être obtenu par oxydation ménagée d'une cétone.

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE

I RAPPEL SUR LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURÉS ET INSATURÉS

Les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés sont constitués par trois classes de composés.

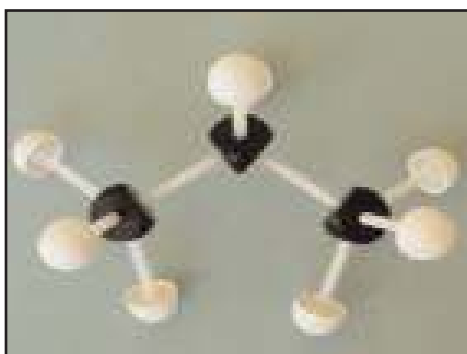
I.1. LES ALCANES

I.1.1. définition

Ce sont les composés de formule brute C_nH_{2n+2} . Ces composés sont des hydrocarbures saturés : ils ne comportent que des liaisons simples carbone-carbone et carbone-hydrogène.

Exemples :

– le propane $CH_3-CH_2-CH_3$



– le 2-méthylpropane $\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

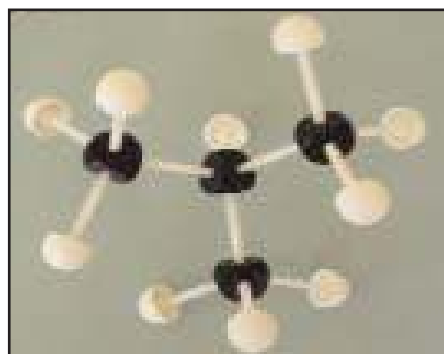


Figure. 1: modèles moléculaires éclatés
(a) modèle du propane ; (b) modèle du 2-méthylpropane.

I.1.2. Réactivité chimique

Les principales réactions observées pour les alcanes sont de deux types:

a. Les réactions de combustion

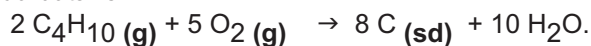
Ce sont des réactions qui détruisent la chaîne carbonée en produisant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone pour la combustion complète et du carbone et de l'eau pour la combustion incomplète.

Exemples :

– combustion complète du butane



– combustion incomplète du butane

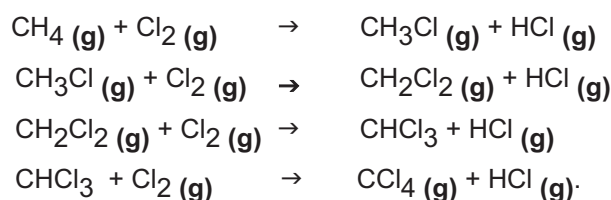


b. Les réactions de substitution

Ce sont des réactions au cours desquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de l'alcane est remplacé par un ou plusieurs atomes monovalents (Cl, Br, etc.). Ces réactions ne modifient pas la chaîne carbonée de la molécule de départ.

Exemple : réaction du méthane avec le dichlore

L'action du dichlore sur le méthane produit, dans certaines conditions, du chlorure d'hydrogène HCl et un mélange de dérivés chlorés. Les équations chimiques de substitution à considérer sont :



I.2. LES ETHENES ET LES ETHYNES

I.2.1. Définitions

Les **éthènes** (appelés aussi **alcènes**) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés présentant au moins une liaison double carbone carbone et des liaisons simples carbone hydrogène. La formule brute des éthènes ne contenant qu'une seule liaison double carbone carbone est C_nH_{2n} .

Exemples :

- le prop-1-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$

- le 2-méthylprop-1-ène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C=CH}_2 \end{array}$

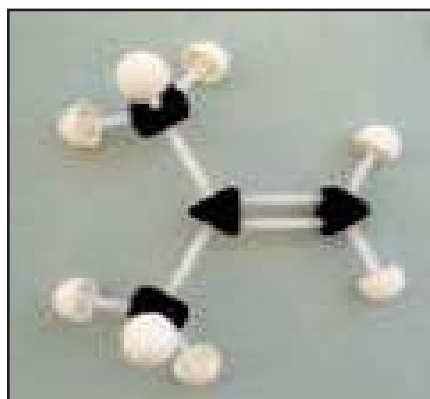
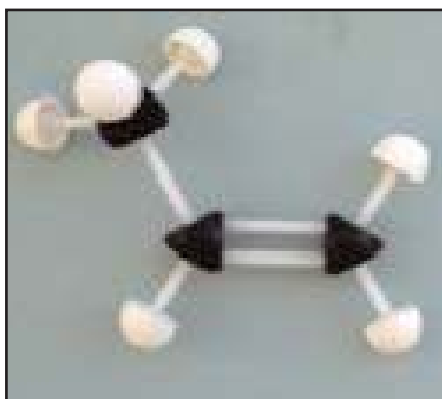


Figure 2. modèles moléculaires éclatés

(a) modèle du propène

(b) modèle du 2-méthylprop-1-ène .

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE

Les **éthynes** (appelés aussi **alcynes**) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés présentant au moins une liaison triple carbone carbone et des liaisons simples carbone hydrogène. La formule brute des éthynes ne contenant qu'une seule liaison triple carbone carbone est C_nH_{2n-2} .

Exemples :

- le propyne



- le 3-méthylbut-1-yne

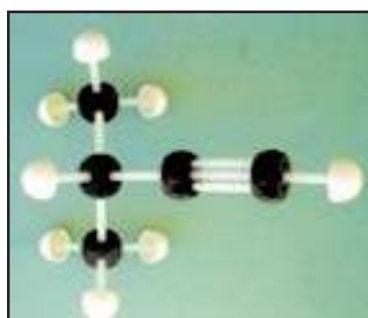
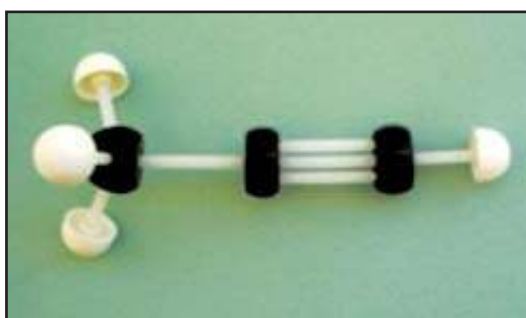
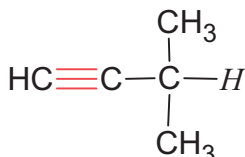


Figure 3. modèles moléculaires éclatés

(a) modèle du propyne

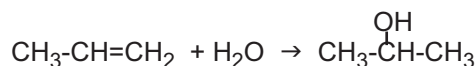
(b) modèle du 3-méthylbut-1-yne

I.2.2. Réactivité chimique

Les principales réactions observées pour les éthènes et les éthynes sont essentiellement des réactions **d'addition**. Au cours de ces réactions des entités chimiques se fixent sur les atomes de carbone formant la double liaison ou la triple liaison de l'éthène ou de l'éthyne.

Exemples :

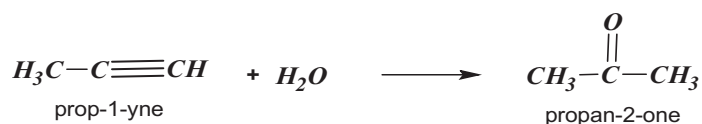
La réaction **d'addition** de l'eau sur le prop-1-ène produit un mélange de deux alcools: le propan-2-ol (composé majoritaire) et le propan-1-ol. L'équation chimique de la réaction qui conduit à l'alcool majoritaire est :



Prop-1-ène

Propan-2-ol

La réaction d'addition de l'eau sur le prop-1-yne produit de la propan-2-one. L'équation chimique de la réaction est :



II LE GROUPE FONCTIONNEL

D'après les rappels cités ci-dessus et en considérant les chapitres 6, 7 et 8 développés précédemment on peut noter que les composés organiques peuvent être classés en **familles organiques** possédant chacune des propriétés chimiques particulières.

Ainsi les éthènes et les éthyne donnent essentiellement des réactions d'addition grâce à la présence dans leurs molécules d'une double liaison ou d'une triple liaison carbone-carbone.

Les alcools peuvent être oxydés en aldéhydes ou en cétone grâce à la présence du groupe hydroxyle -OH.

Les propriétés acides des acides carboxyliques sont dues à la présence du groupe carboxyle -CO₂H.

La double liaison ou la triple liaison carbone-carbone, le groupe hydroxyle -OH ou le groupe carboxyle -CO₂H constituent des exemples de groupes caractéristiques appelés groupes fonctionnels.

