

Vincent Launay

CORRIGE DU DEVOIR

**A PROPOS DE L'OXYGENE**

## A- L'oxygène : élément et corps simple

### I- L'élément oxygène

I.1- 8 électrons à placer donc  $1s^2 2s^2 2p^4$

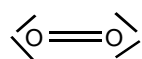
I.2-a- Les trois isotopes de l'oxygène ont pour nombre de masse 16, 17 et 18. Les noyaux sont composés de 8 protons et de respectivement 8, 9 et 10 neutrons.

b- Il s'agit de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Il n'est pas radioactif et ainsi est facilement repérable. On repère donc l'oxygène 18 dans les molécules par sa plus grande masse que l'oxygène 16 (par spectrométrie de masse, par exemple). On utilise parfois l'oxygène 17 en RMN.

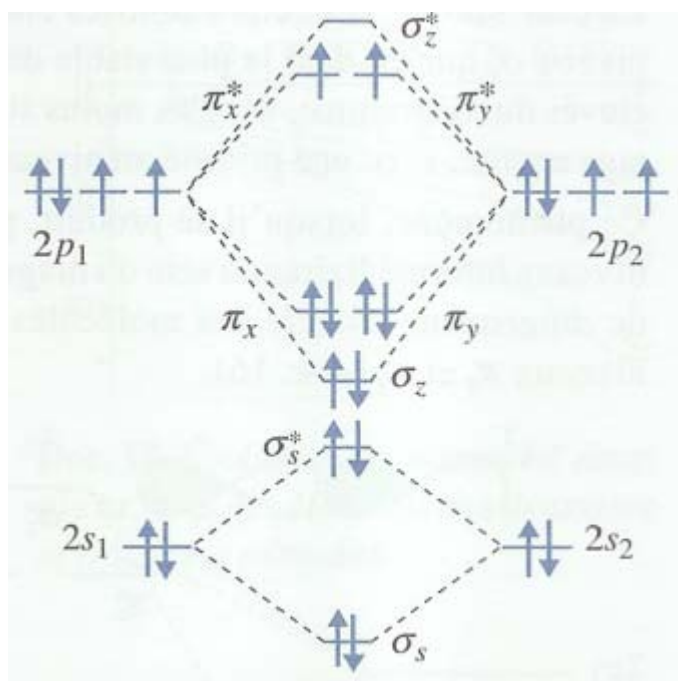
c- On utilise un alcool marqué à l'oxygène 18. A l'issue de la réaction, l'oxygène 18 se retrouve dans l'ester et non dans l'eau donc cela montre que la coupure de l'alcool est une coupure acide.

### II- Le dioxygène

#### II.1-a-



b- Le schéma de Lewis ci-dessus ne comporte pas d'électron célibataire ce qui assure la paramagnétisme. On s'attend donc à une molécule diamagnétique. La théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer le paramagnétisme du dioxygène. Cette théorie repose sur le recouvrement des orbitales atomiques des deux atomes d'oxygène afin de former des orbitales moléculaires dans lesquelles les électrons de la molécule vont venir se loger. L'oxygène étant un atome électronégatif, le diagramme est un diagramme non corrélé, il n'y a pas de mélange des orbitales 2s et 2p. Ainsi on voit que le dioxygène possède deux électrons célibataires.



## II.2- Réactivité vis-à-vis des radicaux organiques.

II.2.1- On utilise le plus souvent des peroxydes de formule générale ROOR où R est un groupement alkyle. On peut donc par exemple le peroxyde de benzoyle :

$\phi$ -COO-OOC- $\phi$ .

Par léger chauffage, on obtient ROOR  $\longrightarrow$  2 RO°

II.2.2- a- L'expérience montre que la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration donc de la pression en dioxygène. L'ordre par rapport au dioxygène est donc 0.

b- La vitesse de la réaction dépend donc à priori de la concentration en alcool mais aussi en initiateur. On pose donc  $v = k [A_2]^\alpha [\text{alcool}]^\beta$ .

Ici on se place à  $[\text{alcool}]_0 = \text{constante}$  donc on obtient  $v_0 = k [A_2]^\alpha_0 [\text{alcool}]^\beta_0 = k' [A_2]^\alpha_0$ .

On trace  $\ln v_0 = f(\ln[A_2])$  pour déterminer  $\alpha$ .

X = $\ln[A_2]$	-4,2	-3,5	-2,8	-2,4
Y = $\ln(10^6 v_0)$	3,7	4	4,4	4,6

On trouve donc une pente de 0,5 donc l'ordre de la réaction par rapport à  $[A_2]$  est  $\alpha = 0,5$ .

c- On fait de même pour cette expérience et on trouve  $\beta = 1$ . L'ordre par rapport à l'alcool est donc 1.

d- On utilise toutes les expériences et on fait une moyenne de toutes les valeurs. On obtient  $k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

II.2.3-  $v = \frac{d[\text{cétone}]}{dt}$ .

Comme la réaction de formation de la cétone est rapide, v est donc donnée par la réaction (3) :  $v = k_3 [\text{alcool}][\text{rad}_2]$ .

Appliquons le principe de Bodenstein au radical 2.

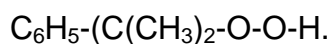
$$\frac{d[\text{rad}_2]}{dt} = k_2 [\text{rad}_1][\text{O}_2] - k_3 [\text{rad}_2][\text{alcool}] - 2k_r [\text{rad}_2]^2 = 0.$$

De même pour le radical 1 :  $\frac{d[\text{rad}_1]}{dt} = 2k_i [A_2] - k_2 [\text{rad}_1][\text{O}_2] + k_3 [\text{rad}_2][\text{alcool}]$

Ainsi en additionnant les deux dernières équations, on a  $k_i [A_2] = k_r [\text{rad}_2]^2$

D'où  $v = k_3 \sqrt{\frac{k_i [A_2]}{k_r}} [\text{alcool}]$ . On retrouve bien la loi cinétique expérimentale.

