

## 4<sup>me</sup> Leçon

Mesure électrique de l'afinité. On sait qu'au moyen de dispositifs bien connus (piles et accumulateurs), on peut utiliser des réactions chimiques pour produire de l'énergie électrique; l'électricité, d'autre part, permet de réaliser certaines modifications chimiques par le phénomène de l'électrolyse. Diverses transformations peuvent ainsi être réalisées par voie réversible; c'est même dans ces conditions que l'on peut se rapprocher le plus de la réversibilité théorique. Avec certains électrolytes, il est en effet possible de réaliser l'expérience suivante:

Si on considère une solution de l'électrolyte AC dans lequel plongent deux électrodes reliées à une source d'électricité, l'électrolyse se produit dès que la différence de potentiel aux électrodes atteint une valeur E dite force électro-motrice de polarisation.

Si on maintient aux électrodes une différence de potentiel égal à  $E + dE$ , l'électrolyse se produit; le corps AC se décompose, les anions A se séparant à l'anode, les cations C, à la cathode.

Si on diminue la différence de potentiel jusqu'à  $E - dE$ , le courant se renverse, le composé AC se reforme par dissolution et combinaison des éléments déposés sur les électrodes et l'appareil produit de l'énergie électrique au lieu d'en absorber.

Si les dispositions sont telles que la résistance intérieure soit négligeable, qu'il n'y ait par suite pas de dégagement de chaleur appréciable par effet Joule, on a bien un fonctionnement réversible. Dans le cas où les produits de l'électrolyse sont solides, le travail extérieur qui correspond à l'énergie utilisable de la réaction considérée, se réduit au travail électrique, il a pour expression  $EI$ , ou, si on suppose que n valences grammes ont été séparées, le volume total étant assez grand pour que cela ne modifie pas sensiblement la composition de l'électrolyte.

$$E_r = E \times n \times 96.540$$

Quand l'électrolyte donne naissance à des gaz, il faut, en admettant qu'ils soient recueillis dans un récipient où la pression est maintenue constante et égale à P, introduire dans l'expression du travail un terme en  $P \Delta V$ . (1)

(1) Par un raisonnement analogue à celui qui a servi à établir la loi d'isodissociation, M. Le Chatelier obtient, dans le cas où.....



Donc, lorsque l'on peut constituer une pile fonctionnant réversiblement et mettant en jeu une certaine réaction chimique, l'énergie utilisable (ou l'affinité), correspondant à cette réaction est mesurée, à une température donnée, par la force électro-motrice à cette même température.

### Force électro-motrice et chaleur de réaction.

D'après ce qui précède, on peut, dans l'équation de Gibbs-Helmholtz

$$\mathcal{E}_r = JL + \theta \frac{d\mathcal{E}_r}{d\theta}$$

remplacer le travail  $\mathcal{E}_r$  par  $E \times n \times 96.540$ , quand il ne se produit que du travail électrique et que la production de chaleur par effet Joule est négligeable. La force électro-motrice  $E$ , n'est alors, à une pression donnée, fonction que de la température, et l'on a :

$$E = \frac{JL}{n \times 96540} + \theta \frac{dE}{d\theta}$$

on voit sur cette formule, que la force électro-motrice (et par conséquent l'affinité) ne dépend pas seulement de  $L$ ; il faut tenir compte, en outre, de la valeur  $\frac{dE}{d\theta}$  qui non seulement, modifie la grandeur du second membre, mais peut lui donner un signe différent de celui de  $L$ .

### Vérification de la formule d'Helmholtz.

Dans certaines piles, à fonctionnement réversible, on peut déterminer expérimentalement les différents termes de cette formule et la soumettre, par suite à une vérification directe. En voici quelques exemples.

#### a) Pile de Daniell.

Cuivre	Sulfate de cuivre	Sulfate de zinc	Zinc
--------	-------------------	-----------------	------

correspond à un cas qui paraît d'abord particulièrement simple. la variation de la force électro-motrice en fonction de la température.

il y a production d'énergie électrique, l'expression suivante de la puissance chimique, (énergie utilisable) correspondant à la transformation d'une masse  $\Delta m$ ;

$$\frac{1}{2} \Delta m \left( 425 L \frac{d\theta}{\theta} - \nu V \frac{d\nu}{\nu} + 0,102 E I \frac{dE}{E} \right)$$