Un groupe fonctionnel est constitué d'un ensemble d'atomes pouvant conférer à des molécules de structure différentes des propriétés chimiques identiques.

Le tableau ci-dessous résume les principales fonctions organiques carbonées et oxygénées.

FAMILLE	GROUPE FONCTIONNEL	EXEMPLE
ALCENES suffixe caractéristique "ène"	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C = C \\ \diagup \end{array}$	H ₃ C-CH=CH ₂ prop-1-ène
ALCYNES suffixe caractéristique "yne"	$- C \equiv C -$	H ₃ C-C≡CH prop-1-yne
ALCOOLS suffixe caractéristique "ol"	$\begin{array}{c} \\ - C - O - H \\ \end{array}$	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH propan-1-ol
ALDEHYDES suffixe caractéristique "al"	$\begin{array}{c} - C = O \\ \\ H \end{array}$	CH ₃ -CH ₂ -C(=O)H propanal
CÉTONES suffixe caractéristique "one"	$\begin{array}{c} - C - \\ \\ O \end{array}$	CH ₃ -C(=O)-CH ₃ propan-2-one
ACIDES CARBOXYLIQUES suffixe caractéristique "oïque"	$\begin{array}{c} - C - O - H \\ \\ O \end{array}$	CH ₃ -CH ₂ -C(=O)OH acide propanoïque
ESTERS	$\begin{array}{c} - C - O - C - \\ \quad \\ O \end{array}$	CH ₃ -C(=O)-O-CH ₃ éthanoate de méthyle

Remarque

Les hydrocarbures aliphatiques saturés font partie de la famille organique des alcanes mais ne possèdent pas de groupe fonctionnel. C'est pour cela qu'ils ne figurent pas dans le tableau précédent.

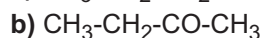
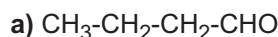
III L'ISOMERIE DE FONCTION

Les isomères de fonction sont des composés organiques qui présentent des groupes fonctionnels différents greffés sur des chaînes carbonées de même nature.

Remarque

Deux chaînes carbonées sont dites de même nature si elles comportent le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène avec le même type d'enchaînement (linéaire ou ramifié).

Exemple



Le butanal (**a**) et la butan-2-one (**b**) sont des isomères de fonction car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et des groupes fonctionnels différents greffés sur la même chaîne linéaire à quatre atomes de carbone. Le composé (**a**) est un aldéhyde, le composé (**b**) est une cétone.

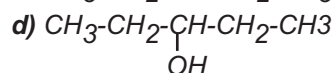
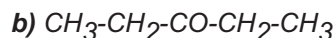
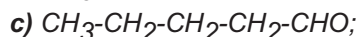
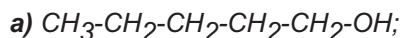
Remarque

Un acide carboxylique et un ester de même formule brute sont des isomères de fonction s'ils présentent le même type de chaîne hydrocarbonée (chaîne ramifiée ou linéaire).

Exercice d'entraînement

Énoncé

On considère les composés suivants:



Indiquer les composés isomères de fonction.

Solution

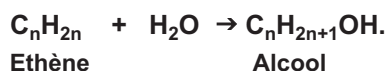
Les composés (b) et (c) de même formule brute $C_5H_{10}O$ à chaîne linéaire sont aussi des isomères de fonction. Le composé (b) est une cétone et le composé (c) est un aldéhyde.

L'étude des propriétés chimiques de quelques dérivés hydrocarbonés et oxygénés nous a permis de montrer qu'il est possible de passer d'une fonction organique à une autre. Nous rappelons dans ce qui suit les principales réactions rencontrées sans détailler les conditions opératoires.

IV LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES QUI PERMETTENT DE PASSER D'UNE FONCTION ORGANIQUE A UNE AUTRE

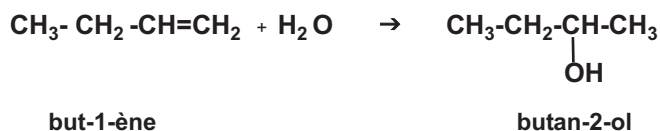
IV.1. TRANSFORMATION DES ETHENES EN ALCOOLS

Les éthènes donnent par addition de l'eau des alcools selon la réaction d'équation chimique :



Exemple

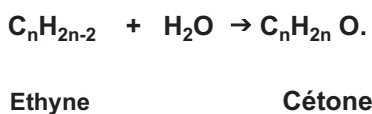
L'addition de l'eau sur le but-1-ène donne un mélange de deux alcools : le butan-2-ol (composé majoritaire) et le butan-1-ol. L'équation chimique de la réaction qui conduit à l'alcool majoritaire est :



IV.2. TRANSFORMATION DES ETYNES EN DERIVES CARBONYLES

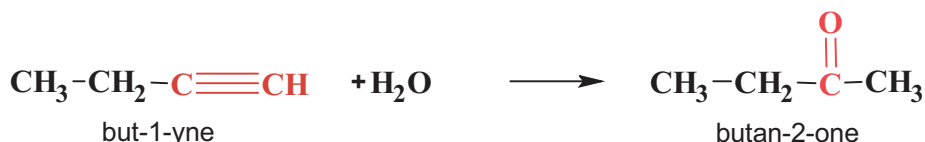
Les dérivés carbonyles sont des composés organiques monoxygénés dont la molécule contient le groupe carbonyle >C=O . On distingue deux familles de composés carbonyles : les **aldéhydes** et les **cétones**. Quand le groupe carbonyle est lié à, au moins, un atome d'hydrogène le composé carbonyle est un aldéhyde; quand il est lié à deux atomes de carbone le composé carbonyle est une cétone.

Les éthyne donnent par addition de l'eau des cétones à l'exception de l'éthyne (couramment appelé acétylène) qui donne l'aldéhyde correspondant. L'équation chimique de la réaction est :

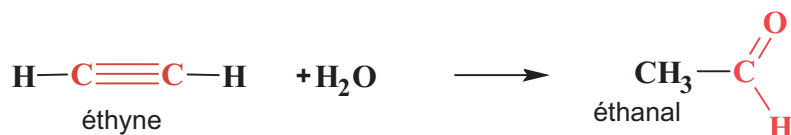


Exemples

L'hydratation du but-1-yne conduit au butan-2-one selon la réaction d'équation chimique:



L'hydratation de l'éthyne conduit à l'éthanal selon la réaction d'équation chimique :

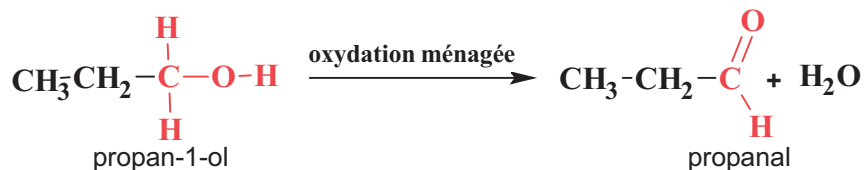


IV.3. TRANSFORMATION DES ALCOOLS EN DERIVES CARBONYLES

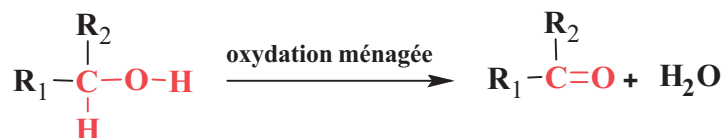
Les alcools primaires donnent, par oxydation ménagée, lorsque l'oxydant est en défaut par rapport à l'alcool, des aldéhydes. L'équation chimique de la réaction simplifiée est:



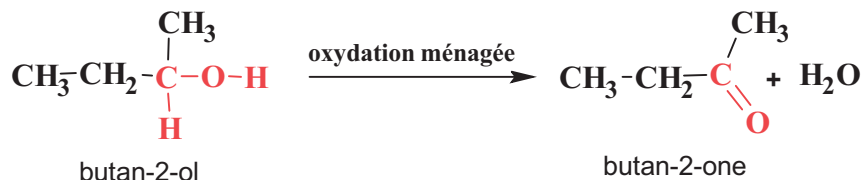
Exemples



Les alcools secondaires donnent par oxydation ménagée une cétone selon l'équation chimique:



Exemples

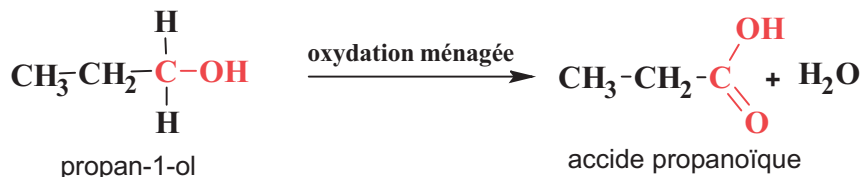


IV.4. TRANSFORMATION DES ALCOOLS EN ACIDES CARBOXYLIQUES

Les alcools primaires donnent, par oxydation ménagée, des acides carboxyliques dans le cas où l'oxydant est en excès par rapport à l'alcool. L'équation chimique de la réaction est:

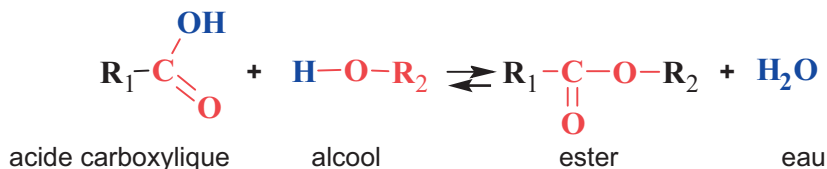


Exemples

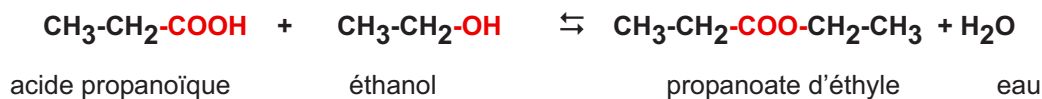


IV.5. TRANSFORMATION DES ALCOOLS EN ESTERS

Les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour donner des esters et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est:



Exemple



Exercice résolu

Premier exercice

Enoncé

La masse molaire d'un composé organique saturé (A) ne contenant rien d'autre que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène est égale à 74 g.mol⁻¹.

1. Déterminer sa formule brute sachant qu'il contient une mole d'atomes d'oxygène par mole de molécule.
2. Ecrire les formules semi-développées correspondantes
3. Identifier les molécules qui présentent la fonction alcool et donner leurs noms.
4. Préciser les composés isomères de fonction.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Les alcools aliphatiques et les éthers oxydés sont des composés monooxygénés.</p> <p>- Pour retrouver les formules semi-développées il faut se rappeler que le carbone établit quatre liaisons et que l'oxygène établit deux liaisons.</p> <p>- La formule générale d'un alcool est de la forme ROH</p>	<p>1. Soit $C_n H_{2n+2} O$ la formule brute de (A). La masse molaire de (A) est M : $M = 12.n + 2n + 2 + 16 = 74$. D'où: $n = 4$. La formule brute de (A) est $C_4H_{10}O$.</p> <p>2. Les formules semi-développées sont:</p> <p>$CH_3-CH_2CH_2-CH_2-OH$ (a)</p> <p>$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$ (b)</p> <p>$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$ (c)</p> <p>$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ (d)</p> <p>$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (e)</p> <p>$CH_3-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ (f)</p> <p>3. les composés (a); (b) et (c) présentent la fonction alcool. (a) butan-1-ol (b) 2-méthylpropan-1-ol (c) 2-méthylpropan-2-ol</p>

Deuxième exercice

Enoncé 2

L'oxydation ménagée d'un composé (A) à chaîne linéaire ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène donne un composé intermédiaire (B) oxydable à son tour en un dérivé (C). L'action de (C) avec le méthanol fournit un composé (D) de masse molaire moléculaire égale à 116 g.mol^{-1} .

1. Identifier par leur fonction organique les composés (A), (B), (C) et (D).

2. Ecrire pour chacun de ces composés:

- a) la formule brute générale en mettant en relief le groupe fonctionnel.
- b) la formule semi-développée.

NOTION DE FONCTION ORGANIQUE

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solutions
<p>- Seuls les alcools primaires sont oxydables en deux étapes successives.</p> <p>- Les aldéhydes sont oxydables en acide carboxylique.</p> <p>- Les groupes fonctionnels alcool, aldéhyde, acide carboxylique et ester sont successivement : R-OH, R-CHO, R-COOH et RCOOR'.</p> <p>- La masse molaire est égale la somme des masses molaires atomiques.</p>	<p>1. Le composé (A) étant oxydable en deux étapes successives: il s'agit d'un alcool primaire. Le composé (B) étant oxydable en (C) ne peut être qu'un aldéhyde. Le composé (C) issu de l'oxydation de (B) est un acide carboxylique. L'action du méthanol sur (C) donne un ester.</p> <p>2. a) La formule brute générale de (A) est: $C_nH_{2n+1}OH.$ -OH est le groupe fonctionnel alcool. La formule brute générale de (B) est: $C_{n-1}H_{2n-1}CHO.$ -CHO est le groupe fonctionnel aldéhyde. La formule brute générale de (C) est: $C_{n-1}H_{2n-1}COOH.$ -COOH est le groupe fonctionnel acide carboxylique. La formule brute générale de (D) est: $C_{n-1}H_{2n-1}COOR$ où R est un groupe méthyl. Soit donc: $C_{n-1}H_{2n-1}COOCH_3.$ b) La masse molaire de (D) est : $M = 12(n - 1) + (2n - 1) + 12 + 32 + 15 = 116.$ D'où: $n = 5.$ Les formules semi-développées des dérivés (A), (B), (C) et (D) sont: (A): CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH. (B): CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CHO. (C): CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-COOH. (D): CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-COOCH₃.</p>

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I OBJECTIFS

Réaliser à l'aide de modèles moléculaires les principales fonctions organiques.
Reconnaître les isomères de chaîne, les isomères de fonction et les isomères de position.

II MANIPULATION

A. Introduction au modèle

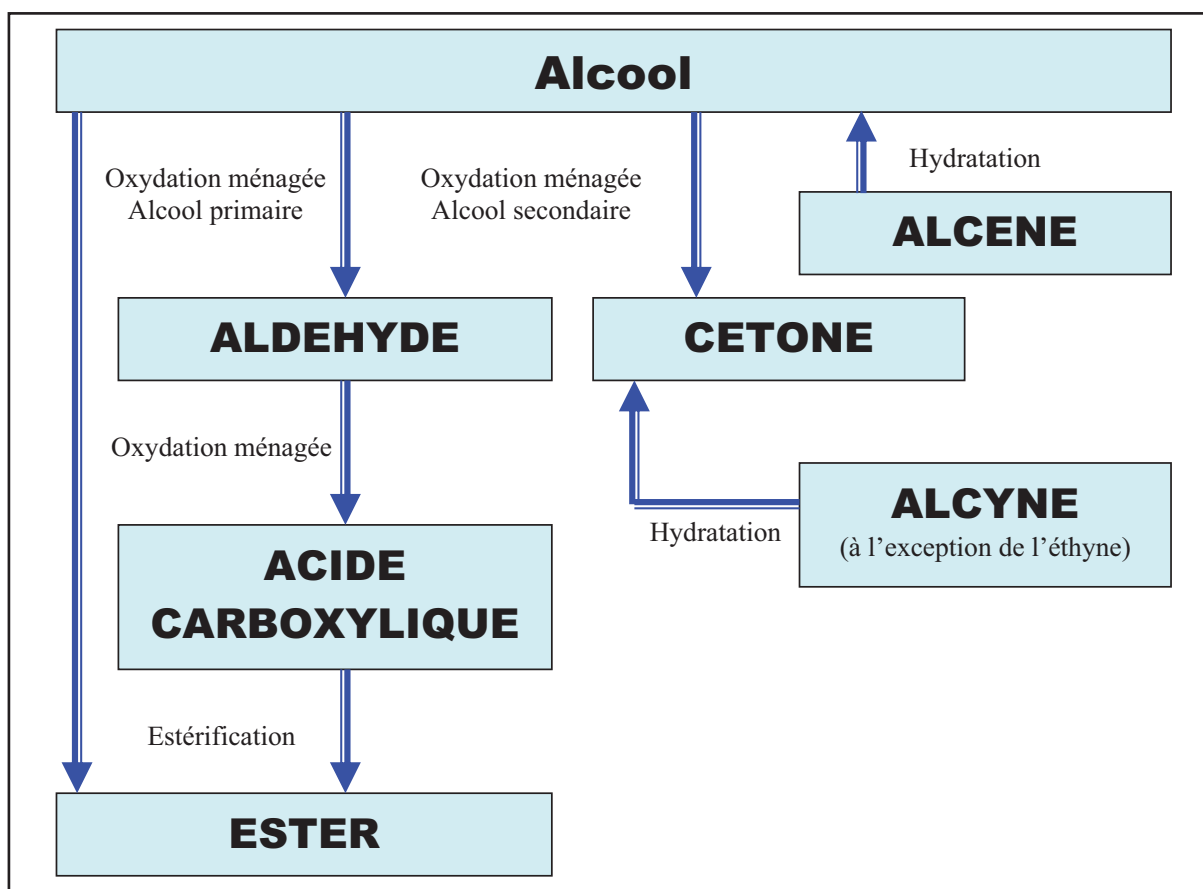
1. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome de carbone avec une structure plane et un atome de carbone avec une structure linéaire.
2. Modéliser à l'aide des bâtonnets fournis les liaisons entourant ces trois types d'atomes de carbone.
3. Dessiner les trois structures possibles et préciser pour chacune le type de géométrie la valeur de l'angle de liaison autour de chaque atome de carbone.
4. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome d'oxygène et un atome d'azote et préciser pour chacun le nombre de liaison qu'il peut établir avec les atomes voisins.

