

CHIMIE

4^{ème} année de l'enseignement secondaire
Sciences de l'informatique

Les auteurs

Khaled BOUJLEL

Professeur Universitaire

Ftough DAOUD

Inspecteur Général de l'Education

Fadhel DHAHA

Inspecteur Principal des Ecoles
Préparatoires et des Lycées

Mongi KERROU

Professeur Principal hors classe

Les évaluateurs

Mohamed Manef ABDREBBAH

Professeur Universitaire

Slaheddine MIMOUNI

Inspecteur des Ecoles Préparatoires
et des Lycées

AVANT PROPOS

Cet ouvrage de Chimie est destiné aux élèves des classes de quatrième année de l'enseignement secondaire, Sciences de l'Informatique. Il est rédigé conformément au nouveau programme.

Dans ce manuel nous avons essayé de responsabiliser l'élève en l'impliquant dans la construction de son savoir, et ce, en lui proposant des activités appropriées qui sont à caractère théorique ou expérimental. Pour profiter de l'interprétation donnée après chaque activité proposée, le lecteur est appelé à réaliser des tâches expérimentales et à réfléchir aux questions qui lui sont suggérées.

Les expériences proposées sont facilement réalisables. Elles font appel à un matériel simple et à des produits chimiques qu'on peut manipuler sans risque si on respecte les règles d'hygiène et de sécurité.

Un exemple de fiches expérimentales, permettant de développer les capacités de l'apprenant à conduire une démarche scientifique concluante, est proposé à la fin de chaque chapitre afin d'aider l'enseignant à concevoir ses propres fiches de travaux pratiques et à préparer l'élève aux épreuves des examens de T.P.

Des fenêtres accompagnent certains passages du cours en vue d'aider l'élève à se rappeler certaines connaissances utiles à la compréhension des contenus et de fournir des outils nécessaires pour le traitement des données.

Afin de permettre à l'élève de faire le point sur ses connaissances acquises, nous avons proposé, avant chaque série d'exercices, une série de questions-tests dont la réponse est repérable directement dans le cours.

Nous avons essayé également d'offrir un choix varié d'exercices en nombre raisonnable, et ce, pour laisser l'initiative à l'enseignant de construire ses propres énoncés dont la réponse ne sera pas, à l'avance, à la disposition des élèves.

Dans une perspective d'ouverture, des textes scientifiques en rapport avec le contenu du thème abordé sont choisis et donnés à la fin du chapitre. Leur lecture est conseillée car elle permet à l'élève d'élargir sa culture scientifique et d'avoir une ouverture sur le milieu environnant.

Les auteurs seraient reconnaissant aux lecteurs qui prendraient la peine de leur faire part des remarques et suggestions, du point de vue contenu et approches, participant ainsi à améliorer la production actuelle et les en remercient d'avance.

Les Auteurs

SOMMAIRE

Contenu	Page
THEME I : MESURE D'UNE QUANTITE DE MATIERE	
CHAPITRE 1 : DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE	
A. Réaction d'une solution d'un acide fort avec une solution de base forte.....	11
B. Etude d'une réaction d'oxydoréduction	18
Exercice résolu	25
L'essentiel du cours	26
Fiche expérimentale	27
Exercices d'évaluation	29
CHAPITRE 2 : DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE	
A. Détermination d'une quantité de matière par la mesure d'une masse, d'un volume ou d'une concentration	35
B. La conductance	41
Exercice résolu	45
L'essentiel du cours	47
Fiche expérimentale	48
Exercices d'évaluation	50
Exercice documentaire	55
Document	56
THEME II : ELECTROCHIMIE	
CHAPITRE 3 : PILE ELECTROCHIMIQUE : PILE DANIELL	
A. Transfert direct d'électrons entre un oxydant et un réducteur	61
B. Pile électrochimique : PILE DANIELL.....	62
C. Autres exemples de piles électrochimiques	69
Exercice résolu	73
L'essentiel du cours	75
Fiche expérimentale	76
Exercices d'évaluation	77
Document	80

Contenu	Page
CHAPITRE 4 : ELECTROLYSE	
A. Le phénomène d'électrolyse : exemple de réaction imposée	83
B. Electrolyse à électrodes attaquables	86
C. Electrolyse à électrodes inattaquables	92
D. Les accumulateurs	95
Exercice résolu	101
L'essentiel du cours	103
Fiche expérimentale	104
Exercices d'évaluation	105
Exercice documentaire	109
Document	110
 THEME III : LA CHIMIE ORGANIQUE	
CHAPITRE 5 : LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES	
I. Présentation des alcools	114
II. Nomenclature des alcools	115
III. Classes et isomérisation des alcools	117
Exercice résolu	121
L'essentiel du cours	123
Fiche expérimentale	124
Exercices d'évaluation	125
Exercice documentaire	128
Document	129
 CHAPITRE 6 : L'OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS	
A. Combustion des alcools	132
B. Oxydation ménagée des alcools	133
C. Applications	141
Exercice résolu	142
L'essentiel du cours	144
Fiche expérimentale	145
Exercices d'évaluation	146
Exercice documentaire	150
 REPONSES AUX EXERCICES	 151
 TABLEAU PERIODIQUE	 160

DECOUVREZ VOTRE LIVRE

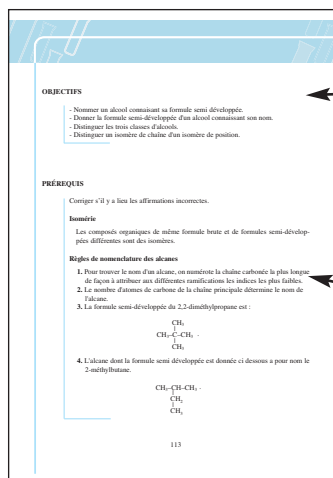
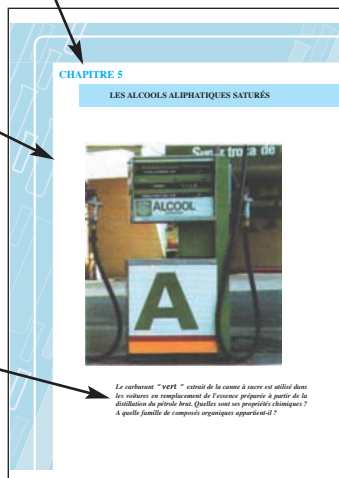


Les différents chapitres du thème

Le numéro et le titre du chapitre

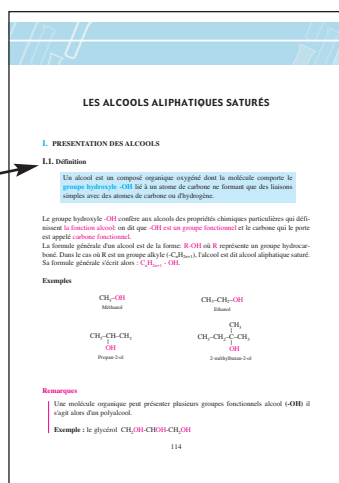
Une photographie liée au chapitre

Un questionnement suscité par la photographie

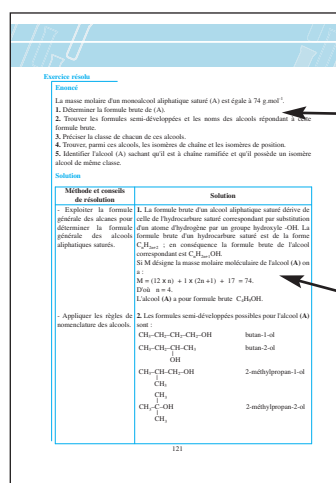


Les objectifs

Les prérequis



Le cours



Un exercice résolu

Des conseils et une méthode de résolution

DÉCOUVREZ VOTRE LIVRE

L'essentiel du cours

Des renvois vers des sites Internets

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. La formule générale d'un alcool aliphatique saturé est $C_nH_{2n+2}O$.
- Le nom de l'alcool s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane dont il dérive par le suffixe "ol". Ce suffixe est précédé de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne principale.
- Il existe trois classes d'alcool :
 - a) les alcools primaires de formule générale $R-CH_2-OH$;
 - b) les alcools secondaires de formule générale : $R_1-CH-OH$;
 - c) les alcools tertiaires de formule générale : R_1-R_2-C-OH ;

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyles qui peuvent être identiques ou différents.

Les isomères de chaîne sont des composés organiques de même formule brute qui présentent le même groupe fonctionnel greffé sur des chaînes carbonées de nature différente. L'indice de position du groupe fonctionnel est le même pour ces isomères.

Les isomères de position sont des composés organiques ayant la même chaîne carbonée et des indices de position différents pour le groupe fonctionnel.

Adresses de sites Internet conseillés
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_(chimie))
<http://cpe.univ-lyon1.fr/chemie/Document/Alcool.htm>

123

Une fiche expérimentale

Des exercices d'évaluation

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I. OBJECTIFS

Distinguer à l'aide de modèles moléculaires, les trois classes d'alcools et différencier entre les isomères de chaîne et les isomères de position.

II. MANIPULATION

II.1. Introduction au modèle moléculaire

- Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène.
- Modéliser à l'aide des billes correspondantes, les liaisons entre l'atome de carbone.
- Dessiner la structure spatiale obtenue et préciser le type de géométrie ainsi que la valeur de l'angle de liaison autour de l'atome de carbone.

II.2. Classes d'alcool et isomérisie

A.1. En utilisant la boîte de modèles atomiques, réaliser les modèles moléculaires de tous les alcools de même formule brute $C_4H_{10}O$. Entre la formule semi-développée de chacun des alcools modélisés.

A.2. Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons doubles par l'atome de carbone fonctionnel.

A.3. Analyser la classe de chaque alcool et donner son nom.

A.4. Parmi les alcools trouvés, proposer un couple d'isomères de chaîne et un couple d'isomères de position.

B. Répéter les mêmes activités dans le cas où la formule brute de l'alcool est $C_5H_{12}O$.

124

EXERCICE D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

- Donner la formule générale d'un alcool aliphatique saturé.
- Préciser le groupe fonctionnel caractéristique des alcools.
- Pour un même alcool doit-on maintenir la chaîne carbonée la plus longue ou la chaîne carbonée la plus longue comportant le groupe hydroxyle ?
- Donner un alcool primaire, un alcool secondaire et un alcool tertiaire.

B. Répondre par vrai ou faux

- Le groupe fonctionnel alcool est le groupe $-COH$.
- La formule générale d'un alcool aliphatique saturé est de la forme $R-CH(OH)_2$.
- Un alcool tertiaire est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié à trois atomes d'hydrogène.
- Deux alcools sont des isomères de position s'ils ont la même chaîne carbonée et des indices de position du groupe hydroxyle $-OH$ différents.

C. QCM

Choisir la bonne réponse.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ a pour nom :

- le pentan-2-ol ;
- le 2-méthylbutan-3-ol ;
- le 1-méthylbutan-2-ol.

2. L'alcool primaire de formule brute $C_4H_{10}O$ à chaîne ramifiée est :

- le butan-1-ol ;
- le 2-méthylpropan-1-ol ;
- le butan-2-ol.

3. Le propan-1-ol et le propan-2-ol sont :

- des isomères de position ;
- des isomères de chaîne ;
- des composés ne présentant aucune isomérisie.

125

Un exercice documentaire

Un document scientifique

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES BIOCARBURANTS

Les biocarburants sont des carburants d'origine végétale issus de la biomasse (du bois, du surstock de céréales, etc.). Il existe deux grandes catégories de biocarburants : les biocarburants à base d'huile végétale et les biocarburants à base d'alcane.

• **Les biocarburants à base d'huile végétale**

Les carburants à base d'huile végétale sont obtenus à partir de végétaux tels que le colza, le tournesol, le soja, etc.

Le carburant obtenu à partir d'huile végétale est appelé **Biodiesel**. Il peut être mélangé par dans un moteur diesel, ou mélangé (entre 5 à 30% en volume) avec du **petrodiesel** (diesel classique).

• **Les biocarburants à base d'alcane**

Les biocarburants à base d'alcane (**méthanol**, **éthanol**, **butanol**), sont obtenus à partir de la fermentation de la biomasse, de la canne à sucre, etc.

L'éthanol obtenu par ce procédé est appelé **bioéthanol**. Il peut être mélangé à l'essence dans des proportions allant de 5% à 15% en volume. Tradition, au-delà de 20% d'éthanol, des modifications du moteur sont nécessaires pour l'adapter à ce nouveau carburant plus corrosif. Il existe des véhicules **flex fuel**, très fréquents au Brésil, qui peuvent utiliser deux ou trois types de carburants et qui peuvent ainsi fonctionner soit à l'essence soit à l'éthanol.

En fonction des proportions d'essence et d'éthanol, on note ces différents types de carburants de la lettre "E" suivie du pourcentage d'éthanol dans le mélange.

Exemple : **E85** (nommé Superéthanol) qui contient 85 % d'éthanol et 15 % d'essence. **E10** désigne ainsi l'éthanol pur.

L'éthanol peut être aussi transformé en **ETBE** (éthyle tertio butyle éther). Ce produit, résultant de la synthèse de l'éthanol avec l'isobutène, peut être mélangé à l'essence à hauteur de 15 % en volume en remplacement du tétraéthyleplomb.

Tout comme l'éthanol, le méthanol (ou alcool de bois) peut être utilisé comme carburant à l'essence. Il peut être produit à partir du gaz naturel (avec un coût équivalent à celui de l'essence) ou à partir de ressources renouvelables contenant du carbone (algues, résidus forestiers, charbon et autres déchets organiques). Il peut être également mélangé à l'essence (**M85**, **M100**, etc.).

Le butanol est fabriqué à partir d'avoine, de betteraves et de canne à sucre.

Questions

- Qu'est-ce qu'un biocarburant ?
- Citez les alcools qui sont à la base des biocarburants. Donner leurs formules semi-développées.
- Citez quelques plantes qui sont à l'origine de la production des biocarburants à bases d'alcane.
- Peut-on utiliser l'éthanol pur comme carburant ?
- Donner la proportion en éthanol du biocarburant E85.

128

DOCUMENT

LE METHANOL

PRESENTATION

Le méthanol, premier composé de la série des alcools, est de formule CH_3OH . Il est connu depuis 1661 et sa structure a été déterminée en 1855. Cet alcool est produit en très grande quantité (environ 25 millions de tonnes par an dans le monde) car il est utilisé dans plusieurs secteurs industriels.

Le méthanol fond vers $-95^\circ C$, bout à $64,7^\circ C$ et a une densité de 0,79 à la température de $20^\circ C$. C'est un produit toxique dont l'absorption, sous forme liquide ou gazeuse, peut provoquer la cécité.

PREPARATION

Jadis, le méthanol était obtenu par distillation du bois. Actuellement, il est synthétisé industriellement en très grande quantité à partir du dihydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO en présence d'un catalyseur ZnO à une température de $300^\circ C$ sous une pression de 300 bars, selon la réaction d'équation chimique :

$$CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$$

UTILISATION

La moitié de la production mondiale de méthanol est utilisée pour la synthèse de méthanol (ou formaldéhyde) servant comme matière de base de la préparation des résines thermosensibles. Les méthanols thermosensibles sont des polymères très utilisés dans la fabrication des résines de colles, des types de plastiques, etc.

15% de la production mondiale de méthanol est utilisée à titre de solvant surtout pour certains groupes et verres.

10% de la quantité produite est utilisée pour produire du méthyltertiobutylether (MTBE) principalement utilisé comme additif sans plomb.

Le reste de la production mondiale de méthanol (soit 20 % environ de la production totale) sert à la fabrication d'intermédiaires de synthèse (le chloroforme $CHCl_3$, le méthylamine CH_3NH_2 , etc.).

La répartition de l'utilisation industrielle de méthanol est résumée dans le document ci-contre :

129

Thème N°1

MESURE D'UNE QUANTITE DE MATIERE DE MATIERE



CHAPITRE 1 : *DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE
A L'AIDE D'UNE REACTION CHIMIQUE*

CHAPITRE 2 : *DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE
PAR MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE*

CHAPITRE 1

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



*La formulation d'un médicament nécessite un mélange de quantités de matière de réactifs bien précises.
Comment peut-on déterminer ces quantités de matière ?*

OBJECTIFS

- Définir l'équivalence.
- Citer les caractères d'une réaction de dosage.
- Déterminer une quantité de matière à partir des résultats d'un dosage acide-base ou d'un dosage par oxydoréduction.

PREREQUIS

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

Réaction acide-base

1. Une base est une entité chimique capable de capter un ion hydronium H_3O^+ 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. L'équation chimique de la réaction d'une solution d'acide fort avec une solution de base forte se réduit à : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

Réaction d'oxydoréduction

1. Un réducteur est une entité chimique capable de céder des électrons.
2. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le réducteur subit une oxydation.
3. Une réaction d'oxydoréduction correspond à un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.
4. Les couples : Fe^{2+}/Fe , $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sont des couples redox.
5. L'équation chimique : $\text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ est correctement écrite.

DÉTERMINATION D'UNE QUANTITÉ DE MATIÈRE A L'AIDE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

A. REACTION D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FORT AVEC UNE SOLUTION DE BASE FORTE

I. ETUDE DE LA REACTION D'UNE SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE AVEC UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM

I.1. Activité : Etude qualitative

Introduire dans un bécher 10 mL d'une solution (S_A) d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A égale à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Ajouter à cette solution, à l'aide d'une pipette munie d'une propipette 10 mL d'une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B égale à 10^{-2} mol.L⁻¹. Agiter pour homogénéiser le mélange et mesurer son pH au moyen d'un pH-mètre (*figure 1*).

1. Comparer les concentrations des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- dans les solutions aqueuses (S_A) et (S_B) de départ.

2. Calculer et comparer les quantités d'ions hydronium H_3O^+ et d'ions hydroxyde OH^- dans le mélange. Expliquer.



Figure 1 : Détermination du pH d'un mélange d'acide chlorhydrique et de soude.

I.2. Interprétation

Dans les solutions aqueuses (S_A) et (S_B) de départ la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ et celle des ions hydroxyde OH^- sont égales :

$$[H_3O^+]_{(S_A)} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [OH^-]_{(S_B)} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Le pH du mélange est égal à 7, on en déduit que la molarité des ions hydronium H_3O^+ est égale à 10^{-7} mol.L⁻¹. Comme le produit ionique de l'eau $[H_3O^+][OH^-]$ est égal à 10^{-14} à la température ambiante on en déduit que la concentration molaire des ions hydroxyde OH^- est aussi égale à 10^{-7} mol.L⁻¹.

Cette diminution de la concentration des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- ne peut pas être due à une simple dilution car, si c'était le cas, les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- seraient égales à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puisqu'on a multiplié le volume par deux. On doit donc admettre que les ions hydronium H_3O^+ ont réagi avec les ions hydroxyde OH^- selon une réaction **totale** et **rapide**.

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- ne participent pas réellement à la réaction (ce sont des ions spectateurs), cette réaction est donc **spécifique des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^-** . L'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant :



Cette réaction acide base est souvent appelée réaction de **neutralisation** de l'acide par la base.

La réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium est **rapide, totale** et **spécifique** des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- .

I.3. Activité : Etude quantitative

Introduire dans un bécher un volume V_A égal à 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et deux à trois gouttes de bleu de bromothymol (B.B.T). La solution prend une teinte jaune. La mesure du pH de la solution, à l'aide d'un pH-mètre, donne $\text{pH}_1 = 2,0$.

Remplir une burette graduée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

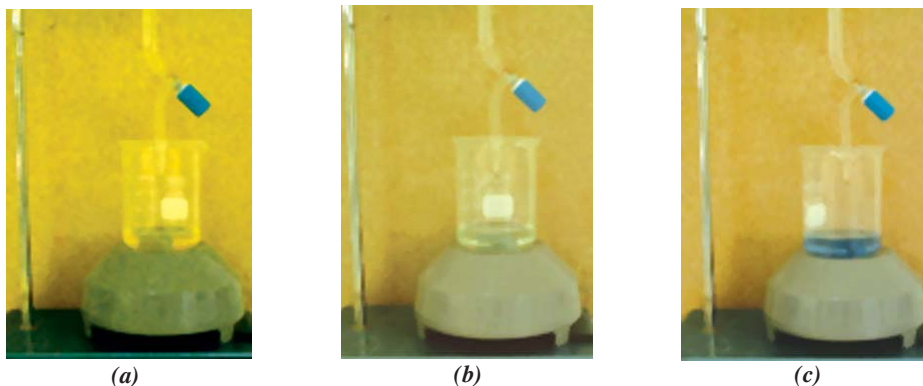


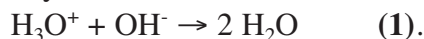
Figure 2. Couleur prise par le BBT :
(a) **jaune** pour $V_B < V_{B.E}$; (b) **vert** pour $V_B = V_{B.E}$; (c) **bleu** pour $V_B > V_{B.E}$.

Ajouter par fraction de 1 mL la solution d'hydroxyde de sodium. Mesurer à chaque fois le pH après avoir homogénéisé la solution par agitation et suivre la variation du pH et de la couleur de la solution (**figure 2**). Pour un volume de base ajouté V_B inférieur à $V_{B,E}$ la couleur de la solution est jaune et son pH est inférieur à 7. $V_{B,E}$ désigne le volume de la solution de base ajouté pour observer la couleur verte de la solution.

1. Indiquer comment varie le pH du mélange au fur et à mesure de l'addition de la solution de base. Interpréter.
2. Quel est le caractère du mélange dans le cas où V_B est supérieur à $V_{B,E}$? Expliquer.
3. Etablir la relation entre les quantités d'ions hydronium et d'ions hydroxyde dans le cas où on observe l'apparition de la couleur verte de la solution.

I.4. Interprétation

Le pH augmente par addition de la soude ce qui correspond à une diminution de la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ . Ces ions réagissent avec les ions hydroxyde OH^- apportés par la solution d'hydroxyde de sodium selon la réaction acide-base rapide et totale:



Pour $V_B < V_{B,E}$

La quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutée ($n_{OH^-} = C_B \cdot V_B$) est inférieure à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ ($n_{H_3O^+} = C_A \cdot V_A = 10^{-4}$ mol). Dans cet état du système, les ions hydroxyde OH^- (réactif limitant de la réaction (1)) disparaissent complètement et le milieu reste acide ; ce qui explique la persistance de la coloration jaune du BBT.

Pour $V_B = V_{B,E}$

La quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutée ($n_{OH^-} = C_B \cdot V_{B,E} = 10^{-4}$ mol) est égale à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ . Dans cet état du système, les ions H_3O^+ provenant de la solution d'acide chlorhydrique et les ions OH^- apportés par la solution d'hydroxyde de sodium sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (1). On dit qu'on a atteint l'équivalence acido-basique.

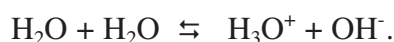
Comme le pH est égal à 7, la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ est tel que :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

la solution est alors neutre ce qui explique la coloration verte du BBT.

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.

Tout se passe comme si les ions hydronium H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- présents en solution sont issus de la réaction d'ionisation de l'eau :



Pour $V_B > V_{B,E}$

La quantité d'ions hydroxyde OH^- ajoutée est supérieure à la quantité initiale d'ions hydronium H_3O^+ . Dans cet état du système, les ions hydronium H_3O^+ (réactif limitant de la réaction (1)) disparaissent totalement. Par conséquent les ions hydroxyde ne sont pas complètement consommés et le milieu est donc basique ; ce qui explique l'apparition de la couleur bleue du BBT et la valeur du pH supérieure à 7.

I.5. L'équivalence acido-basique

a. Définition de l'équivalence

L'équivalence acido-basique est obtenue dans le cas où la quantité d'ions hydronium H_3O^+ susceptible d'être fournie par la solution d'acide est égale à la quantité d'ions hydroxyde OH^- susceptible d'être fournie par la solution de base.

A l'équivalence les réactifs H_3O^+ et OH^- sont donc en proportion stoechiométrique. On a alors:

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}} = n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}}$$

b. Relation entre les concentrations molaires à l'équivalence acido-basique

Soit V_A le volume de la solution d'acide de concentration molaire C_A et $V_{B,E}$ le volume de la solution de base de concentration molaire C_B nécessaire pour obtenir l'équivalence acido-basique.

La quantité d'ions hydronium $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}}$ apportée par l'acide est :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}} = C_A \cdot V_A \quad \text{(a)}$$

La quantité d'ions hydroxyde $n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}}$ apportée par la base est :

$$n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}} = C_B \cdot V_{B,E} \quad \text{(b)}$$

A l'équivalence on a :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}} = n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}}$$

En conséquence :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$$

Cette relation permet de déterminer la concentration molaire de la solution à doser.

Remarques

- a) Les relations (a) et (b) ne sont valables que pour un monoacide et une monobase respectivement.
- b) L'équivalence acido-basique de la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium peut être repérée par le changement de couleur du bromothymol (BBT) car sa couleur en milieu acide ($\text{pH} < 7$) est différente de sa couleur en milieu basique ($\text{pH} > 7$).

I.6. Généralisation

Des expériences similaires avec d'autres solutions d'acides forts et de bases fortes conduisent aux mêmes résultats. Ainsi l'équation chimique de la réaction entre l'acide et la base est de la forme :



et l'équivalence acido-basique est obtenue dans le cas où :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}} = n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}}$$

Soit

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

II. APPLICATION : DOSAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE ET RECIPROQUEMENT

II.1. Définition

Le dosage d'une solution d'acide fort par une solution de base forte 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.

II.2. Activité : Réalisation pratique du dosage d'un acide fort par une base forte

a. Réalisation d'un dosage approximatif

Soit à doser une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide fort) de concentration molaire C_A inconnue par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (base forte) de concentration molaire C_B égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela :

- introduire dans un erlenmeyer (ou éventuellement un bécher) propre un volume V_A (égal à 10 mL par exemple) de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène mesuré à la pipette,
- ajouter deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT) et noter la couleur de la solution (*figure 3a*),
- rincer la burette avec l'eau distillée puis avec un faible volume de la solution d'hydroxyde de sodium,
- remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium en prenant soin de ne pas laisser des bulles d'air et effectuer le réglage du zéro de la burette en vidant le surplus de solution dans un bécher,
- placer l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique après y avoir introduit un barreau aimanté,
- mettre en marche l'agitateur magnétique,
- 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 solution de base au premier millilitre qui change la couleur du BBT (*figure 3b*). Noter le volume V_B de la solution de base ajouté.

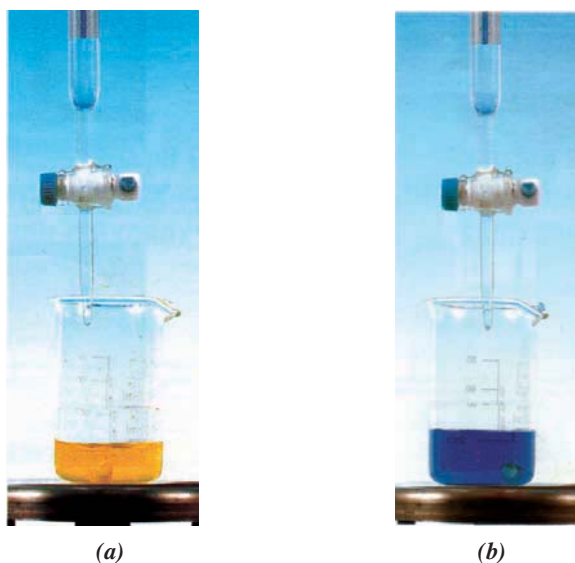


Figure 3 : Réalisation pratique du dosage d'une solution d'acide fort par une base forte

b. Réalisation d'un dosage précis

- Rincer l'erenmeyer à l'eau distillée après l'avoir vidé.
- Préparer le même montage que dans le dosage approximatif.
- Ajouter d'abord, en une seule fois un volume V'_B de soude légèrement inférieur à V_B .
- Continuer à verser la solution de base goutte à goutte jusqu'au virage du BBT du jaune au vert.
- Relever le volume ajouté à l'équivalence.
- Déterminer le volume moyen $V_{B,E}$ de base ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.

II.3. Détermination de la concentration molaire C_A d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène

Le dosage de 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration inconnue C_A nécessite un volume $V_{B,E}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1 M égal à 12,3 mL. Déterminer la concentration molaire C_A de la solution d'acide.

L'équation chimique de la réaction de dosage est :



A l'équivalence acido-basique on a :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}}} = n_{(\text{OH}^-)_{\text{base}}}$$

Soit :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{B,E}}{V_A}$$

Application numérique : $C_A = \frac{0,1 \times 12,3}{10} = 0,123 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.4. Réalisation pratique du dosage d'une solution de base forte par une solution d'acide fort

Pour réaliser le dosage de la soude par l'acide chlorhydrique il faut introduire la solution de soude dans un bécher (ou dans un erlenmeyer) propre avec deux ou trois gouttes de bleu de bromothymol (BBT) et ajouter goutte à goutte la solution d'acide chlorhydrique jusqu'au virage de l'indicateur du bleu au jaune.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On prépare une solution (S) de volume 1L par dissolution d'une masse m d'hydroxyde de sodium environ égale à 4 g dans de l'eau distillée.

1. Déterminer la valeur approximative de la concentration molaire C_B de cette solution.
2. Pour connaître, avec une meilleure précision, la valeur de cette concentration, on dose un volume V_B égal à 10,0 mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

b) Donner ses caractères.

3. Le volume de la solution nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{A,E} = 10,5 \text{ mL}$. Déterminer la concentration de la solution (S).

Donnée : masse molaire de l'hydroxyde de sodium $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

$$1. C_B = \frac{\text{quantité d'hydroxyde de sodium dissoute}}{\text{volume de la solution (S)}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V}$$

$$\text{Or } n_{\text{NaOH}} = \frac{\text{masse d'hydroxyde de sodium dissoute}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}}$$

$$\text{d'où : } C_B = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot V}$$

Application numérique :

$$C_B = \frac{4}{40 \times 1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ; \text{cette valeur de la concentration est approximative.}$$

2. a) L'équation chimique de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) Cette réaction est rapide, totale et spécifique des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- .

3. A l'équivalence: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$.

$$\text{Soit :} \quad C_A \cdot V_{A.E} = C_B \cdot V_B$$

$$\text{D'où} \quad C_B = \frac{C_A \cdot V_{A.E}}{V_B} = \frac{0,10 \times 10,5 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}}$$

$$C_B = 0,105 \text{ mol.L}^{-1}.$$

B. ETUDE D'UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION

I. ETUDE DE LA REACTION DES IONS PERMANGANATE AVEC LES IONS FER (II) EN MILIEU ACIDE

I.1. Activité : Etude qualitative

Introduire dans un erlenmeyer, 20 mL d'une solution de sulfate de fer (II) FeSO_4 de concentration égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et y ajouter environ 5 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'une burette ajouter, au mélange obtenu, 5 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration molaire égale à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter le changement immédiat de la couleur de la solution de permanganate de potassium (**figure 4**). Ajouter de nouveau une goutte de la solution de permanganate de potassium et noter la couleur du mélange.



Figure 4. Décoloration de la solution de permanganate.

1) Expliquer le changement de couleur observé et écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit. Préciser les caractères de la réaction qui a eu lieu.

2) Qu'indique la couleur prise par le système chimique après l'ajout de la goutte supplémentaire de la solution de permanganate de potassium ?

I.2. Interprétation

La coloration violette de la solution de permanganate de potassium est due aux ions permanganate MnO_4^- . La disparition de cette coloration prouve que les ions permanganate MnO_4^- ont été réduits par les ions Fe^{2+} en ions Mn^{2+} ; 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 :



La décoloration étant **immédiate**, cette réaction est **rapide**.

Le mélange réalisé avant l'ajout de la dernière goutte de la solution de permanganate de potassium est tel que :

$$n_{(\text{Fe}^{2+})\text{introduit}} = 5 n_{(\text{MnO}_4^-)\text{ajouté}}$$

En effet :

$$n_{(\text{Fe}^{2+})} = 20 \times 0,05 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

et

$$n_{(\text{MnO}_4^-)} = 5 \times 0,04 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

La couleur violette observée suite à l'ajout de la dernière goutte de la solution de permanganate de potassium indique que tous les ions Fe^{2+} sont oxydés : la réaction (2) est **totale**.

Au cours de la réaction (2) les ions potassium K^+ et les ions sulfate SO_4^{2-} n'interviennent pas : cette réaction est donc spécifique des ions permanganate MnO_4^- et des ions fer Fe^{2+} .

La réaction entre une solution contenant des ions permanganate et une solution de fer (II) en milieu acide est **rapide, totale** et **spécifique** des ions MnO_4^- et des ions Fe^{2+} .

I.3. Activité : Etude quantitative

Introduire dans un erlenmeyer :

- un volume V_{Red} égal à 10 mL, mesuré à l'aide d'une pipette, d'une solution (S) de sulfate de fer (II) FeSO_4 de concentration molaire C_{Red} égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;

- un volume égal à 5 mL environ, mesuré à l'éprouvette, d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} .

Noter que le mélange contenu dans l'erlenmeyer est légèrement verdâtre.

Remplir une burette graduée avec une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ajouter par fraction de 1 mL la solution de permanganate de potassium. Noter à chaque fois la couleur de la solution (**figure 5**).