II.2.4- Rappel : un hydroperoxyde est R-O-O-H. L'oxydation du cumène mène à

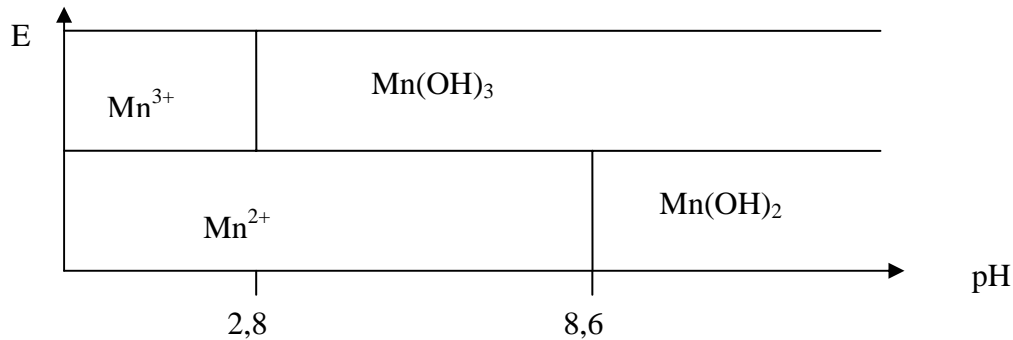




**II.3.1- a-** Lorsque le premier cristal se dépose alors  $[Mn^{2+}][OH^-]^2 = 2 \cdot 10^{-13}$ . Comme la concentration de travail est  $[Mn^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  alors on trouve  $pH = 8,6$ .

**b-** De même  $[Mn^{3+}][OH^-]^3 = 2 \cdot 10^{-36}$  et on trouve  $pH = 2,8$ .

**c-** Traçons le domaine de prédominance des espèces du manganèse.



**Pour  $pH \leq 2,8$  :** couple  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  on a :  $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$

On a alors  $E = E^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}\right)$ .

A la frontière  $c = [Mn^{3+}] + [Mn^{2+}]$  et  $[Mn^{3+}] = [Mn^{2+}]$  d'où  $E = E^\circ = 1,51 \text{ V}$ .

**Pour  $2,8 \leq pH \leq 8,6$**  couple  $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$

on a  $Mn(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Mn^{2+} + 3H_2O$

On a alors  $E = E^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}\right)$  et comme  $[Mn^{3+}] = 2 \cdot 10^{-36}/[OH^-]^3$

on déduit  $E = 2 - 0,18 \text{ pH}$

Pour  $pH = 2,8$   $E = 1,5 \text{ V}$  et pour  $pH = 8,6$   $E = 0,45 \text{ V}$ .

Pour  $pH \geq 8,6$  couple  $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$

On a  $Mn(OH)_3 + H^+ + e^- = Mn(OH)_2 + H_2O$

$E = E^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}\right)$  et comme  $[Mn^{3+}] = 2 \cdot 10^{-36}/[OH^-]^3$  et  $[Mn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-13}/[OH^-]^2$

On déduit  $E = 0,97 - 0,06 \text{ pH}$

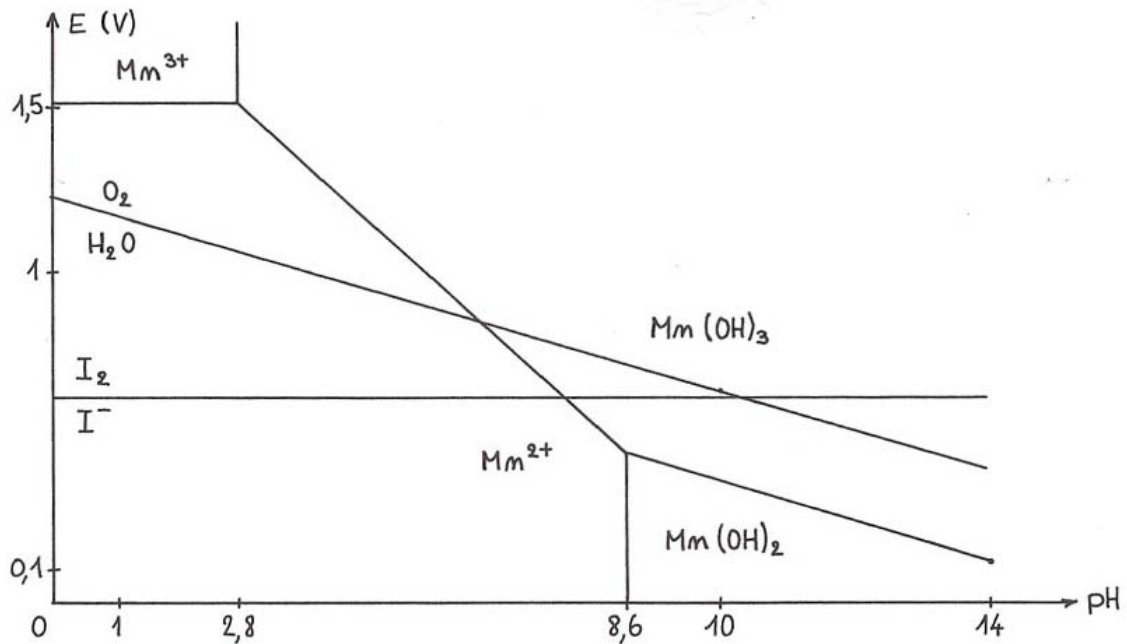
**d-** Couple  $O_2/H_2O$  on a  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

$E = 1,23 + (0,06/4) \log[H^+]^4$  puisque  $P_{O_2} = P^\circ$  d'où  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH (V)}$ .