B. Notion d'isomérisation

1. a) A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi-développées de tous les composés de même formule brute C_5H_{12} .
b) Représenter ces composés et préciser pour chacun la valeur des angles de liaison autour de chaque atome de carbone.
c) Repérer deux de ces composés et dire s'ils sont isomères de chaîne ou de position.
2. a) A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi-développées de tous les composés de même formule brute $C_4H_{10}O$.
b) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
c) Parmi les composés trouvés proposer deux couples d'isomères de position, deux couples d'isomères de fonction, et deux couples d'isomères de chaîne.
3. a) A l'aide des modèles moléculaires retrouver les formules semi-développées de tous les composés aliphatiques de même formule brute C_4H_8O ne comportant pas de double liaison carbone-carbone dans la chaîne hydrocarbonée.
b) Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome d'oxygène. Ces liaisons sont-elles de même nature?
c) Parmi les composés trouvés existe-il des isomères de position, des isomères de fonction et des isomères de chaîne? Dans l'affirmative préciser leur structure.

L'essentiel du cours

- Une famille organique est constituée de composés organiques ayant le même groupe fonctionnel. Ce dernier confère à ces composés des propriétés chimiques similaires.
- Les isomères de fonction sont des composés qui diffèrent par la nature du groupe fonctionnel présent dans leur molécule.
- Il est possible de passer d'un groupe fonctionnel à un autre par une simple réaction chimique :



Adresse de sites internet conseillés

<http://chimie.organique.free.fr/index2.htm>

Exercices d'évaluation

Verifier ses acquis

A. Tester ses connaissances

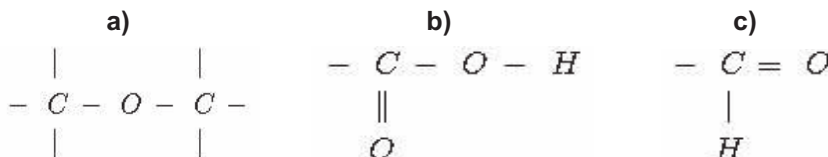
1. Citer deux exemples de familles organiques.
2. préciser la différence existant entre le groupe fonctionnel aldéhyde et le groupe fonctionnel cétone.
3. préciser la différence existant entre le groupe fonctionnel acide carboxylique et le groupe fonctionnel ester.
4. Ecrire la formule semi-développée de l'acide carboxylique à deux atomes de carbone
5. Ecrire la formule semi-développée de l'alcool tertiaire comportant le minimum de carbone.
6. Ecrire la formule semi-développée de l'ester de masse molaire à 60 g.mol⁻¹.

B. Répondre par vrai ou faux

1. Les isomères de fonction sont des composés organiques qui ont la même formule brute et des groupes fonctionnels différents.
2. La formule brute d'un ester aliphatique saturé est R-CO₂H où R est un groupe hydrocarboné.
3. La formule brute d'une cétone à quatre atomes de carbone est C₄H₇O.
4. La formule brute d'un hydrocarbure insaturé de la famille des éthènes est C_nH_{2n}.

C. Questions avec choix de réponses multiples

1. Le groupe fonctionnel des acides carboxyliques est:



2. Le composé de formule C₂H₄O appartient à la famille:
 - a) des aldéhydes;
 - b) des cétones ;
 - c) des alcools;
3. Le propanal et la propanone sont deux isomères de:
 - a) chaîne
 - b) position
 - c) de fonction
4. L'éther le plus simple à une masse molaire moléculaire égale à:
 - a) 32 g.mol⁻¹;
 - b) 46 g.mol⁻¹;
 - c) 44 g.mol⁻¹.
5. La formule semi-développée de l'aldéhyde de faible masse molaire moléculaire comporte au moins:
 - a) deux atomes de carbone;
 - b) un atome de carbone;
 - c) trois atomes de carbone.
6. A partir d'un hydrocarbure de la famille des éthyne on peut préparer:
 - a) une cétone;
 - b) un ester;
 - c) un alcool.

Utiliser ses acquis dans des situations simples

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Exercice 1

1. Donner la formule semi-développée des composés de formule brute C_3H_8O .
2. Parmi ces composés quel est celui qui peut être transformé en cétone ?

Exercice 2

Identifier le(s) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s) dans les composés suivants:

1. $CH_3-(CH_2)_2-CO-CH=CH-CH_3$.
2. $HOC-CH_2-COOCH_3$.
3. $CH_2=CH-CH_2-OCOCH_2-CH_3$.
4. $CH_3-CH_2-CO-CH_3$.

Exercice 3

Trois composés carbonylés isomères à chaîne carbonée aliphatique saturée contiennent 22,2 % en masse d'oxygène.

1. Déterminer leur masse molaire et leur formule brute.
2. Ecrire la formule semi-développée de chacun de ces composés.
3. Préciser la formule semi-développée et la classe de l'alcool permettant d'obtenir chacun de ces composés carbonylés.

Utiliser ses acquis pour une synthèse

Exercice 4

La composition massique centésimale d'un ester (**A**) à chaîne carbonée aliphatique saturée est de 36,36 % en masse d'oxygène.

1. Ecrire la formule brute de l'ester (**A**) en désignant par n le nombre d'atome de carbone par molécule de composé.
2. En déduire la masse molaire de l'ester (**A**) et la valeur de n .
3. Donner les formules semi-développées possibles de l'ester (**A**).
4. Trouver les formules semi-développées des acides carboxyliques et des alcools permettant d'obtenir tous les esters (**A**) isomères.

Exercice 5

La combustion complète de 0,228 g d'un échantillon d'un composé organique (**A**) de formule brute C_xH_yO fournit 0,583 g de dioxyde de carbone CO_2 et 0,239 g d'eau.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de combustion.
2. Déterminer la formule brute de (**A**) sachant que sa masse molaire moléculaire est égale à $86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Ecrire les formules semi-développées possibles des cétones répondant à cette formule brute et dont la chaîne carbonée la plus longue contient cinq atomes de carbone.
4. Ecrire les formules semi-développées des alcools dont l'oxydation ménagée conduit à ces cétones.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LE LANGAGE DES MOLECULES

Les fourmis coupeuses (*Atta hexana*) sont des insectes qui vivent en société, leur extraordinaire efficacité et leur intelligence de groupe sont rendues possibles grâce à un système de communication efficient. Ces fourmis échangent des informations par l'intermédiaire de phéromones. Celles-ci sont des molécules organiques, volatiles d'où leur intérêt comme moyen de communication.



fourmi coupeuse

Les phéromones diffusées par ces fourmis sont codées de sorte que chacune à une signification précise. Ainsi, par exemple, la phéromone de la figure (1) permet de donner l'alerte en cas d'agression. Secrétées par la première fourmi qui perçoit le danger ces molécules sont captées par les autres par l'intermédiaire de leurs antennes. Chaque fourmis qui reçoit le message, diffuse la même phéromone à son tour. Ainsi, rapidement, toute la colonie se trouve alertée.

Questions

- 1- Relver a partir du texte une phrase qui indique le rôle d'une phéromone.
- 2- Donner le nom de la fonction chimique de la phéromone d'alerte pour les fourmis coupeuses ?
Représenter son groupement fonctionnel.
- 3- Déterminer la formule semi développée et la fonction chimique de la molécule qui permet d'obtenir la phéromone d'alerte par oxydation ménagée.