1. Pour des volumes V_{Ox} inférieurs à un certain volume désigné par $V_{Ox,E}$ le mélange est incolore. Interpréter cette observation.

2. Pour des volumes V_{Ox} supérieurs à $V_{Ox,E}$ le milieu réactionnel est de couleur violette.

a) Comparer $n_{(Fe^{2+})} = C_{Red} \cdot V_{Red}$ à $n_{(MnO_4^-)E} = C_{Ox} \cdot V_{Ox,E}$.

b) Expliquer la persistance de la couleur violette pour V_{Ox} supérieurs à $V_{Ox,E}$.

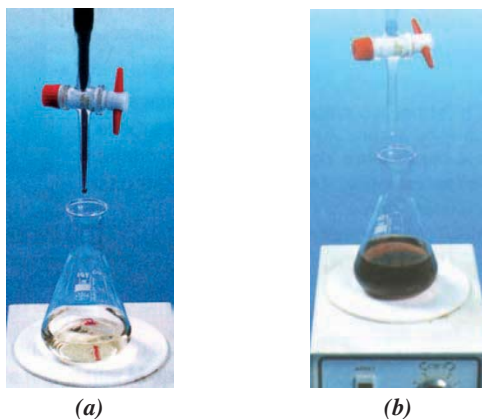


Figure 5 : (a) Décoloration de la solution de $KMnO_4$ par la solution de fer (II).
(b) Persistance de la coloration rose de la solution de $KMnO_4$

I.4. Interprétation

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui s'est produite est :



Selon cette réaction les réactifs MnO_4^- et Fe^{2+} sont en proportion stoechiométrique si :

$$(n_{MnO_4^-}) = \frac{1}{5} (n_{Fe^{2+}})$$

Comme la réaction est totale, si on introduit 1 mol de MnO_4^- pour 5 mol de Fe^{2+} , les ions MnO_4^- et Fe^{2+} disparaissent entièrement car ces réactifs seront en proportions stoechiométriques.

La couleur de la solution va donc dépendre des quantités de réactifs qui sont en présence. Pour cela désignons par $V_{Ox,E}$ le volume de la solution de $KMnO_4$ ajouté pour observer la persistance de la couleur violette de la solution.

Pour $V_{Ox} < V_{Ox,E}$

La quantité initiale d'ions Fe^{2+} est égale à $n_{Red} = C_{Red} \cdot V_{Red} = 0,1 \cdot 10^{-2} = 10^{-3}$ mol.

La couleur violette de la solution de $KMnO_4$ disparaît instantanément car la quantité n_{Ox} d'ions permanganate MnO_4^- introduite est inférieure à $\frac{n_{Red}}{5}$ soit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol.

Les ions MnO_4^- constituent le réactif limitant ce qui explique la disparition de la coloration violette.

Pour $V_{Ox} > V_{Ox,E}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- introduite est supérieure à $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol, les ions MnO_4^- sont en excès par rapport aux ions fer (II) Fe^{2+} et ne seront pas totalement consommés par la réaction (2). Les ions Fe^{2+} disparaissent entièrement (c'est le réactif limitant) à la fin de la réaction et l'excès de MnO_4^- colore la solution en violet.

Pour $V_{Ox} = V_{Ox,E}$

La quantité d'ions permanganate MnO_4^- ajoutée $n_{Ox,E}$ est égale à :

$$n_{Ox,E} = C_{Ox} \cdot V_{Ox,E}$$

Cette quantité de matière est égale au cinquième de la quantité initiale d'ions Fe^{2+} :

$$n_{Ox,E} = \frac{n_{Red}}{5}$$

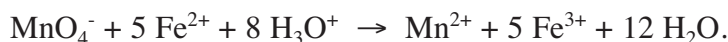
Soit :

$$n_{Ox,E} = \frac{n_{Red}}{5} = \frac{0,1 \cdot 10^{-2}}{5} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dans cet état du système les ions MnO_4^- et les ions Fe^{2+} sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (2) : on dit qu'on a atteint l'équivalence.

I.5. Définition de l'équivalence

Au cours de la réaction des ions permanganate MnO_4^- avec les ions fer (II) Fe^{2+} l'équivalence est réalisée lorsque les réactifs MnO_4^- et Fe^{2+} sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction d'oxydoréduction :



L'équivalence peut être repérée par la persistance de la coloration violette de la solution de $KMnO_4$.

I.6. Relation entre les concentrations molaires à l'équivalence

Soit V_{Red} le volume de la solution de fer (II) de concentration molaire C_{Red} et $V_{Ox,E}$ le volume de la solution de permanganate de potassium de concentration molaire C_{Ox} nécessaire pour obtenir l'équivalence.

La quantité n_{Red} d'ions fer (II) fournis par le réducteur est :

$$n_{\text{Red}} = C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}} \quad \text{(a)}$$

La quantité n_{Ox} d'ions MnO_4^- fournis par l'oxydant est :

$$n_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox.E}} \quad \text{(b)}$$

A l'équivalence :

$$n_{\text{Ox}} = \frac{n_{\text{Red}}}{5}$$

soit :

$$C_{\text{Ox}} \cdot V_{\text{Ox.E}} = \frac{C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}}{5}$$

$$C_{\text{Ox}} = \frac{C_{\text{Red}} \cdot V_{\text{Red}}}{5 \cdot V_{\text{Ox.E}}}$$

Cette expression permet de déterminer la concentration molaire de la solution à doser.

II. APPLICATION : LES DOSAGES MANGANIMETRIQUES

II.1. Définition

La manganimétrie est une technique volumétrique de dosage qui utilise comme réactif de dosage une solution de permanganate de potassium en milieu acide.

Le dosage d'une solution contenant un réducteur **Red** par une solution de **permanganate de potassium** de concentration molaire C_{Ox} connue consiste à déterminer la concentration molaire inconnue C_{Red} du réducteur au moyen de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox **Ox/Red** et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

II.2. Dosage d'une solution de sulfate de fer (II)

a. Réalisation d'un dosage approximatif

Soit à doser une solution (S_{Red}) de sulfate de fer (II) de concentration molaire C_{Red} inconnue par une solution (S_{Ox}) de permanganate de potassium de concentration molaire C_{Ox} égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela :

- introduire dans un bécher propre un volume V_{Red} (égal à 10 mL par exemple) de la solution (S_{Red}) de fer (II) mesuré à la pipette ;
- ajouter 5 mL environ, mesuré à l'éprouvette, d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} ;

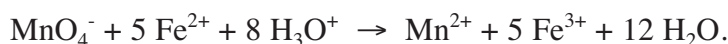
- rincer la burette avec l'eau distillée puis avec un faible volume de la solution (S_{Ox}) ;
- remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium et effectuer le réglage du zéro de la burette en vidant le surplus de solution dans un bécher ;
- ajouter par fraction de 1 mL la solution (S_{Ox}) tout en agitant et surveiller la couleur de la solution ;
- arrêter l'addition de la solution (S_{Ox}) au premier millilitre pour lequel la teinte violette persiste. Noter le volume V_{Ox} de la solution (S_{Ox}) ajoutée.

b. Réalisation d'un dosage précis

- Refaire l'expérience en ajoutant d'abord, en une seule fois un volume V'_{Ox} de la solution de permanganate de potassium légèrement inférieur à V_{Ox} .
- Continuer à verser la solution de $KMnO_4$ goutte à goutte jusqu'à persistance de la coloration violette.
- Relever le volume ajouté à l'équivalence.
- Déterminer le volume moyen $V_{Ox,E}$ de la solution oxydante ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.

c. Détermination de la concentration molaire C_{Red} de la solution de fer (II)

L'équation chimique de la réaction de dosage est :



A l'équivalence on a :

$$(n_{MnO_4^-})_{ajouté} = \frac{(n_{Fe^{2+}})_{initial}}{5}$$

Soit :

$$C_{Ox} \cdot V_{Ox,E} = \frac{C_{Red} \cdot V_{Red}}{5}$$

$$C_{Red} = \frac{5 C_{Ox} V_{Ox,E}}{V_{Red}}$$

Exercice d'entraînement

Énoncé

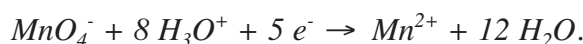
On dose un volume $V_{Red} = 20 \text{ mL}$ d'une solution (S) de sulfate de fer (II) FeSO_4 , acidifiée par l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C_{Ox} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume versé de la solution de permanganate de potassium $V_{Ox.E} = 14,5 \text{ mL}$.

1. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction et préciser ses caractères.
2. Déterminer la concentration molaire C_{Red} de la solution de sulfate de fer (II).
3. Déterminer la masse m de sulfate de fer (II) nécessaire pour préparer un litre de la solution (S).

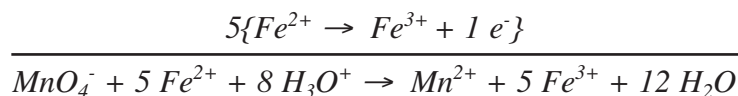
Donnée : la masse molaire du sulfate de fer (II) FeSO_4 est égale à 156 g.mol^{-1} .

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de dosage s'obtient en combinant les deux demi-équations des deux couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de telle manière que les électrons s'éliminent.



et



Cette réaction est rapide totale et spécifique des ions MnO_4^- et Fe^{2+} .

2. A l'équivalence les réactifs sont en proportions stœchiométriques on a donc :

$$(n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{ajouté}} = \frac{(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}}}{5}$$

Soit

$$C_{Red} = \frac{5 C_{Ox} V_{Ox.E}}{V_{Red}}$$

$$C_{Red} = \frac{5 \times 1,38 \cdot 10^{-2} \times 14,5}{20} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$3. C_{Red} = \frac{\text{quantité de sulfate de fer dissoute}}{\text{volume de la solution (S)}} = \frac{n_{\text{FeSO}_4}}{V} = \frac{m}{M_{\text{FeSO}_4} V}$$

$$D'où : m = C_{Red} \cdot V \cdot M_{\text{FeSO}_4}$$

$$m = 0,05 \times 1 \times 156 = 7,8 \text{ g}$$

Exercice résolu

Énoncé

L'eau oxygénée, vendue en pharmacie, est une solution aqueuse de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 ; elle est utilisée pour le nettoyage des plaies, dans la teinture des cheveux, etc. On dose un volume $V_{Red} = 20 \text{ mL}$ d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire $C_{Ox} = 0,104 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu pour un volume de la solution titrante $V_{Ox,E} = 18,4 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction sachant qu'elle met en jeu les couples redox O_2/H_2O_2 et MnO_4^-/Mn^{2+} .
2. Calculer la quantité $n_{H_2O_2}$ de peroxyde de dihydrogène présente dans le volume d'eau oxygénée.
3. En déduire la concentration C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
- Pour obtenir l'équation de la réaction d'oxydoréduction il faut commencer par établir les demi-équations correspondant aux couples redox mis en jeu.	<p>1. L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les deux demi-équations correspondant aux deux couples redox de telle manière que les électrons s'éliminent :</p> $2 \times \{MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12 H_2O\}$ $5 \times \{H_2O_2 + 2 H_2O \rightarrow O_2 + 2 H_3O^+ + 2 e^-\}$ <hr/> $2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H_3O^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 14 H_2O$
- A l'équivalence les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques.	<p>2. A l'équivalence les réactifs sont en proportion stœchiométrique:</p> $\frac{n_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n_{H_2O_2}}{5}$ <p>avec :</p> $n_{MnO_4^-} = C_{Ox} \cdot V_{Ox,E}$ <p>D'où :</p> $n_{H_2O_2} = \frac{5}{2} C_{Ox} \cdot V_{Ox,E}$ <p>Application numérique:</p> $n_{H_2O_2} = \frac{5 \times 0,104 \times 18,4 \cdot 10^{-3}}{2} = 4,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$
- Exprimer la quantité de H_2O_2 en fonction de la concentration C_{Red} et du volume V_{Red} .	<p>3. $n_{(H_2O_2)} = C_{Red} \cdot V_{Red}$ soit : $C_{Red} = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{Red}}$</p> <p>Application numérique:</p> $C_{Red} = \frac{4,78 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}.$

L'ESSENTIEL DU COURS

- Une réaction de dosage doit être rapide, totale et spécifique de l'entité chimique à doser.
- L'équivalence correspond au mélange des réactifs de la réaction de dosage en proportion stœchiométrique.
- Le but d'un dosage acido-basique est de déterminer la concentration molaire de la solution d'un acide (ou d'une base) au moyen de la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
- Dans le cas du dosage d'un monoacide par une monobase, à l'équivalence acido-basique on a :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B.E}$$

- Le but d'un dosage par manganimétrie est de déterminer la concentration molaire de la solution contenant un réducteur Red au moyen d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et Ox/Red.

Adresses 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>

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIFS

Déterminer expérimentalement:

- a) la concentration molaire $C_{B \text{ init}}$ d'une solution commerciale d'un déboucheur des conduites sanitaires par un dosage acido-basique;
- b) la concentration molaire d'une solution (S_{Red}) d'eau oxygénée par un dosage manganométrique.

II. TRAVAIL A EFFECTUER

A. Détermination de la concentration d'une solution commerciale d'un déboucheur

Les déboucheurs des conduites sanitaires sont des produits ménagers qui contiennent de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium en solution aqueuse concentrée. Pour déterminer leur concentration molaire nous les dosons par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

Mélanger 10 mL de la solution commerciale du déboucheur avec suffisamment d'eau pour obtenir 50 mL de solution diluée (S_1). Doser 20 mL de cette solution (S_1) par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration molaire $C_A = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Noter le volume de la solution d'acide pour obtenir l'équivalence.

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 $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Nota

Les solutions de déboucheurs doivent être manipulés avec précaution en respectant les consignes suivantes :

- se munir de lunettes de protection ;
- utiliser une paire de gants ;
- se servir d'une poire à pipeter pour aspirer la solution par la pipette ;
- en cas de contact accidentel, laver immédiatement à l'eau. Si les yeux sont atteints les laver aussi longuement à l'eau et consulter un ophtalmologue.

B. Détermination de la concentration d'une solution d'eau oxygénée

Soit à doser une solution d'eau oxygénée de concentration molaire C_{Red} inconnue par une solution (S_{Ox}) de permanganate de potassium de concentration molaire C_{Ox} égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
Pour cela :

- introduire dans un bécher propre un volume V_{Red} (égal à 10 mL par exemple) de la solution d'eau oxygénée mesuré à l'aide d'une pipette ;
- ajouter 5 mL environ, mesuré à l'éprouvette, d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$;
- rincer la burette avec l'eau distillée puis avec un faible volume de la solution (S_{Ox}) ;
- remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium et effectuer le réglage du zéro de la burette en vidant le surplus de solution dans un bûcher ;
- ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium jusqu'à persistance de la coloration violette ;
- relever le volume ajouté à l'équivalence ;
- déterminer le volume moyen $V_{\text{Ox.E}}$ de la solution oxydante ajouté à l'équivalence après deux ou trois essais.

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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

2. Etablir la relation qui permet de calculer la concentration de la solution d'eau oxygénée à l'équivalence.

3. Calculer la concentration molaire C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

1. Préciser le but d'un dosage.
2. Décrire un protocole expérimental permettant de réaliser un dosage par manganimétrie.
3. Préciser les caractères d'une réaction de dosage.
4. Définir l'équivalence.
5. Ecrire l'équation chimique de la réaction:
 - a) d'une solution d'acide fort avec une solution de base forte;
 - b) d'une solution de sulfate de fer (II) avec une solution de permanganate de potassium en milieu acide.
6. Citer une méthode permettant de repérer l'équivalence au cours d'un dosage
 - a) acido-basique ;
 - b) manganimétrique ;

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. Le dosage d'une solution de sulfate de fer (II) par manganimétrie permet de déterminer la concentration molaire des ions Fe^{2+} dans cette solution.
3. Une réaction de dosage doit être lente, totale et spécifique de l'entité à doser.
4. 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.
5. On dose une solution (S) de sulfate de fer (II) par une solution (S') de permanganate de potassium en milieu acide. A l'équivalence la quantité initiale d'ions fer (II) présente dans (S) est égale à la quantité d'ions MnO_4^- de la solution (S') ajoutée.

C. Q.C.M.

Choisir la bonne réponse.

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 au moyen d'une réaction chimique.

2. Une réaction de dosage doit être :

- a) totale, lente et spécifique de l'entité chimique à doser;
- b) totale rapide et spécifique de l'entité chimique à doser;
- c) limitée et rapide.

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) $C_A = \frac{C_B}{2}$.

4. On dose un volume V_{Red} d'une solution (S) de sulfate de fer (II) par une solution (S') de permanganate de potassium en milieu acide. Si le volume de la solution (S') nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{Ox,E}$ alors :

- a) $C_{Ox} \cdot V_{Ox,E} = C_{Red} \cdot V_{Red}$;
- b) $5 C_{Ox} \cdot V_{Ox,E} = C_{Red} \cdot V_{Red}$;
- c) $C_{Red} \cdot V_{Red} = \frac{1}{5} C_{Ox} \cdot V_{Ox,E}$.

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 $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.*

Exercice n°1

On mélange 50 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration molaire $C_B = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
2. L'état du mélange correspond-t-il à une équivalence acido-basique ? Justifier la réponse.

Exercice n°2

On dose un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution (S_A) d'acide chlorhydrique 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 se produit pour un volume de la solution basique ajouté égal à 15 mL.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction acide-base.
2. Déterminer la concentration molaire C_A de la solution (S_A).

Exercice n°3

On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence a lieu pour un volume de la solution titrante $V_{\text{Ox.E}} = 18,4 \text{ mL}$.

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 molaire C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

Exercice n°4

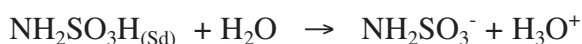
On dose un volume $V_{\text{Red}} = 10 \text{ mL}$ d'une solution (S) de sel de Mohr de formule $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par une solution acidifiée de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{Ox.E}}$ égal à 12,5 mL de la solution titrante.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met 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. Calculer la masse m de sel de Mohr nécessaire pour préparer 1L de la solution (S).

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°5

Les détartrants pour cafetière vendus dans le commerce contiennent, comme seule espèce chimique ayant un rôle acido-basique, de l'acide sulfamique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}(\text{sd})$. On veut déterminer le pourcentage en masse P d'acide sulfamique d'un tel détartrant. Pour cela, on prépare 100 mL d'une solution (S) contenant 1,00 g de détartrant. L'équation chimique de la réaction de dissolution de l'acide sulfamique dans l'eau est :



On dose 10,0 mL de la solution (S) avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation chimique de la réaction acide-base.
2. Le volume à l'équivalence est de 9,9 mL. Déterminer la quantité n_A d'acide dans le volume de solution dosé, et dans 100 mL de la solution (S).
3. En déduire la masse d'acide correspondante.
4. En déduire le pourcentage massique d'acide sulfamique dans le détartrant étudié.

Le pourcentage massique P est égal au quotient de la masse de soluté par la masse de

$$\text{détartrant} : P = \frac{\text{masse}_{\text{soluté}}}{\text{masse}_{\text{détartrant}}}$$

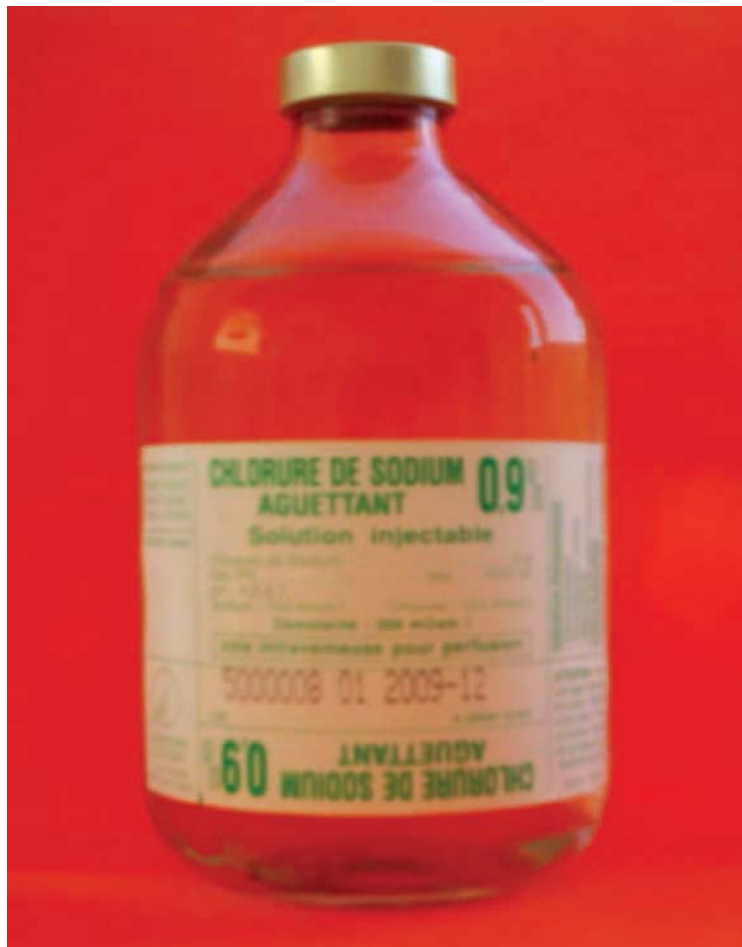
Exercice n°6

Le sulfate de fer (II) hydraté se présente sous la forme de cristaux verts de formule $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On se propose de déterminer n . Pour cela, on prépare une solution (S) de ce sel de concentration massique $C = 30,0 \text{ g.L}^{-1}$.

1. Décrire le mode de préparation de 100 mL de (S).
2. Comment caractériser la présence d'ions fer (II) dans (S) ?
3. On dose un volume $V_{\text{Red}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Décrire le dispositif expérimental nécessaire pour réaliser ce dosage en précisant la verrerie utilisée.
 - b) Comment peut-on repérer l'équivalence ?
 - c) Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{Ox.E}} = 10,8 \text{ mL}$. Déterminer la concentration molaire de la solution (S).
 - d) En déduire la valeur du nombre n .

CHAPITRE 2

DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE PAR MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE



*L'étiquette portée par ce flacon contenant du sérum physiologique indique que le pourcentage en masse de chlorure de sodium est de 0,9%.
Comment peut-on vérifier cette indication sans réaliser un dosage volumétrique ?*

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.
- Déterminer 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 de même nature.
- Exploiter la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour déterminer la concentration molaire inconnue d'une solution.

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 atomique du carbone est la masse d'un atome de carbone.
4. Dans les conditions normales de température et de pression, une mole de corps pur gaz occupe un volume égal à 22,4 L.

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 est une solution ionique.
3. Le chlorure de sodium NaCl n'est pas un électrolyte.

Concentration

1. La concentration molaire 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. Notion de résistance

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 (Ω).

DÉTERMINATION D'UNE QUANTITÉ DE MATIÈRE PAR MESURE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

A. DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE PAR LA MESURE D'UNE MASSE, D'UN VOLUME OU D'UNE CONCENTRATION

I. DE LA MASSE A LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

I.1. Relation entre la masse et la quantité de matière

La masse molaire M_A de l'espèce chimique A est la masse d'une mole de cette espèce. Elle s'exprime usuellement en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D'après cette définition, la masse m_A d'un échantillon de matière pure contenant l'espèce chimique A et la quantité de matière n_A correspondante sont reliées par:

$$m_A = n_A \cdot M_A \Leftrightarrow n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad (1)$$

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. Détermination de la quantité de matière par la 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 espèce chimique (A) peut être déterminée par pesée de l'échantillon. La pesée est très utilisée pour les échantillons liquides et solides. Elle est plus délicate à réaliser pour les gaz.



Figure 1 : Détermination de la masse de deux échantillons d'eau et de plomb à l'aide d'une balance électronique.

Exemple

La pesée de deux échantillons d'eau et de plomb à l'aide d'une balance électronique, donne les résultats suivant : $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100,08 \text{ g}$ et $m_{\text{Pb}} = 49,74 \text{ g}$ (figure 1).

La quantité d'eau contenue dans l'échantillon d'eau est : $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Or la masse molaire de l'eau est égale à $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on en déduit :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100,08}{18} = 5,56 \text{ mol.}$$

La quantité de plomb contenue dans l'échantillon de plomb est : $n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}}$

Or la masse molaire atomique du plomb est $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'où :

$$n_{\text{Pb}} = \frac{49,74}{207,2} = 0,24 \text{ mol.}$$

Exercice d'entraînement

Énoncé

Un comprimé d'aspirine effervescent contient une masse $m = 324 \text{ mg}$ d'acide acétylsalicylique de formule $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.

1. Calculer la masse molaire M de l'acide acétylsalicylique.

2. Calculer la quantité n d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine.

Donnée : les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$ et $\text{O} = 16$.

Solution

1. La masse molaire M de l'acide acétylsalicylique est égale à la somme des masses molaires atomiques des éléments présents dans la molécule.

$$M = 9M_{\text{C}} + 8M_{\text{H}} + 4M_{\text{O}} = 9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16 = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

2. La quantité de matière n_{acide} est reliée à la masse m_{acide} par la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,324}{180} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

II. DU VOLUME A LA QUANTITE DE MATIERE

II.1. Relation entre le volume et la quantité de matière

Le volume molaire V_{M} d'une espèce chimique A est le volume occupé par une mole de cette espèce. Il s'exprime en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D'après cette définition le volume V_{A} d'un échantillon de matière pure contenant l'espèce chimique A et la quantité de matière n_{A} correspondante sont reliés par :

$$V_{\text{A}} = n_{\text{A}} \cdot V_{\text{M}} \Leftrightarrow n_{\text{A}} = \frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{M}}} \quad (2).$$

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.

II.2. Détermination de la quantité de matière par mesure du volume

a. Cas d'une espèce chimique à l'état gaz

D'après la relation (2), la quantité de matière n_{A} contenue dans un échantillon d'une espèce chimique à l'état gazeux A peut être déterminée par la mesure du volume V_{A} de l'échantillon à température et à pression connues.

Exemple

Un échantillon de dihydrogène occupe un volume $V_{H_2} = 2 \text{ L}$ mesuré à 20°C et sous une pression égale à $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Le volume molaire des gaz dans ces conditions est $V_M = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité de dihydrogène n_{H_2} contenue dans l'échantillon est :

$$n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_M} = \frac{2}{24} = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

b. Cas d'une espèce chimique solide ou liquide

Pour obtenir la quantité de matière n_A contenue dans un échantillon d'une espèce chimique A liquide ou solide on utilise souvent sa masse volumique ou sa densité par rapport à l'eau (*figure 2*) dont les valeurs sont souvent indiquées dans les tables de données.

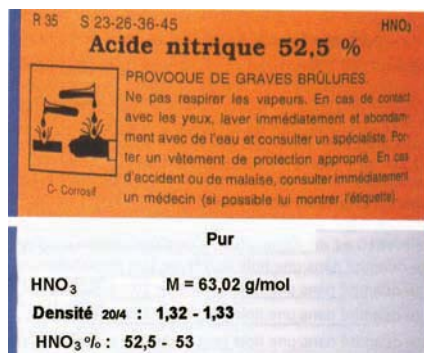


Figure 2 : Indications portées par une étiquette d'un flacon contenant de l'acide nitrique.

On rappelle :

- que la **masse volumique** ρ_A d'une espèce chimique A est égale au quotient de la masse m_A d'un échantillon de cette espèce par le volume V_A qu'il occupe : $\rho_A = \frac{m_A}{V_A}$.
- la **densité** d_A d'une espèce chimique A par rapport à l'eau est égale au quotient de la masse volumique ρ_A de cette espèce par la masse volumique ρ_{eau} de l'eau : $d_A = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{eau}}}$.

D'après la relation (1), la quantité de matière n_A contenue dans l'échantillon de volume V_A est :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A V_A}{M_A} \quad (3)$$

Dans cette relation V_A s'exprime en L, ρ_A en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, M_A en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et n_A en mol.

Si on exprime la densité d_A de l'espèce chimique A en fonction de sa masse volumique ρ_A et la masse volumique de l'eau ; la relation (3) devient :

$$n_A = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_A \cdot V_A}{M_A} \quad (4)$$

Dans cette relation V_A s'exprime en L, ρ_{eau} en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, M_A en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et n_A en mol.

Remarques

- a) | La masse volumique peut être exprimée en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ dans le cas où le volume est exprimé en cm^3 .

- b) La masse volumique varie peu avec la température. Elle diminue quand la température augmente à pression constante (à cause des phénomènes de dilatation). Cependant il existe quelques rares exceptions dont l'une est l'eau liquide de 0°C à 4°C :

Température en °C	0	4	15	20	25
Masse volumique en g.cm ⁻³	0,99987	1,00000	0,99913	0,99823	0,99707

Pour des calculs sans grande précision on pourra prendre pour la masse volumique de l'eau la valeur de 1 g.cm⁻³ même pour des températures autres que 4°C.

Exemples

- a) La masse volumique de l'or solide est : $\rho_{\text{Au}} = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire atomique est : $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Un échantillon d'or de volume $V_{\text{Au}} = 4 \text{ cm}^3$ contient une quantité de matière n_{Au} :

$$n_{\text{Au}} = \frac{\rho_{\text{Au}} V_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{19,3 \times 4}{197,0} = 0,39 \text{ mol.}$$

- b) Le chloroforme CHCl_3 liquide a une densité d par rapport à l'eau égale à 1,48. Un échantillon de chloroforme de volume $V = 1 \text{ L}$ contient une quantité de matière $n_{\text{chloroforme}}$:

$$n_{\text{chloroforme}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V}{M} = \frac{1 \times 1,48 \times 1000}{119,5} = 12,39 \text{ mol.}$$

Exercices d'entraînement

Premier exercice

Enoncé

Une solution (S) d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ à 95% en volume contient 95 mL d'éthanol dans 100 mL de solution. La densité de l'éthanol par rapport à l'eau est $d = 0,79$.

- Calculer la masse molaire M de l'éthanol.
- Calculer la quantité d'éthanol n contenue dans un volume $V = 1 \text{ L}$ de la solution (S).

Solution

- La masse molaire de l'éthanol est :

$$M = 2 \times M_{\text{C}} + 6 \times M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 46 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- Le volume V' d'éthanol contenu dans $V = 1 \text{ L}$ de la solution (S) est :

$$V' = \frac{95}{100} \cdot V = 0,95 \times 1000 = 950 \text{ mL} = 950 \text{ cm}^3.$$

D'après la relation (4) la quantité n d'éthanol contenue dans 1 L de la solution (S) est :

$$n = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V'}{M} = \frac{10^3 \times 0,79 \times 0,95}{46} = 16,3 \text{ mol.}$$

Deuxième exercice

Enoncé

Calculer la concentration molaire de l'eau et du saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dans une solution aqueuse de saccharose à 10% en masse, dont la masse volumique est égale à $\rho_{sln} = 1,038 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C .

Solution

Désignons par m_1 la masse de l'eau, par m_2 la masse du saccharose, par m la masse d'un échantillon de la solution de saccharose et par V le volume de cette solution.

D'après la relation de définition de la concentration molaire on peut écrire pour un constituant X :

$$C_X = \frac{n_X}{V} \text{ or } n_X = \frac{m_X}{M_X} \text{ d'où : } C_X = \frac{m_X}{M_X \cdot V}. \text{ D'autre part on a } \rho_{sln} = \frac{m}{V} \text{ on en déduit :}$$

$$V = \frac{m}{\rho_{sln}} \text{ donc :}$$

$$C_X = \frac{m_X \cdot \rho_{sln}}{M_X \cdot m} = \frac{m_X}{m} \cdot \frac{\rho_{sln}}{M_X} = \%X \cdot \frac{\rho_{sln}}{M_X}$$

Dans cette relation, la masse volumique de la solution est exprimée en g.L^{-1} et M_X est exprimée en g.mol^{-1} .

Applications numériques

- Le pourcentage en masse d'eau est égal à $\frac{m_1}{m}$. La masse molaire de l'eau est :

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- Le pourcentage en masse d'eau est égal à $\frac{m_1}{m} = \frac{90}{100}$.

La masse volumique de la solution est $\rho_{sln} = 1,038 \cdot 10^3 \text{ g.L}^{-1}$. D'où :

$$C_{H_2O} = \frac{90 \times 1,038 \cdot 10^3}{100 \times 18} = 51,9 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Le pourcentage en masse du saccharose est égal à $\frac{m_2}{m} = \frac{10}{100}$.

La masse molaire du saccharose est : $M_{\text{saccharose}} = 342,3 \text{ g.mol}^{-1}$; d'où :

$$C_{\text{saccharose}} = \frac{10 \times 1,038 \cdot 10^3}{100 \times 342,3} = 0,303 \text{ mol.L}^{-1}.$$

III. DE LA CONCENTRATION MOLAIRE A LA QUANTITE DE MATIERE

III.1. Relation entre la concentration molaire, la quantité de matière et le 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.

D'après cette définition la concentration molaire C_A et la quantité de matière n_A de l'espèce A, dissoute dans un volume V de la solution, sont reliées par la relation :

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

On en déduit :

$$n_A = C_A \cdot V \quad (5).$$

Dans cette relation C_A s'exprime en mol.L^{-1} , V en L et n_A en mol.