Pour un système en équilibre chimique, à concentrations constantes, cette expression est égale à zéro; ce qui peut s'écrire sous la forme très symétrique

$$\alpha \frac{d\theta}{\theta} + \beta \frac{d\nu}{\nu} + \gamma \frac{dE}{E} = 0$$

- «  $\alpha, \beta, \gamma$ , représentant les quantités d'énergie gagnée, par le système sous forme de chaleur, travail, électricité, par le fait d'une déformation virtuelle compatible avec les liaisons, c'est à dire définie par l'équation chimique de la réaction considérée, et effectuée à pression, force électro-motrice et températures constantes. »



nature est presque négligeable

On trouve en effet, au voisinage de la température ordinaire,

$$\frac{dE}{d\theta} = 0 \text{ volt } 000034$$

La chaleur  $L$  dégagée par la réaction



mesurée directement, est égale à 50.110 calories.

La force électro-motrice de la pile, qui est égale à 1 volt 1

environ, correspond à un travail électrique de  $1,1 \times 96.540$  Joules et, si on admet que 1 joule correspond à 0.238 calories, à une quantité de chaleur égale à 50.541 calories.

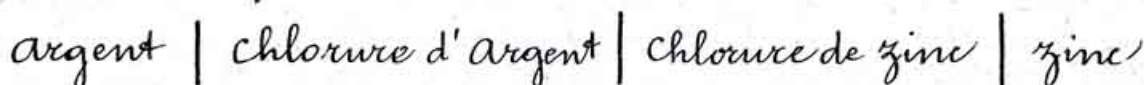
La différence de ce nombre avec  $L$  est faible, et on a même admis quelque temps qu'elle était négligeable; en réalité, on a bien

$$50.548 \text{ cal} - 50.110 \text{ cal} = 438 \text{ cal}, \text{ sensiblement égal au produit}$$

$$n \times 96.540 \times \theta \times \frac{dE}{d\theta} \times 0.238$$

$$\text{ou } 2 \times 96.540 \times 288 \times 0.000.034 \times 0.238 = 449 \text{ calories.}$$

### b/ Pile de GaiFFE.



le coefficient de température est plus élevé.

$$\frac{dE}{d\theta} = - 0 \text{ volt } 00021$$

on trouve alors une différence notable entre la chaleur dégagée par la réaction.



qui est égale à 52.046 calories et la chaleur correspondant au travail électrique, soit

$$1 \text{ volt } 015 \times 2 \times 96.540 \times 0.238 = 46.410 \text{ cal.}$$

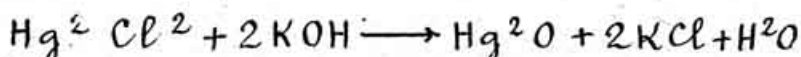
Dans la pile de GaiFFE, le coefficient de température est négatif, (contrairement à ce qui se présente pour la pile de Daniell). La force électro-motrice diminue quand la température s'élève; la chaleur correspondant au travail électrique est plus petite que la chaleur dégagée par la réaction; la pile tend à s'échauffer en fonctionnant et cède de la chaleur au milieu ambiant.



c/ Pile de Bugarsky.

On citera encore, comme exemple particulièrement intéressant, la pile de Bugarsky, dont les deux électrodes sont formées par du mercure, l'une surmontée de calomel  $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$  solide, baigne dans une solution de chlorure de potassium; l'autre, surmontée d'oxyde de mercure,  $\text{Hg}^2 \text{O}$ , solide, baigne dans une solution de potasse caustique.

La réaction qui se produit dans cette pile est la suivante:



et l'on obtient une force électro-motrice égale à 0 volt 148, qui varie relativement beaucoup avec la température, car on trouve

$$\frac{dE}{d\theta} = 0.00083$$

aux environs de 0°

La réaction ci-dessus correspond à une absorption de chaleur notable, -3280 cal; mais la valeur élevée du coefficient de température est suffisante pour annuler l'influence du signe négatif de la chaleur de réaction et donne au second membre de l'équation d'Helmholtz une valeur positive. En effet, le terme  $\theta \frac{dE}{d\theta}$ , multiplié par le dénominateur de L, soit

$$273^\circ \times 0.00083 \times 2 \times 96.540 \times 0.238 = 10.412 \text{ cal.}$$

et la différence entre ce terme positif et la chaleur de réaction 3.280, soit 7132 cal. est bien à peu près égale à la chaleur correspondant au travail électrique.

$$0 \text{ volt } 148 \times 96.540 \times 2 \times 0.238 = \underline{6.800 \text{ cal}}$$

La réaction dans le sens indiqué ci-dessus correspond donc bien à une diminution de l'énergie utilisable, bien qu'il y ait absorption de chaleur.