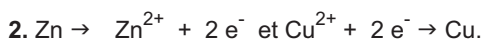
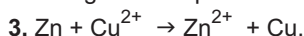
figure (1)

REponses aux Exercices

CHAPITRE 1

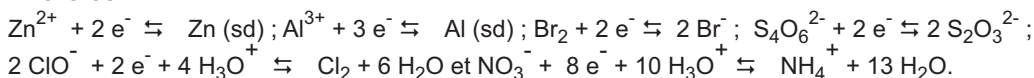
Exercice 1

1. Il s'agit d'un dépôt de cuivre.



4. Cu^{2+} est l'oxydant et Zn est le réducteur.

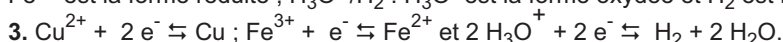
Exercice 2



Exercice 3

1. (Cu, Cu^{2+}); (Fe^{2+} , Fe^{3+}) et (H_2 , H_3O^+).

2. Cu^{2+}/Cu : Cu^{2+} est la forme oxydée et Cu est la forme réduite ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: Fe^{3+} est la forme oxydée et Fe^{2+} est la forme réduite ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: H_3O^+ est la forme oxydée et H_2 est la forme réduite.



Exercice 4

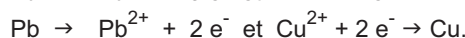
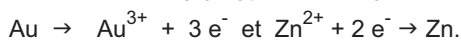
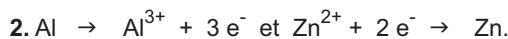
Les réactions (2) et (4) sont des réactions d'oxydoréduction.

Exercice 5

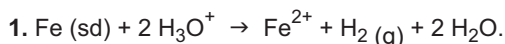
1. Zn^{2+} est l'oxydant et Al est le réducteur.

Au^{3+} est l'oxydant et Zn est le réducteur.

Cu^{2+} est l'oxydant et Pb est le réducteur.



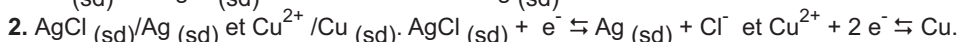
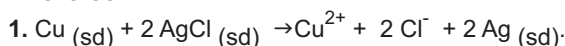
Exercice 6



$$2. V_1 = 0,044 \text{ L}.$$

$$3. V_2 = 2,14 \text{ L}.$$

Exercice 7



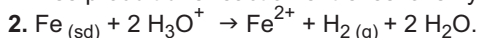
Exercice 8

$$1. m_1 = 7,97 \cdot 10^{-3} \text{ g}.$$

$$2. m_2 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}.$$

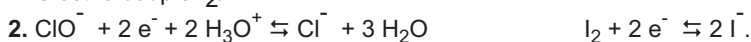
Exercice 9

1. Il se produit une réaction entre les ions hydronium H_3O^+ et le fer qui constitue l'alliage d'acier.



Exercice 10

1. C'est le couple I_2/I^- .

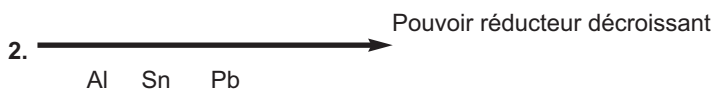


3. $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$. La réaction redox doit se faire en milieu acide c'est pour cela qu'on a ajouté de l'acide.

$$4. n(\text{I}_2) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

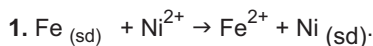
CHAPITRE 2

Exercice 1



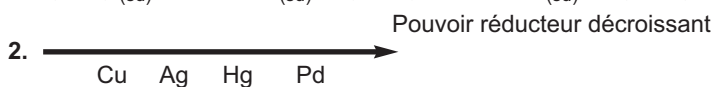
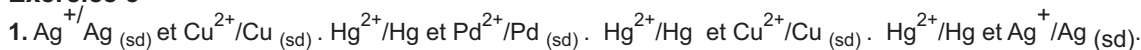
3. Il ne se passe rien car le plomb est un réducteur plus faible que l'aluminium.

Exercice 2

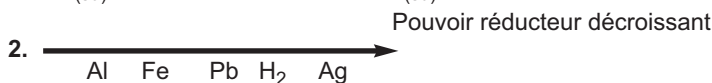


2. Le fer est plus réducteur que le Nickel Ni et le Le plomb est moins réducteur que le Nickel : dans la classification proposée on placera le Nickel avant le plomb Pb et après le fer Fe.

Exercice 3

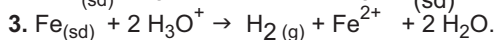
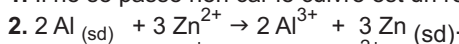


Exercice 4

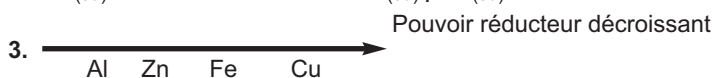
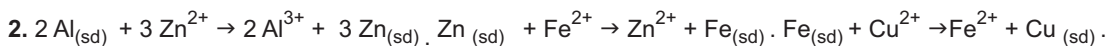
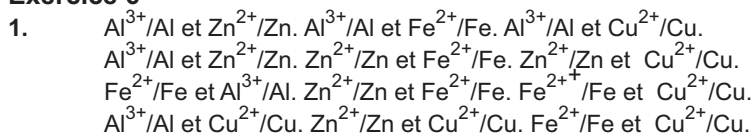


Exercice 5

1. Il ne se passe rien car le cuivre est un réducteur plus faible que l'aluminium.



Exercice 6



Exercice 7

1. La précipitation des ions fer (II) Fe^{2+} par l'hydroxyde de sodium donne un précipité de couleur verte d'hydroxyde de fer (II) :

$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(sd)}$. La précipitation des ions cuivre (II) Cu^{2+} par l'hydroxyde de sodium donne un précipité de couleur bleue d'hydroxyde de cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_{2(sd)}$

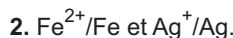
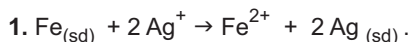
2. Non le test ne sera pas concluant car les deux cations réagissent avec les ions hydroxyde.

3. a) Le fer étant plus réducteur que le cuivre, il réduira les ions cuivre (II) Cu^{2+} selon la réaction

$\text{Fe}_{(sd)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_{(sd)}$. En plongeant un fil de fer dans la solution (S) on obtiendra une solution qui contiendra que des ions fer Fe^{2+} (II) .

b) Il suffit de refaire le test à l'hydroxyde de sodium.

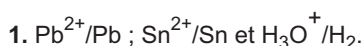
Exercice 8



3. $m = 1,08 \text{ g}$.

4. $m = 0,28 \text{ g}$.

Exercice 9



3. $m = 8,74 \text{ g}$.

4. $V = 1,12 \text{ L}$.

CHAPITRE 3

Exercice 1

Le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans O_2 est égal à 0. Le nombre d'oxydation de l'élément azote dans N_2 est égal à 0.

Exercice 2

Pour le composé Cl_2O on trouve : n.o. (Cl) = + I et n.o. (O) = - II.

Pour le composé PCl_3 on trouve : n.o. (P) = + III et n.o. (Cl) = - I.

Pour le composé HBr on trouve : n.o. (H) = + I et n.o. (Br) = - I.

Exercice 3

1. Pour les entités H_3PO_4 , P_2O_5 et H_2PO_4^- : n.o. (P) = + V. Pour l'entité P_4 : n.o. (P) = 0.

2. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_4$ est un couple redox.

Exercice 4

1.

Entité	NH_4^+	NH_3	N_2O_5	NO_3^-	HNO_3	N_2	NO
n.o. de l'azote	-III	- III	+V	+V	+V	0	+II

2. Les couples HNO_3/N_2 et HNO_3/NO sont des couples redox car le nombre d'oxydation de l'azote dans la forme oxydée et dans la forme réduite n'est pas le même.

3. HNO_3/N_2 : $2 \text{HNO}_3 + 10 \text{H}_3\text{O}^+ + 10 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$.

HNO_3/NO : $\text{HNO}_3 + 3 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Exercice 5

1. Les équations (2), (4), (5) et (7) sont des réactions redox.

2. Les réactions (4) et (5) se font par voie sèche.

Exercice 6

$4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$:

HCl est le réducteur, O_2 est l'oxydant.

$2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$:

NO est le réducteur, O_2 est l'oxydant.

$\text{C}_{(sd)} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

C est le réducteur, H_2SO_4 est l'oxydant.

$5 \text{SO}_{2(g)} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+$

SO_2 est le réducteur, MnO_4^- est l'oxydant.

Exercice 7

1.

Entité	IO_3^-	I^-	I_2
n.o. ; de l'iode	+V	- I	0

2. a) Les couples redox mis en jeu sont IO_3^-/I_2 et I_2/I^- .

b) IO_3^-/I_2 : $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ + 10 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$.

I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$.

c) $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ + 10 \text{I}^- \rightarrow 6 \text{I}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$.

d) Il s'agit d'une réaction de dismutation car l'iode est le réducteur du couple IO_3^-/I_2 et l'oxydant du couple I_2/I^- .