Couple  $I_2/I^-$  on a  $I_2 + 2e^- = 2I^-$

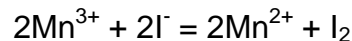
$E = E^\circ + 0,03 \log\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right)$  avec  $c = 2[I_2] + [I^-] = 0,12$  et  $2[I_2] = [I^-]$  d'où  $E = 0,65 \text{ V}$

D'où le diagramme :



**II.3.2- a-** On a tout d'abord la réaction de précipitation :  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$   
 Le précipité réagit ensuite avec le dioxygène dissous dans l'eau selon la réaction :  
 $4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$

**b-** Après passage en milieu acide, on a dissolution du précipité et on obtient donc des ions  $\text{Mn}^{3+}$ . Ceux-ci réagissent avec les ions iodures car leurs domaines de prédominance sont disjoints. La réaction avec l'eau peut aussi avoir lieu mais est plus lente d'où



**c-** Si on trace un axe de  $E^\circ$  on s'aperçoit que  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V} > E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,06 \text{ V}$  et la différence est importante donc la réaction est quantitative. On peut donc effectuer un dosage. On peut repérer l'équivalence par le changement de couleur avec ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène.

**d-** Pour chaque réaction envisagée les domaines de prédominance sont nettement disjoints, donc les réactions envisagées sont quantitatives.

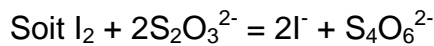
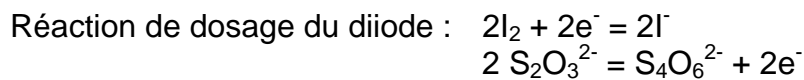
Mode opératoire : On veut doser le dioxygène dissous avec l'eau.

1- On le fait réagir avec  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  : la réaction avec  $\text{Mn}^{2+}$  n'a pas lieu, c'est pourquoi on ajoute de la soude de manière à ce que le manganèse II puisse être oxydé par l'oxygène dissous.

2- On ajoute de l'acide pour récupérer  $\text{Mn}^{3+}$  et on fait un dosage de  $\text{Mn}^{3+}$  par le diiode en excès avec un excès connu.

3- L'excès de diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium (dosage en retour).

**II.3.3- a-** Soit  $V' = 50 \text{ cm}^3$  le volume de la solution de départ. On part donc de  $xV'$  moles de dioxygène dissous. On crée donc  $4xV'$  moles de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , donc  $4xV'$  moles de  $\text{Mn}^{3+}$  et  $2xV'$  moles de diiode.



A l'équivalence on a  $n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}/2$  soit donc  $2xV' = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V/2$

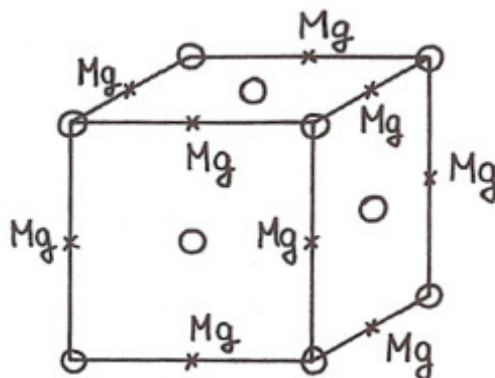
**b-**  $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V' = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  et  $V = 12 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  d'où  $x = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

## B. Les oxydes

### I- Eléments de classification des oxydes

**I.1- a-** Ces oxydes sont solubles en solution acide.

**b-** On place les ions oxydes sur les sommets du cube et au centre des faces et les ions magnésium occupent les cavités octaédriques. Il est à noter que la description cubique à faces centrées est impropre pour le cristal  $\text{MgO}$  (type  $\text{NaCl}$ ). Cette dénomination étant celle relative aux cristaux métalliques.



On a 4 ions oxyde par maille ( $6 \cdot 1/2$  (centres de faces) +  $8 \cdot 1/8$  (sommets) = 4)

On a 4 ions magnésium par maille ( $12 \cdot 1/4$  (milieux des arêtes) + 1 (centre du cube) = 4).

La masse volumique s'exprime par  $\mu = \frac{4 \frac{M_{\text{O}}}{Na} + 4 \frac{M_{\text{Mg}}}{Na}}{a^3}$  d'où  $a = 420 \text{ pm}$ .

**c-** Les atomes sont jointifs sur une arête du cube soit donc  $a = 2(r_{\text{Mg}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})$  soit donc  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 70 \text{ pm}$ .

Si on compare à ceux du sodium et de l'aluminium, les atomes de suivant sur une période, par contraction, on a bien  $r_{\text{Na}^+} > r_{\text{Mg}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}}$

**d-** En ajoutant une solution d'ammoniac qui est une base faible ( $\text{pK}_B - \text{pC} = 3,8 > 2$ ) on obtient  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_B + \text{pC}) = 11,1$ . Donc  $Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-9} > K_s$ .

Il y a donc précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Dans le second cas, on a une solution tampon  $\text{pH} = 9,2$  et  $Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-13} < K_s$ . Il n'y a donc pas de précipitation. On pouvait aussi utiliser l'affinité chimique A.

**I.2- a-** On peut faire buller le gaz obtenu dans de l'eau distillée. Le milieu devient acide.

**b-** La dissolution de  $\text{SO}_2$  dans l'eau fournit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  soit :  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$  puis  $\text{H}_2\text{SO}_3$  est un acide qui fournit des ions  $\text{SO}_3^{2-}$ . En ajoutant du chlorure de baryum, on obtient  $\text{BaSO}_3$  :  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{BaSO}_3$  puis une partie de  $\text{SO}_3^{2-}$  est oxydé par l'oxygène présent dans le milieu en  $\text{SO}_4^{2-}$  suivant la réaction :  $\text{SO}_3^{2-} + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  précipite avec  $\text{Ba}^{2+}$  pour former  $\text{BaSO}_4$  qui est un précipité plus stable que  $\text{BaSO}_3$ . Par addition d'acide chlorhydrique, on dissout une partie de  $\text{BaSO}_3$  et on obtient par oxydation,  $\text{SO}_4^{2-}$  qui précipite pour donner  $\text{BaSO}_4$ .