III.2. Détermination de la quantité de matière à partir de la concentration et du volume d'une solution

D'après la relation (5) la quantité de matière n_A d'un soluté A dissoute dans un volume V d'une solution peut être calculée à partir de la concentration molaire C_A de la solution.

Exemple

Une solution aqueuse d'éthanol de volume égal à $V = 100 \text{ mL}$ et de concentration molaire C égale à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, contient une quantité d'éthanol égale à :

$$n = C \cdot V = 0,20 \times 0,1 = 0,020 \text{ mol.}$$

Exercice d'entraînement

Enoncé

La concentration molaire C d'une solution aqueuse (S) de glucose est égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la quantité n de glucose contenue dans $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S).

2. Calculer la masse m de glucose dissous dans $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S).

On donne la masse molaire du glucose $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. La quantité de glucose n contenue dans $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S) est :

$$n = C \cdot V = 0,10 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol.}$$

2. La masse m de glucose dissoute dans 100 mL de la solution (S) est :

$$m = n \cdot M = 0,010 \times 180 = 1,80 \text{ g.}$$

B. LA CONDUCTANCE

I. LA CONDUCTANCE D'UNE PORTION DE SOLUTION ELECTROLYTIQUE

I.1. Définition

La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance électrique R :

$$G = \frac{1}{R} . G \text{ s'exprime en siemens (S) et } R \text{ en ohms } (\Omega)$$

Dans la suite on ne considérera que les portions de 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 de la portion de solution, R est sa résistance et I représente l'intensité du courant qui la traverse.

$$U = R . I = \frac{I}{G} \text{ soit : } G = \frac{I}{U} .$$

Dans cette relation G s'exprime en siemens (S), I en ampères (A) et U en volts (V).

I.2. Détermination de la conductance d'une portion de solution

Réaliser le circuit électrique comportant (*figure 3*) :

- un générateur de basses fréquences (GBF),
- deux électrodes planes identiques en platine **maintenues parallèles et à une distance fixe** constituant **la cellule** conductimétrique,
- un ampèremètre (A) placé en série ;
- un voltmètre (V) monté en parallèle.

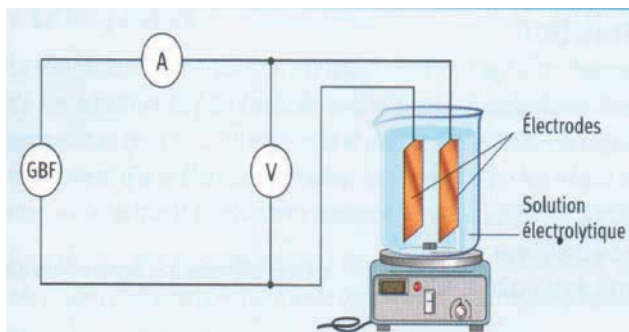


Figure 3a. Schéma du montage électrique permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique

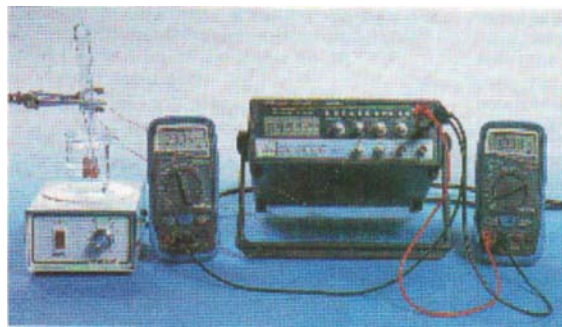


Figure 3b. Dispositif expérimental permettant de mesurer la conductance d'une solution électrolytique

Verser dans le bécher 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 basses fréquences (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 complètement les électrodes dans la solution de chlorure de sodium. Mesurer la tension U aux bornes des deux électrodes et l'intensité I du courant qui traverse le circuit. Déterminer ensuite la valeur de la conductance G de la portion de solution électrolytique.

I.3. Facteurs ayant une influence sur la valeur de la conductance d'une portion de solution

a. Influence des dimensions de la portion de solution délimitée par la cellule conductimétrique

Mesurer la conductance d'une portion d'une solution de chlorure de sodium en faisant varier d'abord l'écartement d entre les deux électrodes tout en gardant constante l'aire de leurs surfaces S immergées complètement dans la solution.

Refaire la mesure en faisant varier S pour un même écartement d des deux électrodes.

Constater que la conductance augmente quand le quotient $\frac{d}{S}$ augmente.

Le quotient $\frac{d}{S}$ noté K est appelé **constante de la cellule**.

La conductance d'une portion de solution électrolytique dépend de ses dimensions.

b. Influence de la nature de l'électrolyte

Verser dans un bécher 100 mL d'une solution aqueuse (S_1) de chlorure de sodium NaCl de concentration molaire égale à 0.1 mol.L^{-1} . Mesurer la conductance G_1 de la solution. Refaire la même expérience avec une solution (S_2) d'hydroxyde de sodium de même concentration. Soit G_2 la conductance mesurée. Noter que les deux solutions (S_1) et (S_2) n'ont pas la même conductance.

La conductance d'une portion de solution électrolytique dépend de la nature de l'électrolyte.

c. Influence de la concentration de l'électrolyte

Mesurer la conductance G de deux portions de solutions de chlorure de sodium de concentrations différentes en utilisant les mêmes électrodes et le même écartement. Noter que les deux solutions n'ont pas la même conductance.

La conductance d'une portion de solution électrolytique augmente avec la concentration de l'électrolyte.

Remarque

La conductance d'une solution électrolytique dépend de la température.

II. DETERMINATION D'UNE CONCENTRATION PAR CONDUCTIMETRIE

Comme la conductance varie avec la concentration du soluté, cette variation peut être mise à profit pour déterminer la concentration d'une solution contenant un électrolyte dissous.

II.1. Activité

A partir d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, préparer par dilution des solutions de différentes concentrations molaires (C). Mesurer pour chaque solution la conductance en utilisant les mêmes électrodes et le même écartement, le même volume de solution et en opérant à la même température. Compléter le tableau suivant:

Concentration (mol.L^{-1})	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001
Conductance (mS)					

Tracer la courbe représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte $G = f(C)$. Cette courbe (**figure 4**) est appelée courbe d'étalonnage. Vérifier que la conductance G est proportionnelle à la concentration molaire C de la solution utilisée pour **les concentrations explorées**.

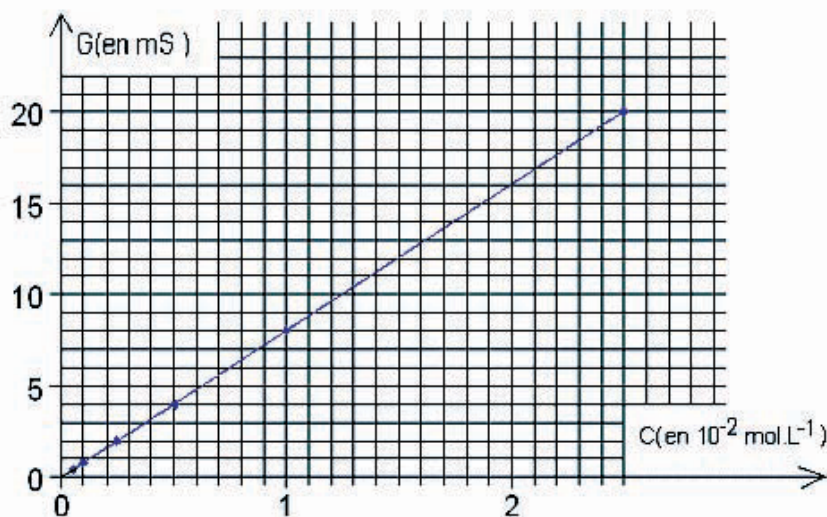


Figure 4. Courbe d'étalonnage $G = f(C)$

II.2. Application : détermination d'une concentration inconnue

Mesurer dans les mêmes conditions (même écartement des électrodes, même hauteur d'immersion et même température) 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

La courbe d'étalonnage $G = f(C)$ ne peut être utilisée que si :

- la solution contient un seul électrolyte ;
- toutes les mesures sont effectuées avec les mêmes appareils et dans les mêmes conditions opératoires;
- la concentration inconnue est comprise entre les valeurs extrêmes de concentration utilisées pour l'étalonnage.

Exercice d'entraînement

Énoncé

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 (S_1) 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 :

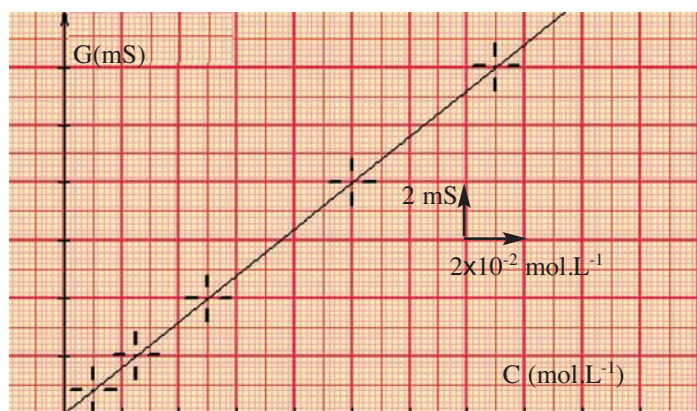
Concentration (mol.L^{-1})	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Conductance (mS)	0,81	2,02	4,01	8,03	12,02

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 massique 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. La courbe d'étalonnage représentant la variation de la conductance en fonction de la concentration molaire de l'électrolyte a l'allure ci-contre :



2. 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 :

$$C_1 = C_1' \cdot M_{\text{NaCl}}$$

$$C_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \times 58,5 = 1,81 \text{ g.L}^{-1}.$$

3. Comme la solution (S_1) est obtenue en diluant 5 fois la solution (S) de concentration massique C , alors :

$$C_1 = \frac{C}{5} \quad \text{d'où } C = 5 \cdot C_1 = 5 \times 1,813 = 9,07 \text{ g.L}^{-1}.$$

4. La valeur trouvée pour la concentration est environ 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.

Exercice résolu

Énoncé

La solution de chlorure de calcium Aguettant, proposée en ampoule de volume $V = 10 \text{ mL}$, contient 1g de chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissous. On veut déterminer la valeur de x par conductimétrie.

Pour étalonner la cellule conductimétrique, on dispose de quelques solutions de chlorure de calcium de différentes concentrations C . Le tableau ci-dessous donne la conductance G de ces différentes solutions :

C en mmol.L^{-1}	1,0	2,5	5,0	7,5	10
G en mS	0,5	1,3	2,6	3,9	5,2

1. Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.

2. Le contenu d'une ampoule a été dilué 100 fois. La détermination de la conductance de la solution diluée obtenue donne $G_d = 2,42 \text{ mS}$. En déduire la valeur de la concentration molaire C_d de la solution diluée puis la concentration molaire C_a de la solution contenue dans l'ampoule.

3. Calculer la masse m de CaCl_2 pur dissous dans une ampoule et en déduire la valeur de x .

On donne : $M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Reporter sur la courbe d'étalonnage la valeur de la conductance mesurée et en déduire la concentration inconnue.</p> <p>- Appliquer la relation entre la quantité de matière n d'un corps dissous en solution, la concentration molaire de cette solution et le volume.</p> <p>- Appliquer la relation entre la masse m d'un corps, sa quantité de matière n et sa masse molaire.</p>	<p>2. 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 : $C_d = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>Or $C_d = \frac{C_a}{100} \Leftrightarrow C_a = 100 \cdot C_d = 100 \times 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>$C_a = 0,46 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>3. La quantité de CaCl_2 pur dissoute dans une ampoule de volume V égal à 10 mL est :</p> <p>$n_{\text{CaCl}_2} = C_a \cdot V = 0,46 \times 10 \cdot 10^{-3} = 0,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.</p> <p>La masse m de CaCl_2 pur dissoute dans une ampoule de volume V égal à 10 mL est :</p> <p>$m = n_{\text{CaCl}_2} \times M_{\text{CaCl}_2} = 0,46 \times 10^{-2} \times 111 = 0,51 \text{ g}$.</p> <p>La masse m' d'eau contenue dans 1 g de chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ est :</p> <p>$m' = 1 - m = 1 - 0,51 = 0,49 \text{ g}$.</p> <p>La quantité de matière n' d'eau correspondante est :</p> <p>$n' = \frac{m'}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,49}{18} = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.</p> <p>Or $n' = x \cdot n$ d'où : $x = \frac{n'}{n} = \frac{2,72 \cdot 10^{-2}}{0,46 \cdot 10^{-2}} = 5,9$.</p> <p>L'entier le plus proche est 6 d'où : $x = 6$</p> <p>La formule du chlorure de calcium hydraté utilisé est : $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.</p>

L'ESSENTIEL DU COURS

- La quantité de matière n contenue dans un échantillon de masse m d'une espèce chimique 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 espèce chimique 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} . Les volumes V et V_M sont mesurés à la même température et sous la même pression.

- La quantité de matière n d'une espèce chimique dissoute dans une solution de concentration C et de volume V se déduit de la relation :

$$n = C.V$$

Dans cette relation n s'exprime en mol, V en L et C en mol.L^{-1} .

- La conductance G d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance R .

$$G = \frac{1}{R}$$

Dans cette relation G s'exprime en siemens (S) et la résistance R en Ω .

- Pour déterminer la concentration molaire inconnue d'une solution contenant un électrolyte à l'état dissous, on peut utiliser la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ tracée en mesurant la conductance de solutions du même électrolyte à des concentrations différentes.

- Avec des solutions pour lesquelles $G = k.C$; la quantité de matière n est tel que :

$$n = \frac{G.V}{k}$$

K est une constante dont la valeur dépend des caractéristiques géométriques de la cellule.

Adresses 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>

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION DE SERUM PHYSIOLOGIQUE

I. OBJECTIFS

- Tracer la courbe d'étalonnage $G=f(C)$ représentant les variations de la conductance G en fonction de la concentration C de plusieurs solutions de chlorure de sodium.
- Utiliser cette courbe pour déterminer la concentration d'une solution de sérum physiologique.

II. MANIPULATION

II.1 Courbe d'étalonnage

II.1.a. Préparation de solutions diluées de chlorure de sodium

Par dilution d'une solution (S_0) de chlorure de sodium de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, préparer 100 mL de solutions de concentrations molaires C variable. Pour cela, prélever de la solution (S_0) un volume v dont on déterminera la valeur compte tenu de la concentration C désirée, l'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Reproduire et compléter le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)	(S_5)	(S_6)
$C(10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0
v (mL)						

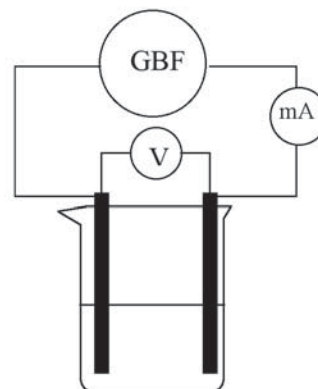
Préparer les solutions (S_1) ... (S_6).

II.1.b. Mesures de la conductance

Réaliser le montage électrique de la figure ci-contre utilisant un GBF réglé sur la fréquence $f = 500 \text{ Hz}$, un ampèremètre sur le calibre 20 mA, un voltmètre sur le calibre 2 V et une cellule conductimétrique.

Introduire dans le bécher la solution (S_1). Régler la valeur de la tension efficace U à 1,00 V, mesurer la valeur efficace du

courant I en mA puis calculer la conductance $G = \frac{I}{U}$ en mS.



Vider le bécher et rincer, à l'eau distillée, le dispositif (bécher et électrodes).
 Refaire les mêmes opérations avec les solutions (S₂), (S₃), (S₄), (S₅) et (S₆) .
 Regrouper les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)	(S ₄)	(S ₅)	(S ₆)
C(en mmol.L ⁻¹)	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0
I (en mA)						
G (en mS)						

II.1.c. Exploitation des résultats

Tracer la courbe d'étalonnage représentant les variations de la conductance en fonction de la concentration de la solution de chlorure de sodium : $G = f(C)$.

II.2 Détermination de la concentration d'une solution de sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium.

Diluer 20 fois une solution (S) de sérum physiologique acheté en pharmacie en introduisant 5 mL de cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mesurer la conductance de la solution diluée à l'aide de la cellule conductimétrique précédemment utilisée.

Utiliser la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration molaire de la solution diluée de sérum physiologique. En déduire la concentration molaire de la solution de sérum physiologique (S).

Calculer le pourcentage massique en chlorure de sodium et le comparer à la valeur indiquée sur l'emballage (0,9 %) .

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

1. Déterminer la quantité de carbone contenue dans un échantillon de carbone de masse 24 g.
2. Définir la concentration molaire d'une espèce chimique en solution.
3. Exprimer la quantité de matière n d'une espèce chimique dissoute dans une solution en fonction de la concentration C de cette solution, de son volume V et de la masse molaire M de l'espèce.
4. Définir la conductance d'une portion de solution électrolytique.
5. Citer les conditions à vérifier pour pouvoir exploiter la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ en vue de déterminer une concentration inconnue.

B. Répondre par vrai ou faux

1. La mesure de la masse d'un échantillon d'une espèce 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 dioxygène gaz et du diazote gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression, ne renferment pas la même quantité de matière.
3. Une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl , de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 200 mL, contient 10^{-2} mol de NaCl .
4. La conductance d'une portion de solution électrolytique est égale au quotient de la tension U appliquée à cette portion de solution par l'intensité I du courant qui la traverse.
5. L'unité de la conductance dans le système international (SI) est le siemens (S).
6. La conductance d'une solution électrolytique ne dépend que de sa concentration.

C. Q.C.M

Choisir la bonne réponse.

1. La quantité de matière n , contenue dans un échantillon de masse m , d'une espèce chimique de masse molaire M , est donnée par la relation :

a) $n = m.M$; b) $n = \frac{m}{M}$; c) $n = \frac{M}{m}$.

2. Deux échantillons de chlorure de potassium KCl ($M_1 = 74,5 \text{ g.mol}^{-1}$) et de chlorure de sodium NaCl ($M_2 = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$) de même masse renferment respectivement les quantités de matière n_1 et n_2 telles que :

a) $n_1 = n_2$; b) $n_1 > n_2$; c) $n_1 < n_2$.

3. Un échantillon de volume V d'une espèce chimique de masse volumique ρ et de masse molaire M , contient une quantité de matière n égale à :

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, où le volume molaire d'un gaz parfait est égal à 22,4 L, un échantillon de dioxyde de carbone de volume égal 448 cm³, contient une quantité de matière égale à :

a) 500 mol ; b) 0,01 mol ; c) 0,02 mol.

5. Dans un volume $V = 0,040$ L d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration $C = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, la quantité de potasse KOH dissoute est égale à :

a) $20 \cdot 10^{-2}$ mol ; b) $2 \cdot 10^{-4}$ g ; c) $2 \cdot 10^{-4}$ mol.

6. Pour tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ on utilise des solutions titrées :

- a) d'électrolytes différents et de concentrations différentes ;
- b) du même électrolyte et de concentrations différentes ;
- c) 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.
Le volume molaire des gaz sera pris égal à $24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.*

Exercice n°1

Soit un échantillon d'hydroxyde de sodium (NaOH) de masse $m = 4 \text{ g}$.

1. Calculer la quantité d'hydroxyde de sodium contenu dans cet échantillon.
2. Déterminer la masse de soude qu'on doit ajouter à cet échantillon pour que la quantité d'hydroxyde de sodium devienne égale à $0,25 \text{ mol}$.

Exercice n°2

Le pourcentage en masse d'une solution alcoolique est de 30% d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ et de 70 % d'eau H_2O . On pèse $5,00 \text{ kg}$ de cette solution.

1. Calculer les masses d'éthanol et d'eau contenues dans la solution pesée.
2. En déduire les quantités d'éthanol et d'eau.

Exercice n°3

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

1. Calculer la quantité et le volume de diazote correspondant à la transformation d'une masse de diazote égale à $4,2 \text{ g}$.
2. En déduire la quantité et la masse d'ammoniac qui serait obtenu si la réaction était totale.

Exercice n°4

Pour prévenir la déshydratation d'un patient, on peut effectuer des injections de solution aqueuse de fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ de concentration molaire égale à $0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la quantité de fructose contenue dans 500 mL de solution.
2. En déduire la masse de fructose correspondante.

Exercice n°5

Un adolescent doit absorber 75 mg de vitamine C par jour.

1. Déterminer la quantité de vitamine C correspondante sachant que la masse molaire M de la vitamine C est égale à $176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
2. Un jus de fruit contient de la vitamine C à la concentration molaire $2,3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer le volume de jus de fruit que cet adolescent doit boire dans la journée pour absorber sa quantité quotidienne de vitamine C.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On souhaite déterminer par conductimétrie la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de nitrate de potassium KNO_3 .

On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance G de plusieurs solutions titrées de nitrate de potassium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

C mmol.L⁻¹	1	2,5	5,0	7,5	10,0
G (ms)	0,26	0,63	1,27	1,87	2,49

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 0,88 millisiemens.

Exercice n°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 bécher contenant de l'eau est égale à 164,87 g. Une fois les comprimés introduits dans l'eau distillée du bécher, 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 à 20°C et sous la pression atmosphérique.

Exercice n°8

Pour pouvoir rejeter dans une rivière une eau polluée par les ions nitrate NO_3^- il faut que celle-ci ait une concentration massique maximale de 50 mg.L⁻¹ en ions nitrate.

1. Calculer la concentration molaire maximale $[\text{NO}_3^-]_{\text{max}}$ autorisée en ions nitrate.
2. Un industriel veut éliminer un volume de 10 m³ de déchets liquides dont la concentration massique en ions nitrate est égale à 15 g.L⁻¹.

- a) Calculer la quantité d'ions nitrate dans le volume de déchets liquides.
- b) Calculer le volume d'eau que l'industriel doit ajouter aux déchets pour que les déchets liquides dilués puissent être déversés dans une rivière.

Exercice n°9

On souhaite déterminer, par conductimétrie, la concentration molaire d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl . Pour cela on étalonne une cellule conductimétrique avec des solutions titrées. La tension efficace U , appliquée à la cellule, étant maintenue constante et égale à 1,00 V; on mesure pour chaque solution titrée l'intensité I du courant qui traverse la cellule. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

C (en mmol.L⁻¹)	1,00	2,00	4,00	6,00	6,00	10,0
I (en mA)	0,31	0,62	1,23	1,87	2,50	3,09

1. Déterminer la conductance G pour chaque solution supposée équivalente à un conducteur ohmique.
2. Tracer la courbe $G = f(C)$.
3. Une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration inconnue est traversée à 25°C, par un courant sinusoïdal d'intensité efficace $I = 1,48$ mA lorsque la tension sinusoïdale est de valeur efficace $U = 1,00$ V. En déduire la concentration molaire de cette solution.

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. Les pourcentages de sucre et d'eau dans « le jus sucré » présentés dans le paragraphe 3 sont des pourcentages en masse. 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 $\rho_{\text{sirop}} = 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

DOCUMENT

LA MESURE EN CHIMIE

EVOLUTION DE LA MESURE

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'une substance 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 de quantités indécelables 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 agroalimentaires et de l'eau potable 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 $0,5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces taux sont régulièrement mesurés de façon à surveiller la qualité de l'eau potable et aussi de protéger le consommateur.

c) Mesurer pour agir

Les mesures (de pH, concentration massique, densité etc.) effectuées lors d'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 7,0 et 7,4 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.

COMMENT MESURER EN CHIMIE

Il existe de nombreuses techniques de mesures. Elles peuvent être physiques (mécaniques, optiques, électriques, etc.) ou chimiques (dosages de nature diverse, etc.). Il convient de les adapter à l'objectif fixé.

a) Mesures approximatives ou précises

Une mesure ne nécessitant pas une grande précision peut être réalisée avec un matériel simple: il s'agit d'une mesure approximative. On pourrait citer, à titre d'exemples, la mesure du pH à l'aide d'un papier pH, la détermination du taux d'alcoolémie par éthylotest, etc.

En revanche, une mesure précise nécessite un matériel plus élaboré. Par exemple une mesure du pH se fera avec un pH-mètre et une détermination plus précise du taux d'alcoolémie dans le sang est faite par un éthylomètre basé sur l'absorption des radiations infrarouges par les molécules d'alcool.

b) Mesures en continu ou par prélèvement

Une mesure en continu permet de suivre, en temps réel, l'évolution d'une grandeur bien déterminée. Elle nécessite l'utilisation d'un capteur adapté.

Dans le cas de l'air atmosphérique, il est utile de connaître la teneur en ozone O_3 , en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxyde de soufre SO_2 . Ces mesures peuvent s'effectuer d'une manière continue grâce à un système télémétrique qui donne les résultats en temps réel.

En revanche, cette mesure en continu ne s'applique pas pour toutes les espèces chimiques. Un prélèvement s'impose. L'analyse du prélèvement donne un résultat ponctuel. Dans le cas de l'air la mesure par prélèvement s'applique pour certains polluants tels que les hydrocarbures et autres composés organiques volatils.

c) Mesures non destructives ou destructives

L'analyse non destructive est recommandée dans le cas d'échantillons disponibles en faible quantité ou devant subir plusieurs types d'analyses.

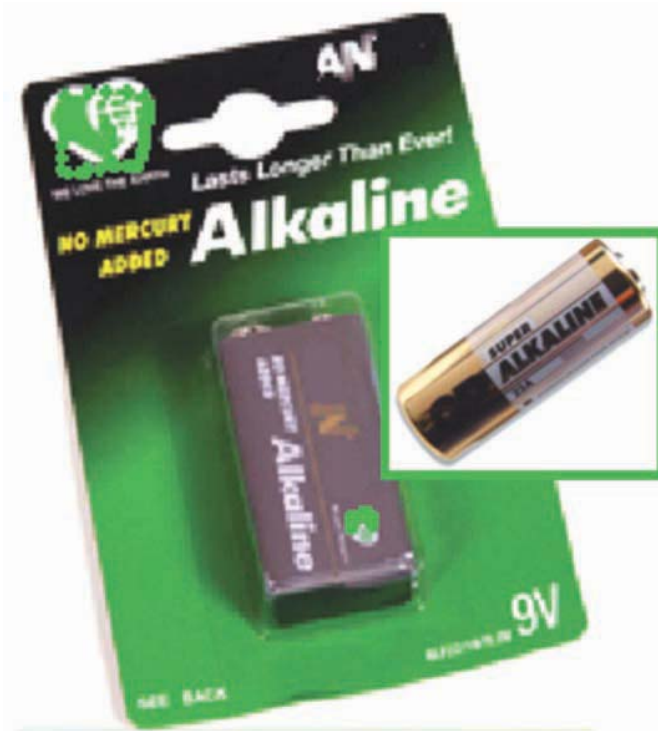
Par exemple la détermination de la teneur en ions chlorure Cl^- dans le sang d'un patient peut être réalisée par un ionomètre sans pour autant détruire l'échantillon qui peut servir pour d'autres analyses.

Dans le cas où on dispose d'une grande quantité de l'échantillon à analyser, on préfère une mesure destructive car elle est de loin la moins coûteuse.

Par exemple la détermination de la teneur en ions chlorure Cl^- d'une eau minérale peut être réalisée par un dosage argentimétrique.

Thème N° II

ELECTROCHIMIE



CHAPITRE 3 : *PILE ELECTROCHIMIQUE : PILE DANIELL*

CHAPITRE 4 : *ELECTROLYSE*

CHAPITRE 3

PILE ELECTROCHIMIQUE PILE DANIELL



A l'aide d'un citron et deux tiges métalliques l'une en cuivre et l'autre en zinc, on peut réaliser une pile électrochimique.

Qu'est-ce qu'une pile électrochimique ?

Quel est le principe de son fonctionnement ?

OBJECTIFS

- Expliquer le principe de fonctionnement d'une pile.
- Schématiser une pile.
- Symboliser une pile.
- Ecrire les équations des transformations chimiques qui se produisent au niveau des électrodes d'une pile au cours de son fonctionnement.

PRÉREQUIS

Corriger s'il y a lieu les affirmations incorrectes.

Réaction d'oxydoréduction

1. Une oxydation correspond à un gain d'électron.
2. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons.
3. Le couple $(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$ est un couple redox, il est symbolisé par Cu/Cu^{2+} .
4. L'équation formelle associée au couple Cu^{2+}/Cu est : $\text{Cu} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$.
5. L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les deux couples redox Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn est $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

PILE ELECTROCHIMIQUE PILE DANIELL

A. TRANSFERT DIRECT D'ELECTRONS ENTRE UN OXYDANT ET UN REDUCTEUR

I.1. Activité

Mélanger, dans un bécher, 10 mL d'une solution aqueuse de sulfate de zinc $ZnSO_4$ 0,1 M et 10 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$ 0,1 M.

Introduire dans le bécher une lame de zinc Zn et une lame de cuivre Cu (*figure 1*).

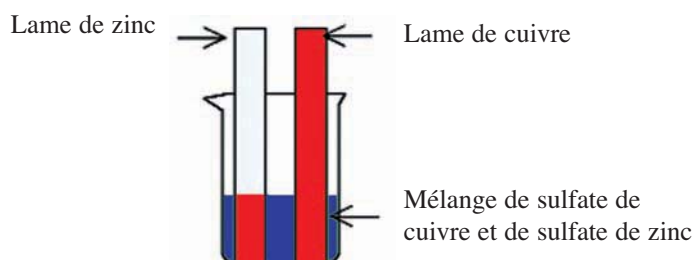


Figure 1. Réaction entre le zinc et les ions cuivre Cu^{2+} .

1. Expliquer le changement de couleur observé au niveau de la lame de zinc.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
3. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

I.2. Interprétation

Le zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre alors que la lame de cuivre reste sans changement visible. Le système précédemment décrit contient les entités chimiques écrites dans l'équation suivante:



Le dépôt de cuivre métallique observé sur la lame de zinc provient de la réaction d'oxydoréduction entre les ions Cu^{2+} de la solution et le zinc métallique.

L'élément cuivre passe donc de l'état ionique Cu^{2+} à l'état métallique Cu. Cette transformation n'aurait pas pu se produire s'il n'y avait pas eu **un transfert d'électrons** du zinc vers les ions Cu^{2+} .

Ainsi, un ion Cu^{2+} , arrivant au contact du zinc métallique Zn, lui prend deux électrons et se transforme en cuivre métallique Cu. Le zinc métallique se transforme en ion Zn^{2+} qui passe en solution.

Dans ces conditions de température et de concentration la réaction directe (+ 1) est **spontanée**. Dans cette expérience le zinc Zn et l'ion cuivre (II) Cu^{2+} , étant en **contact**, se transforment en ions zinc (II) Zn^{2+} et en cuivre métallique suite à un **transfert direct** d'électrons.

Est-il possible de réaliser la même transformation sans qu'il y ait contact direct entre le zinc Zn et l'ion cuivre (II) Cu^{2+} ?

B. PILE ELECTROCHIMIQUE: PILE Daniell

I.1. Activité

Dans un premier bécher contenant une solution de sulfate de cuivre (II) (CuSO_4) de concentration C_1 égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, plonger une lame de cuivre Cu bien **décapée**.

Dans un deuxième bécher contenant une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) de concentration C_2 égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, plonger une lame de zinc bien **décapée** également.

Relier les deux solutions électrolytiques par un **pont salin**. Brancher un milliampèremètre en série avec un résistor (R) et un interrupteur (K) entre les deux lames métalliques (*figure 2*).

- 1) *Qu'observe-t-on dès la fermeture de l'interrupteur ?*
- 2) *Quels sont les changements subis par les constituants de la pile après une certaine durée ?*
- 3) *Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite.*

Pour décaper la lame de zinc il suffit de la plonger pendant quelques secondes dans une solution d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ M}$ environ. La lame de cuivre doit être décapée selon la même procédure mais en utilisant une solution d'acide nitrique $0,1 \text{ M}$ environ. Les lames sont ensuite lavées à l'eau distillée. On peut aussi décaper les lames en les frottant au papier abrasif.

Le pont salin est obtenu :

- a) soit en imbibant un papier filtre, replié en éventail, d'une solution de nitrate de potassium par exemple) ;
- b) soit en introduisant la solution de nitrate de potassium additionnée de gélose dans un tube de verre à travailler en forme de U. Pour cela on dissout 5 g de nitrate de potassium dans 50 mL d'eau. A cette solution on ajoute 1 g environ de gélose (agar-agar) et on chauffe le mélange pendant quelques minutes. On remplit tout de suite le tube en U à l'aide d'une seringue avec la solution chaude. On laisse le tube refroidir avant de l'utiliser.

I.2. Interprétation

Dès la fermeture de l'interrupteur, on observe instantanément une indication par l'ampèremètre de la circulation d'un courant de la borne correspondant au cuivre (b_{Cu}) vers la borne correspondant au zinc (b_{Zn}). Le dispositif formé par les deux compartiments, renfermant chacun un couple redox et reliés par un pont salin, débite un courant ; il fonctionne comme générateur de courant. Il s'agit d'une pile où b_{Cu} est la borne **positive** et b_{Zn} est la borne **négative**.

Cette pile qui met en jeu les deux métaux cuivre et zinc et les solutions aqueuses des sels correspondants est connue sous le nom de **pile Daniell**.