Exercice 8

1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr}$.

2. Au cours de cette réaction le n.o du chrome passe de l'état + III à l'état 0 et le n.o de l'aluminium passe de l'état 0 à l'état III : il s'agit d'une réaction redox.

3. Cr_2O_3 est l'oxydant et Al est le réducteur.

4. $m(\text{Cr}) = 3,42 \text{ g}$.

Exercice 9

1. Au cours de cette réaction le n.o du chlore passe de l'état 0 à l'état +II et à l'état -I : il s'agit d'une réaction redox.

2. Préciser :

a) l'entité Cl_2 a été oxydé en ClO^- et Cl_2 a été réduit en Cl^- . b) Les couples redox mis en jeu sont ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^- .

Exercice 10

1. a) $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} \rightarrow 2 \text{CO} + \text{TiCl}_4$.

b) Au cours de cette réaction le carbone a été oxydé et le chlore a été réduit : il s'agit d'une réaction redox.

2. a) $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$.

b) Au cours de cette réaction le n.o. du magnésium est passé de 0 à +II : le magnésium a été oxydé ; le magnésium agit donc en tant que réducteur.

3. $m(\text{Cl}_2) = 593 \text{ tonnes}$, $m_{\text{C}} = 100 \text{ tonnes}$ et $m_{\text{Mg}} = 203 \text{ tonnes}$.

Exercice 1

1. une coloration rouille apparait sur la paille de fer avec une montée d'eau dans l'éprouvette .
2. Il y a eu corrosion du fer par son contact avec l'air : le système est donc le siège d'une réaction chimique.
3. Les réactifs sont (Fe + O₂ + eau) et le produit est l'oxyde de fer hydraté.
4. Une réaction d'oxydoréduction.

Exercice 2

La corrosion du fer dans l'acier se poursuit en profondeur jusqu'à sa destruction c'est pourquoi il doit être peint. Par contre la corrosion de l'aluminium est superficielle et il se forme une couche protectrice d'oxyde d'aluminium.

Exercice 3

1. L'aluminium résiste mieux à la corrosion.
2. La couche d'oxyde d'aluminium formée protège le métal aluminium donc inutile de le peindre.

Exercice 4

1. Pour le protéger contre la corrosion.
2. Quand on revête le fer par une couche fine de zinc on dit qu'il est galvanisé.
3. Les deux métaux aluminium et zinc subissent une corrosion.
4. La corrosion d'aluminium et de zinc est superficielle alors que celle du fer est profonde.

Exercice 5

Le zinc Zn est plus réducteur que le fer : Malgré que le fer ne soit pas totalement recouvert, il ne sera pas corrodé. L'étain Sn est moins réducteur que le fer : Le fer subit une corrosion selon l'équation de la réaction suivante :



Exercice 6

1. Non, car la corrosion de l'aluminium n'est pas profonde et il se forme une couche d'oxyde qui le protège de l'air atmosphérique.
2. $4\text{Al} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$
3. Au cours de cette réaction le n.o. de Al passe de 0 à +3 donc il ya eu transfert d'électrons du métal d'aluminium vers l'élément oxygène, il s'agit bien d'une réaction d'oxydoréduction.

Exercice 7

1. Les deux couples redox sont Zn²⁺/Zn et O₂/OH⁻.
2. Le métal oxydé est le zinc Zn.
3. L'espèce chimique réduite est O₂.
4. $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$.
5. Le métal protégé est le fer Fe.

Exercice 8

1. Oui, l'aluminium au contact de l'air libre subit une corrosion et il se forme une couche d'alumine.
2. C'est une réaction d'oxydoréduction.
3. La couche d'alumine joue le rôle de protection.
4. Le nickel Ni est moins réducteur que le fer il est donc incapable de protéger le métal fer, ce dernier subit une corrosion.

L'aluminium qui est le plus réducteur protège le fer contre la corrosion, dans ce cas rien ne se produit.

Exercice 9

1. Au cours de cette réaction le n.o. du métal Fe passe de 0 à +3 donc il ya eu transfert d'électrons du fer Fe vers l'élément oxygène, il s'agit bien d'une réaction d'oxydoréduction.

Le fer est le réducteur alors qu'O₂ est l'oxydant.

2. Cette réaction se poursuit jusqu'à détérioration totale du fer elle est donc totale.

3. Le réducteur Fe subit une oxydation : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$

L'oxydant O₂ subit une réduction : $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{ OH}^-$

4. Protection par revêtement (passif ou métallique).

Exercice 10

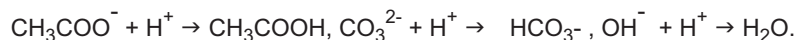
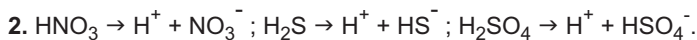
1. m (fer oxydé) = 5g et m (oxyde de fer (III) formé) = 7,14g
2. m (H₂O dans la rouille) = 4g
3. m (rouille formé) = 11,14g
4. m (morceau de fer rouillé avant son nettoyage) = 21,64g

CHAPITRE 5

Exercice 1

1.

Acides de Bronsted	HNO ₃ , H ₂ S et H ₂ SO ₄
Bases de Bronsted	CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ et OH ⁻



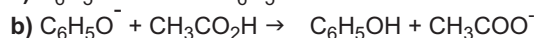
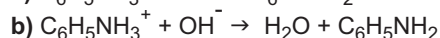
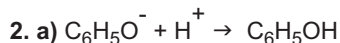
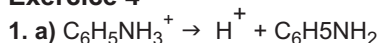
Exercice 2

Les réactions (b), (c) et (e) sont des réactions acide bases.

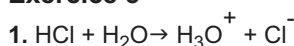
Exercice 3

Acides de Bronsted	HSO ₄ ⁻ , HF, NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ et CH ₃ CO ₂ H
Bases de Bronsted	H ₂ O, NH ₃ , OH ⁻ et PO ₄ ³⁻

Exercice 4



Exercice 5



2. Il s'agit d'une réaction acide base. HCl est l'acide de Bronsted, H₂O est la base de Bronsted.

3. Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique on peut lire les indications suivantes : d = 1,12 ; pourcentage en masse de HCl = 25% et M(HCl) = 36,5 g.mol⁻¹.

a) d est la densité et M(HCl) est la masse molaire de HCl. b) n(HCl) = 7,67 mol. c) V(HCl) = 184,08 L.

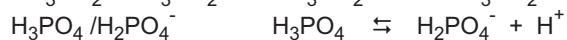
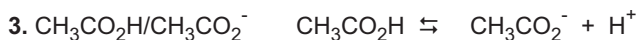
CHAPITRE 6

Exercice 1

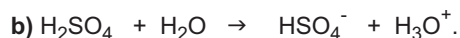
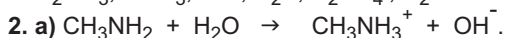
1. Les entités qui peuvent former un couple acide-base sont : (CH₃CO₂H et CH₃CO₂⁻); (H₂PO₄⁻ et H₃PO₄); (NH₃ et NH₂⁻).

2.

Couple acide/base	Forme acide	Forme basique
CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻ ,
NH ₃ /NH ₂ ⁻	NH ₃ ,	NH ₂ ⁻

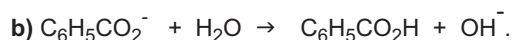
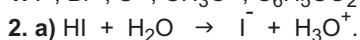
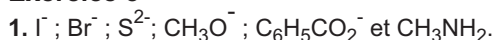


Exercice 2



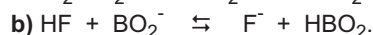
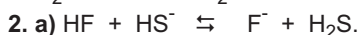
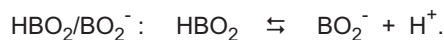
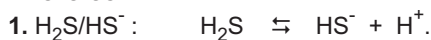
3. L'eau est un amphotère acide base.

Exercice 3



3. Les couples acide base de l'eau mis en jeu sont : H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻.

Exercice 4

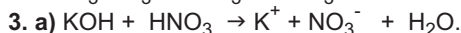
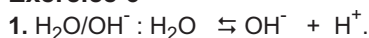


Exercice 5

1. Au cours de cette réaction il s'est produit un transfert de proton de l'entité H_2SO_3 à l'entité PO_4^{3-} : il s'agit donc d'une réaction acide base.

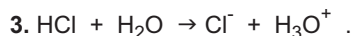
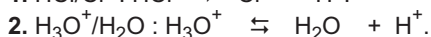


Exercice 6



b) $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 7

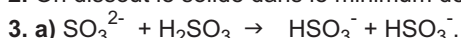


4. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 8

1. $m = 0,504 \text{ g}$.