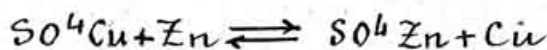
### Force électro-motrice et constante d'affinité

On a trouvé qu'à une température donnée, l'affinité d'une réaction équilibrée pouvait se mettre sous la forme

$$A = R\theta \text{ Log. } K$$

La constante K peut donc être calculée quand on connaît la force électro-motrice d'une pile dans laquelle se produit la réaction considérée.

Dans la pile Daniell, la réaction réversible qui se produit



peut s'écrire en notation ionique





On peut admettre que les métaux n'existent, dans le liquide qu'à l'état d'ions; l'équilibre correspondra donc à une valeur de  $K$  du rapport des concentrations en ions zinc et ions cuivre.

De l'équation  $A = E \times n \times 96.540 = R\theta \text{ Log. } K$  on tire  $K = 10^{37}$  donc qu'il y ait équilibre, il faut donc que la concentration des ions Zn soit  $10^{37}$  fois plus grande que la concentration des ions cuivre. C'est à dire que le cuivre est, en pratique, précipité totalement par le zinc: en tout cas, on conçoit que cette valeur de  $K$  ne puisse être déterminée par les méthodes analytiques ordinaires.

Un autre exemple est donné par la pile de Grove, ou pile à gaz dans laquelle on réalise, à la température ordinaire, la combinaison de l'hydrogène gazeux avec l'oxygène gazeux; de la mesure de la force électro-motrice on déduit pour la constante d'équilibre la valeur  $K = 1.76 \times 10^{-77}$  qui a déjà été citée précédemment et se raccorde convenablement avec les valeurs trouvées directement par l'analyse aux températures élevées. La mesure de  $E$  permet donc, dans beaucoup de cas, d'obtenir des valeurs de  $A$  inaccessibles par d'autres méthodes.

Electro-affinité. - La réaction de la pile Daniell se réduit, comme on l'a indiqué plus haut, à la transformation d'un ion cuivre en un atome de cuivre métallique et à la transformation d'un atome de zinc métallique en un ion zinc. La chaleur mise en jeu, soit environ 50.150 calories, représente la différence des chaleurs d'ionisation du zinc et du cuivre.

La formation d'un ion étant considérée comme l'union d'un atome de métal avec autant d'électrons qu'il y a d'unités dans la valence, la tendance à la formation de cet ion peut être regardée comme l'affinité du métal pour l'électricité, on son électro-affinité.

L'affinité mise en jeu dans la pile de Daniell est la différence des électro-affinités du cuivre et du zinc. La considération des électro-affinités donne donc un moyen de détermination des affinités qui, par suite de certaines particularités que l'on va indiquer, est susceptible de nombreuses applications.

En répétant le raisonnement indiqué précédemment, on arrive à admettre que l'électro-affinité d'un métal, par exemple, est mesurée par la différence de potentiel qui existe entre une électrode formée de ce métal et une solution dans laquelle il peut se dissoudre à l'état d'ions. On ne peut étudier un tel système isolément et il faut forcément le placer dans une chaîne électrique fermée. Or, dans une chaîne électrique il se produit une différence de potentiel en tous les points ou deux corps différents sont en contact. On admet généralement aujourd'hui que, dans les chaînes électrolytiques, les différences de potentiel entre deux métaux ou entre deux liquides, sont beaucoup plus



petites que celles qui se produisent aux électrodes, c'est à dire entre un métal et une solution de ses ions, et qu'on peut, sans grande erreur, écrire pour les chaînes simples.

$$E = \epsilon_a + \epsilon_c$$

E étant la force électro-motrice totale,  $\epsilon_a$  la différence de potentiel entre l'anode et le liquide,  $\epsilon_c$  la différence de potentiel entre la cathode et le liquide.