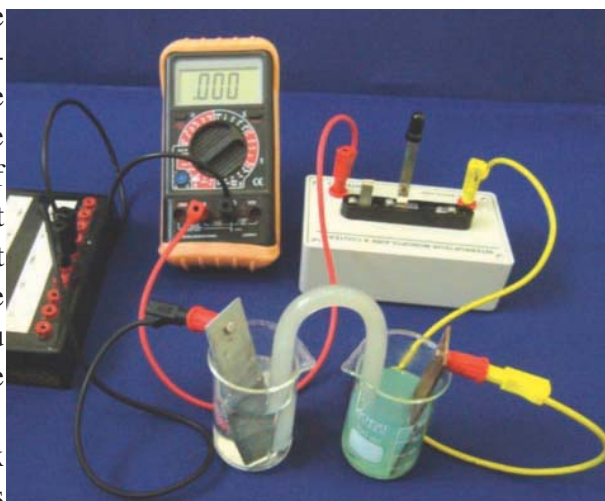


Figure 2. Réalisation de la pile Daniell

Il est donc possible en séparant le zinc Zn de l'ion cuivre Cu^{2+} (et le cuivre Cu de l'ion zinc Zn^{2+}) grâce à la réalisation de la pile, de mettre en évidence expérimentalement le transfert d'électrons sous la forme d'un courant électrique. Pour cette pile, chaque couple redox est dans un compartiment séparé: Cu^{2+}/Cu est dans un compartiment et Zn^{2+}/Zn est dans l'autre compartiment.

La pile Daniell est un système chimique constituée de deux compartiments contenant l'un le métal cuivre en contact avec un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec un sel de zinc (II) communiquant à l'aide d'un pont salin ou une paroi poreuse.

Chaque compartiment de la pile ou **demi-pile** correspond à un couple redox.

Une **demi-pile** est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).

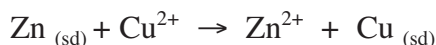
L'apparition d'un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre et la diminution progressive de la masse de la lame de zinc témoigne d'une réaction chimique qui se déroule dans la pile.

Les électrons qui circulent à travers le circuit extérieur sont libérés, au niveau de la **demi-pile** renfermant le couple redox Zn^{2+}/Zn , par les atomes de zinc qui **s'oxydent** en ions zinc Zn^{2+} , et sont captés par les ions cuivre (II) Cu^{2+} qui se **réduisent** en Cu atomique au niveau de la demi-pile renfermant le couple redox Cu^{2+}/Cu . Au cours de cette transformation le transfert des électrons du zinc métallique aux ions cuivre (II) Cu^{2+} est **indirect**.

Les transformations qui se produisent effectivement dans chaque demi-pile sont :

- **au niveau de la lame de zinc** : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxydation).
- **au niveau de la lame de cuivre** : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (réduction) ;

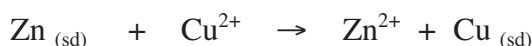
La réaction spontanée qui se produit quand la pile débite du courant est symbolisée par l'équation :



Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Remarques

- 1) Les bornes d'une pile sont ses deux extrémités, qui doivent être connectées aux conducteurs extérieurs. Ces extrémités ne sont pas électriquement identiques. Pour cette raison la pile est un dipôle dissymétrique. L'électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode** et l'électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.
- 2) Si on ouvre le circuit à l'extérieur de la pile (en ouvrant l'interrupteur par exemple), le courant ne passe plus et la réaction s'arrête également.
- 3) Lorsque la pile Daniell débite du courant il se produit **spontanément** la réaction d'oxydo-réduction :



En conséquence, la concentration molaire des ions Cu^{2+} diminue dans l'un des compartiments de la pile tandis que la concentration molaire des ions Zn^{2+} augmente dans l'autre. Le pont salin assure donc la neutralité électrique des deux solutions grâce au déplacement des ions dispersés dans la gélose. Si par exemple le pont salin contient une solution de chlorure de potassium gélifiée, les ions chlorure Cl^- migrent vers la gauche et les ions potassium K^+ migrent vers la droite (**figure 3**) ce qui permet de conserver la neutralité électrique de chaque compartiment.

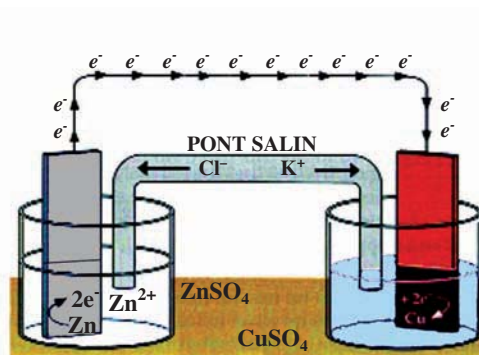
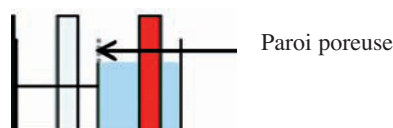


Figure 3 : Mouvement des porteurs de charge dans la pile Daniell et dans le circuit extérieur

- 4) La fonction d'un pont salin peut être assurée par une paroi poreuse appropriée :



I.3. Représentation de la pile Daniell et équation chimique associée

I.3.a. Représentation de la pile Daniell

La pile que nous venons d'étudier peut être représentée :

- soit par un schéma (*figure 4*) dans lequel il est indispensable de préciser la nature des électrodes et des électrolytes,

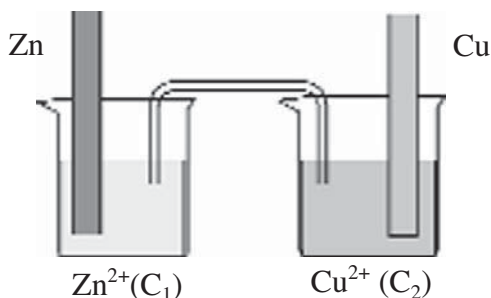


Figure 4 Représentation schématique de la pile formée par les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

- soit par le symbole suivant :



Dans cette représentation, le trait vertical représente une séparation entre deux phases et le double trait représente le pont salin (ou la paroi poreuse). De chaque côté du pont salin se trouve une demi-pile correspondant à un couple redox.

Remarques

1) Dans le symbole de la pile on indiquera les concentrations des entités chimiques ioniques mises en jeu au cours du fonctionnement de la pile lorsqu'elles sont connues. Pour la pile Daniell on écrit:

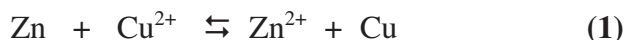


2) Les traits de séparation entre phases ne doivent pas être confondus avec le trait incliné utilisé dans le symbole d'un couple redox Ox/Red.

I.3.b. Equation chimique associée à une pile

A toute représentation (schématique ou symbolique) d'une pile, on associe une équation chimique écrite **conventionnellement** de la façon suivante: chaque **réducteur doit être placé du même côté (droite ou gauche) dans l'équation chimique et dans la représentation de la pile.**

L'équation chimique associée à la pile Daniell représentée ci-dessus (*figure 4*) est :



Si on avait commencé par écrire l'équation chimique, il faudrait alors représenter la pile en conformité avec cette écriture.

Les piles objets de l'étude abordée dans ce thème sont conventionnellement représentées soit par un schéma comportant des indications sur la nature des électrodes et des solutions électrolytiques utilisées soit par le symbole $\text{Red}_1 | \text{Ox}_1 || \text{Ox}_2 | \text{Red}_2$ (Ox_2 et Ox_1 sont à l'état ionique et Red_1 et Red_2 sont à l'état métallique).
L'équation chimique associée à ce type de pile est de la forme :



Exercice d'entraînement

Enoncé

1/ Représenter par un schéma, la pile Daniell formée à partir des deux couples redox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ en plaçant le réducteur Cu à gauche dans le cas où on a :

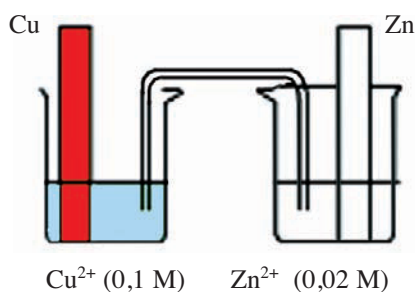
$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Zn}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

2/ Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.

3/ Ecrire l'équation chimique associée.

Réponse

1/

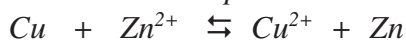


2/ Le symbole correspondant à ce schéma de pile est :



3/ Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit être écrit à gauche de l'équation chimique. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile doit être écrit à droite de l'équation chimique.

L'équation chimique associée à ce schéma de pile est :



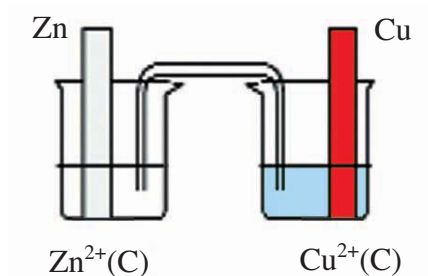
I.4. Force électromotrice de la pile Daniell

En électrochimie, la définition de la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est : $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit ouvert.

$V_{b,G}$ et $V_{b,D}$ représentent respectivement le potentiel électrique de la borne de gauche et le potentiel électrique de la borne de droite. Il découle de cette définition que la f.é.m. est une grandeur **algébrique**.

I.4.a. Activité

Réaliser la pile **Daniell** décrite par la figure 4 et mesurer sa f.e.m E_1 lorsque $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$.



1/ Exprimer E en fonction du potentiel électrique de chacune des bornes de la pile.

2/ Faire débiter la pile dans un circuit extérieur et indiquer le sens de circulation du courant obtenu.

3/ Déduire la réaction redox qui se produit quand la pile débite.

I.4.b. Interprétation

Appliquons la définition de la force électromotrice E à la pile Daniell réalisée dans le cas où les concentrations de Cu^{2+} et de Zn^{2+} sont égales :

$$E_1 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Cu} - V_{b,Zn}$$

Un ampèremètre en série avec un résistor branché aux bornes de la pile indique, dans le cas où $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$, un déplacement d'électrons de la "borne zinc" vers la "borne cuivre".

La borne de droite (borne cuivre) est la borne positive car le courant électrique sort toujours d'un générateur par la borne positive.

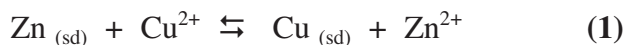
En conséquence : $V_{b,Cu} > V_{b,Zn}$ et la force électromotrice E_1 est **positive**.

Un voltmètre branché aux bornes de la pile ne débitant aucun courant indique, lorsque sa borne "Com" est reliée à la borne de zinc, une d.d.p : $V_{b,Cu} - V_{b,Zn} = 1,1V$

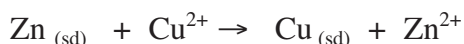
$$E_1 = V_{b,Cu} - V_{b,Zn} = + 1,1 V.$$

Les ions Cu^{2+} en contact avec la lame de cuivre captent ces électrons et se réduisent en cuivre atomique qui se dépose sur l'électrode. Simultanément, le zinc Zn s'oxyde en ions Zn^{2+} en libérant des électrons.

Comme l'équation chimique associée à la pile est :

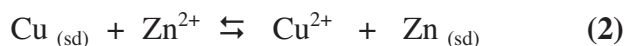


On en déduit que c'est la réaction **(+1)** qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} :



Remarque

Pour la pile Daniell symbolisée par : $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{C}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{C}) \mid \text{Zn}$, l'équation chimique associée à cette pile est :



et le schéma correspondant est représenté par la figure 5 :

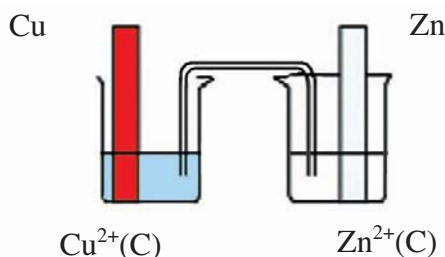


Figure 5 Représentation schématique de la pile correspondant à l'équation chimique (2).

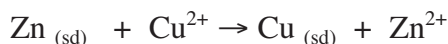
En changeant le schéma d'une pile on ne change pas les polarités de ses bornes : la borne positive est toujours la borne cuivre. Donc $V_{bCu} > V_{bZn}$. En conséquence :

$$E_2 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Zn} - V_{b,Cu} = -1,1 \text{ V} < 0$$

La force électromotrice **E_2 est négative.**

A partir du sens de circulation du courant on déduit le sens de circulation des électrons. On conclut que **la réaction (-2)** a lieu spontanément dans la pile :

Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} .



Or la réaction **(-2)** est la même que la réaction **(+1)**. En changeant le schéma d'une pile on ne change pas la réaction qui se produit dans cette pile.

Il est évident que le choix arbitraire fait par l'expérimentateur pour la représentation de la pile qu'il est en train d'étudier ne modifie ni la polarité des bornes, ni la nature de la réaction qui s'y produit.

A partir des définitions et des conventions internationales que nous avons adoptées il est possible de dégager les conclusions essentielles suivantes :

a/ Si la borne positive est à **droite** de la pile, la f.é.m. **E est positive** et la réaction directe de l'équation chimique associée est possible spontanément.

Les électrons circulent de gauche à droite dans le circuit extérieur de la pile.

b/ Si la borne positive est à **gauche**, la f.é.m. **E est négative** et la réaction inverse de l'équation chimique associée est possible spontanément.

Les électrons circulent de droite à gauche dans le circuit extérieur.

Ces conclusions sont tout à fait générales pour toutes les piles.

Le signe de la f.é.m. **E** est étroitement lié à la représentation de la pile.

C. AUTRES EXEMPLES DE PILES ELECTROCHIMIQUES

I. LA PILE LECLANCHE

I.1. Description

La pile Leclanché (appelée aussi pile saline) possède une f.é.m.nominale de 1,5 V. Elle est constituée de deux compartiments.

a) Dans le premier compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte constitué d'une solution gélifiée de chlorure d'ammonium NH_4Cl et de chlorure de zinc ZnCl_2 . Cet électrolyte joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. L'électrode de zinc constitue le **pôle négatif** ;

b) Dans le deuxième compartiment on a une tige en graphite en contact direct avec du dioxyde de manganèse MnO_2 solide et du graphite en poudre. L'électrode de graphite constitue le **pôle positif** (figure 6).

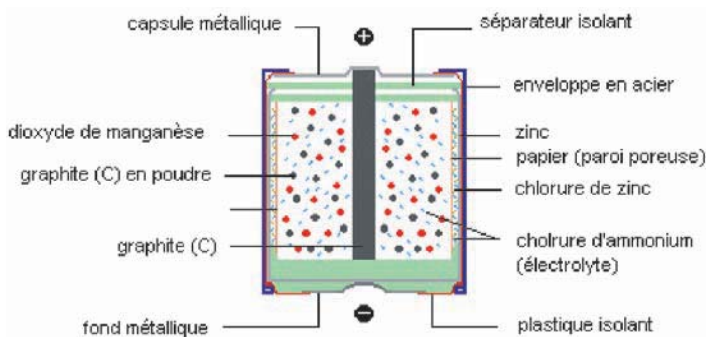


Figure 6 Schéma d'une coupe de la pile leclanché.

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile Leclanché sont :



La pile Leclanché peut être symbolisée par:



Dans ce symbole le double trait symbolise l'électrolyte constitué d'une solution gélifiée de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

I.2. Réactions aux électrodes et équation chimique associée

Un ampèremètre en série avec un résistor branché entre les bornes de la pile indique une circulation des électrons de l'enveloppe en zinc vers l'électrode en graphite.

Cela nous permet de déduire que:

L'électrode de zinc constitue le **pôle négatif de la pile**.

L'électrode de graphite constitue son **pôle positif**.

Les transformations aux électrodes sont :

- à l'anode :

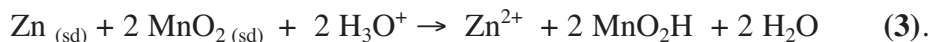
Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} selon l'équation formelle : $\text{Zn}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

- à la cathode :

L'élément manganèse Mn passe du degré d'oxydation (IV) au degré d'oxydation (III) suite à une réduction du dioxyde de manganèse MnO_2 selon l'équation formelle :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile Leclanché débite un courant électrique est représentée par l'équation chimique :



Un voltmètre, borne "Com" branchée à la "borne zinc", indique une f.é.m. nominale de 1,5 V.

Remarques

a) Quand la pile débite du courant le zinc Zn et le dioxyde de manganèse sont consommés par la réaction (3). La pile est déchargée si l'une au moins des deux espèces disparaît entièrement. Si la lame de zinc n'est pas assez épaisse, elle peut être percée l'électrolyte se trouve alors en contact direct avec les appareils usagers. Comme cet électrolyte est riche en ions hydronium cela pourrait endommager ces appareils électriques.

b) Les ions hydronium H_3O^+ nécessaires à la réaction (3) sont issus de la réaction des ions ammonium NH_4^+ avec l'eau :



II. LES PILES ALCALINES

Les piles alcalines sont des piles dont l'électrolyte est une solution de base forte gélifiée. Selon la nature de l'électrolyte ou de l'un des constituants on distingue :

II.1. La pile Mallory

II.1.a. Description

La pile Mallory possède une f.é.m. nominale de 1,5 V. Elle est constituée par les couples redox $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2\text{H}$. Les électrodes sont en zinc métallique et en acier.

L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium gélifiée à 40 % en masse.

La pile Mallory peut être symbolisée par :



Dans ce symbole le double trait symbolise l'électrolyte constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium gélifiée.

II.1.b. Réactions aux électrodes et équation chimique associée

Quand la pile débite du courant dans un circuit extérieur le courant sort par l'électrode d'acier qui est la borne positive. Les électrons circulent donc de l'électrode de zinc vers l'électrode d'acier. En conséquence on a :

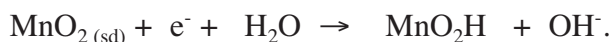
- à l'anode :

Le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} qui réagissent avec les ions hydroxyde de l'électrolyte pour former le complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ selon la demi-équation :



- à la cathode :

Le dioxyde de manganèse MnO_2 est réduit en manganite MnO_2H selon la demi-équation:



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant électrique est représentée par l'équation chimique :



II.2. La pile à oxyde d'argent

II.2.a. Description

La pile à oxyde d'argent (pile bouton) possède une f.é.m. nominale de 1,55 V. Elle est constituée de deux compartiments (*figure 7*).

a) Dans le premier compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte constitué d'hydroxyde de potassium à 40% en masse gélifiée.

Cet électrolyte joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. L'électrode de zinc constitue le **pôle négatif** ;

b) Dans le deuxième compartiment on a une tige en argent en contact direct avec de l'oxyde d'argent Ag₂O et du graphite en poudre. L'électrode d'argent Ag constitue le **pôle positif** .

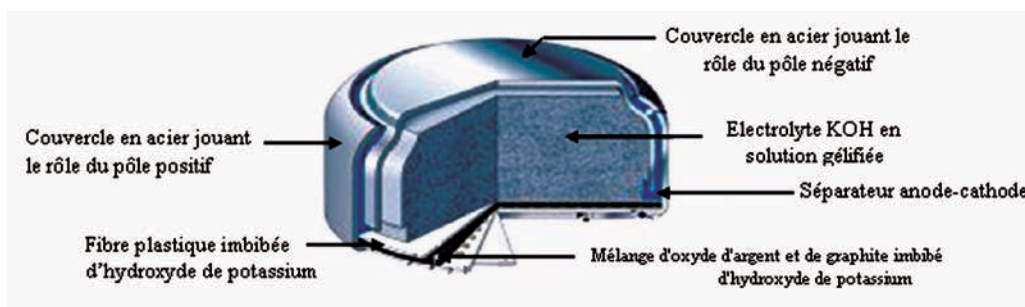
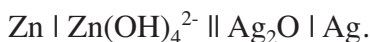


Figure 7 Schéma d'une coupe de la pile à oxyde d'argent.

Les deux couples redox mis en jeu dans la pile à oxyde d'argent sont :



La pile à oxyde d'argent peut être symbolisée par:

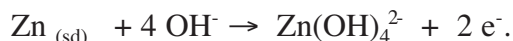


II.2.b. Réactions aux électrodes et équation chimique associée

Quand la pile débite du courant dans un circuit extérieur le courant sort par l'électrode d'argent qui est la borne positive. Les électrons circulent donc de l'électrode de zinc vers l'électrode d'argent. En conséquence on a :

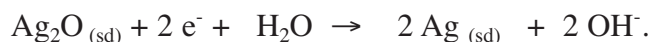
- à l'anode :

Le zinc est oxydé en ions Zn²⁺ qui réagissent avec les ions hydroxyde de l'électrolyte pour former le complexe Zn(OH)₄²⁻ selon la demi-équation :

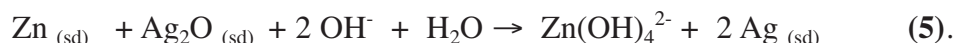


- à la cathode :

L'oxyde d'argent Ag_2O est réduit selon la demi-équation :



La réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant est représentée par l'équation chimique :



Remarques

- a) La résistance interne des piles alcalines est beaucoup plus faible que celle des piles salines tel que la pile Leclanché.
- b) Les piles alcalines sont souvent commercialisées sous forme de pile "bouton".

Exercice résolu

Énoncé

1/ Schématiser, avec toutes les indications utiles, la pile associée à l'équation chimique



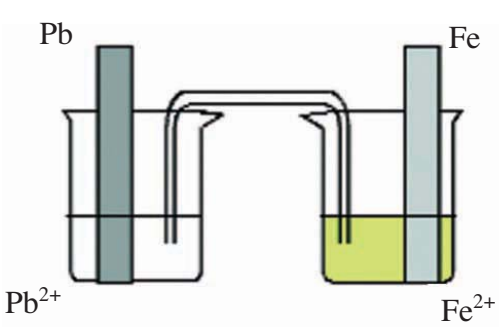
2/ Donner le symbole de la pile étudiée.

3/ On réalise la pile avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de la f.é.m. donne $E = -0,27 \text{ V}$.

a) Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

b) Quelle est la transformation chimique qui se produit quand la pile débite du courant?

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- Les indications utiles qui sont à préciser dans le schéma d'une pile sont : la nature des électrodes, la nature des ions métalliques mis en jeu au cours du fonctionnement de la pile (avec leur concentrations si elles sont données) sans oublier le pont salin.</p>	<p>1/ Les réducteurs sont Pb et Fe. La demi-pile de droite est formée d'une lame de fer plongeant dans une solution contenant Fe^{2+}. La demi-pile de gauche est constituée d'une lame de plomb plongeant dans une solution contenant Pb^{2+}.</p> 

- Utiliser des traits verticaux pour indiquer la séparation entre les deux phases (métal solide et ions en solution aqueuse) et un double trait vertical pour indiquer la séparation entre les deux demi-piles.

- La f.é.m. mesure la d.d.p aux bornes de la pile en circuit ouvert.

- Une f.é.m. positive indique que la borne positive de la pile est à droite du schéma adopté.

- La polarité des bornes de la pile est liée à la réaction spontanée qui s'y déroule: si $V_{b,D} - V_{b,G} < 0$ cela veut dire que la réaction inverse de l'équation associée à la pile se produit spontanément.

2/ La pile est symbolisée par : $Pb|Pb^{2+} || Fe^{2+}|Fe$

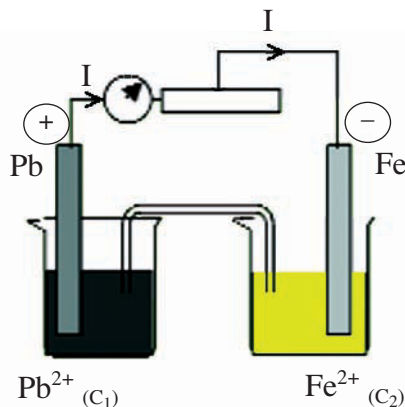
3/ a) La force électromotrice est définie par :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ en circuit ouvert.}$$

La borne de droite est la borne fer donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Fe} - V_{b,Pb}$$

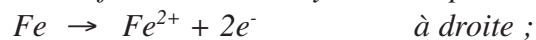
or E est négatif ; en conséquence $V_{b,Fe} - V_{b,Pb} < 0$: la borne de gauche (borne plomb) est la borne positive et le courant circule dans le circuit extérieur du plomb vers le fer.



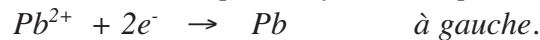
b) Les électrons circulent dans le circuit extérieur en sens inverse du courant, c'est à dire du fer vers le plomb.

Les transformations qui se produisent dans chaque compartiment sont :

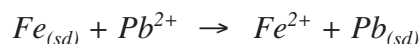
- l'oxydation du fer en ion Fe^{2+} symbolisée par :



- la réduction de Pb^{2+} en plomb symbolisée par :



La transformation qui se produit quand la pile débite est donc la réaction inverse (-6) :



L'ESSENTIEL DU COURS

- Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique".
- Une demi-pile est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).
- La pile Daniell est un système chimique constituée de deux compartiments contenant l'un le métal cuivre en contact avec un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec un sel de zinc (II) communiquant à l'aide d'un pont salin.
- Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction.
- En électrochimie, la définition de la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ en circuit ouvert.}$$

- La pile Leclanché est constituée des deux couples redox Zn^{2+}/Zn et MnO_2/MnO_2H séparés par un électrolyte constitué d'une solution gélifiée de chlorure d'ammonium NH_4Cl et de chlorure de zinc $ZnCl_2$.
- La pile Mallory est constituée des couples redox $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ et MnO_2/MnO_2H . L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium gélifiée.
- La pile à oxyde d'argent est constituée des couples redox $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ et Ag_2O/Ag séparés par un électrolyte constitué d'une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium.

Adresses de sites Internet conseillés

www.uelpcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque/apprendre/chapitre5bis/partie2/titre9.htm
WWW.ping.be/at_home/pileflash.htm
www.ostralo.net/3_animations/swf/pile.swf
www.edunet.tn/ressources/resdisc/physique/monastir/pile/epd.htm
dspt.club.fr/les_piles.htm
montblancsciences.free.fr/terms/chimie/cours/c11.htm

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIFS

- a) Réaliser des piles de type pile Daniell
- b) Déduire à partir de la mesure des f.é.m. le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se déroule dans chaque pile.

II. TRAVAIL EXPERIMENTAL

Réaliser les piles suivantes :

- (**P₁**) Préparer deux béchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,1 M et l'autre une solution de nitrate de Plomb (II) 0,1 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de plomb toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.
- (**P₂**) Préparer deux autres béchers l'un contenant une solution de sulfate de cuivre (II) 1 M et l'autre une solution de nitrate de Plomb (II) 1 M. Introduire dans le premier une lame de cuivre et dans le second une tige de plomb toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin
- (**P₃**) Préparer encore deux autres béchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,01 M et l'autre une solution de chlorure de fer (II) 0,01 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de fer toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin

III. TRAVAIL A EFFECTUER

Pour chacune des trois piles précédentes:

- mesurer la f.é.m. et préciser le pôle positif de la pile ;
- relier les bornes de chacune des piles à une portion de circuit comportant en série un résistor et un milliampèremètre et repérer le sens du courant dans le circuit extérieur ;
- déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se produit dans chaque pile.

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

1. Quels sont les couples redox qui forment la pile Daniell ?
2. Quel est le rôle du pont-salin dans une pile ?
3. De quoi est constituée une demi-pile ?
4. Définir la f.é.m. d'une pile électrochimique. Comment peut-on la mesurer ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. La f.é.m. d'une pile est toujours positive.
2. En changeant le schéma d'une pile on change les polarités de ses bornes.
3. L'équation chimique associée à un schéma de pile donné peut être écrite d'une manière quelconque.
4. Le pôle négatif d'une pile est le siège d'une réaction d'oxydation.

C. Q.C.M.

Choisir la bonne réponse.

1. Pour déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur d'une pile il faut connaître :
 - a) le signe de la f.é.m. de la pile ;
 - b) le symbole de la pile ;
 - c) l'équation chimique associée à la pile.
2. La f.é.m. d'une pile est par définition égale à :
 - a) $E = V_{b,G} - V_{b,D}$ en circuit ouvert ;
 - b) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit ouvert ;
 - c) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit fermé.
3. L'équation chimique associée à une pile permet de déterminer :
 - a) le schéma ou le symbole de la pile ;
 - b) la polarité des bornes de la pile ;
 - c) le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur de la pile.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

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

Exercice n°1

1. Représenter par un schéma clair la pile formée par les couples redox Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb dont l'électrode en plomb est placée à droite.
2. Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.
3. Ecrire l'équation chimique associée.

Exercice n°2

1. a) Schématiser la pile associée à l'équation chimique : $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Zn}^{2+}$
b) Donner le symbole de la pile étudiée.
2. Une mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E = + 0,63 \text{ V}$ lorsque $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]$.
a) Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
b) Quelles sont les transformations qui ont lieu dans chaque compartiment ? Quelle est la réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Exercice n°3

On considère la pile symbolisée par : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Co}^{2+}(0,01 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Co}$.

1. a) Représenter avec toutes les indications utiles cette pile par un schéma.
b) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
2. Une mesure de la f.é.m. nous permet de déduire que la borne positive est la borne de gauche.
a) Préciser le signe de la f.é.m.
b) Déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur quand la pile débite du courant.
c) Déduire l'équation chimique qui symbolise la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite du courant.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°4

1. Si on plonge un fil de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique à pH nul, on n'observe pas de réaction. Dans les mêmes conditions un fil de plomb donne lieu à un dégagement de dihydrogène.
 - a) Écrire l'équation de la réaction qui s'est produite.
 - b) Classer les corps simples Pb, Cu et H₂ par pouvoir réducteur croissant.
2. a) Déduire du résultat précédent, quel sera le pôle positif de la pile suivante :
$$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (1\text{M}) \mid \text{Pb}.$$
 - b) Écrire l'équation de la réaction redox spontanée qui se produit quand la pile débite du courant et schématiser la pile en indiquant le sens du courant et des électrons.
 - c) Écrire l'équation de la réaction associée à cette pile. Déduire le signe de la f.é.m. de cette pile.

Exercice n°5

On considère la pile Leclanché constituée par les couples redox Zn^{2+}/Zn et $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2\text{H}$. L'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium où la quantité d'ions hydronium est égale à 10^{-4} mol.

1. La solution d'électrolyte est-elle acide ? neutre ? ou basique ?
2. Écrire l'équation chimique qui se produit pendant la décharge de cette pile.
3. a) En admettant que la plaque de zinc qui enveloppe la pile est de 0,01 mm d'épaisseur, de 4 cm de longueur et de 1 cm de largeur dites lequel des réactifs Zn ou H₃O⁺ n'est pas en excès en admettant que le dioxyde de manganèse est en grand excès par rapport à ces deux entités.
 - b) La plaque de zinc peut-elle se perforer dans ces conditions ?

On donne la masse volumique du zinc : $\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$.

DOCUMENT

LA PILE ELECTRIQUE

Grâce à une réaction chimique, on sait depuis le début du 19^{ème} siècle produire et stocker de l'énergie électrique. La pile électrique qui met à notre disposition un petit stock d'énergie portable, ne cesse d'améliorer ses performances.

I. LES GRENOUILLES OUVERT L'ERE DE L'ELECTRICITE

En 1786, Galvani médecin à Bologne, dissèque des grenouilles pour enseigner l'anatomie et les suspend à un balcon en fer avec des pinces en cuivre pour les faire sécher. Le vent fait osciller les pattes qui tressautent au contact du fer. En cherchant à expliquer ce phénomène, Volta invente en 1800 la pile électrique formée d'un empilement de rondelles de cuivre et de zinc alternées et séparées par des rondelles de drap imbibées de saumure (solution assez concentrée de chlorure de sodium).

II. LA VALSE DES ELECTRONS

Il a fallu plus d'un siècle pour comprendre pourquoi les piles fournissent de l'énergie. Le phénomène est complexe. Quand on plonge un métal dans une solution acide, saline ou alcaline appelée électrolyte (les muscles des grenouilles de Galvani constituent un milieu électrolytique), celui-ci se dissout en émettant des ions positifs dans la solution tout en acquérant une charge négative avec les électrons restants. Si on plonge dans l'électrolyte une seconde électrode qui, par nature se dissout moins bien que la première, elle sera moins négative, d'où la naissance d'une tension (exprimée en volts) entre les deux électrodes.

Ce phénomène s'arrête très vite, car les ions restent comme "collés" au métal devenu négatif: on dit qu'il y a polarisation. Si on veut que le phénomène persiste, il faut d'une part évacuer les électrons (c'est le courant proprement dit) et d'autre part neutraliser les ions positifs.

Globalement il se produit dans la pile une réaction d'oxydoréduction entre deux réactifs, un oxydant et un réducteur qui ne sont pas en contact direct mais séparés d'une part par un fil conducteur qui assure la circulation des électrons et d'autre part par un électrolyte qui laisse passer les ions.

Le réducteur, généralement un métal, voit ses ions positifs passer dans l'électrolyte.

L'oxydant appelé dépolarisant est généralement un ion métallique, il reçoit les électrons par l'intermédiaire du fil conducteur et produit le métal correspondant.