**c-** Le dioxyde de soufre décolore la fushine.

**I.3- a-** L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est qualifiée d'amphotère car elle a à la fois un caractère basique et un caractère acide.

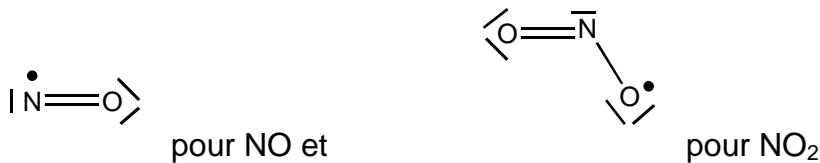
**b-**  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$   
et  $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$

Pour montrer son caractère acide ou basique, on le place respectivement en milieu acide et en milieu basique et on constate sa dissolution partielle ou totale.

**c-** On peut citer l'oxyde de zinc  $\text{Zn}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$ .

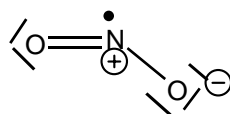
## II- Etude des oxydes d'azote

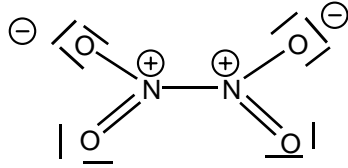
**II.1-a-** Les schémas de Lewis sont :



**b-** La présence d'un électron célibataire sur  $\text{NO}_2$  qui peut être sur l'azote rend cette espèce moins stable que si elle était associée donc il y a dimérisation  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$

Autre forme mésomère de  $\text{NO}_2$  :





D'où le dimère :

## II.2- Etude de l'équilibre $N_2 + O_2 = 2 NO$

**a-**  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \Delta_f H^\circ_i = 18,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = \sum_i S^\circ_i = 227 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Soit donc  $\ln K^\circ = \frac{2225}{T} - 27,30$

**b-** A 2500 K on a  $\ln K^\circ = -26,41$  soit  $K^\circ = 3,4.10^{-12}$

	$N_2$	+	$O_2$	=	$2 NO$	$n_{\text{total gaz}}$
EI	$4n$		$n$		$0$	$5n$
EF	$4n - \xi$		$n - \xi$		$2\xi$	$5n$

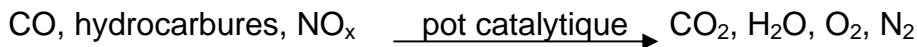
$$K^\circ = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} = \frac{x_{NO}^2}{x_{N_2} x_{O_2}} \text{ avec } x_{NO} = \frac{2\xi}{5n} ; x_{O_2} = \frac{n - \xi}{5n} ; x_{N_2} = \frac{4n - \xi}{5n}$$

Après résolution on trouve  $x_{NO} = 7,4.10^{-7}$ .

**c-** La réaction est endothermique donc d'après la loi de modération de Van't Hoff, par abaissement de la température, cela déplace l'équilibre dans le sens exothermique c'est-à-dire dans le sens de la disparition de NO et formation de  $N_2$  et  $O_2$ .

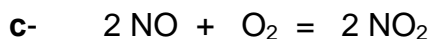
**II.3-a-** Thermodynamiquement, la proportion de  $O_2$  devrait augmenter. Mais le facteur cinétique rend cette réaction très lente et le taux de NO reste à peu près constant.

**b-** Le pot catalytique oxyde CO et les hydrocarbures imbrûlés et réduit les oxydes d'azote.



Le catalyseur est à base de Pt (platine) et Rh (rhodium) sur un substrat en alumine. Il se présente sous la forme d'un réseau alvéolé pour obtenir une grande surface de contact.

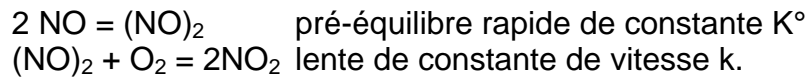
Le plomb est un poison du catalyseur.



On calcule la constante d'équilibre de la réaction :  $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$

Soit  $\Delta_r G^\circ = -56 \text{ kJ.mol}^{-1}$  soit  $K^\circ = 8.10^5 \gg 1$  donc réaction totale à 500 K.

Pour toute réaction élémentaire, la constante de vitesse est une fonction croissante de la température : on a donc affaire à une réaction complexe. On propose le mécanisme suivant :



$k = k^\circ \exp(-E_A/RT)$  (loi d'Arrhénius)

$$v = k [(\text{NO})_2][\text{O}_2] \quad \text{et } K^\circ = \frac{[(\text{NO})_2]}{[\text{NO}]^2} \quad \text{soit } v = kK^\circ[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Or  $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$  avec  $\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$  ce dernier terme étant

indépendant de T donc  $kK^\circ = A \exp\left(-\frac{E_A + \Delta_r H^\circ}{RT}\right)$

Donc si  $|\Delta_r H^\circ| > |E_A|$  alors  $kK^\circ$  décroît avec la température.

**d-** Le dioxyde d'azote se dimérise en  $\text{N}_2\text{O}_4$  :  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$

Puis  $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- + 2\text{NO}$  et on obtient bien de l'acide nitrique.