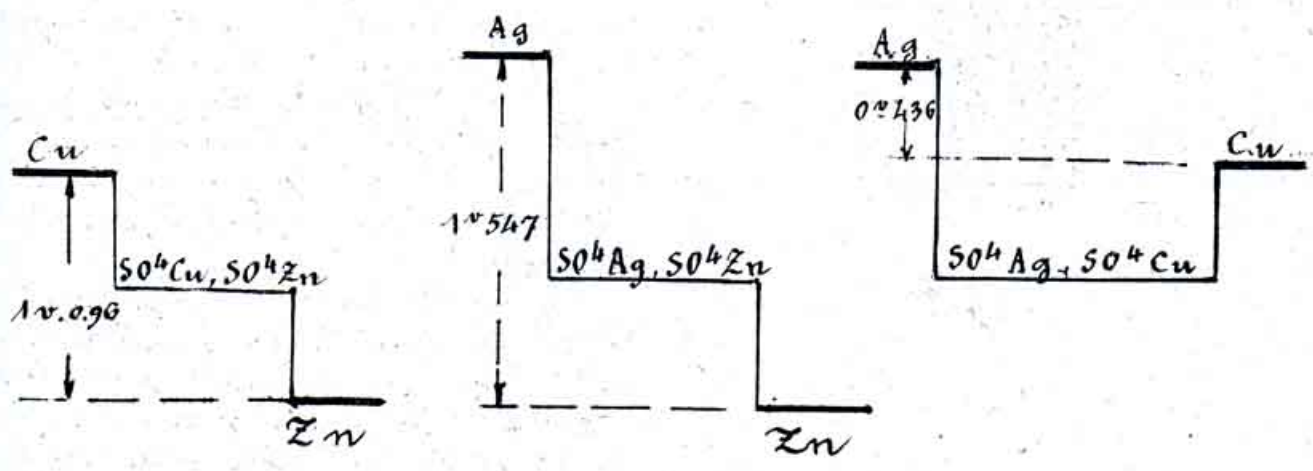
On peut facilement mesurer la valeur de E correspondant à une pile quelconque; en étudiant des piles formées par la combinaison de diverses électrodes ou 1/2 piles, on constate que la valeur de E correspondant à une 1/2 pile donnée peut être considérée comme fixe et indépendante de la 1/2 pile avec laquelle elle est associée.

ainsi le tableau suivant donne les forces électro-motrices mesurées sur trois piles (ou chaînes électriques), formées avec trois 1/2 piles diversement combinées.

- (1) Zn | SO<sup>4</sup> Zn    SO<sup>4</sup> Cu | Cu → 1 volt 0.96
- (2) Zn | SO<sup>4</sup> Zn    SO<sup>4</sup> Ag | Ag → 1 " 547
- (3) Cu | SO<sup>4</sup> Cu    SO<sup>4</sup> Ag | Ag → 0 " 436

La force électro-motrice de la chaîne (3) est bien sensiblement égale à la différence des f.e.m. des chaînes (1) et (2) (0 volt 451)

En supposant que la différence de potentiel entre les liquides est nulle et que ces liquides sont au potentiel zéro, ces résultats correspondent aux tracés ci-dessous. (diff. de potentiel en ordonnées.



On pourra donc déterminer la différence de potentiel de différentes électrodes par rapport à une électrode normale prise comme terme de comparaison et définir ainsi les valeurs relatives des électro-affinités des substances qui forment ces elec.



trodes.

Electrodes normales. - On emploie comme électrodes normales de comparaison des systèmes particulièrement constants et facile à reconstituer dans des conditions bien déterminées. Les plus usitées sont dites l'électrode au calomel et l'électrode à l'hydrogène.