En résumé et dans les cas simples, la pile comprend :

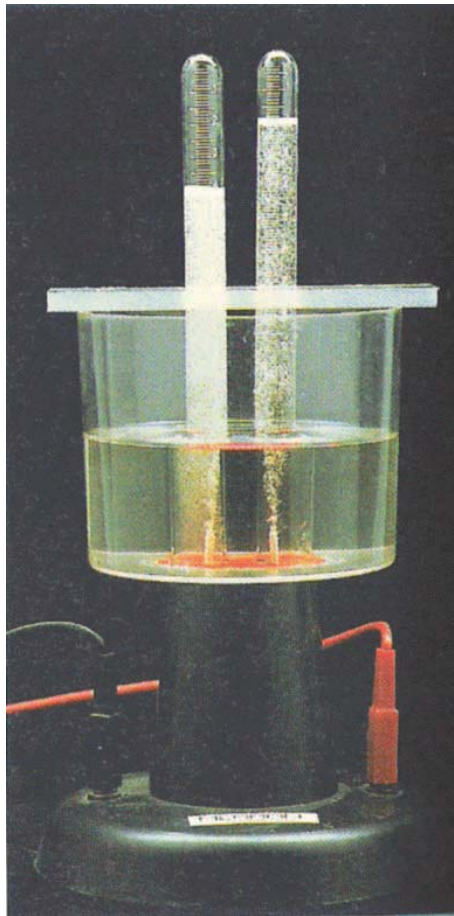
- une électrode consommable (le réducteur) qui produit les électrons et les ions positifs ;
- un électrolyte permettant la circulation des ions ;
- un dépolarisant qui reçoit les électrons et produit le métal correspondant ;
- une deuxième électrode qui amène à l'oxydant les électrons ayant travaillé dans le circuit électrique extérieur.

C'est la nature des électrodes et du dépolarisant qui fixe la tension de la pile. Il y a lieu de signaler que les couples d'électrodes utilisables ne donnent généralement que 1 à 2 volts et que si l'on veut obtenir des tensions supérieures il convient d'associer les piles en série pour former des batteries.

D'après un article paru dans **Molécules** (magazine des industries chimiques de France).

CHAPITRE 4

ELECTROLYSE



L'eau ne se décompose jamais spontanément en dioxygène et en dihydrogène gazeux. Comment peut-on alors préparer ces deux constituants à partir de l'eau ?

OBJECTIFS

- Reconnaître que l'électrolyse est un exemple de réaction imposée.
- Ecrire les équations des transformations chimiques se produisant aux électrodes lors d'une électrolyse.
- Relier les quantités de matière des entités formées à la quantité d'électricité mise en jeu lors d'une électrolyse.
- Citer quelques applications industrielles de l'électrolyse.
- Donner des exemples de piles rechargeables.

PRÉREQUIS

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

Réactions spontanées

1. La décomposition de l'eau selon : $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ est une réaction spontanée.
2. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons.

Piles électrochimiques

1. Une pile électrochimique est formée de deux ou plusieurs couples redox.
2. Le courant qui circule dans le circuit extérieur d'une pile est dû à un déplacement d'électrons.
3. Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique".

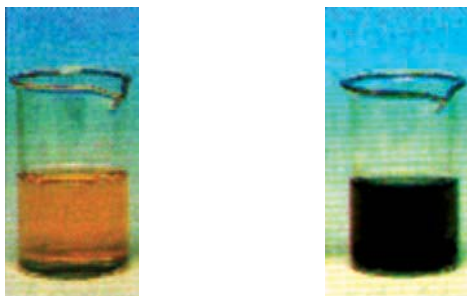
ELECTROLYSE

A. LE PHENOMENE D'ELECTROLYSE : EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE

I. EXEMPLE DE REACTION SPONTANEE : REACTION DU CUIVRE AVEC LE DIBROME EN SOLUTION AQUEUSE

I.1. Activité

Introduire dans un bécher, du cuivre Cu en poudre fine et y ajouter 10 mL environ d'une solution aqueuse de dibrome Br₂ (appelée couramment eau de brome) de concentration molaire égale à 0,01 mol.L⁻¹ environ (*figure 1*).



(a) (b)
Figure 1. Réaction du cuivre avec le dibrome.
(a) : Etat initial (b) : Au cours du temps.

1. Expliquer le changement de couleur observé et la diminution (ou la disparition) de la masse de cuivre.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le mélange.
3. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

I.2. Interprétation

La coloration jaune de la solution de dibrome est due aux molécules de dibrome Br₂. La disparition progressive de cette coloration, l'apparition progressive de la coloration bleue et la diminution de masse de cuivre solide prouvent que le cuivre Cu est passé de l'état métallique Cu à l'état ionique Cu²⁺ et que le dibrome Br₂ s'est transformé en ion bromure Br⁻.

L'équation chimique de la réaction observée est :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox Br₂/Br⁻ et Cu²⁺/Cu.

Cette réaction se produit dès que les réactifs sont mis en présence, sans intervention extérieure: on dit qu'il s'agit d'une **réaction spontanée**.

Une réaction est dite **spontanée** si elle se produit d'elle-même dès que les réactifs sont mis en présence sans intervention extérieure.

II. EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE : ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE BROMURE DE CUIVRE (II)

I.1. Activité

Dans un tube en forme de U, verser une solution de bromure de cuivre (II) CuBr_2 de concentration molaire égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ environ. Plonger dans chaque branche du tube une électrode en graphite. Du côté de l'électrode reliée à la borne positive du générateur ajouter quelques mL de cyclohexane C_6H_{12} .

Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable (*figure 2a*). Fermer l'interrupteur K et augmenter progressivement la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes jusqu'à l'obtention d'un courant d'intensité mesurable. Soit $(U_{AC})_{\min}$ la valeur de la tension minimale permettant la détection d'un courant. Augmenter ensuite la valeur de U_{AC} jusqu'à 5 V environ et laisser débiter le courant électrique pendant une dizaine de minute.

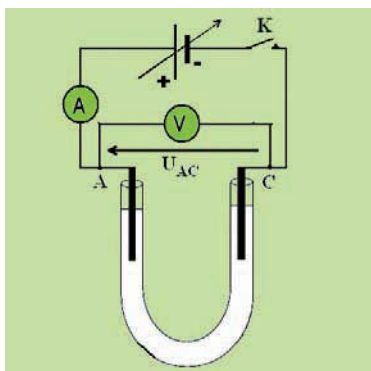


Figure 2a. Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).

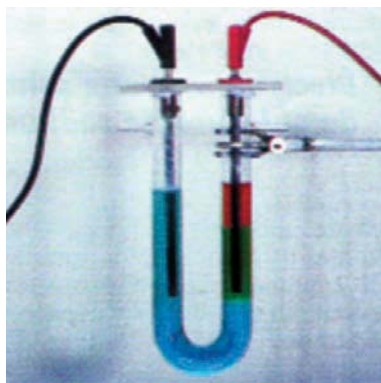


Figure 2b. Dépôt de cuivre et formation de dibrome.

Il est recommandé de réaliser l'expérience sous la hotte ou dans un local bien aéré pour éviter de respirer les vapeurs de dibrome qui peuvent se dégager.

1. Pour quelle valeur minimale de la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes obtient-on un courant mesurable traversant le circuit électrique ?
2. Noter les changements de couleur au voisinage des deux électrodes.
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations qui se produisent aux deux électrodes.
4. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le tube en U.
5. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

I.2. Interprétation

Quand la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes est inférieure à 0,8 volt environ, qui est la tension minimale $(U_{AC})_{min}$, l'ampèremètre indique une intensité du courant électrique nulle et il ne se produit aucune transformation dans le tube en U.

Pour une tension imposée légèrement supérieure à 0,8 V, l'électrode reliée à la borne négative du générateur se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique Cu; alors que la solution au voisinage de l'électrode reliée à la borne positive du générateur devient jaune par suite de la formation du dibrome Br_2 dont une partie se dissout dans l'eau en formant l'eau de brome et l'autre se dissout dans le cyclohexane (*figure 2b*).

Le cuivre ionique Cu^{2+} se transforme en cuivre métallique Cu et les ions bromure se transforment en dibrome moléculaire Br_2 grâce à une tension imposée de l'extérieur. On dit alors qu'on a réalisé une **électrolyse**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant.

Le sens du courant électrique est imposé par le générateur. Dans le circuit extérieur, formé des électrodes et des fils conducteurs, le courant électrique est dû à un déplacement d'électrons. En solution, le passage du courant est assuré par la migration des ions.

Les ions cuivre (II) Cu^{2+} se déplacent vers l'électrode reliée au pôle négatif du générateur c'est-à-dire dans le même sens que le courant alors que les ions bromure Br^- se déplacent dans le sens contraire du courant c'est-à-dire vers l'électrode reliée au pôle positif du générateur (*figure 3*).

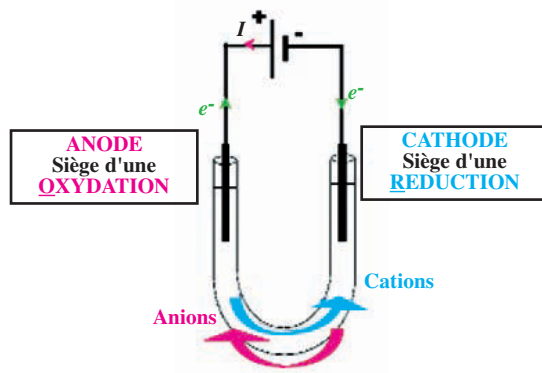
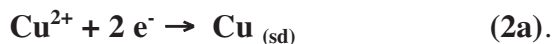


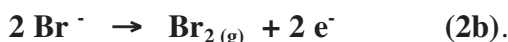
Figure 3. Sens du déplacement du courant, des électrons et des ions.

a) A l'électrode reliée au pôle négatif du générateur les électrons provenant du circuit extérieur sont captés par les ions cuivre (II) Cu^{2+} qui se réduisent en cuivre métallique selon la demi-équation :



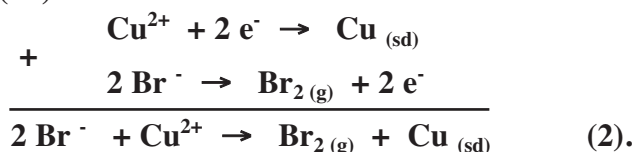
Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au pôle négatif du générateur est le siège d'une réduction. Cette électrode est appelée **cathode**.

b) A l'électrode reliée au pôle positif du générateur les électrons sont libérés dans le circuit extérieur par l'oxydation des ions bromure Br^- en dibrome Br_2 selon la demi-équation :



Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au **pôle positif** du générateur est le siège d'une **oxydation**. Cette électrode est appelée **anode**.

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction observée est obtenue en combinant les deux demi-équations (2a) et (2b) :



La réaction (2) observée, suite au passage du courant, est la réaction inverse de la réaction spontanée (1) entre le métal cuivre et le dibrome en solution aqueuse. Elle a lieu grâce à un apport **continu** d'énergie électrique fournie par le générateur: il s'agit **d'une réaction imposée**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant. Une réaction est dite imposée si elle se produit grâce à un apport continu d'énergie.

Remarques

- 1) | Les ions positifs sont appelés des **cations** car ils migrent vers la **cathode**.
- 2) | Les ions négatifs sont appelés des **anions** car ils migrent vers l'**anode**.
- 3) | En augmentant d'avantage la tension U_{AC} appliquée aux bornes des deux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dibrome et du cuivre métallique.

B. ELECTROLYSE A ELECTRODES ATTAQUABLES : EXEMPLE DE REACTIONS IMPOSEES

I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE CUIVRE (II)

I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) contenant une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ acidifiée par de l'acide sulfurique. Introduire dans l'électrolyseur une électrode en graphite reliée à la borne négative du générateur et un fil de cuivre de faible section relié à la borne positive du générateur.

Appliquer aux bornes des deux électrodes une tension continue U_{AC} de 6 V environ (*figure 4*) et laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes.

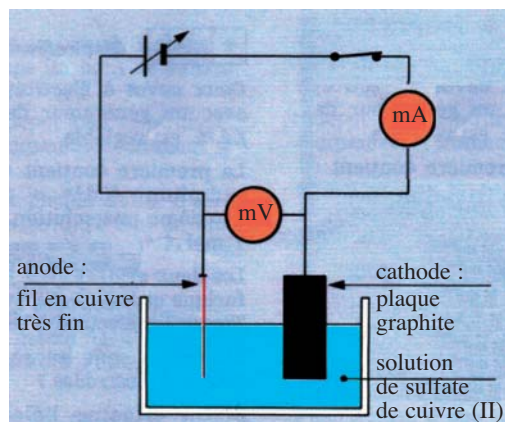


Figure 4. Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II)

1. Quelles modifications subissent les deux électrodes ?
2. Comment qualifie-t-on l'anode et l'électrolyse correspondante ?
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans la cuve.
4. L'intensité de la couleur de la solution change-t-elle au cours du temps ?

I.2. Interprétation

Au cours de l'expérience et après quelques minutes de fonctionnement on constate que l'anode en cuivre est rongée et que la cathode s'épaissit. Si la durée de l'électrolyse est suffisamment longue, l'anode peut disparaître complètement (*figure 5*).

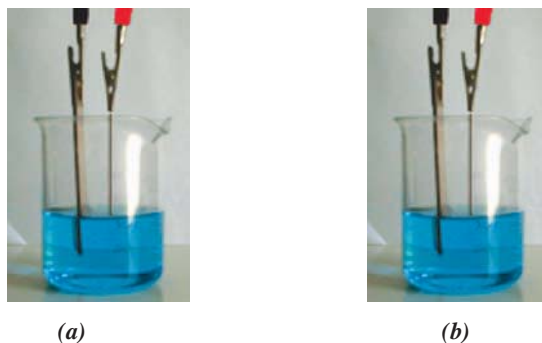


Figure 5. Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II).
(a) Au début de l'expérience (b) Après une dizaine de minute de fonctionnement

L'amincissement de l'anode prouve que le cuivre métallique Cu s'est transformé en ions cuivre (II) Cu^{2+} selon la demi-équation :



On parle alors d'**électrolyse à anode soluble**.

A la **cathode**, les ions cuivre (II) Cu^{2+} sont réduits à l'état de cuivre métallique Cu selon la demi-équation :



Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante:



Le bilan montre que les ions cuivre (II) consommés à la cathode sont régénérés à l'anode. Leur concentration est donc constante ; ceci explique le fait que la solution ne change pas de couleur au cours de l'électrolyse.

Tout se passe comme si l'électrolyse provoque simplement le transport du métal cuivre de l'anode vers la cathode.

I.3. Relation entre la durée d'une électrolyse à anode soluble et la quantité de matière déposée à la cathode

Considérons l'électrolyse à anode soluble d'une solution d'ions M^{n+} , se produisant à courant constant. Désignons par **I** l'intensité du courant qui traverse l'électrolyseur et par **Q** la quantité d'électricité mise en jeu pendant une électrolyse de durée **t** :

$$Q = I.t$$

Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante :



La réduction d'une mole d'ions M^{n+} nécessite la mise en jeu d'une quantité d'électricité équivalente à la charge en valeur absolue transportée par **n** moles d'électron soit une charge équivalente à **Q'** égale à :

$$Q' = n N_A.e$$

Dans cette relation N_A désigne le nombre d'Avogadro et **e** représente la valeur absolue de la charge élémentaire de l'électron. Le produit $N_A.e$ est une constante notée **F** et appelée constante de Faraday, elle est égale à :

$$F = 6,023.10^{23} \times 1,602.10^{-19} = 96488 \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Quand la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'électrolyse est **Q**, la quantité n_M d'ions métalliques réduits en métal M et déposé sur la cathode est donc égale à :

$$n_M = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}$$

Exercice d'entraînement

Énoncé

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 avec deux électrodes en cuivre et en graphite. L'intensité du courant est constante pendant les dix minutes que dure l'électrolyse et vaut $I = 1,30 \text{ A}$.

1/ Écrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

2/ Préciser le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

3/ Calculer la masse m du métal cuivre déposé à la cathode.

Réponse

1/ Il s'agit d'une électrolyse à anode soluble.

- A l'anode : oxydation du cuivre $\text{Cu}_{(sd)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$.

- A la cathode : réduction de Cu^{2+} $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(sd)}$.

L'équation chimique de la réaction d'électrolyse est :



2/ Dans le circuit extérieur, les électrons circulent de l'anode vers la cathode. Le courant électrique circule en sens inverse soit de la cathode vers l'anode.

3/ La quantité de cuivre Cu^{2+} réduit à la cathode au cours de l'électrolyse est égale à :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}.$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{Q}{2F}.$$

D'où :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{1,3 \times 10 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,257 \text{ g}$$

II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

II.1. Affinage des métaux

Certains métaux préparés par voies chimiques contiennent des impuretés. La nature et le pourcentage massique de ces impuretés dépendent du minerai utilisé et du procédé de préparation. Il est parfois nécessaire d'éliminer ces impuretés soit parce qu'elles affectent les propriétés du métal; soit parce qu'elles sont elles-mêmes intéressantes surtout quand il s'agit des métaux précieux (or, argent...) qu'on désire récupérer.

Principe de l'affinage du cuivre

La plus grande partie de la production mondiale de cuivre est utilisée pour la fabrication des câbles électriques. Comme la conductivité électrique est altérée par la présence d'impuretés, la purification du cuivre est donc une opération industrielle indispensable. Cette opération est généralement réalisée par une électrolyse à anode soluble.

Pour cela la solution électrolytique est une solution de sulfate de cuivre (II) acidifiée à l'acide sulfurique. L'anode est constituée du cuivre à purifier (97 à 98 % de cuivre) et la cathode est une plaque de cuivre raffiné (99,9 % de cuivre).

Au cours de l'électrolyse on a les transformations suivantes :

- A la cathode la réduction des ions Cu^{2+} permet d'obtenir du cuivre métallique quasiment pur.
- A l'anode on oxyde le cuivre formant l'anode ainsi que les impuretés zinc Zn, plomb Pb et fer Fe qui sont plus facilement oxydables que le cuivre. Les demi-équations formelles des réactions à l'anode sont donc :



Les impuretés argent Ag et or Au ne s'oxydent pas au cours de cette électrolyse et tombent au fond du bain électrolytique formant ainsi la boue anodique où ils sont récupérés (*figure 6*).

L'opération d'élimination des impuretés par voie électrolytique constitue **l'affinage** (ou la purification) du métal.

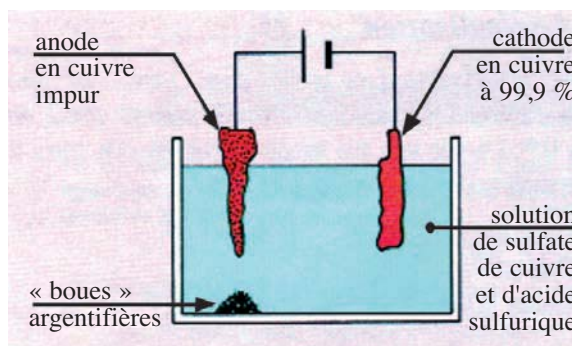


Figure 6. Purification du cuivre par électrolyse à anode soluble.

L'affinage de certains métaux (cuivre, zinc, plomb et fer par exemple) est réalisé par électrolyse à anode soluble.

II.2. Galvanostégie

La **galvanostégie** consiste à déposer par électrolyse une couche métallique mince et adhérente d'un métal sur des objets conducteurs pour les protéger de la corrosion ou pour les embellir.

L'objet à recouvrir par le métal M est immergé dans un bain contenant le cation M^{n+} correspondant et sert de cathode. L'anode est constituée par le métal M.

Par cette technique on peut par exemple déposer sur des objets métalliques, des couches de nickel, d'argent, etc.

Le nickel peut être employé pour galvaniser des pièces en fer pour les protéger des réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air qui sont à l'origine de la corrosion du fer. On peut aussi l'utiliser pour couvrir les objets en laiton qui ont tendance à perdre facilement leur éclat métallique. Le **nickelage** par électrolyse a lieu en utilisant une solution de chlorure de nickel $NiCl_2$ et de chlorure d'ammonium NH_4Cl . La pièce à nickeler constitue la cathode et les anodes sont en nickel pur.

L'argent est aussi employé pour galvaniser des corps métalliques (couverts, pièces décoratives, etc.) dans un but esthétique ou pour les protéger de la corrosion.

L'**argenture** par électrolyse a lieu dans un bain électrolytique de sel d'argent soumis à un courant électrique de faible intensité. Les anodes sont en argent pur et les cathodes sont constituées par les objets conducteurs à argenter (*figure 7*).



Figure 7. Argenture de cuillères à soupe par électrolyse à anode soluble

II.3. Galvanoplastie

La **galvanoplastie** consiste à déposer par électrolyse un métal faiblement adhérent à un support afin de pouvoir le détacher par la suite.

Pour cela on réalise d'abord un moule (en plâtre par exemple) au relief très précis de l'objet à reproduire. Pour que ce moule puisse servir de cathode on le rend conducteur en tapissant sa surface intérieure par du carbone graphite. L'anode est constituée par le métal M à déposer et le bain électrolytique contient le cation M^{n+} correspondant. Par électrolyse le moule se recouvre d'un dépôt peu adhérent du métal M qu'on détachera par la suite (*figure 8*).

On réalise de cette manière la reproduction des statuette en cuivre, des pièces d'orfèvrerie et des médailles.

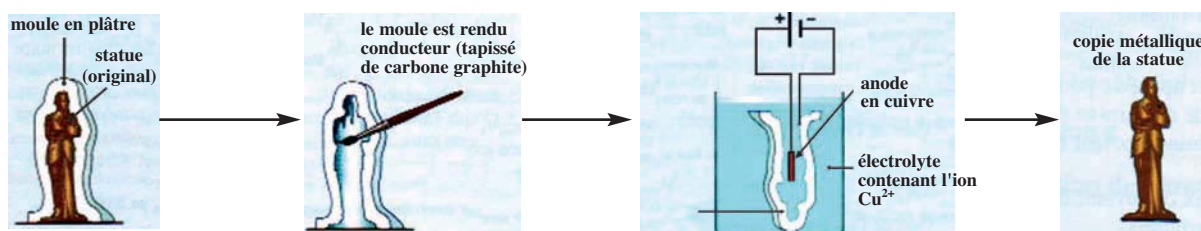


Figure 8. Reproduction d'une statuette par galvanoplastie.

C. ELECTROLYSE A ELECTRODES INATTAQUABLES

I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE D'ETAIN (II)

I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) et deux électrodes de graphite plongeant dans une solution de chlorure d'étain (II) SnCl_2 de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable.

Fermer l'interrupteur K et appliquer une tension U_{AC} aux bornes des deux électrodes de l'ordre de $1,7 \text{ V}$ environ (figure 9 a). Laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes. Ajouter ensuite au voisinage de l'anode quelques gouttes d'encre et noter vos observations.

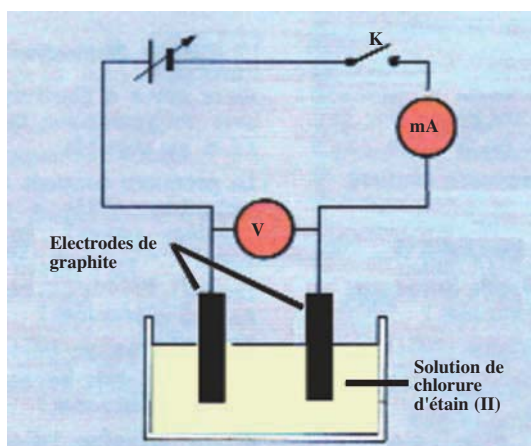


Figure 9a. Schéma du montage de l'électrolyse d'une solution acidifiée de chlorure d'étain (II).

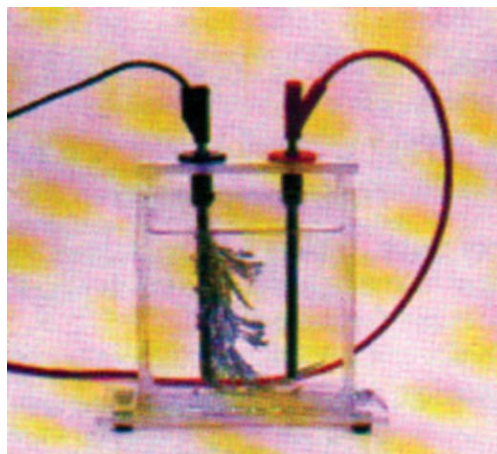


Figure 9b. Dépôt d'étain

1. Qu'observe-t-on au niveau de la cathode et au niveau de l'anode ?
2. Comment peut-t-on interpréter la décoloration de l'encre ajoutée au voisinage de l'anode ?
3. Ecrire les demi-équations qui correspondent aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans l'électrolyseur.

I.2. Interprétation

Lorsque la valeur de la tension U_{AC} devient égale à 1,7 V environ, on observe la formation d'un solide à la cathode et un dégagement gazeux à l'anode (*figure 9 b*).

Le solide obtenu de couleur grise est de l'étain Sn. Le gaz dégagé est du dichlore Cl_2 identifié par la réaction de décoloration de l'encre ajoutée.

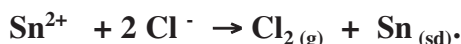
A la cathode, les ions étain Sn^{2+} sont réduits à l'état d'étain métallique Sn selon la demi-équation:



A l'anode, les ions chlorure Cl^{-} sont oxydés en dichlore Cl_2 selon la demi-équation :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les deux demi-équations précédentes:



Au cours de cette électrolyse les électrodes ne subissent aucune transformation chimique, il s'agit d'une électrolyse à **électrodes inattaquables**.

Le dichlore dégagé est responsable de la décoloration de l'encre au voisinage de l'anode.

Remarque

En augmentant la tension U_{AC} appliquée aux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dichlore et de l'étain. Le dioxygène et le dihydrogène qui se forment sont issus de l'électrolyse de l'eau.

Exercice d'entraînement

Énoncé

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dibrome Br_2 à l'anode.

1/ Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.

2/ Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

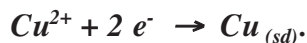
3/ Déterminer la masse m du métal cuivre déposé à la cathode après une électrolyse de durée 30 min sous un courant électrique constant d'intensité I égal à 1 A.

Solution

1/ Les couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont Cu^{2+}/Cu et Br_2/Br^- .

2/ Les électrons circulent de la cathode vers l'anode.

A la cathode, les ions cuivre (II) Cu^{2+} sont réduits en cuivre métallique Cu :



A l'anode, les ions bromure Br^- sont oxydés en dibrome Br_2 :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est :



3/ En utilisant la relation entre la quantité de matière formée n_M et la quantité d'électricité Q débitée sous un courant constant, on en déduit la masse de cuivre déposée:

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m = \frac{1 \times 30 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,59 \text{ g}$$

II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

II.1. Préparation des métaux

L'électrolyse est un procédé très utilisé pour préparer des solides métalliques et des gaz très purs bien qu'il soit coûteux car il consomme beaucoup d'énergie électrique.

II.1.1. Préparation du zinc

Plus de la moitié de la production mondiale de zinc est obtenue par électrolyse. Le minerai de zinc, constitué essentiellement de sulfure de zinc ZnS , est traité pour obtenir une solution de sulfate de zinc ZnSO_4 .

L'électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique est effectuée dans de grandes cuves en béton. Les anodes sont en plomb et les cathodes sont en aluminium. Cette électrolyse est conduite sous une tension continue de 3,5 V avec une intensité de courant pouvant atteindre 8000 A.

Le métal zinc Zn est déposé à la cathode suite à la réduction des ions Zn^{2+} :



Le zinc prélevé de la cathode est fondu dans des fours électriques puis il est coulé en lingots. Le métal obtenu contient plus de 99,95 % de zinc pur.

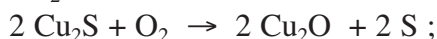
ZINC : Le zinc est un corps simple de couleur grise bleuâtre, sa densité est égale à 7,14 et sa température de fusion est de 420 °C à la pression atmosphérique. Le zinc est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. Il est principalement utilisé comme revêtement protecteur anti-corrosion des aciers et en photogravure. On le trouve également dans les plaques des piles électrochimiques sèches.

II.1.2. Préparation du cuivre

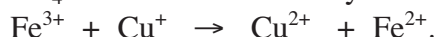
Le métal cuivre peut se trouver à l'état natif mais ces gisements sont à peu près épuisés.

On le trouve surtout à l'état de sulfure de cuivre Cu_2S . Le sulfure est traité par :

- le dioxygène O_2 selon la réaction :



- ou le sulfate de fer (III) $Fe_2(SO_4)_3$ pour obtenir du sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$ selon la réaction d'oxydoréduction :



Les ions cuivre (II) sont ensuite réduits à la cathode en cuivre métallique.

CUIVRE : Le cuivre est un corps simple de couleur rouge brique, sa densité est égale à 8,96 et sa température de fusion est de 1083°C. Les plus grands gisements de cuivre du monde sont des gîtes d'imprégnation de minerais cuprifères sulfurés. Leurs teneurs moyennes en cuivre sont de 1,5 à 5%. Les principaux pays producteurs sont l'Alaska, le Chili, la Rhodésie, l'Oural et les Etats Unis.

D. LES ACCUMULATEURS

I. DEFINITION

Lorsqu'une pile est usée, plutôt que de la jeter, il est possible **théoriquement** de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile et consommés partiellement ou totalement au cours de son fonctionnement. Mais l'électrolyse peut produire des gaz tels que le dihydrogène et le dioxygène qui peuvent déformer et détruire l'enveloppe de la pile. Dans la pratique les piles ne sont pas rechargeables. Pour la plupart des piles commercialisées l'électrolyse ne permet pas de redonner le système initial mais elles donnent souvent des produits inutilisables.

Un **accumulateur** est une pile rechargeable c'est-à-dire qu'il est possible par apport d'énergie électrique de reconstituer les réactifs chimiques initiaux une fois la réaction d'oxydoréduction avec production d'énergie électrique est terminée.

Un accumulateur est une pile rechargeable.

L'accumulateur est capable de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement. On appelle respectivement ces deux opérations **charge** et **décharge**.

Un accumulateur possède donc un cycle de fonctionnement correspondant à deux phases :

a) **la décharge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **générateur**. Dans cette phase le système chimique subit une **réaction spontanée**.

b) **la charge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **électrolyseur** alimenté par un générateur de tension continue. Dans cette phase le système subit une **réaction imposée**.

Les accumulateurs les plus utilisés sont l'accumulateur plomb acide, la pile cadmium-nickel Cd-Ni et la pile nickel-métal hydrure Ni-MH.

II. L'ACCUMULATEUR PLOMB-ACIDE

II.1. Description

Une batterie au plomb est constituée d'un ensemble d'accumulateurs plomb-acide disposé en série (six accumulateurs pour les batteries de 12 V et trois accumulateurs pour les batteries de 6 V). Un élément d'accumulateur possède une tension nominale de 2 V, il comprend :

a) trois grilles en alliage de plomb dont les orifices sont remplis de dioxyde de plomb PbO_2 sous forme de pâte. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif de l'accumulateur;

b) quatre grilles en alliage de plomb contenant du plomb spongieux. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif de l'accumulateur.

Ces grilles sont alternativement disposées dans un bac en matière plastique rempli d'acide sulfurique (de concentration molaire égale à 6 ou 7 mol.L⁻¹ environ). Les grilles de même nature sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant poreux (laine de verre ou matière plastique) qui permet le passage des ions (**figure 10**).

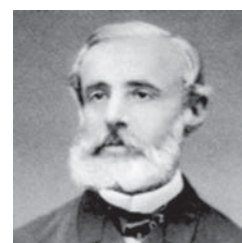
Les deux couples redox impliqués dans le fonctionnement de l'accumulateur au plomb sont :



Un accumulateur au plomb peut être symbolisé par exemple par :



Les réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge et la charge de l'accumulateur sont les suivantes:



Gaston Planté

Physicien français (1834-1889).
Il a inventé l'accumulateur au plomb en 1859.

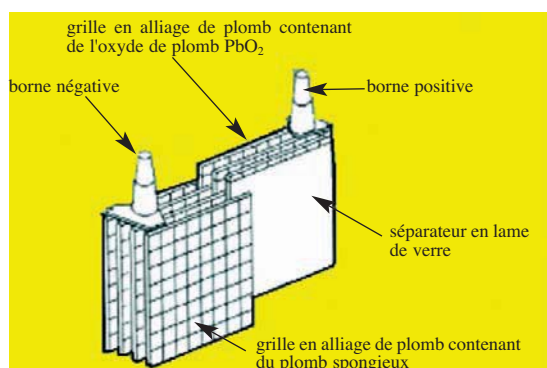
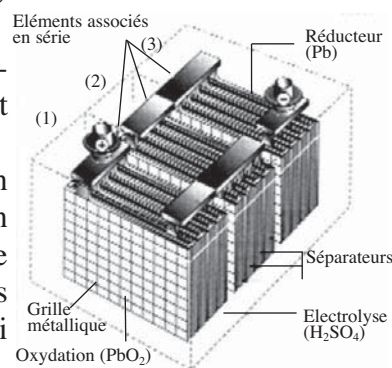


Figure 10. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au plomb.

a) Décharge de l'accumulateur

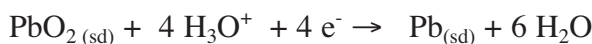
- A la cathode

Le plomb est oxydé en ions Pb^{2+} qui s'associent avec les ions sulfate SO_4^{2-} issus de la dissociation ionique de l'acide sulfurique pour former le sulfate de plomb PbSO_4 qui se dépose à la surface de la cathode :

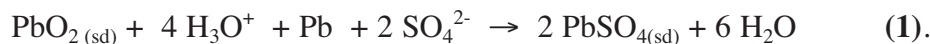


- A l'anode

Le dioxyde de plomb PbO_2 est réduit en plomb selon :

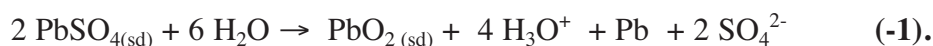


La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse (-1) de la réaction de décharge (1):



Pendant ce processus l'électrolyte s'enrichit en ions hydronium H_3O^+ et on reforme les espèces réactives $\text{PbO}_{2(\text{sd})}$ et $\text{Pb}_{(\text{sd})}$ utiles pour que l'accumulateur puisse débiter de nouveau un courant.