**II.4-** Industriellement on effectue la synthèse de l'ammoniac puis l'ammoniac est oxydé en monoxyde d'azote.

Synthèse de l'ammoniac :  $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$

Synthèse du monoxyde d'azote :  $2\text{NH}_{3(g)} + 5/2\text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

### III- Oxydes utilisés dans les générateurs électrochimiques

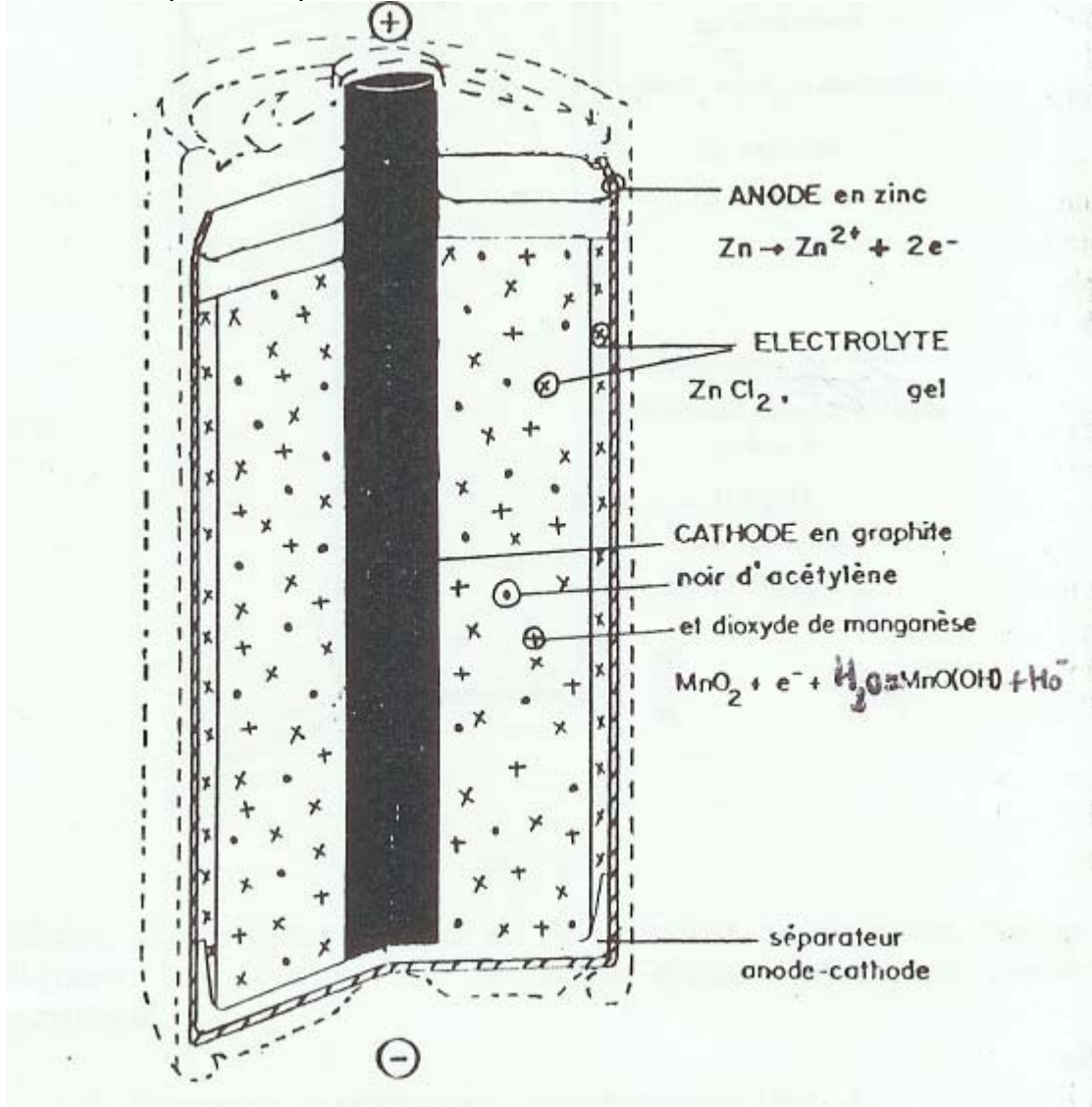
**III.1.1- a-** Dans une pile Leclanché saline, l'électrolyte est le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  qui diminue la corrosion du Zn et assure une meilleure conductivité de la solution.

**b-** A l'anode se produit toujours une oxydation.  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  a un potentiel très bas donc on va obtenir, globalement, la réaction entre  $\text{MnO}_2$  et Zn.

A l'anode on a  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

A la cathode :  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$

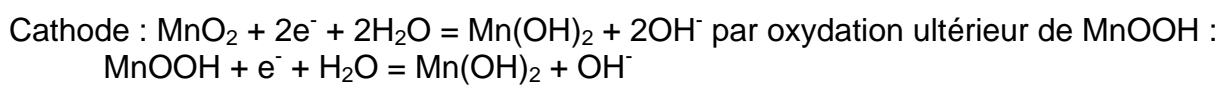
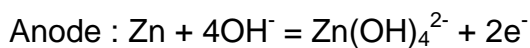
c- Schéma en coupe d'une pile saline commerciale.