2. On dissout le solide dans le minimum de solvant, on complète ensuite par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



b) $[\text{SO}_3^{2-}] = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HSO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

CHAPITRE 7

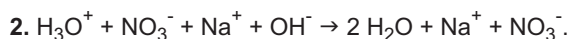
Exercice 1

1. $n(\text{H}_3\text{O}^+) > n(\text{OH}^-)$

2. Le bromothymol est jaune dans le mélange

Exercice 2

1. Le bromothymol est bleu dans la solution (S_2).



3. $C_B = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$.

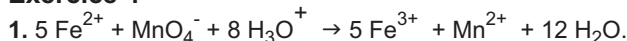
4. $C'_B = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3

1. $C_A = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

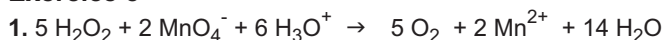
2. $V_0 = 1,92 \text{ L}$.

Exercice 4



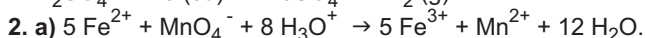
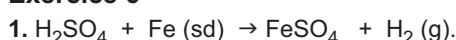
2. $C_{\text{Red}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. 3. $m = 14,7 \text{ g}$.

Exercice 5



2. $C_{\text{Red}} = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$.

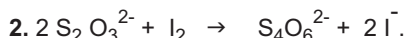
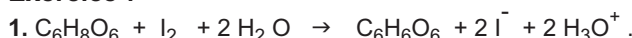
Exercice 6



b) $C_{\text{Red}} = 0,066 \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $m_{\text{Fe}} = 0,148 \text{ g}$. et $V_{\text{H}_2} = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

Exercice 7

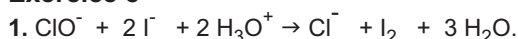


3. $n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

4. $n(\text{I}_2)_{\text{réagi}} = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

5. $c = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 8



2. $c(\text{ClO}^-) = 2,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 9



2. $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_B V_{\text{BE}} = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3. $m_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} = 22,31 \text{ g}$

CHAPITRE 8

Exercice 1

1. $n_{\text{NaCl}} = 0,034 \text{ mol}$.

2. $m_{\text{NaCl}} = 0,925 \text{ g}$.

Exercice 2

1. $m_C = 200 \text{ g}$, $m_{\text{Fe}} = 9800 \text{ g}$.

2. $n_C = 16,67 \text{ mol}$, $n_{\text{Fe}} = 175 \text{ mol}$.

Exercice 3

1. $n(\text{N}_2) = 0,15 \text{ mol}$, $V(\text{N}_2) = 3,6 \text{ L}$.

2. $n(\text{NH}_3) = 0,30 \text{ mol}$, $m(\text{NH}_3) = 5,1 \text{ g}$.

Exercice 4

1. $n = 0,139 \text{ mol.}$

2. $c = 0,278 \text{ mol.L}^{-1}.$

Exercice 5

1. $n = 4,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

2. $V = 185 \text{ mL.}$

Exercice 6

2. $c = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$

Exercice 7

1. $c n = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

2. a) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O.}$ b) $m = 0,7 \text{ g.}$ c) $n = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ d) $V = 0,382 \text{ L.}$

Exercice 8

1. S_2

2. Prendre 0,5 L de S_2 dans une fiole de 1 L et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge**Exercice 9**

1.

Concentration en (mol.L^{-1})	0,1	0,25	0,5	0,75	1
G (Millisiemens)	0,26	0,63	1,27	1,87	2,49

2. $c = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$

CHAPITRE 9**Exercice 1**

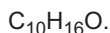
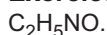
1. $m_C = 0,072 \text{ g}, m_H = 0,012 \text{ g.}$

2. $\%C = 85,7 \quad \%H = 14,3.$

Exercice 2

1. $m_C = 0,242 \text{ g}, m_H = 0,050 \text{ g}$ et $m_O = 0,081 \text{ g.}$

2. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O.}$

Exercice 3**Exercice 4****Exercice 5**

1. $M = 29, \text{d}$

2. $M = 82 \text{ g.mol}^{-1}.$

Exercice 6

1. $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}.$

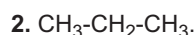
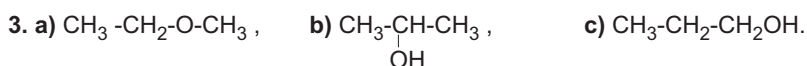
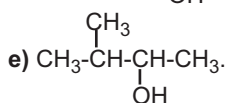
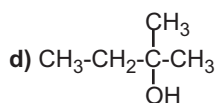
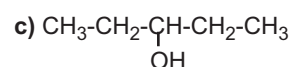
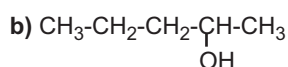
2. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O.}$

Exercice 7

1. $\frac{Y}{X} = 2.$ 2. $\text{C}_4\text{H}_8.$ 3. a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$

Exercice 8

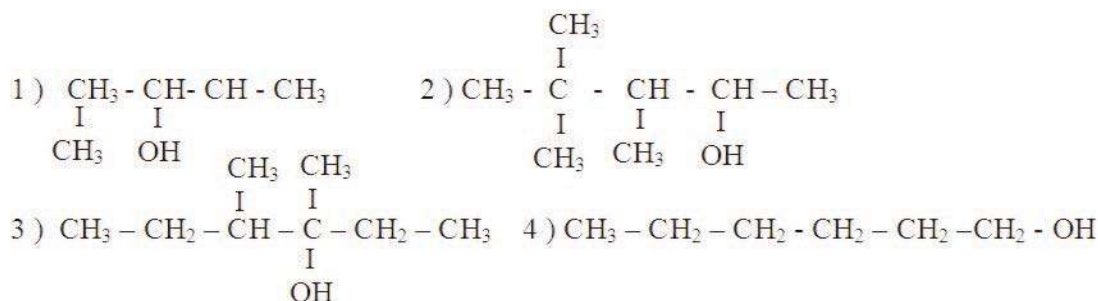
1. $\text{C}_3\text{H}_8.$

**Exercice 9****CHAPITRE 10****Exercice 1**

Exercice 2

1. 2-méthylpentan-1-ol (alcool primaire),
2. 2-éthyl-3-méthylbutan-1-ol (alcool primaire),
3. 2,2-diméthylpentan-3-ol (alcool secondaire),
4. 3-méthylhexan-3-ol (alcool tertiaire),
5. 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire).

Exercice 3



Exercice 4

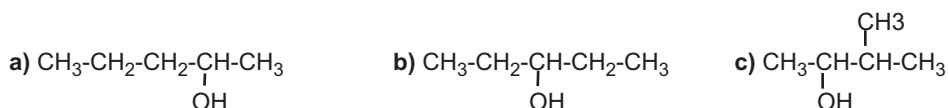
1. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.
2. (A) est un alcool primaire $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.
3. (B) est un aldéhyde $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$.
- (C) est un acide carboxylique $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

Exercice 5

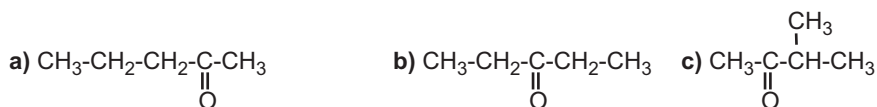
1. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + \left(\frac{15}{2}\right) \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{lq})$.
2. $m(\text{CO}_2) = 4,4 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 2,16 \text{ g}$.
3. $V(\text{O}_2) = 3,6 \text{ L}$.

Exercice 6

1. (A) est un alcool secondaire, (B) est une cétone.
2. $5 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}_2\text{O}$.
3. Les formules semi développées de (A) sont :



Les formules semi développées de (B) sont :



4. L'alcool (A) est le pentan-3-ol, le composé B est la pentan-3-one et le composé (C) est le pent-2-ène.

Exercice 7

1. (B) est un acide carboxylique.
2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$: Acide butanoïque.
3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$: Butan-1-ol.
4. a) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$.
- b) $5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 4 \text{Mn}^{2+} + 23 \text{H}_2\text{O}$.
- c) La réaction redox nécessite la présence d'ions hydronium en quantité importante.
- d) $m(\text{B}) = 5,5 \text{ g}$.