II.2. Utilisation

Les batteries au plomb servent à alimenter les composants électriques des véhicules à moteur à explosion, particulièrement le démarreur. L'alternateur produit un courant qui recharge la batterie.

Les batteries de 12 V (comportant 6 éléments d'accumulateurs) sont généralisées sur les voitures; alors que les véhicules lourds, les bus, les bateaux, etc. utilisent les batteries de 24 V.

Elles peuvent aussi permettre l'éclairage et le fonctionnement de certains appareils électriques (poste T.V, gyrophare, etc.).

Théoriquement une batterie au plomb peut se prêter à une infinité de cycles de charge et décharge. En réalité au cours du temps des phénomènes irréversibles réduisent la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et peuvent conduire à sa détérioration.

Les principales causes de dégradation d'une batterie au plomb sont :

a) la sulfatation

Le sulfate de plomb $PbSO_{4(sd)}$ formé au cours de la décharge par la réaction (1) se détache en partie des électrodes et ne peut plus être transformé en dioxyde de plomb $PbO_{2(sd)}$ pendant le processus de charge: c'est la **sulfatation**.

La sulfatation réduit la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et conduit lentement à sa détérioration.

b) l'oxydation des électrodes

Lorsque le niveau de l'électrolyte dans une batterie diminue considérablement à cause d'une utilisation intensive ou d'une température extérieure assez élevée, les électrodes entrent en contact avec l'air et s'oxydent. A la longue, la capacité de la batterie à emmagasiner de l'énergie électrique est affectée même si le niveau de l'électrolyte est ajusté.

III. L'ACCUMULATEUR CADMIUM-NICKEL

III.1. Description

Un élément d'accumulateur cadmium nickel possède une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

a) plusieurs toiles en acier recouvertes de **cadmium Cd**. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle négatif** ;

b) plusieurs toiles en acier recouvertes **d'oxyde de nickel hydraté** $NiO(OH)$. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle positif**.

Ces toiles sont alternativement disposées dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration égale à 5 mol.L^{-1} , elles sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant en feutre synthétique (*figure 11*).

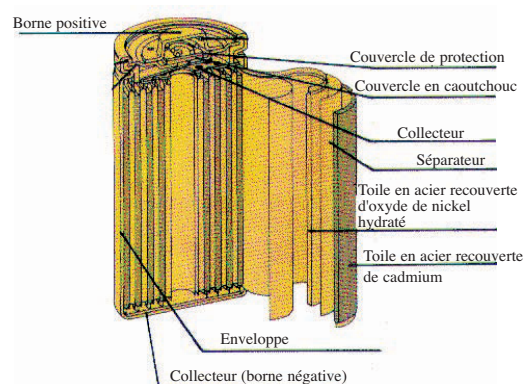
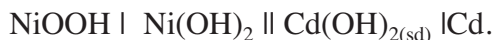


Figure 11. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au Cadmium-Nickel.

Les deux couples redox mis en jeu dans l'accumulateur cadmium-nickel sont :



Un accumulateur cadmium-nickel peut être symbolisé par:



Dans ce symbole le double trait symbolise l'électrolyte constitué de la solution d'hydroxyde de potassium KOH.

a) Décharge de l'accumulateur

- A la cathode

L'oxyde de nickel hydraté est réduit en dihydroxyde de nickel (II):



- A l'anode

Le cadmium Cd est oxydé en ions Cd^{2+} qui précipitent en dihydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ par suite de la présence des ions hydroxyde issus de la dissociation ionique de la potasse :



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse (-2) de la réaction de décharge (2):



Pendant ce processus on reforme les espèces actives $\text{NiOOH}_{(\text{sd})}$ et $\text{Cd}_{(\text{sd})}$.

III.2. Utilisation

Les piles cadmium-nickel servent à alimenter les appareils radio portables, les téléphones mobiles, les caméras vidéo, etc.

Elles sont les plus utilisées parmi les piles rechargeables car elles ont plusieurs avantages:

- a) elles permettent une charge rapide et simple;
- b) elles permettent un grand nombre de cycle de charge-décharge ;
- c) elles sont bon marché.

Toute fois ces piles présentent l'inconvénient d'utiliser le cadmium qui est un métal toxique et polluant.

IV. L'ACCUMULATEUR NICKEL-MÉTAL HYDRURE

IV.1. Description

Les piles nickel-métal hydrure ou Ni-MH ont été commercialisées en 1990.

Un élément d'accumulateur Ni-MH a une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

a) plusieurs toiles en acier recouvertes d'oxyde de nickel hydraté NiOOH. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif.

b) plusieurs toiles en alliage hydrurable (pouvant stocker de l'hydrogène atomique) à base de lanthane La et de nickel du type LaNi_5 . Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif.

Les piles Ni-MH utilisent comme électrolyte l'hydroxyde de potassium KOH (*figure 12*).

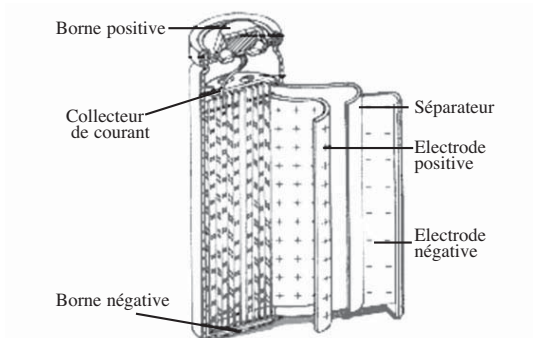


Figure 12. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur nickel-métal hydrure

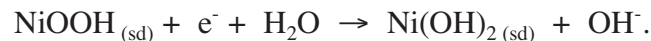
Les deux couples redox mis en jeu sont :



où M est l'alliage à base de lanthane et de nickel.

Les réactions, se produisant aux électrodes pendant la décharge sont complexes, elles peuvent être schématisées par les demi-équations :

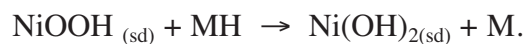
- **A la cathode**



- **A l'anode**



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



A la charge, ce sont les transformations inverses qui se produisent aux électrodes de l'accumulateur.

IV.2. Utilisation

Les accumulateurs Ni-MH sont conseillés pour alimenter les walkmans, les jouets, les radios, etc.

Les piles Ni-MH sont à privilégier sur les piles Cd-Ni pour les raisons suivantes :

- elles ne contiennent pas de cadmium et sont donc moins polluantes;
- elles ont une capacité à emmagasiner de l'énergie électrique de 20 à 30 % supérieure à celle d'une pile Cd-Ni ;
- elles ont une durée de vie plus longue que les piles Cd-Ni.

Exercice résolu

Énoncé

Les fils d'aluminium utilisés comme conducteurs électriques sont recouverts de nickel Ni afin d'éviter la formation d'une couche d'alumine isolante qui peut engendrer des problèmes de contact.

Pour le nickelage de ces fils, on plonge le fil d'aluminium et une tige de nickel qui jouent tous les deux le rôle d'électrodes dans un bain électrolytique contenant l'ion nickel Ni^{2+} . Soit un fil d'aluminium de longueur $L = 300 \text{ m}$ et de diamètre $d = 2,0 \text{ mm}$ qu'on désire recouvrir d'une couche de nickel d'épaisseur $e = 1,5 \mu\text{m}$ par électrolyse pendant une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$.

1/ Le fil d'aluminium à nickeler joue-t-il le rôle d'anode ou de cathode ?

2/ Ecrire les équations chimiques des transformations aux électrodes.

3/ Calculer la masse m de nickel déposée en une minute.

4/ Calculer l'intensité du courant électrique I nécessaire à un tel dépôt.

Données : la masse volumique du nickel ρ_{Ni} est égale à $8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
la masse molaire atomique du nickel est égale à $58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Méthode et conseils de résolution	Solution
- La cathode est le siège d'une réduction. - L'anode est le siège d'une oxydation.	1/ L'électrolyse a pour but de recouvrir le fil d'aluminium par une couche de nickel suite à la réduction des ions nickel (II) Ni^{2+} . Or la cathode est l'électrode siège d'une réduction donc le fil d'aluminium à nickeler joue le rôle de cathode. 2/ A l'anode : $\text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$ A la cathode $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{sd})}$.
- La surface du fil à recouvrir avec du nickel est la surface de ses deux bases circulaires et sa surface latérale.	3/ La masse de nickel à déposer en une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$. $m = \rho \cdot V \quad (\text{I})$ où V est le volume de nickel déposé.

$V = S.e$ avec S l'aire de la surface à recouvrir avec du nickel:

$$S = 2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L$$

La relation (I) devient :

$$m = \rho.S.e = \rho.e \left[2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L \right] \quad \text{(II)}$$

Comme la longueur du fil d'aluminium est très grande par rapport à sa section on peut considérer comme négligeable le terme $2 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2$ devant $\pi.d.L$.

La relation (II) peut alors s'écrire sous la forme :

$$m = \rho.\pi.d.L.e$$

Application numérique :

$$m = 8,9 \times 10^3 \times 3,14 \times 2 \times 10^{-3} \times 300 \times 1,5 \times 10^{-6}$$

$$m = 25,15 \times 10^{-3} \text{ kg} = 25,15 \text{ g} .$$

4/ La quantité n_{Ni} de Ni déposée pendant l'électrolyse de durée Δt est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu pendant la même durée Δt .

$$n_{Ni} = \frac{Q}{nF} \quad \text{(III)}$$

avec F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons mis en jeu ($n = 2$).

Or $n_{Ni} = \frac{m}{M_{Ni}}$ et $Q = I.\Delta t$, la relation (III) devient :

$$\frac{m}{M_{Ni}} = \frac{I.\Delta t}{n.F}$$

D'où :

$$I = \frac{n.F.m}{M_{Ni}.\Delta t}$$

Application numérique:

$$I = \frac{2 \times 96500 \times 25,15}{58,7 \times 60} = 1377 \text{ A} .$$

L'ESSENTIEL DU COURS

- L'électrolyse est une réaction imposée qui se produit grâce à l'énergie électrique fournie par un générateur.
- La quantité de matière n_s d'une substance formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité Q mise en jeu par l'électrolyse.

$$n_s = \frac{Q}{nF}$$

où n est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday égale à 96 500 coulombs par mole ($C \cdot mol^{-1}$).

- On distingue deux types d'électrolyse:
 - a) l'électrolyse à anode soluble ;
 - b) l'électrolyse à électrodes inattaquables.
- Les principales applications industrielles de l'électrolyse sont :
 - a) La préparation et l'affinage de métaux ;
 - b) la galvanostégie qui consiste à déposer une couche métallique mince et adhérente sur des objets conducteurs ;
 - c) la galvanoplastie qui consiste à déposer un métal afin de reproduire un objet de faible relief.
- Un accumulateur est une pile rechargeable.
- Un accumulateur se comporte comme une pile lors de sa décharge et comme un électrolyseur lors de sa charge.
- Les accumulateurs les plus utilisés sont :
 - a) l'accumulateur plomb-acide qui met en jeu les couples redox PbO_2/Pb et $PbSO_4/Pb$;
 - b) la pile cadmium-nickel (Cd-Ni) qui met en jeu les deux couples redox $Cd(OH)_2(s)/Cd$ et $NiOOH/Ni(OH)_2$;
 - c) la pile nickel-métal hydrure (Ni-MH) qui met en jeu les couples redox $NiOOH/Ni(OH)_2$ et M/MH .

Adresses de sites Internet conseillés

- <http://chimie.scola.ac-paris.fr/flash/electrolys.htm>.
- <http://dspt.club.fr/batterie.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIF

Réaliser l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et identifier les produits obtenus.

II. TRAVAIL EXPERIMENTAL

A. Electrolyse de l'eau

Introduire dans une cuve d'électrolyse munie de deux électrodes en graphite de l'eau. Ajouter une dizaine de millilitre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 1 mol.L^{-1} pour assurer une bonne conductibilité électrique de la solution. Coiffer chacune des deux électrodes d'un tube à essais rempli de la même solution d'acide sulfurique. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur U_{\min} tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé aux deux électrodes. Augmenter la tension à une valeur tel que le débit de gaz soit plus important. Laisser l'électrolyse se poursuivre et ne l'arrêter que si l'un des deux tubes est rempli complètement de gaz.

B. Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

En manipulant sous la hotte, introduire dans un tube en U munie de deux électrodes en graphite une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 50 g.L^{-1} par exemple. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur U'_{\min} tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé à l'électrode relié à la borne positive du générateur. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine à la solution en contact direct avec la cathode. Noter le changement de couleur.

III. EXPLOITATION

A. Pour l'électrolyse de l'eau

- Relever la valeur de la tension minimale U_{\min} .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée présentant un point incandescent.
- Identifier le gaz dégagé à la cathode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.

A. Pour l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium

- Relever la valeur de la tension minimale U'_{\min} .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode et expliquer le changement de couleur de l'indicateur coloré.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

- 1/ Quelle est la différence entre une réaction spontanée et une réaction imposée ?
- 2/ Donner les définitions de l'électrolyse, de l'anode et de la cathode.
- 3/ Décrire l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II).
- 4/ Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II).
- 5/ Définir l'électrolyse à anode soluble. Donner quelques applications industrielles de cette électrolyse.
- 6/ Quelle est la différence entre la galvanostégie et la galvanoplastie ?
- 7/ Donner la définition d'un accumulateur. Citer trois exemples d'accumulateur.

B. Répondre par vrai ou faux

- 1/ L'électrolyse est une réaction chimique imposée, due à la circulation d'un courant électrique débité par un générateur.
- 2/ L'électrode à laquelle se produit la réduction est l'anode et l'électrode à laquelle se produit l'oxydation est la cathode.
- 3/ Lors d'une électrolyse la quantité d'électrons consommée à la cathode est égale à celle formée à l'anode.
- 4/ Au cours d'une électrolyse à anode soluble, la concentration en électrolyte augmente nettement.
- 5/ Pour préparer du zinc métallique on fait l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) avec des électrodes en cuivre.
- 6/ Un accumulateur est le siège d'une réaction spontanée lors de sa décharge et d'une réaction imposée lors de sa charge.
- 7/ Parmi les piles rechargeables, les piles cadmium-nickel sont les moins nocives pour l'environnement.

VERIFIER SES ACQUIS

C. Q.C.M.

Choisir la bonne réponse.

1/ Au cours d'une électrolyse il se produit une réaction :

- a) spontanée;
- b) amorcée;
- c) imposée.

2/ La quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une électrolyse est proportionnelle à:

- a) la masse des réactifs consommés;
- b) la quantité de matière des produits formés.
- c) la masse des produits formés.

3/ Pour recouvrir de nickel une pièce d'aluminium par électrolyse, il faut que l'anode soit en :

- a) aluminium;
- b) nickel;
- c) graphite.

4/ Pour réduire une mole de Cu^{2+} en Cu par électrolyse, il faut une quantité d'électricité égale à:

- a) 1 F;
- b) 2 F;
- c) 0,5 F.

5/ La batterie d'une voiture est un accumulateur qui met en jeu les couples redox :

- a) $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ et $\text{NiOOH} / \text{Ni}(\text{OH})_2$;
- b) $\text{NiOOH} / \text{Ni}(\text{OH})_2$ et M / MH ;
- c) PbO_2 / Pb et $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$.

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 égal à 24 L.mol⁻¹.

Exercice n°1

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec des électrodes inattaquables en graphite. On observe un dépôt rougeâtre à l'une des électrodes. Les seuls couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$.

1. Quelles sont les entités chimiques initialement présentes en solution ?
2. Préciser sur un schéma le sens de déplacements des porteurs de charges.
3. Identifier le dépôt rougeâtre. Sur quelle électrode a lieu ce dépôt ? Écrire la demi-équation de la transformation qui a lieu à l'autre électrode ?
4. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant l'électrolyse. S'agit-il d'une réaction spontanée ?

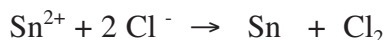
Exercice n°2

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre (II) CuCl_2 avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dichlore Cl_2 à l'anode. L'électrolyse est effectuée en maintenant l'intensité du courant I constante égale à 2 A.

1. Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant cette électrolyse.
3. Déterminer la masse m du métal cuivre et le volume V du dichlore obtenu après une heure d'électrolyse.

Exercice n°3

La réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II) SnCl_2 est :



1. Faire un schéma annoté du montage permettant de réaliser cette électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations se produisant à l'anode et à la cathode.
3. L'électrolyse dure 30 minutes et l'intensité du courant est maintenue constante égale à 2,80 A.
 - a) Déterminer la quantité d'étain déposé.
 - b) En déduire la masse d'étain déposé.
 - c) Déterminer le volume de gaz dégagé.

Exercice n°4

Les accumulateurs cadmium-nickel sont très utilisés en électronique portable. Ils font intervenir les couples $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Au sein de l'accumulateur la réaction spontanée est celle qui met en jeu les réactifs cadmium Cd et NiOOH .

1. Écrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la charge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile ou d'électrolyseur ?

2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la décharge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile ou d'électrolyseur ?

Exercice n°5

Par le procédé d'électrolyse à anode soluble, on souhaite purifier une barre de 15 g de cuivre dont le pourcentage massique des impuretés est de 2,0 %.

1. Donner le principe de ce procédé.
2. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes.
3. Déterminer la durée de l'électrolyse pour une intensité de courant constante égale à 2,0 A.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On veut déposer par électrolyse à anode soluble une couche d'argent d'épaisseur 50 μm sur une cuillère dont l'aire de la surface est égale à 100 cm^2 .

1. Comment faut-il procéder ?
2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes.
3. Calculer la masse d'argent à déposer sur la cuillère.
4. Déterminer la durée de l'opération d'argenture sachant que l'intensité du courant est maintenue constante et égale à 10,0 A durant l'électrolyse.

Donnée : masse volumique de l'argent $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Exercice n°7

On dépose par électrolyse du nickel métallique sur un objet en fer. L'électrolyse est réalisée à partir d'une solution de sulfate de nickel (II) en utilisant l'objet à recouvrir et du graphite comme électrodes. A l'électrode en graphite on observe un dégagement gazeux de dioxygène résultant de l'oxydation de l'eau.

1. L'objet en fer doit-il constituer la cathode ou l'anode ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction bilan de l'électrolyse.
3. Déterminer la masse de nickel déposée sur l'objet en fer après 45 minutes d'électrolyse sous une intensité constante de 1,8 A.
4. Déterminer le volume de dioxygène dégagé.

Exercice n°8

Le recouvrement des plaques d'acier d'une couche de zinc par électrolyse permet de les protéger contre la corrosion. La protection est jugée efficace lorsqu'on aura déposé 40,0 g de zinc par mètre carré de plaque d'acier.

On réalise l'électrolyse à partir d'une solution de sulfate de zinc (II) ZnSO_4 de concentration molaire égale à 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume 100 L. L'intensité du courant est maintenue constante égale à 100 A.

1. Déterminer la durée nécessaire pour recouvrir 5 plaques de 0,35 m^2 de surface chacune.
2. Calculer la concentration finale du bain d'électrolyse.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE

La première étape de la fabrication du cuivre métallique aboutit à la production de cuivre noir ou « blister », contenant de 98 % à 99,5 % de cuivre. Pour être utilisé dans l'industrie électrique, le cuivre doit être pur à 99,9 %. Les blisters sont raffinés par un procédé d'électrolyse à anode soluble.

Les blisters sont coulés en feuilles de 350 kg, de 1m^2 de surface et de 13 à 50 mm d'épaisseur, qui constituent les anodes d'un électrolyseur. Les cathodes sont formées de cuivre raffiné, initialement minces et de masse égale à 8 kg.

Le bain d'électrolyse est une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 de concentration massique égale à 124 g.L^{-1} et d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration massique égale à 185 g.L^{-1} . L'électrolyse, réalisée à 65°C et sous une tension de 0,2 à 0,3 V, dure de 21 à 28 jours. Pour chaque anode soluble, on obtient deux cathodes de 140 à 150 kg d'une teneur minimale de 99,9 % de cuivre. La consommation d'énergie électrique est d'environ 250 kWh par tonne de cuivre. Une raffinerie de cuivre qui produit 600 tonnes par jour, utilise 1092 cuves d'électrolyse avec 46 anodes par cuve.

Questions

1. Calculer la concentration molaire volumique des ions cuivre II Cu^{2+} dans le bain électrolytique.
2. Faire un schéma d'une électrolyse sur lequel apparaîtront le sens du courant électrique, le sens de déplacement et la nature des porteurs de charge.
3. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes sachant que seul le couple Cu^{2+}/Cu intervient.
4. En déduire l'équation d'oxydoréduction de la réaction d'électrolyse.
5. Expliquer le terme « anode soluble ».
6. La concentration en ions Cu^{2+} de la solution varie-t-elle au cours de l'électrolyse ?

DOCUMENT

COMMENT CHANGER NOTRE COMPORTEMENT EN MATIERE D'UTILISATION DES PILES ?

Les piles usées sont des déchets dangereux. Elles sont à l'origine de rejets de métaux lourds toxiques (mercure, plomb, cadmium, nickel, zinc) dans l'environnement. Lorsqu'ils se retrouvent dans la chaîne alimentaire, suite à leur dispersion dans la nature, ces métaux lourds peuvent se révéler très toxiques pour l'être humain et l'animal. Ces matières sont en effet bien souvent cancérigènes et peuvent occasionner des allergies, d'eczémas et des atteintes du système nerveux.

Face à ces dangers réels, il serait impératif de changer notre comportement en matière d'utilisation des piles. Si les piles sont indispensables pour certains usages (pace maker, appareils auditifs), de nombreux appareils peuvent s'en passer. Par exemple, les montres et les réveils peuvent fonctionner à l'énergie mécanique. Les calculatrices peuvent utiliser de l'énergie solaire etc...

Lorsqu'on est amené à faire un achat, préférer des appareils fonctionnant avec d'autres sources d'énergie ou sur secteur. Ils sont plus écologiques et beaucoup plus économiques.

Il est conseillé de renoncer aux gadgets à piles (cartes de vœux musicales, baskets lumineuses...) qui finissent souvent leur vie à la poubelle. Il est également conseillé d'offrir aux enfants des jouets sans piles.

Si on ne peut faire autrement que d'utiliser des piles, choisissons des piles rechargeables. Leur utilisation est déjà plus écologique. Parmi les piles rechargeables choisissons les piles NiMH qui sont les moins nocives pour l'environnement ou à la limite des piles sans mercure.

Après utilisation, ne pas jeter les piles dans la nature ou dans la poubelle et participer à la collecte pour le recyclage des piles.

Thème N° III

LA CHIMIE ORGANIQUE

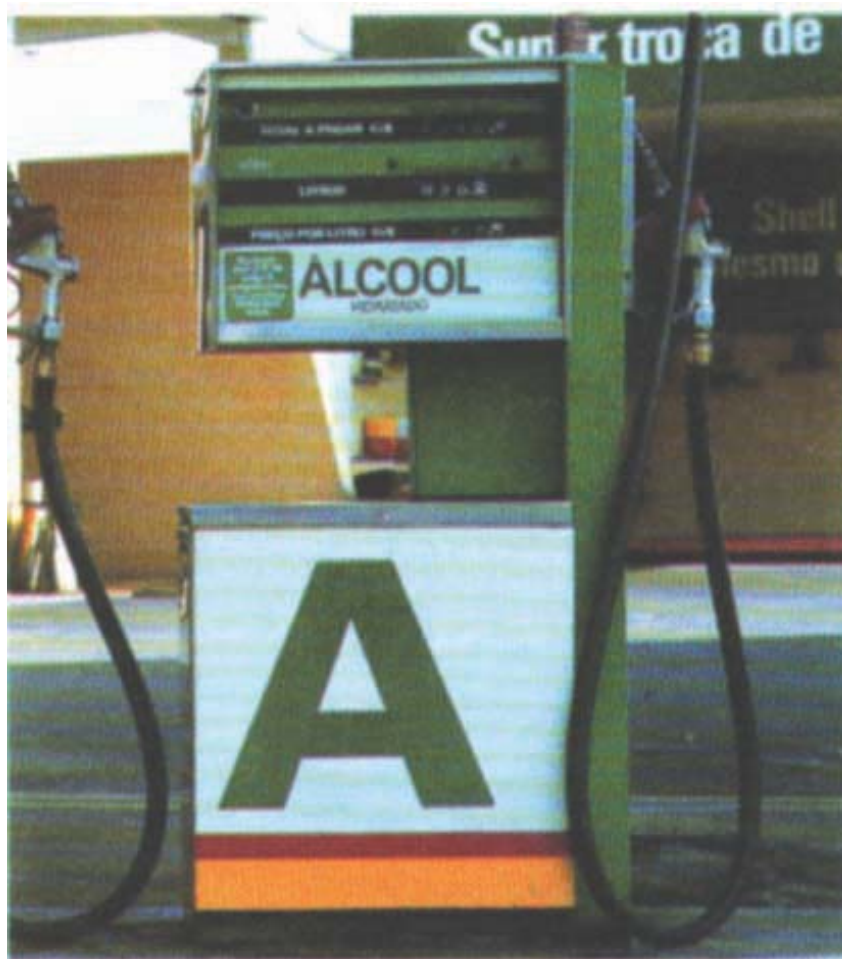


CHAPITRE 5 : *LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES*

CHAPITRE 6 : *L'OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS*

CHAPITRE 5

LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURÉS



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 ?

OBJECTIFS

- Nommer un alcool connaissant sa formule semi développée.
- Donner la formule semi-développée d'un alcool connaissant son nom.
- Distinguer les trois classes d'alcools.
- Distinguer un isomère de chaîne d'un isomère de position.

PRÉREQUIS

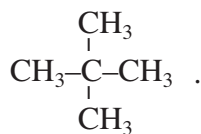
Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

Isoméris

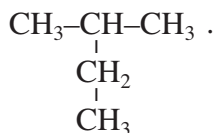
Les composés organiques de même formule brute et de formules semi-développées différentes sont des isomères.

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.
3. La formule semi-développée du 2,2-diméthylpropane est :



4. L'alcane dont la formule semi-développée est donnée ci dessous a pour nom le 2-méthylbutane.



LES ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURÉS

I. PRESENTATION DES ALCOOLS

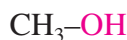
I.1. Définition

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.

Le groupe hydroxyle **-OH** confère aux alcools des propriétés chimiques particulières qui définissent la **fonction alcool**: on dit que **-OH est un groupe fonctionnel** et le carbone qui le porte est appelé **carbone fonctionnel**.

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 : **$C_nH_{2n+1} - OH$** .

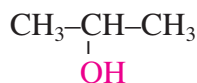
Exemples



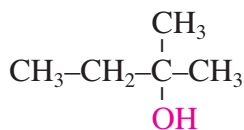
Méthanol



Ethanol



Propan-2-ol



2-méthylbutan-2-ol

Remarques

Une molécule organique peut présenter plusieurs groupes fonctionnels alcool (**-OH**) il s'agit alors d'un polyalcool.

Exemple : le glycérol $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

I.2. Quelques propriétés physiques des alcools

On se limitera dans ce qui suit à l'étude des propriétés des monoalcools aliphatiques saturés. 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.

Le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol et le propan-2-ol sont miscibles à l'eau en toutes proportions.

La solubilité dans l'eau des alcools aliphatiques saturés renfermant plus de trois atomes de carbone, diminue lorsque la masse molaire augmente. Ainsi on ne peut dissoudre qu'environ une mole de butan-1-ol et 0,3 mole de pentan-1-ol dans un litre d'eau.

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. La figure 1 précise les caractéristiques géométriques de ce groupe fonctionnel.

Le carbone fonctionnel est tétraédral. Il occupe le centre d'un tétraèdre, en conséquence 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 = 1 Å = 10⁻¹⁰ m).

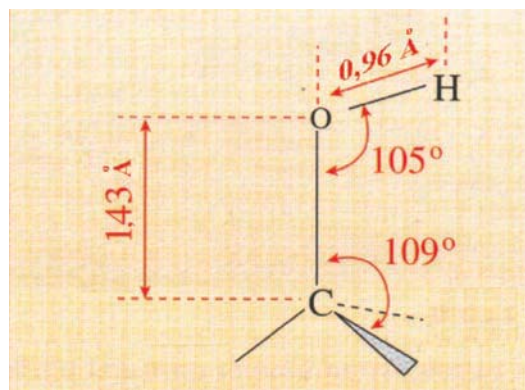


Figure 1. Structure du groupe fonctionnel hydroxyle.

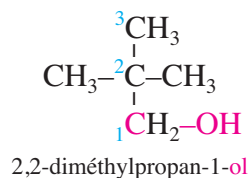
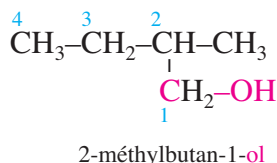
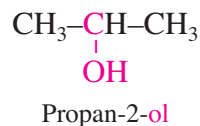
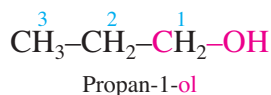
II. NOMENCLATURE DES ALCOOLS

Le nom de l'alcool s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane dont il dérive par le suffixe "ol". Ce suffixe est précédé de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne principale.

Pour déterminer sans ambiguïté le nom de l'alcool on convient :

- de choisir comme chaîne principale la chaîne linéaire la plus longue contenant le carbone fonctionnel ;
- de la numéroter de telle sorte que l'indice de position attribué au groupe fonctionnel -OH soit le plus faible possible ;
- d'indiquer s'il y a lieu la nature et la position des groupes alkyles greffés sur la chaîne principale.

Exemples



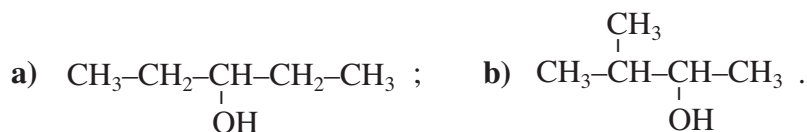
Nous pouvons remarquer que :

- le chiffre qui figure au début du nom de l'alcool est l'indice de position de la ramification;
- le chiffre introduit dans le nom de l'alcool est l'indice de position du groupe fonctionnel hydroxyle -OH.

Exercice d'entraînement

Énoncé

1. Donner le nom des alcools suivants :

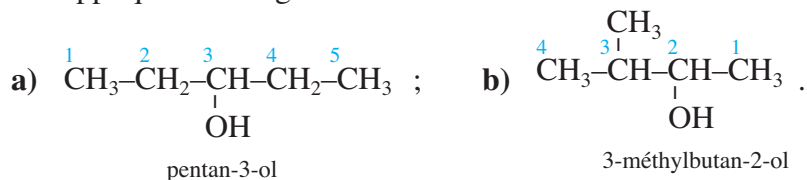


2. Ecrire la formule semi-développée de chacun des alcools suivants:

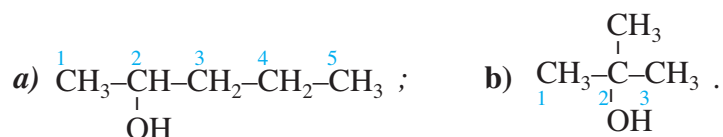
- a) pentan-2-ol; b) 2-méthylpropan-2-ol.

Solution

1. En appliquant les règles de nomenclature on obtient les noms suivants :



2. Les formules semi-développées des alcools sont :



III. CLASSES ET ISOMERIE DES ALCOOLS

III.1. Les trois classes d'alcool

Les alcools peuvent être répartis en trois classes définies selon le nombre d'atomes d'hydrogène portés par le carbone fonctionnel.

III.1.a. Les alcools primaires

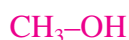
Ce sont les alcools dont le carbone fonctionnel est lié à, au moins, deux atomes d'hydrogène.

Leur formule générale est :



où R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène

Exemples



Méthanol



Ethanol



Butan-1-ol.

La figure 2 donne une représentation spatiale du butan-1-ol par un modèle éclaté.