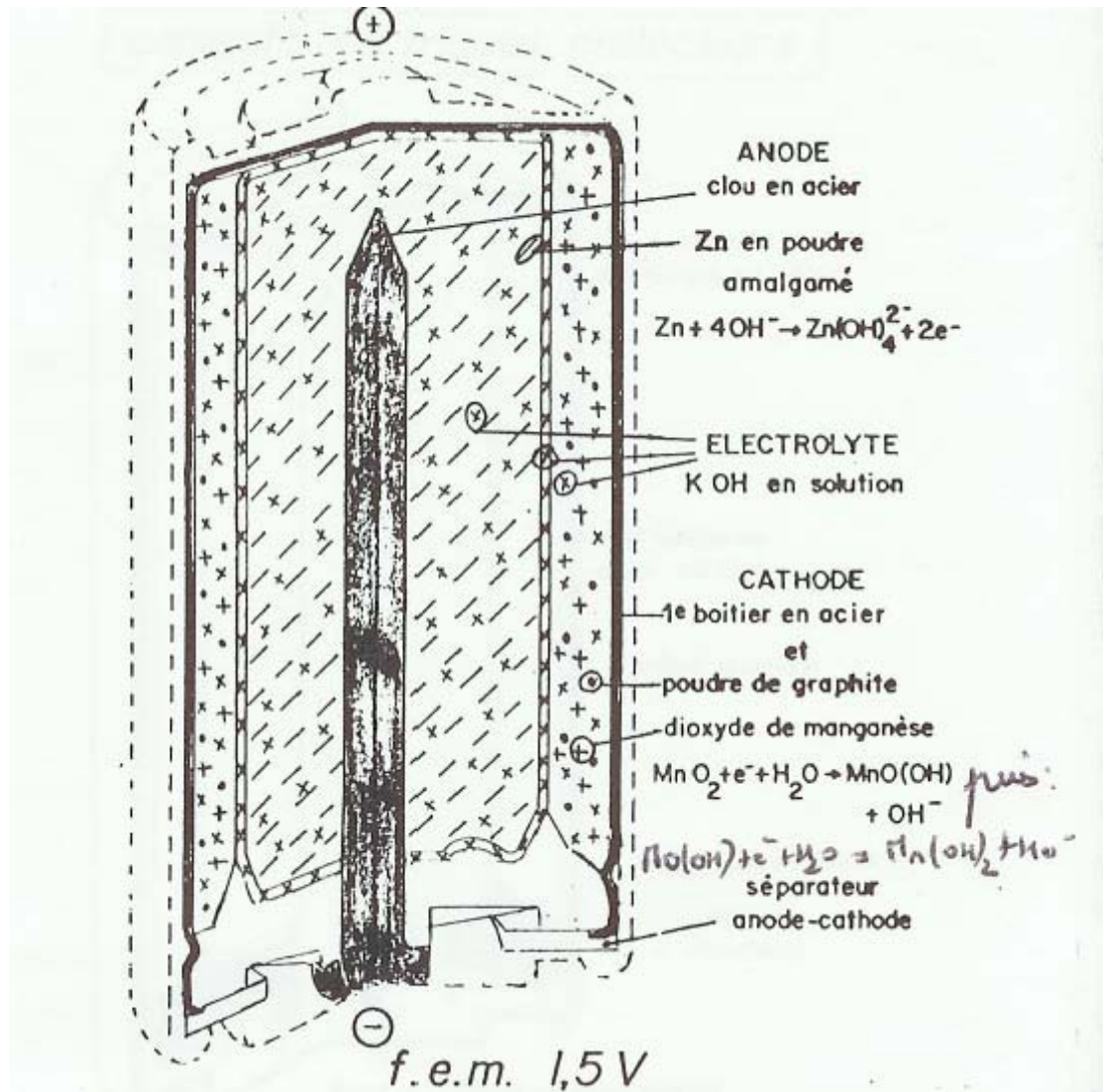


d- Cette pile n'est pas rechargeable car l'un des deux couples mis en jeu n'est pas renversible.

III.1.2- a- Dans la pile alcaline, l'électrolyte est de la potasse (KOH) gélifiée.

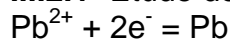
b- Il se forme de l'hydroxyde de manganèse donc la nature des réactions est changée.





c- A encombrement égal, une pile alcaline a une durée de vie environ 5 fois supérieure à une pile type Leclanché. De plus, leur f.e.m est plus constante dans le temps.

### III.2.1- Etude de l'anode.

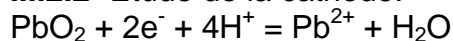


$$\text{Donc } E_a = E^\circ + 0,03 \log [Pb^{2+}].$$

Or il y a précipité du sulfate de plomb donc  $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_s = 2.10^{-8}$

$$\text{D'où } E_a = -0,36 - 0,03 \log C \text{ (V)}$$

### III.2.2- Etude de la cathode.



$$E_c = 1,46 + 0,03 \log \frac{a_{PbO_2} [H^+]^4}{[Pb^{2+}]} \text{ et } [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_s = 2.10^{-8}$$

$[H^+] = 2C$  (car  $H_2SO_4$  est un diacide assimilé à un diacide fort)

$$\text{D'où } E_c = 1,46 + 0,03 \log \frac{(2C)^4 C}{K_s} \text{ d'où } E_c = 1,73 + 0,15 \log C$$

III.2.3-a- On a  $Pb = Pb^{2+} + 2e^-$  à l'anode

$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$  à la cathode.

Soit la réaction  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  mais comme nous sommes en milieu sulfate  $\text{Pb}^{2+}$  précipite et devient  $\text{PbSO}_4$  d'où



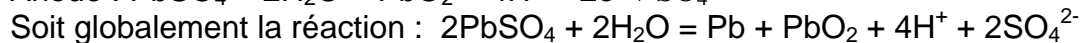
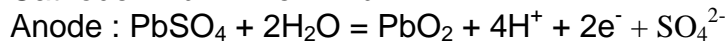
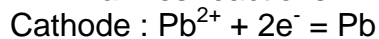
**b-** Il y a des problèmes de cinétique ce qui bloque le début de la réaction.

**c-**  $E_0 = E_+ - E_- = 2,09 + 0,17\log C$

**d-** La f.e.m  $E_0$  est calculée pour R infinie. Si on mesure la f.e.m avec R finie, il va y avoir une chute de tension ohmique aux bornes du dipôle utilisé (c'est la résistance R ici).

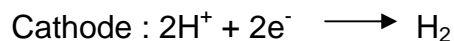
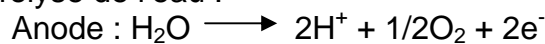
**e-** Si l'électrolyte est suffisamment concentré, C reste à peu près constant ainsi que  $E_0$  ce qui est intéressant pour l'utilisateur.

**III.2.4-a-** Les réactions inverses aux électrodes ont lieu lors de la charge :



**b-** La tension minimale à appliquer est  $E_0$  : il faut monter une pile en opposition avec l'accumulateur et imposer une différence de potentiel plus grande que celle de la pile.