Exercice 8

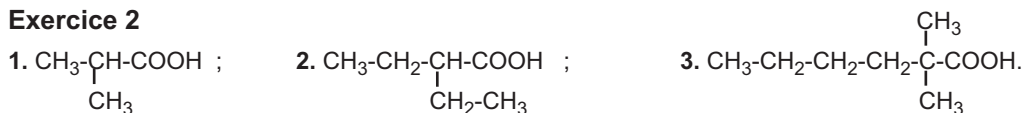
1. $5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4 \text{Mn}^{2+} + 23 \text{H}_2\text{O}$.
2. $m_{\text{éthanol}} = 1,437 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

CHAPITRE 11

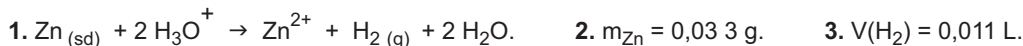
Exercice 1

1. Acide propanoïque,
2. Acide 2,2-diméthylbutanoïque,
3. Acide 2,2-diméthylpentanoïque
4. Acide 2-éthyl-2-méthylpentanoïque.

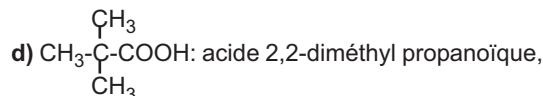
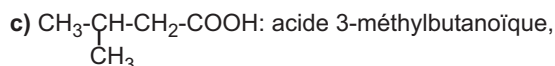
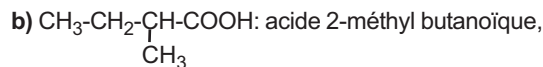
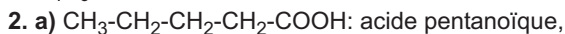
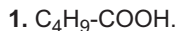
Exercice 2



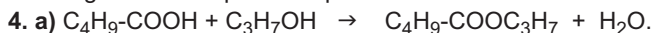
Exercice 3



Exercice 4

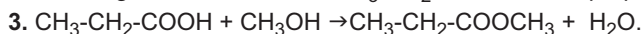
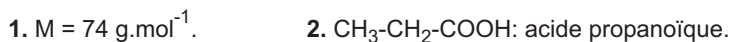


3. Il s'agit de l'acide pentanoïque.

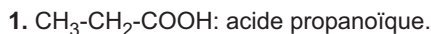


b) La quantité d'ester formé est inférieure à une mole car la réaction d'estérification est limitée.

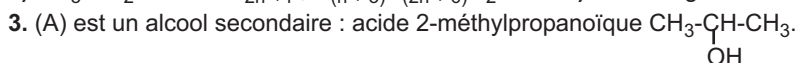
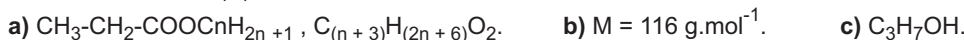
Exercice 5



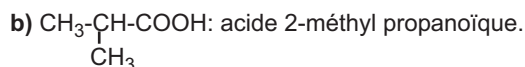
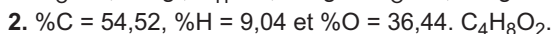
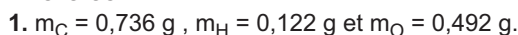
Exercice 6



2. On fait réagir cet acide carboxylique sur un alcool (A) saturé dont la molécule renferme n atomes de carbone. On obtient un ester (E) et de l'eau.



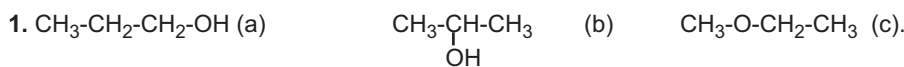
Exercice 7



4. Il s'agit de l'acide butanoïque.

CHAPITRE 12

Exercice 1



2. Le composé b est un alcool secondaire il donne une cétone par oxydation ménagée.

Exercice 2

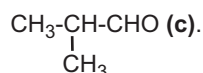
1. Il y a une double liaison et une fonction cétone.

2. Il y a une fonction ester et une fonction aldéhyde.

3. Il y a une double liaison et la fonction ester.

4. Il y a une fonction éther et une fonction cétone.

Exercice 3



3. (a) peut être obtenu par oxydation de l'alcool primaire $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

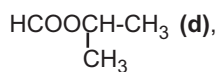
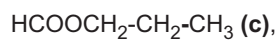
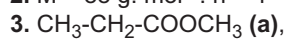
(b) peut être obtenu par oxydation de l'alcool secondaire $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$.

(c) peut être obtenu par oxydation de l'alcool primaire $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Exercice 4

1. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

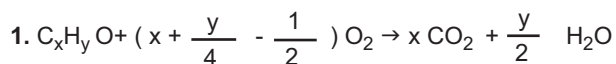
2. $M = 88 \text{ g. mol}^{-1}$. $n = 4$



4.

Ester	Acide correspondant	Alcool correspondant
(a)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	CH_3OH
(b)	CH_3-COOH	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
(c)	HCOOH	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
(d)	HCOOH	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

Exercice 5



2. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

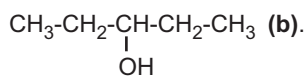
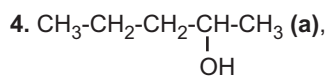
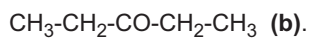
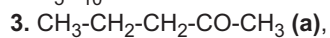


TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

1
GROUPE

1 1 (K)	2	13	14	15	16	17	18
1 H HYDROGENE 1 1.0079	2 He HELIUM 2 4.0026	5 B BORE 13 26.982	6 C CARBONE 14 28.086	7 N AZOTE 15 30.974	8 O OXYGENE 16 32.065	9 F FLUOR 17 35.453	10 Ne NEON 18 39.948
2 (L)	3 Li LITHIUM 4 9.0122	4 Be BERYLLIUM 12 24.305	5 Na SODIUM 11 22.990	6 Mg MAGNESIUM 20 40.078	7 Ca CALCIUM 38 87.82	8 K POTASSIUM 37 85.468	9 Rb RUBIDIUM 55 132.91
3 (M)	11 Na SODIUM 11 22.990	12 Mg MAGNESIUM 20 40.078	13 Al ALUMINIUM 13 26.982	14 Si SILICIUM 14 28.086	15 P PHOSPHORE 15 30.974	16 S SOUFRE 16 32.065	17 Cl CHLORE 17 35.453
4 (N)	19 K POTASSIUM 37 85.468	20 Ca CALCIUM 38 87.82	21 Sc SCANDIUM 39 88.906	22 Ti TITANE 40 91.224	23 V VANADIUM 41 92.906	24 Cr CHROME 42 95.94	25 Mn MANGANÈSE 43 (98)
5 (O)	37 Rb RUBIDIUM 55 132.91	38 Sr STRONTIUM 56 137.33	39 Y YTTRIUM 57-71	40 Zr ZIRCONIUM 72 178.49	41 Nb NIOBIUM 73 180.95	42 Mo MOLYBDÈNE 74 183.84	43 Tc TECHNÉTIUM 75 186.21
6 (P)	55 Cs CÉSIUM 88 (223)	56 Ba BARYUM 88 (226)	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf HAFNIUM 104 (267)	73 Ta TANTALE 105 (268)	74 W TUNGSTÈNE 106 (271)	75 Re RHÉNIUM 107 (272)
7 (Q)	87 Fr FRANCIUM	88 Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf RUTHERFORDIUM	105 Db DUBNIUM	106 Sg SEABORGIUM	107 Bh BOHRIUM

NUMERO ATOMIQUE — Z — M — MASSE MOLAIRES ATOMIQUE (g.mol⁻¹)

SYMBOLLE — X —
NOM

Alcalins Alcalino-terreux Halogènes Gaz rares

LANTHANIDES

57 La LANTHANE	58 Ce CERIUM	59 Pr PRASEODYME	60 Nd NÉODYME	61 (145)	62 Pm PROMETHIUM	63 Sm SAMARIUM	64 Eu EUROPIUM	65 Gd GADOLINIUM	66 Tb TERBIUM	67 Dy DYSPROSIUM	68 Ho HOLMIUM	69 Er ERBIUM	70 Tm THULIUM	71 Lu LUTETIUM
-----------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------	-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------

ACTINIDES

89 Ac ACTINIUM	90 Th THORIUM	91 Pa PROTACTINIUM	92 U URANIUM	93 Np NEPTUNIUM	94 Pu PLUTONIUM	95 Am AMÉRICIUM	96 Cm CURIUM	97 Bk BERKÉLIUM	98 Cf CALIFORNIUM	99 Es EINSTEINIUM	100 Fm FERMIUM	101 Md MENDELÉVIUM	102 No NOBÉLIUM	103 Lr LAWRENCIUM
-----------------------------	----------------------------	---------------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------