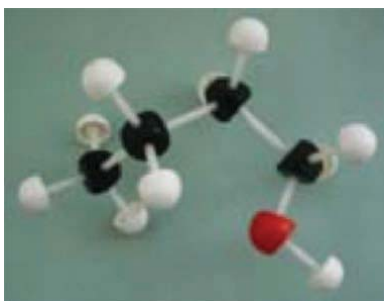
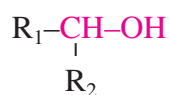


Figure 2. Modèle éclaté du butan-1-ol

III.1.b. Les alcools secondaires

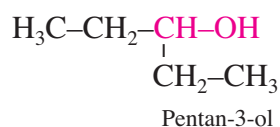
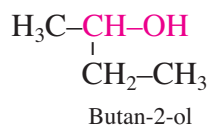
Ce sont les alcools dont le carbone fonctionnel est lié à un seul atome d'hydrogène.

La formule générale de ces alcools est :



R_1 et R_2 sont des groupes alkyles qui peuvent être identiques ou différents.

Exemples



La figure 3 donne une représentation spatiale du butan-2-ol par un modèle éclaté.

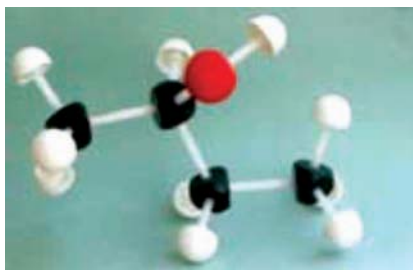
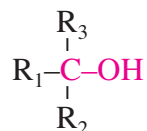


Figure 3. Modèle éclaté du butan-2-ol

III.1.c. Les alcools tertiaires

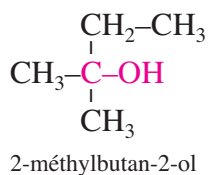
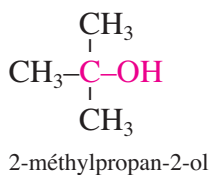
Ce sont les alcools dont le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

La formule générale de ces alcools est :



R₁, R₂ et R₃ sont des groupes alkyles qui peuvent être identiques ou différents.

Exemples



La figure 4 donne une représentation spatiale du 2-méthylpropan-2-ol par un modèle éclaté.

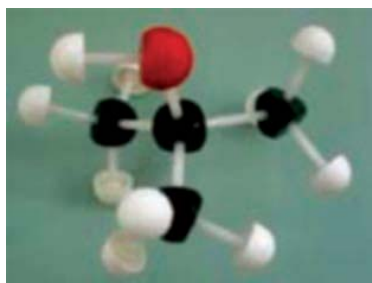


Figure 4. Modèle éclaté du 2-méthylpropan-2-ol

III.2. Isomérisation des alcools

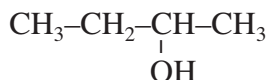
III.2.a. Les isomères de chaîne

Les isomères de **chaîne** sont des composés organiques de même formule brute qui présentent le même groupe fonctionnel greffé sur des chaînes carbonées de nature différente. L'indice de position du groupe fonctionnel est le même pour ces isomères.

Exemples



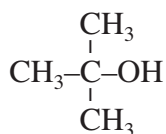
(a) butan-1-ol



(b) butan-2-ol



(c) 2-méthylpropan-1-ol

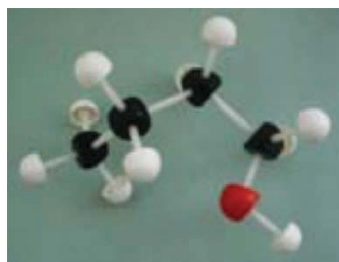


(d) 2-méthylpropan-2-ol

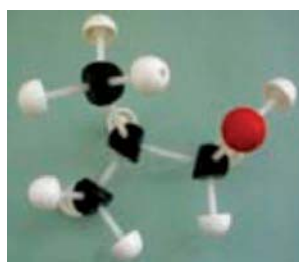
Les composés (a), (b), (c) et (d) sont des composés isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Les composés (a) et (c) sont des isomères de chaîne car ils ont le même groupe fonctionnel 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) (*figure 5*).

Les composés (b) et (d) sont aussi des isomères de chaîne car ils ont le même groupe fonctionnel hydroxyle porté par le carbone numéro 2 et des chaînes carbonées différentes (*figure 6*).

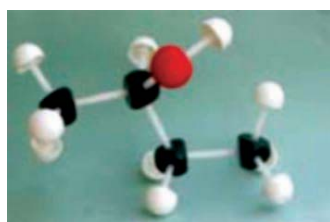


(a)

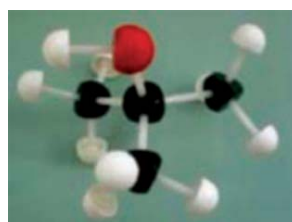


(c)

Figure 5. Modèles éclatés du butan-1-ol (a) et du 2-méthylpropan-1-ol (c).



(b)



(d)

Figure 6 : Modèles éclatés du butan-2-ol (b) et du 2-méthylpropan-2-ol (d).

III.2.b. 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 fonctionnel.

Exemple

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 (figure 7). Il en est de même pour les composés (c) et (d) (figure 8).

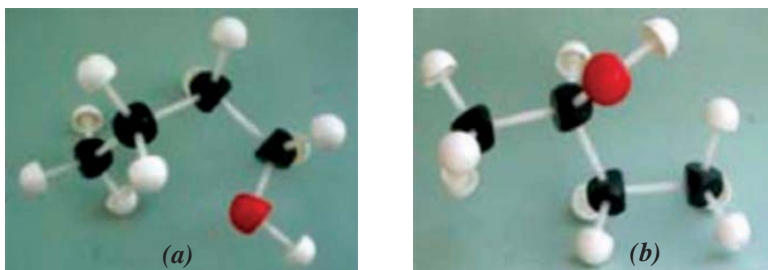


Figure 7 : Modèles éclatés du butan-1-ol (a) et du butan-2-ol (b).

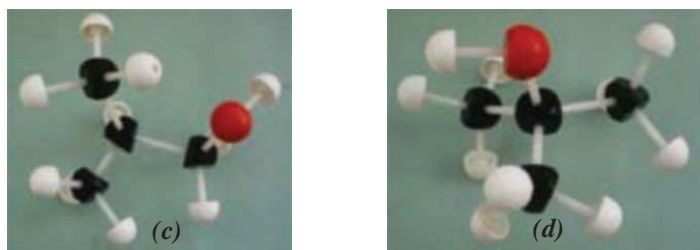
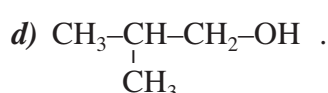
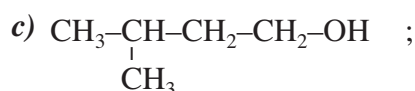
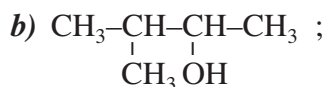


Figure 8 : Modèles éclatés du 2-méthylpropan-1-ol (c) et du 2-méthylpropan-2-ol (d).

Exercice d'entraînement

Énoncé

On considère les alcools suivants :



Indiquer les composés :

1. isomères ;
2. isomères de chaîne ;
3. isomères de position.

Solution

1. Les composés (a) et (d) sont isomères car ils ont la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Il en est de même pour les composés (b) et (c) dont la formule brute est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

2. Les composés (a) et (d) sont des isomères de chaîne car l'indice de position du groupe hydroxyde -OH 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 du groupe hydroxyde -OH est différent pour les deux dérivés isomères et les chaînes carbonées sont identiques.

Exercice résolu

Énoncé

La masse molaire d'un monoalcool aliphatique saturé (A) est égale à $74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer la formule brute de (A).
- Trouver les formules semi-développées et les noms des alcools répondant à cette formule brute.
- Préciser la classe de chacun de ces alcools.
- Trouver, parmi ces alcools, les isomères de chaîne et les isomères de position.
- Identifier l'alcool (A) sachant qu'il est à chaîne ramifiée et qu'il possède un isomère alcool de même classe.

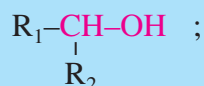
Solution

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 groupe 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.</p> <p>Si M désigne la masse molaire moléculaire de l'alcool (A) on a :</p> $M = (12 \times n) + 1 \times (2n + 1) + 17 = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$ <p>D'où $n = 4$.</p> <p>L'alcool (A) a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.</p>								
- Appliquer les règles de nomenclature des alcools.	<p>2. Les formules semi-développées possibles pour l'alcool (A) sont :</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$</td> <td style="text-align: right;">butan-1-ol</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$</td> <td style="text-align: right;">butan-2-ol</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$</td> <td style="text-align: right;">2-méthylpropan-1-ol</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$</td> <td style="text-align: right;">2-méthylpropan-2-ol</td> </tr> </table>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	butan-1-ol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$	butan-2-ol	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$	2-méthylpropan-1-ol	$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$	2-méthylpropan-2-ol
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	butan-1-ol								
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$	butan-2-ol								
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$	2-méthylpropan-1-ol								
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$	2-méthylpropan-2-ol								

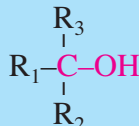
<ul style="list-style-type: none"> - Le carbone fonctionnel d'un alcool primaire est lié à, au moins deux atomes d'hydrogène. - Le carbone fonctionnel d'un alcool secondaire est lié à un seul atome d'hydrogène - le carbone fonctionnel d'un alcool tertiaire n'est lié à un aucun atome d'hydrogène. 	<p>3. Le butan-1-ol et le 2-méthylpropan-1-ol sont des alcools primaires. Le butan-2-ol est un alcool secondaire. Le 2-méthylpropan-2-ol est un alcool tertiaire.</p> <p>4. Le butan-1-ol et le butan-2-ol ont la même chaîne carbonée mais ils diffèrent par la position du groupe hydroxyle -OH. Ce sont des isomères de position. Le butan-2-ol et le 2-méthylpropan-2-ol ont des chaînes carbonées différentes et le même indice de position du groupe hydroxyle. Ce sont des isomères de chaîne.</p> <p>5. Le 2-méthylpropan-1-ol est un alcool à chaîne carbonée ramifiée et il a le butan-1-ol comme isomère de même classe. L'alcool (A) est donc le 2-méthylpropan-1-ol.</p>
---	---

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. La formule générale d'un alcool aliphatique saturé est $C_nH_{2n+1}-OH$.
- Le nom de l'alcool s'obtient en remplaçant le "e" final de l'alcane dont il dérive par le suffixe "ol". Ce suffixe est précédé de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne principale.
- Il existe trois classes d'alcool :
 - a) les alcools primaires de formule générale $R-CH_2-OH$;
 - b) les alcools secondaires de formule générale :



- c) les alcools tertiaires de formule générale :



R_1 , R_2 et R_3 sont des groupes alkyles qui peuvent être identiques ou différents.

- Les isomères de chaîne sont des composés organiques de même formule brute qui présentent le même groupe fonctionnel greffé sur des chaînes carbonées de nature différente. L'indice de position du groupe fonctionnel est le même pour ces isomères.
- Les isomères de position sont des composés organiques ayant la même chaîne carbonée et des indices de position différents pour le groupe fonctionnel.

Adresses de sites Internet conseillés

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_(chimie))
<http://gfev.univ-tln.fr/Nomenc/Nomenclature.htm>

FICHE EXPERIMENTALE

UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

I. OBJECTIFS

Distinguer, à l'aide de modèles moléculaires, les trois classes d'alcools et différencier entre les isomères de chaîne et les isomères de position.

II. MANIPULATION

II.1. Introduction au modèle moléculaire

1. Repérer dans la boîte de modèles moléculaires les sphères modélisant un atome de carbone avec une structure tétraédrique, un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène.
2. Modéliser, à l'aide des bâtonnets fournis, les liaisons entourant l'atome de carbone.
3. Dessiner la structure spatiale obtenue et préciser le type de géométrie ainsi que la valeur de l'angle de liaison autour de l'atome de carbone.

II.2. Classes d'alcool et isomérisation

A.1. En utilisant la boîte de modèles atomiques, réaliser les modèles moléculaires de tous les alcools de même formule brute $C_4H_{10}O$. Ecrire la formule semi-développée de chacun des alcools modélisés.

A.2. Représenter ces composés en mettant en évidence les liaisons établies par l'atome de carbone fonctionnel.

A.3. Indiquer la classe de chaque alcool et donner son nom.

A.4. Parmi les alcools trouvés, proposer un couple d'isomères de chaîne et un couple d'isomères de position.

B. Reprendre les mêmes activités dans le cas où la formule brute de l'alcool est $C_5H_{12}O$.

EXERCICE D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

1. Donner la formule générale d'un alcool aliphatique saturé.
2. Préciser le groupe fonctionnel 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. Définir un alcool primaire, un alcool secondaire et un alcool tertiaire.

B. Répondre par vrai ou faux

1. Le groupe fonctionnel alcool est le groupe $-\text{CO}_2\text{H}$.
2. La formule générale d'un alcool aliphatique secondaire est de la forme $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$.
3. Un alcool tertiaire est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié à trois atomes d'hydrogène.
4. Deux alcools sont dits isomères de position s'ils ont la même chaîne carbonée et des indices de position du groupe hydroxyle $-\text{OH}$ différents.

C. Q.C.M

Choisir la bonne réponse.

1. L'alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ a pour nom :
 - a) le pentan-2-ol ;
 - b) le 2-méthylbutan-3-ol ;
 - c) le 3-méthylbutan-2-ol.
2. L'alcool primaire de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ à chaîne ramifiée est :
 - a) le butan-1-ol ;
 - b) le 2-méthylpropan-1-ol ;
 - c) le butan-2-ol.
3. Le propan-1-ol et le propan-2-ol sont :
 - a) des isomères de position ;
 - b) des isomères de chaîne ;
 - c) des composés ne présentant aucune isomérie.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

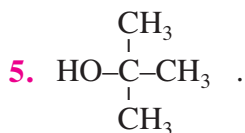
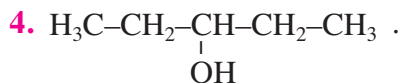
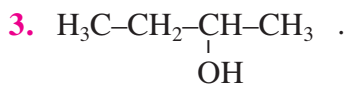
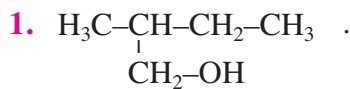
Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel

Exercice n°1

Donner la formule semi-développée et le nom des alcools aliphatiques isomères de formule brute $C_5H_{12}O$.

Exercice n°2

Donner le nom des alcools suivants et préciser leur classe.



Exercice n°3

Ecrire la formule semi-développée des alcools suivants en précisant leur classe.

- a. 3-méthylbutan-2-ol.
- b. 2,2-diméthylpropan-1-ol.
- c. 2-méthylpropan-2-ol.
- d. pentan-1-ol.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°4

La masse molaire d'un monoalcool (A) aliphatique saturé est égale à $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la formule brute de (A).
2. Trouver les formules semi-développées et les noms des alcools primaires répondant à cette formule brute.
3. Ces alcools présentent-ils une isomérisation de chaîne ou une isomérisation de position ? Justifier la réponse.
4. Identifier l'alcool (A) sachant qu'il est primaire à chaîne carbonée ramifiée et qu'il ne possède pas d'isomère de position.

Exercice n°5

Le pourcentage en masse de carbone d'un monoalcool (A) aliphatique saturé est égal à 60 %.

1. Déterminer la formule brute de (A).
2. Donner les formules semi-développées possibles et les noms des différents isomères de l'alcool (A).
3. Identifier l'alcool (A) sachant qu'il s'agit d'un alcool secondaire.

EXERCICE DOCUMENTAIRE

LES BIOCARBURANTS

Les **biocarburants** sont des carburants d'origine végétale issus de la biomasse (d'où le surnom de « carburants verts »). Il existe deux grandes catégories de biocarburants : les biocarburants à base d'huile végétale et les biocarburants à base d'alcools.

• Les biocarburants à base d'huile végétale

Les carburants à base d'huile végétale sont obtenus à partir de végétaux tels que le **colza**, le **tournesol**, le **soja**, etc.

Le carburant obtenu à partir d'huile végétale est appelé **Biodiesel**.

Il peut être utilisé pur dans un moteur diesel, ou mélangés (entre 5 à 30% en volume) avec du **petrodiesel** (diesel classique).

• Les biocarburants à base d'alcool

Les biocarburants à base d'**alcools** (**méthanol**, **éthanol**, **butanol**), sont obtenus à partir de la fermentation de la betterave, de la canne à sucre, etc.

L'éthanol obtenu par ce procédé est appelé **bioéthanol**. Il peut être mélangé à l'essence dans des proportions allant de 5 % à 85 % en volume. Toutefois, au delà de 20 % d'éthanol, des modifications du moteur sont nécessaires pour l'adapter à ce nouveau carburant plus corrosif. Il existe des véhicules **flex fuel**, très fréquents au Brésil, qui peuvent utiliser deux ou trois types de carburants et qui peuvent ainsi fonctionner soit à l'essence soit à l'éthanol.

En fonction des proportions d'essence et d'éthanol, on note ces différents types de carburants de la lettre "E" suivie du pourcentage d'éthanol dans le mélange.

Exemple : **E85** (nommé Supéréthanol) qui contient 85 % d'éthanol en volume et 15 % d'essence. **E100** désigne ainsi l'**éthanol pur**.

L'éthanol peut être aussi transformé en **ETBE** (éthyl tertio butyl éther). Ce produit, résultant de la synthèse de l'**éthanol** avec l'**isobutène**, peut être mélangé à l'essence à hauteur de 15 % en volume en remplacement du tétraéthylplomb.

Tout comme l'éthanol, le **méthanol** (ou alcool de bois) peut être utilisé comme substitut à l'essence. Il peut être produit à partir du gaz naturel (avec un coût équivalent à celui de l'essence) ou à partir de ressources renouvelables contenant du carbone (algues, résidus forestiers, charbon et autres déchets organiques). Il peut être également mélangé à l'essence (**M85**, **M100**, etc.).

Le butanol est fabriqué à partir d'avoine, de betteraves et de canne à sucre.

Questions

1. Qu'est-ce qu'un biocarburant ?
2. Citer les alcools qui sont à la base des biocarburants. Donner leurs formules semi-développées.
3. Citer quelques plantes qui sont à l'origine de la préparation des biocarburants à bases d'alcools.
4. Peut-on utiliser l'éthanol pur comme carburant ?
5. Donner la proportion en éthanol du biocarburant E85.

DOCUMENT

LE MÉTHANOL

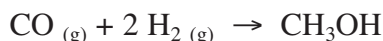
PRÉSENTATION

Le méthanol, premier composé de la série des alcools, est de formule CH_3OH . Il est connu depuis 1661 et sa structure a été déterminée en 1835. Cet alcool est produit en très grande quantité (environ 25 millions de tonnes par an dans le monde) car il est utilisé dans plusieurs secteurs industriels.

Le méthanol fond vers -95°C , bout à $64,7^\circ\text{C}$ et il a une densité de 0,79 à la température de 20°C . C'est un produit toxique dont l'absorption, sous forme liquide ou gazeuse, peut provoquer la cécité.

PRÉPARATION

Jadis, le méthanol était obtenu par distillation du bois. Actuellement, il est synthétisé industriellement en très grande quantité à partir du dihydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO , en présence d'oxyde de zinc ZnO , à une température de 350°C et sous une pression de 300 bars, selon la réaction d'équation chimique :



UTILISATION

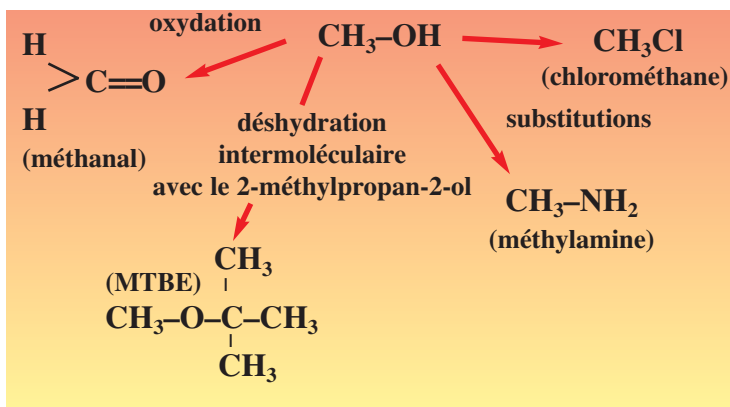
La moitié de la production mondiale de méthanol est utilisée pour la synthèse du méthanal (ou formaldéhyde) servant comme matière de base de la préparation des résines thermodurcissables. Les matériaux thermodurcissables sont des polymères très utilisés dans la fabrication des ustensiles de cuisson, des tuyaux plastiques, etc.

11% de la production mondiale de méthanol est utilisée à titre de solvant surtout pour certaines gommes et vernis.

10% de la quantité produite est utilisée pour produire du méthyltertiobutyléther (MTBE) principal additif des essences sans plomb.

Le reste de la production mondiale du méthanol (soit 29 % environ de la production totale) sert à la fabrication d'intermédiaires de synthèse (le chlorométhane CH_3Cl , la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, etc.)

La répartition de l'utilisation industrielle de méthanol est récapitulée dans le document ci-contre :



CHAPITRE 6

L'OXYDATION MENAGÉE DES ALCOOLS



*L'éthylotest (ou alcootest) est un dispositif qui permet de détecter la présence de vapeurs d'éthanol dans l'air expiré par une personne ayant consommée une boisson alcoolisée.
Comment fonctionne un éthylotest ?*

OBJECTIFS

- Réaliser et interpréter une expérience d'oxydation ménagée d'un alcool.
- Trouver la classe d'un alcool à partir des résultats de l'oxydation ménagée.
- Citer quelques applications de l'oxydation ménagée des alcools.

PRÉREQUIS

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

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 saturés

1. Un alcool aliphatique saturé est un composé dont la molécule renferme un groupe hydroxyle-OH.
2. La formule brute d'un alcool aliphatique saturé est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.
3. La molécule du 2-méthylbutan-2-ol renferme quatre atomes de carbone.
4. Le 2-méthylpropan-2-ol est un alcool secondaire.

L'OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS

A. COMBUSTION DES ALCOOLS

I. COMBUSTION DE L'ETHANOL

I.1. Activité

1. Placer 1 à 2 mL d'éthanol C_2H_5OH dans une soucoupe (ou dans un bécher en verre pyrex). Enflammer l'alcool à l'aide d'une allumette et présenter un verre à pied au dessus de la flamme (*figure 1a*). Noter votre observation.

Quand la combustion est terminée, ajouter quelques millilitres d'eau de chaux dans le verre à pied, boucher le récipient et agiter (*figure 1b*). Noter votre observation.

2. Expliquer vos observations.



Figure 1a. Réaction de combustion de l'éthanol

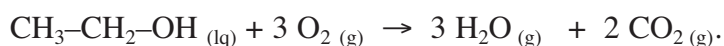


Figure 1b. Test à l'eau de chaux

I.2. Interprétation

Les parois du verre à pied se recouvrent de buées résultant de la condensation de la vapeur d'eau produite par la combustion de l'éthanol.

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 :



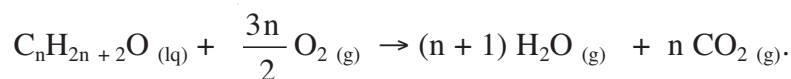
Il s'agit donc d'une réaction de destruction de la chaîne carbonée.

Remarques

- a) Pour éviter tout accident il faut réaliser l'expérience avec une très faible quantité d'éthanol et de tenir le verre à pied à l'aide d'une pince en bois.
- b) 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:
$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(lq)} + 3 \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{CO}_2_{(g)}$$
- c) La combustion d'un alcool est une oxydation par le dioxygène.
- d) La réaction de combustion est complète si elle donne du dioxyde de carbone et de l'eau; elle est incomplète si elle produit de l'eau, du carbone et/ou du monoxyde de carbone.

II. GENERALISATION

Des expériences similaires montrent que la combustion complète des alcools conduit à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau selon :



B. OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS

I. CAS DES ALCOOLS PRIMAIRES

I.1. Oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air

I.1.a. Activité

1. Introduire dans un bécher quelques millilitres d'éthanol. Recouvrir le bécher d'une plaque de liège traversée par un tube de verre (pour créer un effet de cheminée). Chauffer modérément l'éthanol au moyen d'une plaque chauffante. Au moment où l'ébullition du liquide commence à se produire, introduire par la cheminée une spirale de cuivre décapée et chauffée au rouge et la maintenir au dessus du liquide. Présenter un papier imbibé de réactif de Schiff et un papier indicateur de pH humidifié (*figure 2*).

2. Noter ce qui se produit au niveau du fil de cuivre. Une odeur se répand dans les environs ; indiquer à quoi elle vous fait penser. Noter les changements de couleur du papier pH et du papier imbibé par le réactif de Schiff. Interpréter.

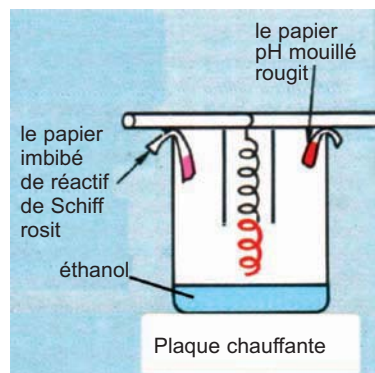


Figure 2. Réaction d'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air

Préparation du REACTIF DE SCHIFF

Dissoudre 0,01 g de fuschine et 0,18 g de bisulfite de sodium dans 10 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 0,2 mL d'acide chlorhydrique concentré. Conserver la solution dans un flacon brun à l'abri de la lumière.

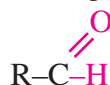
I.1.b. Interprétation

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.

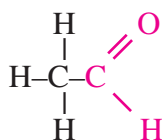
La teinte rose du réactif de Schiff caractérise la formation d'un produit nouveau qui renferme

le groupe $\begin{array}{c} O \\ // \\ -C-H \end{array}$.

Ce groupe caractérise une famille de composés organiques dits **aldéhydes** de formule générale:

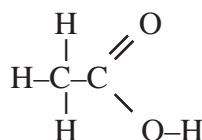


L'aldéhyde obtenu au cours de la réaction réalisée est l'éthanal dont la formule brute est C_2H_4O et reconnu par son odeur de pomme. La formule développée de l'éthanal est :

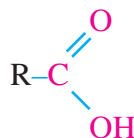


La teinte rouge du papier indicateur de pH caractérise la présence d'un **acide**: dans notre expérience l'acide obtenu est l'acide éthanoïque dont la formule brute est $C_2H_4O_2$.

La formule développée de l'acide éthanoïque est :

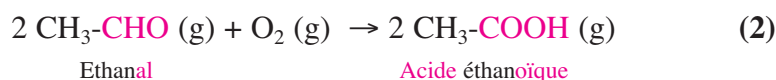
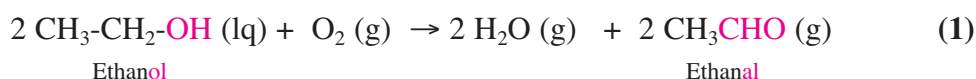


L'acide éthanoïque appartient à la famille des **acides carboxyliques** de formule générale :



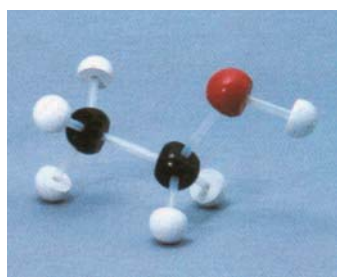
qu'on peut écrire sous la forme $R-CO_2H$ ou $R-COOH$.

Les équations chimiques à considérer sont :

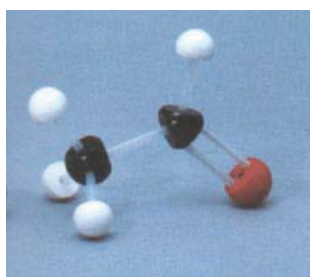


Remarques

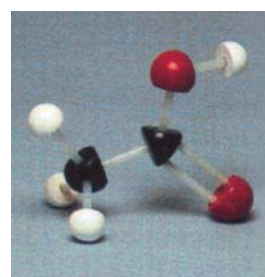
- a) En fait les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément, en d'autres termes une partie de l'éthanal formé par la réaction (1) est oxydée par le dioxygène en acide éthanoïque CH_3COOH . Donc l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque peut être considérée comme se produisant en deux étapes (1) et (2).
- b) L'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, l'éthanal CH_3CHO et l'acide éthanoïque CH_3COOH présentent une chaîne carbonée à deux atomes de carbone (*figure 3*) : en conséquence l'oxydation de l'alcool ainsi réalisée ne détruit pas la chaîne carbonée contrairement aux réactions de combustion. Une telle oxydation est dite **ménagée**.



Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



Ethanal $\text{CH}_3\text{-CHO}$



Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$

Figure 3. Représentation de l'éthanol, de l'éthanal et de l'acide éthanoïque par les modèles moléculaires.

I.2. Oxydation du butan-1-ol par le permanganate de potassium en milieu acide

I.2.a. Première activité

Dans un tube à essai contenant 1 mL de butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ajouter dans l'ordre 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire égale à 6 mol.L^{-1} et 1 mL d'une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (*figure 4a*).

Boucher le tube et agiter (*figure 4b*). Noter l'évolution de la couleur du milieu réactionnel.

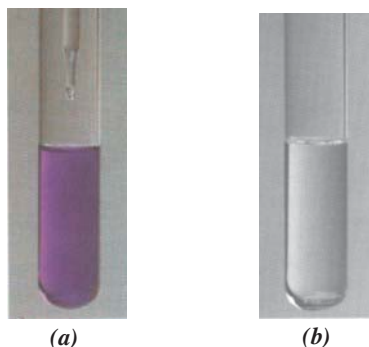


Figure 4. Action du permanganate de potassium sur le butan-1-ol en milieu acide.

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.

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.

Le mélange doit être réalisé au moment de l'utilisation de la liqueur de Fehling.

Ajouter au contenu du tube quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer modérément le mélange (*figure 5a*). Noter les changements observés.

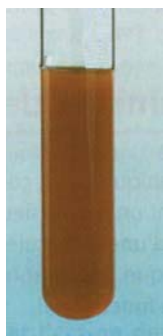


Figure 5. Test d'identification des aldéhydes par la liqueur de Fehling

I.2.b. 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.

Le précipité rouge brique obtenu avec le test à la liqueur de Fehling caractérise la présence d'un **aldéhyde** : c'est le butanal $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (*figure 6*).

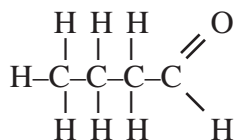


Figure 6. Formule développée et modèle moléculaire du butanal.

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 ions manganèse (II) 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 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 (3a) par 2 et (3b) par 5 et en additionnant les résultats on obtient l'équation chimique (3) de la réaction d'oxydoréduction précédente.

Remarque

Pour la mise en évidence des aldéhydes nous avons utilisé le réactif de Schiff dans le paragraphe **I.1** et la liqueur de Fehling dans le paragraphe **I.2**. A défaut de ces réactifs on peut éventuellement utiliser le réactif de Tollens qui donne un miroir d'argent avec les aldéhydes. Tous ces réactifs sont équivalents et servent à prouver expérimentalement la présence d'aldéhyde parmi les produits de la réaction.

Préparation du REACTIF 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.

I.2.c. Deuxième activité

Dans un erlenmeyer contenant 1 mL de butan-1-ol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 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 de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.



Figure 7. Action du permanganate de potassium sur le butan-1-ol en milieu acide.

Boucher l'erlenmeyer et agiter. Présenter un papier pH humidifié à l'ouverture de l'erlenmeyer et chauffer modérément le mélange pendant quelques minutes (*figure 7*). Observer et noter la teinte du milieu réactionnel et la couleur du papier pH. Conclure.

Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 10 mL de cyclohexane C_6H_{12} . Agiter le mélange et laisser décanter. Récupérer la phase supérieure, lui ajouter quelques gouttes de liqueur de Fehling et chauffer modérément le mélange. Noter votre observation et conclure.

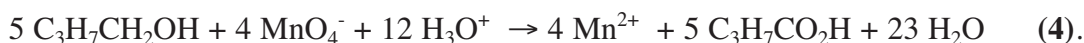
I.2.d. Interprétation

Dans cette expérience les ions permanganate disparaissent partiellement; la réaction s'arrête par épuisement du butan-1-ol ce qui explique la persistance de la coloration violette de la solution.

Le test à la liqueur de Fehling est négatif: l'oxydation du butan-1-ol ne donne pas du butanal C_4H_8O .

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 $C_3H_7CO_2H$.

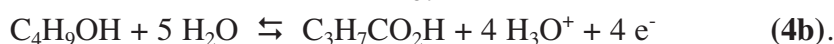
L'équation de la réaction d'oxydoréduction est :



Il est possible de retrouver l'équation chimique (4) en considérant les deux demi-équations correspondant aux couples redox MnO_4^- / Mn^{2+} et $C_3H_7CO_2H / C_4H_9OH$ suivantes :



et



En multipliant la demi-équation (4a) par 4 et la demi équation (4b) par 5 et en additionnant les deux demi-équations résultantes on obtient l'équation chimique (4) 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 $C_3H_7CO_2H$. En fait le butan-1-ol est oxydé d'abord en butanal C_4H_8O , qui à son tour est oxydé en acide butanoïque.