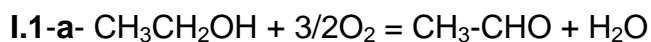
**c-** En fin de charge, quand tout le  $\text{PbSO}_4$  a été consommé, on va assister à l'électrolyse de l'eau :



On a donc dégagement de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Les réactions inverses de l'accumulateur ont lieu avant l'électrolyse de l'eau qui nécessite compte tenu des surtensions une ddp de 3,3 V.

## C- Oxydoréduction en chimie organique



$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  avec  $\Delta_r H^\circ = -172,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = -151,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

D'où  $\Delta_r G^\circ(300 \text{ K}) = -128 \text{ kJ.mol}^{-1}$

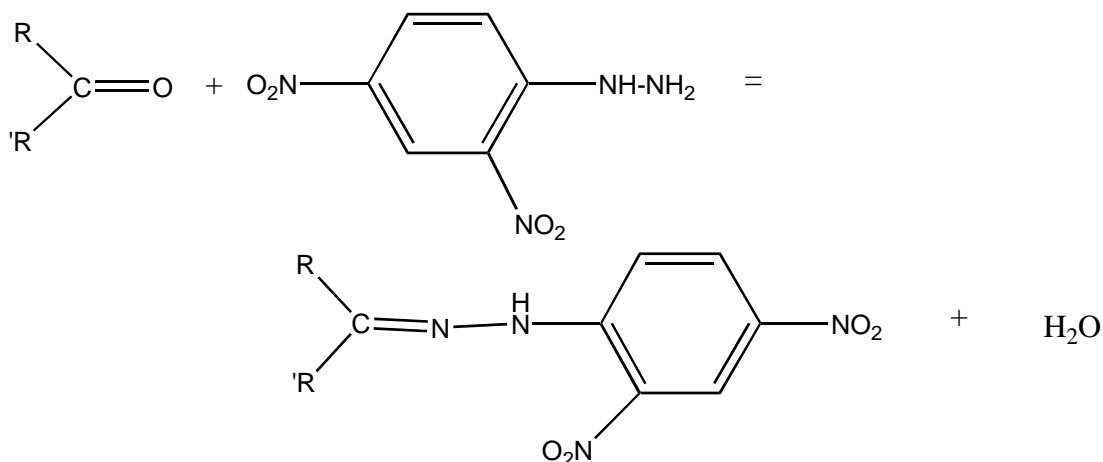
D'où  $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 1,94.10^{22}$

Conclusion : la réaction est quantitative.

**b-** Un tortillon de cuivre préalablement décapé et chauffé est introduit via un bouchon auquel il est fixé dans un ballon chauffé empli de vapeur d'éthanol. On observe la formation d'éthanal par récupération de celui-ci dans une fiole contenant de la DNPH.

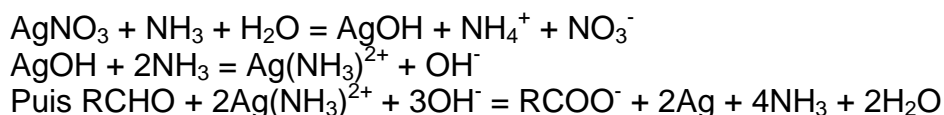
Le catalyseur devient incandescent : la réaction se produit à son contact et libère de la chaleur ce qui le maintient incandescent.

**c- Le test caractéristique des dérivés carbonylés : test à la DNPH**



**Le test caractéristique des aldéhydes : test au miroir d'argent dit aussi réactif de Tollens**

On prépare le réactif de Tollens en mélangeant du nitrate d'argent avec de l'ammoniaque. Il apparaît alors AgOH ou Ag<sub>2</sub>O qui se redissout en milieu basique pour former le complexe Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>



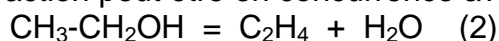
**Désormais on utilise l'IR et la RMN.**

**I.2- Autres réactions.**

La transformation de l'éthanol gaz en éthanal peut aussi s'effectuer par déshydrogénation :



Mais cette réaction peut être en concurrence avec une déshydratation :



**a- Réaction (1) :**  $\Delta_r H^\circ_1 = 68,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ_1 = 98,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

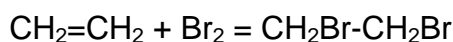
**Réaction (2) :**  $\Delta_r H^\circ_2 = 45,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ_2 = 125,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour les deux réactions  $\Delta_r S^\circ$  est positif car le nombre de mole de gaz augmente donc le désordre augmente. De même  $\Delta_r H^\circ$  est positif car dans chaque cas on casse deux liaisons  $\sigma$  (très endothermique) et on crée ensuite une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$  (moins énergétique qu'une liaison  $\sigma$ ).

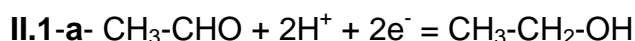
**b-** En chauffant, on déplace les équilibres dans le sens endothermique. De plus les réactions sont lentes, on les accélère aussi.

**c-** Réaction (1) : cuivre Cu            Réaction (2) : alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Catalyseurs chimiosélectifs

**d-** On fait barboter de l'éthylène dans une solution de dibrome dans le tétrachlorure de carbone CCl<sub>4</sub>. L'éthylène décolore la solution d'eau de brome.



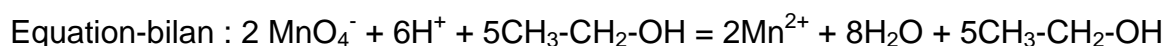
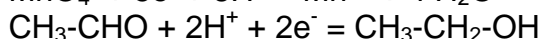
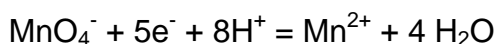
## II- Oxydation de l'éthanol en solution aqueuse.



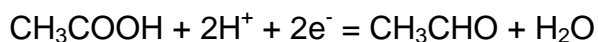
$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) = -41,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{D'où } E^\circ = 0,22 \text{ V}$$

**b-** Si on classe les deux couples oxydo-réducteur sur une échelle de E°  
E° (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>) > E°(éthanal/éthanol) d'où



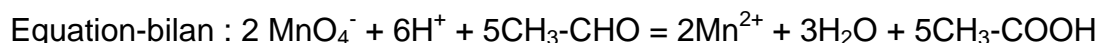
**II.2-a-** On fait la même chose que précédemment.