I.3. Généralisation

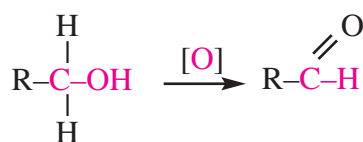
Les résultats des expériences précédentes sont observés avec d'autres alcools primaires.

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire $R-CH_2OH$ conduit dans une première étape à un aldéhyde $RCHO$ 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



alcool primaire

aldéhyde

Deuxième étape



aldéhyde

acide carboxylique

II. CAS DES ALCOOLS SECONDAIRES

II.1. Oxydation ménagée du butan-2-ol

II.1.a. Activité

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 de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration molaire égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Chauffer modérément le mélange sur une plaque chauffante pendant quelques minutes.

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. Observer et conclure.

Ajouter quelques gouttes d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) à la deuxième portion (figure 8). Observer et noter le changement qui se produit dans le milieu et conclure.

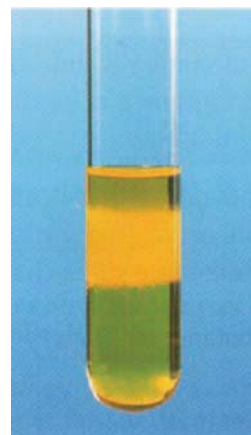


Figure 8.
Test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH)

II.1.b. Interprétation

Le précipité jaune orangé obtenu avec la DNPH caractérise la présence du groupe fonctionnel $\text{C}=\text{O}$ qui peut être contenu soit dans un aldéhyde (composé de formule générale $R_1\text{-CHO}$ où R_1 est un groupe alkyle) soit dans une cétone (composé de formule générale $R_1\text{-CO-R}_2$ où R_1 et R_2 sont des groupes alkyles).

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 $CH_3\text{-CO-C}_2H_5$ (figure 9) qui donne le précipité jaune avec la DNPH mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

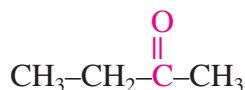
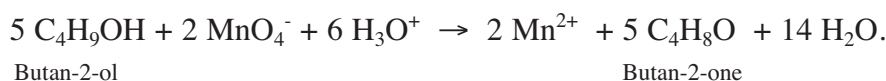


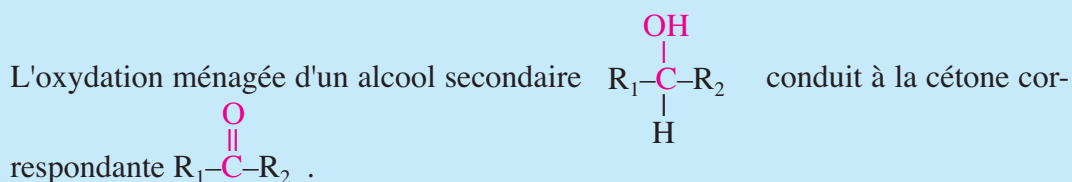
Figure 9. Formule semi-développée et modèle moléculaire de la butan-2-one.

L'équation de la réaction est :

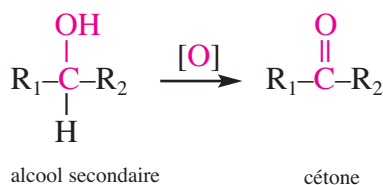


II.2. Généralisation

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 généraliser :



Symboliquement on peut représenter cette transformation par :



III. CAS DES ALCOOLS TERTIAIRES

III.1. Essai d'oxydation du 2-méthylpropan-2-ol

III.1.a. Activité

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 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Suivre la couleur prise par le mélange dès l'addition de la première goutte de KMnO_4 . Observer la teinte du mélange au fur et à mesure que la quantité de KMnO_4 augmente.

III.1.b. Interprétation

La persistance de la coloration violette prouve que les ions permanganate n'oxydent pas le 2-méthylpropan-2-ol.

III.2. Généralisation

Des expériences similaires réalisées avec d'autres alcools tertiaires permettent de confirmer que ces derniers ne subissent pas d'oxydation ménagée.

IV. CONCLUSION

Les alcools primaires R-CH₂OH sont oxydables de manière ménagée en deux étapes : l'alcool est d'abord transformé en aldéhyde R-CHO, puis l'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique R-CO₂H.

Les alcools secondaires R-CHOHR' sont oxydables de manière ménagée en cétone 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 aussi réalisée par le dioxygène de l'air en présence de cuivre ou par un autre oxydant comme le bichromate de dipotassium K₂Cr₂O₇ en milieu acide.

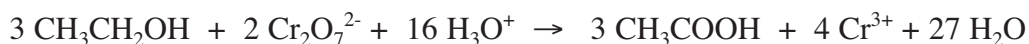
C. APPLICATIONS

I. L'ETHYLOTTEST

L'éthylotest (ou alcootest) est un dispositif utilisé pour détecter la présence éventuelle de vapeurs d'éthanol dans l'air expiré par les personnes ayant consommé du vin ou un produit renfermant de l'éthanol d'une manière générale (*figure 10a*).

L'éthylotest comporte un tube en verre contenant une solution acidifiée de dichromate de potassium K₂Cr₂O₇ imbibant du gel de silice.

Si l'air expiré est chargé de vapeur d'éthanol C₂H₅OH celui-ci est oxydé en acide éthanoïque CH₃COOH et les ions bichromate Cr₂O₇²⁻ sont réduits en ions chrome (III) Cr³⁺ ce qui provoque un changement de couleur du jaune orangé due à la présence des ions bichromate Cr₂O₇²⁻ au vert due à la présence des ions chrome (III) Cr³⁺ (*figure 10b*).



Le dispositif contient, aussi, du nitrate d'argent (AgNO₃) qui sert de catalyseur de la réaction. Par contre, l'acide sulfurique est là pour absorber la vapeur d'eau contenue dans l'air expiré. La décoloration du réactif est proportionnelle à la quantité d'alcool oxydé.

Lorsqu'une personne consomme de l'alcool, celui-ci passe dans le sang lors de la digestion, relativement rapidement (1/2 heure) et presque en totalité. 90 % de cet alcool sera détruit par le foie tout en ayant toutefois fait un petit tour par le cerveau et le système nerveux central provoquant l'ivresse et la diminution des facultés intellectuelles. L'alcool restant, transporté par le sang vers les alvéoles, est éliminé par les poumons. C'est cet alcool contenu dans les poumons qui est mesuré par les appareils de mesure (chimique ou électronique). L'alcool est également éliminé par les urines et par la peau via la transpiration.



Figure 10a. Kit de mise en évidence de la présence d'alcool dans le sang



Figure 10b. Dans le tube le réactif initialement jaune orangé vire au vert en présence d'alcool

II. L'OXYDATION BIOLOGIQUE DES ALCOOLS

Au cours du métabolisme les alcools sont oxydés en aldéhydes correspondants. La réaction catalysée par une enzyme: l'alcool déshydrogénase nécessite la présence d'une coenzyme qui est une substance organique de structure complexe autorisant la transformation de l'alcool en aldéhyde. La plupart des composés appelés vitamines dans le langage courant sont des coenzymes.

Ainsi l'oxydation biologique de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en éthanal CH_3CHO est favorisée par la présence du Nicotinamide Adénine Dinucléotide (souvent symbolisé par NAD^+ pour simplifier) qui à son tour est réduit en NADH qui est la forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide.

L'équation chimique de la réaction d'oxydation biologique de l'éthanol est :



Exercice résolu

Énoncé

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 (A_1) et l'alcool (B) donne un produit (B_1). Les composés (A_1) et (B_1) donnent un précipité jaune orangé avec la D.N.P.H. Seul le composé (A_1) réagit avec le réactif de Schiff.

1. Déterminer la formule brute des alcools (A) et (B).
2. Trouver les classes des alcools (A) et (B).
3. Identifier l'alcool (B) et donner les formules semi-développées possibles de l'alcool (A).
4. Identifier l'alcool (A) sachant qu'il est l'isomère de position de l'alcool (B).
5. En déduire les formules semi-développées de (A_1) et (B_1).
6. Donner la formule semi-développée du composé (C) produit par l'oxydation ménagée de l'alcool (A) en présence d'un excès d'oxydant.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>- La formule brute des alcools aliphatiques saturés est de la forme $C_nH_{2n+2}O$.</p> <p>- La 2,4-DNPH 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>1. Les composés (A) et (B) sont des alcools aliphatiques saturés. Leur formule brute est de la forme $C_nH_{2n+2}O$. Si M désigne la masse molaire des alcools (A) ou (B) on a : $M = (12 \times n) + 1 \times (2n + 1) + 17 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$. D'où $n = 4$. Les deux alcools (A) et (B) ont pour formule brute $C_4H_{10}OH$.</p> <p>2. Le composé (A₁) réagit avec la DNPH et le réactif de Schiff: le composé (A₁) est un aldéhyde, donc l'alcool (A) est un alcool primaire. Le composé (B₁) réagit avec la DNPH 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. La seule formule semi-développée possible pour l'alcool (B) est : $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$: c'est le butan-2-ol. Les formules semi-développées possibles de l'alcool (A) sont:</p> <p>$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$: butan-1-ol</p> <p>$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$: 2-méthylpropan-1-ol</p> <p>4. Puisque (A) est l'isomère de position de l'alcool (B), il s'agit alors du butan-1-ol.</p> <p>5. Les formules semi-développées de l'aldéhyde (A₁) et de la cétone (B₁) sont respectivement :</p> <p>$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{ }}{CH}$</p> <p>et</p> <p>$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$</p> <p>6. L'oxydation ménagée de l'alcool (A) en présence d'un excès d'oxydant donne un acide carboxylique (C) de formule semi-développée :</p> <p>$CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$</p>

L'ESSENTIEL DU COURS

- L'oxydation ménagée des alcools primaires peut se faire en deux étapes. L'alcool est d'abord transformé en aldéhyde, puis l'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique.
- L'oxydation ménagée des alcools secondaires conduit à une cétone.
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

Adresses de sites Internet conseillés

- <http://www.tc.gc.ca/Securiteroutiere/tp/tp1535/alcool.htm>
- <http://atchimiebiologie.free.fr/alcootest/alcootest.html>
- <http://www.tc.gc.ca/Securiteroutiere/tp/tp1535/alcool.htm#corps>
- <http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/carrefour/theorie/alcootest.html>

FICHE EXPERIMENTALE

DETERMINATION DE LA CLASSE D'UN ALCOOL

I. OBJECTIF

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 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 les mélanges à l'aide d'un agitateur en verre. La coloration violette disparaît dans deux tubes et persiste dans l'autre.

Ajouter au contenu de chaque tube 10 mL de cyclohexane et agiter vigoureusement chaque mélange. Laisser décanter et récupérer les phases organiques supérieures des tubes **I**, **II** et **III**. Les numérotés respectivement **I'**, **II'** et **III'**.

Fractionner chaque phase organique en trois portions et tester chacune de ces portions à la DNPH, 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 DNPH			
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.

EXERCICES D'EVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

A. Tester ses connaissances

1. Donner les produits de la combustion complète d'un alcool.
2. Quelle est la différence entre la combustion et l'oxydation ménagée ?
3. Pour caractériser la présence d'un aldéhyde doit-on utiliser la DNPH ou le réactif de Schiff?
4. L'oxydation ménagée des alcools secondaires conduit-elle à un aldéhyde ?

B. Répondre par vrai ou faux

1. La DNPH permet de caractériser la présence des aldéhydes et des cétones.
2. L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à une cétone.
3. Les alcools secondaires sont oxydables en cétone.
4. Le réactif de Schiff permet de caractériser un aldéhyde.
5. Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.
6. L'éthylotest est un dispositif qui permet de détecter la présence éventuelle de vapeurs d'éthanol.

C. Q.C.M.

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 dioxyde de carbone.
2. L'oxydation ménagée d'un alcool est une réaction au cours de laquelle la chaîne carbonée est:
 - a) détruite ;
 - b) conservée ;
 - c) coupée en deux chaînes plus courtes.
3. L'acide carboxylique à quatre atomes de carbone peut être obtenu par oxydation ménagée du:
 - a) butan-1-ol ;
 - b) 2-méthylbutan-1-ol ;
 - c) 2-méthylpropan-2-ol.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

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

Exercice n°1

Indiquer parmi les réactions suivantes la réaction de combustion et la réaction d'oxydation ménagée.

1. $2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.
4. $2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CH}_3\text{-CHO}$.

Exercice n°2

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. Ecrire la formule semi-développée de l'alcool (A) et préciser sa classe.
3. Ecrire les formules semi-développées des composés (B) et (C).

Exercice n°3

Un monoalcool (A) aliphatique saturé a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

1. Donner les formules semi-développées possibles et les noms de l'alcool (A).
2. L'oxydation ménagée de (A) donne une cétone (C).
 - a) Identifier l'alcool (A).
 - b) Donner la formule semi-développée de (C).
 - c) Comment peut-on mettre en évidence la présence de (C) ?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°4

On réalise la combustion complète de 1,76 g de pentan-3-ol.

1. Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion en utilisant la formule brute de l'alcool.
2. Déterminer :
 - a) la masse de dioxyde de carbone CO_2 et la masse d'eau obtenues.
 - b) le volume de dioxygène nécessaire à cette combustion sachant que le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°5

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 DNPH et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

1. Préciser les groupes fonctionnels des composés (A) et (B).
2. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction en utilisant pour les composés (A) et (B) les formules brutes.
3. Écrire les formules semi-développées possibles pour (A) et pour (B).
4. Identifier les composés (A) et (B) sachant que (A) est un alcool à chaîne carbonée ramifiée.

Exercice n°6

Depuis 1987 la législation française autorise l'ajout de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ dans les essences utilisées par les automobiles. La loi limite à 5 % (en volume) la proportion d'éthanol autorisée.

Afin de vérifier si un carburant contenant de l'éthanol est conforme à la législation française, on le fait réagir avec du permanganate de potassium en milieu acide. Seul l'éthanol est oxydé: il donne de l'acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction sachant qu'elle met en jeu les couples redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
2. L'oxydation ménagée de 10 mL de carburant nécessite $5,6 \cdot 10^{-3}$ mole de permanganate de potassium.
 - a) Calculer la concentration molaire de l'éthanol dans le carburant.
 - b) Ce carburant est-il conforme à la législation française ?

Donnée : la masse volumique de l'éthanol est égale à $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$.

Exercice n°7

Un éthylotest est constitué d'un tube de verre gradué de 8 cm de longueur et contenant $11,6 \cdot 10^{-6}$ mole de dichromate de potassium acidifié déposé uniformément sur un support inerte. Un ballon en plastique d'une capacité de 1 L, fixé à l'une de ses extrémités, doit être gonflé par l'utilisateur qui souffle par l'autre extrémité du tube. Lorsque l'air expiré est chargé de vapeurs d'éthanol, l'oxydation totale de cet alcool en acide éthanoïque provoque le virage de l'orangé au vert de tout ou une partie du contenu du tube. Le repère situé à la moitié du tube est atteint pour une alcoolémie de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ d'éthanol dans le sang.

1. Sachant que la réaction d'oxydation se fait à raison de 3 moles d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ pour 2 moles d'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, calculer la quantité d'éthanol par litre d'air expiré correspondant à une alcoolémie de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$.
2. Un automobiliste a fait virer un alcootest sur une longueur de 5,5 cm; déterminer son alcoolémie sanguine.
3. Sachant que le taux d'alcoolémie diminue en moyenne de $0,15 \text{ g.L}^{-1}$ par heure, combien de temps devra-t-il attendre avant de pouvoir reprendre la route avec une alcoolémie inférieure au maximum autorisé, c'est-à-dire à $0,8 \text{ g.L}^{-1}$?

EXERCICE DOCUMENTAIRE

L'ALCOTEST

L'instrument de mesure du taux d'alcool, le Breathalyser, a été inventé et développé par le docteur Robert F. Borkenstein, en 1958. L'alcootest désigne à la fois l'appareil qui sert à faire le test et le test lui-même.

Une fois ingéré, l'alcool se retrouve dans le sang et fait le tour de nos organes, sans oublier le cerveau. Au niveau du foie une très grande quantité de cet alcool est très lentement métabolisée. L'alcool restant est acheminé par le sang jusqu'aux alvéoles pulmonaires et se retrouve donc dans l'air expiré. La quantité d'alcool présente dans l'air expiré est 2000 fois plus faible que celle présente dans le sang. En mesurant la quantité d'alcool présente dans l'air expiré on peut donc connaître celle présente dans le sang.

L'alcootest contient le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, un oxydant de couleur orange, qui réagit avec l'éthanol pour donner des ions chrome Cr^{3+} de couleur bleu-vert et de l'acide éthanoïque.

Il suffit ainsi d'injecter une quantité définie de solution orangée dans un ballon et de mesurer au moyen d'une cellule photoélectrique l'intensité de la couleur après que quelqu'un ait soufflé dedans. La donnée recueillie est alors convertie directement en taux d'alcoolémie du sang (masse d'éthanol contenue dans un litre de sang) qui s'affiche sur un cadran.

Questions

1. Chercher dans le texte le coefficient de proportionnalité qui lie la quantité d'alcool présent dans l'air expiré et la quantité d'alcool présente dans le sang.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit lors d'un alcootest.
3. Définir l'alcoolémie dans le sang.

REPONSES AUX EXERCICES

CHAPITRE 1

Exercice n°1



L'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant simplement :



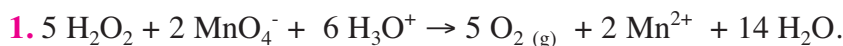
2. L'état du mélange correspond à une équivalence acido-basique car $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} = 10^{-2} \text{ mol}$.

Exercice n°2



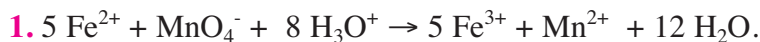
2. $C_A = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°3



2. $C_{\text{Red}} = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°4



2. $C_{\text{Red}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. $m = 29,4 \text{ g}$.

Exercice n°5



2. $n_A = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. $n_{A(\text{S})} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3. $m_{A(\text{S})} = 0,96 \text{ g}$.

4. $P = 96\%$

Exercice n°6

1. On dissout 3 g de ce sel dans 20 mL d'eau environ. La solution est transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml et le volume de la solution est complétée à l'eau jusqu'au trait de jauge.
2. Les ions Fe^{2+} donnent avec l'hydroxyde de sodium un précipité de couleur vert :
$$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$$
3.
 - a) La verrerie nécessaire est : burette graduée ; pipette de 10 mL ; bécher ou erlenmeyer.
 - b) L'équivalence est repérée par persistance de la coloration violette de la solution de permanganate de potassium.
 - c) $C_{(\text{s})} = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - d) $n = 7$.

CHAPITRE 2

Exercice n°1

1. $n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol}$.
2. $m_{\text{NaOH}} = 6 \text{ g}$.

Exercice n°2

1. $m_{\text{méthanol}} = 1,5 \text{ kg}$ et $m_{\text{eau}} = 3,5 \text{ kg}$.
2. $n_{\text{éthanol}} = 32,61 \text{ mol}$. $n_{\text{eau}} = 194,4 \text{ mol}$.

Exercice n°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 n°4

1. $n = 0,14 \text{ mol}$.
2. $m = 25,2 \text{ g}$.

Exercice n°5

1. $n_C = 4,26 \cdot 10^{-4}$ mol.
2. $V = 185$ mL.

Exercice n°6

1. La courbe $G = f(C)$ est un segment de droite qui passe par l'origine de coefficient directeur 0,25. $G = 0,25 C$.
2. $C = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Exercice n°7

1. $n = 2,77 \cdot 10^{-3}$ mol.
2. **a)** $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.
b) $m = 0,7$ g.
c) $n = 1,59 \cdot 10^{-2}$ mol.
d) $V = 0,382$ L.

Exercice n°8

1. $[\text{NO}_3^-]_{\text{max}} = 0,807 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.
2. **a)** $n = 0,242 \cdot 10^4$ mol.
b) $V = 20$ m³.

Exercice n°9

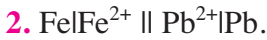
1.

Concentration (mmol.L ⁻¹)	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
G (en mS)	0,31	0,62	1,23	1,87	2,50	3,09

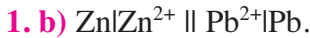
2. La courbe est un segment de droite qui passe par l'origine de coefficient directeur 0,31.
 $G = 0,31C$.
3. $C = 4,77 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

CHAPITRE 3

Exercice n°1



Exercice n°2



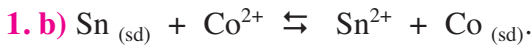
2. a) La borne de droite est la borne positive et le courant circule dans le circuit extérieur de Pb vers Zn.



La réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant est

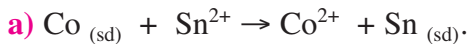


Exercice n°3

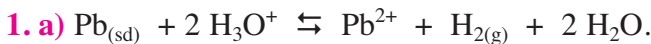


2. a) $E < 0$.

b) Le courant circule dans le circuit extérieur de Sn vers Co.



Exercice n°4



2. a) Le pôle positif de la pile correspond au cuivre.

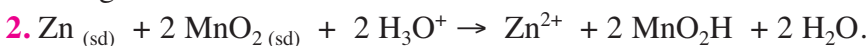


Le courant circule de Cu vers Pb et les électrons circulent en sens inverse.



Exercice n°5

1. Il s'agit d'une solution acide.



3. a) $m_{\text{Zn}} = 0,0286 \text{ g}$. $n_{\text{Zn}} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Le zinc est en excès par rapport aux ions H_3O^+ .

b) La plaque de zinc ne peut pas être perforée dans ces conditions.

CHAPITRE 4

Exercice n°1

1. Les entités chimiques initialement présentes en solution sont Cu^{2+} et Br^- issus de la dissociation ionique de CuBr_2 selon : $\text{CuBr}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$.
2. En solution, les ions Cu^{2+} migrent vers la cathode et les ions bromure Br^- migrent vers l'anode.
3. Il s'agit d'un dépôt de cuivre Cu. Le cuivre se dépose à la cathode A l'autre électrode on obtient du dibrome selon : $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_{2(g)} + 2\text{e}^-$
4. $2\text{Br}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Br}_{2(g)} + \text{Cu}_{(sd)}$. Il s'agit d'une réaction imposée.

Exercice n°2

1. Cu^{2+}/Cu et Cl_2/Cl^- .
2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(sd)}$ et $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{Cu}_{(sd)}$
3. $m_{\text{Cu}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = 2,37 \text{ g}$. $V(\text{Cl}_2) = 0,89 \text{ L}$.

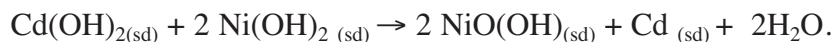
Exercice n°3

2. $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_{(sd)}$ et $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$.
 - a) $n_{\text{Sn}} = 0,026 \text{ mol}$.
 - b) $m_{\text{Sn}} = 3,1 \text{ g}$.
 - c) $V(\text{Cl}_2) = 0,62 \text{ L}$.

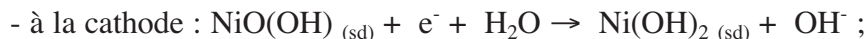
Exercice n°4

1. Pendant la charge on a :
 - à la cathode : $\text{Ni}(\text{OH})_{2(sd)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})_{(sd)} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$;
 - à l'anode : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(sd)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(sd)} + 2\text{OH}^-$.

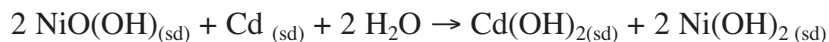
L'équation chimique de la réaction est :



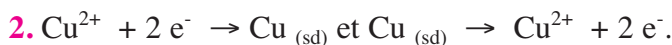
2. Pendant la décharge on a :



L'équation chimique de la réaction est :



Exercice n°5



3. $t = 6,2$ heures.

Exercice n°6

1. Il faut réaliser une électrolyse en utilisant une anode en argent et une cathode constituée par la cuillère elle-même plongeant dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 .



3. $m_{\text{Ag}} = 5,25$ g.

4. $t = 470$ s = 7,8 min.

Exercice n°7

1. L'objet en fer doit constituer la cathode.



L'équation de la réaction bilan de l'électrolyse est :



3. $m_{\text{Ni}} = 1,48$ g.

4. $V(\text{O}_2) = 0,30$ L.

Exercice n°8

1. $t = 2066$ s = 34,4 min.

2. $C' = 0,393 \text{ mol.l}^{-1} \approx 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$.

CHAPITRE 5

Exercice n°1

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$
Pentanol Pentan-2-ol Pentan-3-ol
- d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ e) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
2-méthyl butanol 3-méthyl butanol
- f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$ g) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ h) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{OH)-CH}_3$
2-méthyl butan-2-ol 3-méthyl butan-2-ol 2,2-diméthylpropanol

Exercice n°2

1. Alcool primaire : 2-méthyl butan-1-ol.
2. Alcool primaire : Butan-1-ol.
3. Alcool secondaire : Butan-2-ol.
4. Alcool secondaire : Pentan-3-ol.
5. Alcool tertiaire : 2-méthyl propan-2-ol.

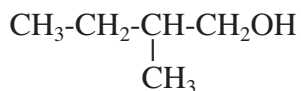
Exercice n°3

1. $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ (Alcool secondaire).
2. $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{OH)-CH}_3$ (Alcool primaire).
3. $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$ (Alcool tertiaire).
4. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (Alcool primaire).

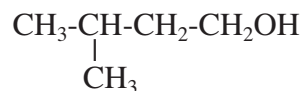
Exercice n°4



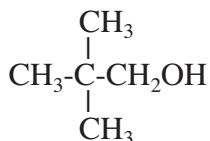
Pentanol



2-méthyl butanol



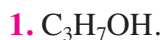
3-méthyl butanol



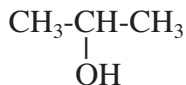
2,2-diméthyl propanol

3. Ces alcools sont des isomères de chaîne.
4. L'alcool (A) est le 2,2-diméthylpropanol.

Exercice n°5



Propanol



Propan-2-ol

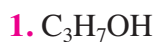
3. C'est le Propan-2-ol.

CHAPITRE 6

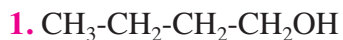
Exercice n°1

La réaction 2 est une réaction de combustion. La réaction 4 est une réaction d'oxydation ménagée.

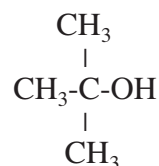
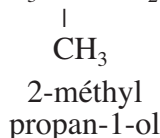
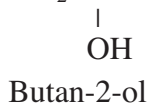
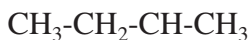
Exercice n°2



Exercice n°3



Butan-1-ol



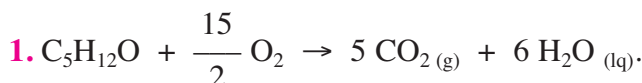
2-méthyl
propan-2-ol

2. a) Il s'agit du Butan-2-ol.

b) (C): $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$.

c) On utilise le test avec la 2,4-DNPH.

Exercice n°4

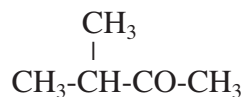
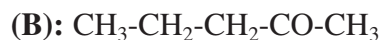
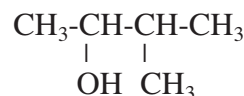
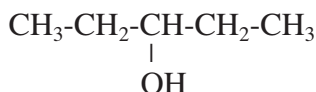
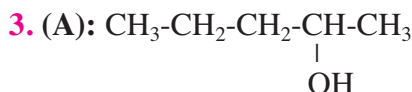
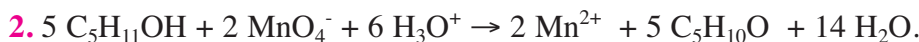


2. a) $m(\text{CO}_2) = 4,4 \text{ g}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 2,16 \text{ g}$.

b) $V(\text{O}_2) = 3,6 \text{ L}$.

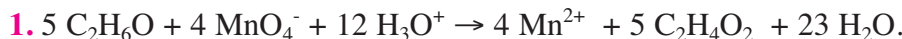
Exercice n°5

1. (B) est une cétone et (A) est un alcool secondaire.



4. (A): est le 3-méthyl butan-2-ol et (B) la 3-méthyl butan-2-one.

Exercice n°6



2. a) $C = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $C = 53,2 \text{ g.L}^{-1}$. Ce carburant n'est pas conforme à la législation car sa concentration massique est supérieure à celle autorisée par la législation soit $39,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Exercice n°7

1. $n_{\text{éthanol}} = 8,7 \text{ mol}$.

2. L'alcoolémie sanguine est égale à 1,1 g.

3. Il doit attendre 2 heures.

LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	¹ H hydrogène 1,0																	⁴ He hélium 4,0
2	³ Li lithium 6,9	⁴ Be béryllium 9,0															⁹ F fluor 19,0	¹⁰ Ne néon 20,2
3	¹¹ Na sodium 23,0	¹² Mg magnésium 24,3															¹⁷ Cl chlore 35,5	¹⁸ Ar argon 39,9
4	¹⁹ K potassium 39,1	²⁰ Ca calcium 40,1	²¹ Sc scandium 45,0	²² Ti titane 47,9	²³ V vanadium 50,9	²⁴ Cr chrome 52,0	²⁵ Mn manganèse 54,9	²⁶ Fe fer 55,8	²⁷ Co cobalt 58,9	²⁸ Ni nickel 58,7	²⁹ Cu cuivre 63,5	³⁰ Zn zinc 65,4	³¹ Ga gallium 69,7	³² Ge germanium 72,6	³³ As arsenic 74,9	³⁴ Se sélénium 79,0	³⁵ Br brome 79,9	³⁶ Kr krypton 83,8
5	³⁷ Rb rubidium 85,5	³⁸ Sr strontium 87,6	³⁹ Y yttrium 88,9	⁴⁰ Zr zirconium 91,2	⁴¹ Nb niobium 92,9	⁴² Mo molybdène 95,9	⁴³ Tc technetium 98,9	⁴⁴ Ru ruthénium 101,1	⁴⁵ Rh rhodium 102,9	⁴⁶ Pd palladium 106,4	⁴⁷ Ag argent 107,9	⁴⁸ Cd cadmium 112,4	⁴⁹ In indium 114,8	⁵⁰ Sn étain 118,7	⁵¹ Sb antimoine 121,7	⁵² Te tellure 127,6	⁵³ I iode 126,9	⁵⁴ Xe xénon 131,3
6	⁵⁵ Cs césium 132,9	⁵⁶ Ba baryum 137,3	L	⁵⁷ Hf hafnium 178,5	⁵⁸ Ta tantalum 180,9	⁵⁹ W tungstène 183,9	⁶⁰ Re rhenium 186,2	⁶¹ Os osmium 190,2	⁶² Ir iridium 192,2	⁶³ Pt platine 195,1	⁶⁴ Au or 197,0	⁶⁵ Hg mercure 200,6	⁶⁶ Tl thallium 204,4	⁶⁷ Pb plomb 207,2	⁶⁸ Bi bismuth 209,0	⁶⁹ Po polonium 209	⁷⁰ At astate 210	⁷¹ Rn radon 222
7	⁸⁷ Fr francium 223	⁸⁸ Ra radium 226,0	A	⁸⁹ Ku kurchatovium 261	⁹⁰ Ha hahnium 262	⁹¹ Sg seaborgium 262	⁹² Ns nobelium 262	⁹³ Hs hassium 262	⁹⁴ Mt meitnerium 262	⁹⁵ X 110	⁹⁶ X 111	⁹⁷ X 112	⁹⁸ X 114	⁹⁹ X 116	¹⁰⁰ X 118	¹⁰¹ X 118	¹⁰² X 118	¹⁰³ X 118

A	X	Z	M
---	----------	---	---

nombre de masse de l'isotope le plus abondant

symbole de l'élément

nom de l'élément

masse molaire atomique de l'élément (g · mol⁻¹)

L = Lanthanides : 57 à 71

A = Actinides : 89 à 103

¹³⁹ La lanthane 138,9	¹⁴⁰ Ce cérium 140,1	¹⁴¹ Pr praseodyme 140,9	¹⁴² Nd néodyme 144,2	¹⁴³ Pm prométhium 144,9	¹⁴⁴ Sm samarium 150,4	¹⁴⁵ Eu europium 152,0	¹⁴⁶ Gd gadolinium 157,2	¹⁴⁷ Tb terbium 158,9	¹⁴⁸ Dy dysprosium 162,5	¹⁴⁹ Ho holmium 164,9	¹⁵⁰ Er erbium 167,3	¹⁵¹ Tm thulium 168,9	¹⁵² Yb ytterbium 173,0	¹⁵³ Lu lutetium 175,0
--	--------------------------------------	--	---------------------------------------	--	--	--	--	---------------------------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---	--

²²⁷ Ac actinium 227	²²⁸ Th thorium 232,0	²²⁹ Pa protactinium 231,0	²³⁰ U uranium 238,0	²³¹ Np néptunium 237	²³² Pu plutonium 244	²³³ Am américium 243	²³⁴ Cm curium 247	²³⁵ Bk berkélium 247	²³⁶ Cf californium 251	²³⁷ Es eesium 254	²³⁸ Fm fermium 257	²³⁹ Md mendelevium 258	²⁴⁰ No nobélium 259	²⁴¹ Lr lawrencium 260
--------------------------------------	---------------------------------------	--	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	---	------------------------------------	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--