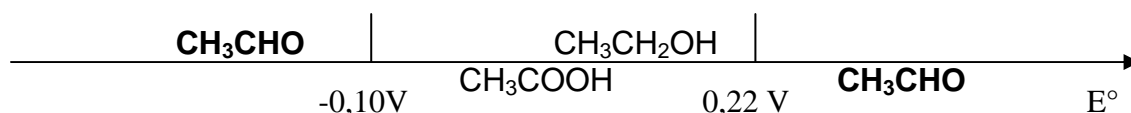
$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{-CHO}) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 19,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{D'où } E^\circ = -0,10 \text{ V}$$

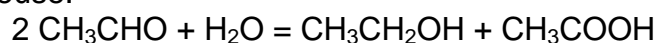
**b-** De même que précédemment le permanganate peut oxyder l'éthanal en milieu acide.



**c-** Traçons les domaines de prédominances redox de prédominance.



Les deux domaines de l'éthanal sont disjoints, il subira donc une dismutation en solution aqueuse.



**d-** On ne peut pas faire d'oxydation sélective car l'éthanal en temps que réducteur est plus réducteur que l'éthanol, il sera donc oxydé dans la foulée.

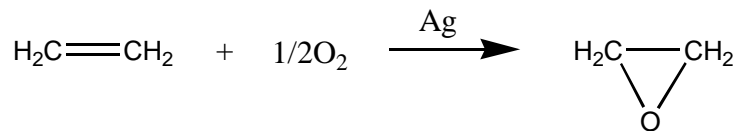
### III- Oxydation des alcènes

#### III.1-a- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{-CHO}$

On utilise un mélange de  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$  comme catalyseur. C'est une catalyse hétérogène. Il s'agit du procédé Wacker. Le Palladium (II) est régénéré par le cuivre II.

L'éthylène est oxydé en éthanal par le palladium qui est alors réduit en palladium (0). Ce dernier est régénéré en palladium (II) par le cuivre (II) réduit en cuivre (I) qui est régénéré par le dioxygène.

b- Le catalyseur utilisé est l'argent Ag.

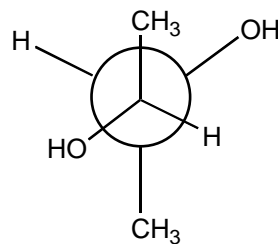
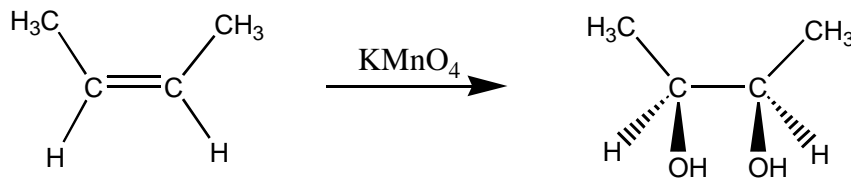


L'oxyde d'éthylène est un intermédiaire de synthèse qui permet ensuite d'obtenir des alcools ou bien des diols.

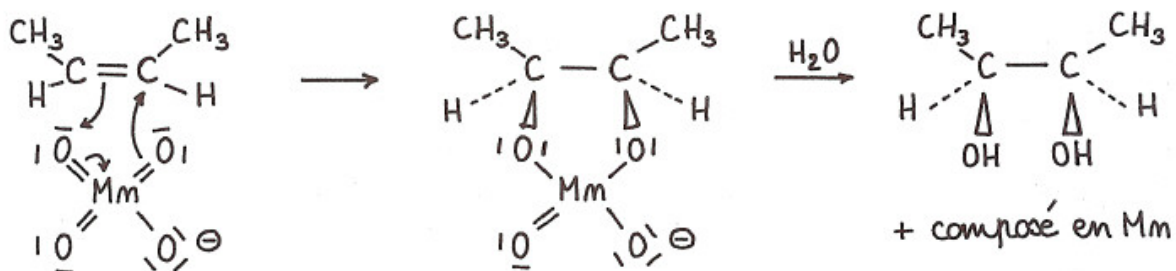
Par exemple par hydrolyse, on obtient le glycol  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ .

#### III.2- Oxydation d'un butène par le permanganate de potassium.

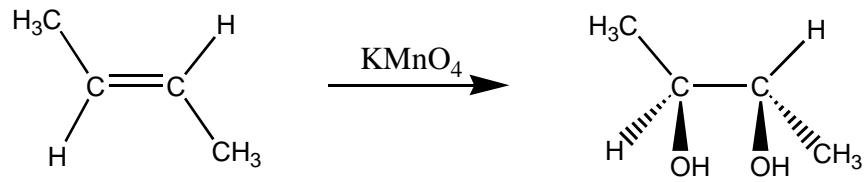
##### III.2.1-a-



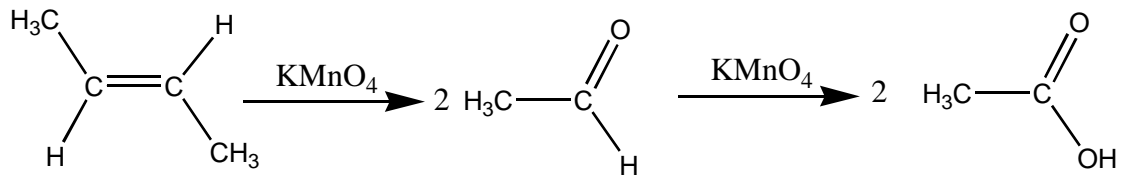
##### b-



c-



III.2.2- On obtient de l'éthanal qui se transforme en acide éthanoïque.



Cela est indépendant du stéréoisomère Z ou E.