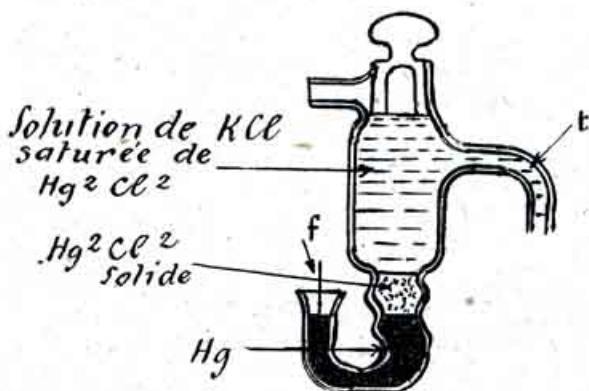


Fig. 19

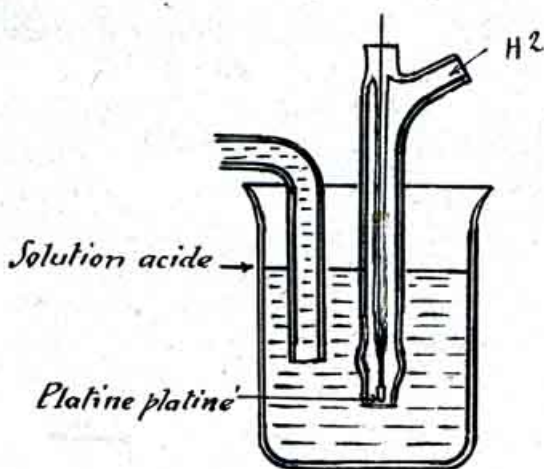


Fig. 20

L'électrode au calomel est formée par du mercure surmonté d'une solution saturée de calomel (avec excès de  $Hg_2Cl_2$ ) et de chlorure de potassium. On lui donne des formes très variées, la figure 19 en reproduit une. Le fil  $f$ , plongeant dans le mercure peut être relié à un des pôles de l'électromètre employé; le tube  $t$ , rempli de solution est plongé dans le liquide qui continue la chaîne électrique.

L'électrode à hydrogène est formée par une lame de platine platinée, c'est à dire recouverte par électrolyse de platine purifié, baignant dans une solution d'acide sulfurique sous une atmosphère d'hydrogène. (fig. 20)

Si la solution sulfurique contient  $1/2$  molécule par litre, et si la pression de l'atmosphère d'hydrogène est égale à  $760 \text{ mm}$ , on a l'électrode normale à hydrogène qui sert généralement de terme de comparaison et définit le zéro de l'échelle des électro-affinités.

L'électrode au calomel plus facile à employer pratiquement est tarée par rapport à l'électrode normale à hydrogène; elle donne avec cette dernière une différence de potentiel de 0 volt 283; on peut facilement, au moyen de ce chiffre rapporter les déterminations faites au moyen de l'électrode à calomel à l'échelle normale par rapport à l'hydrogène, qui est le plus souvent utilisée (1)

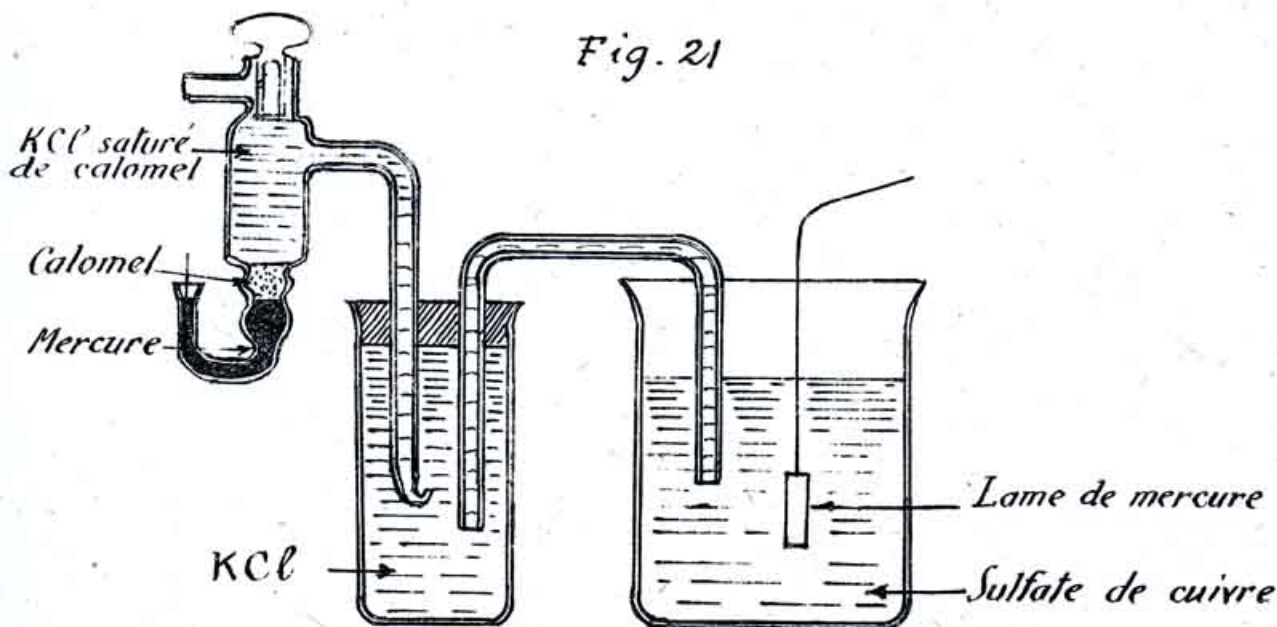
(1) page 49



L'électro-affinité d'un métal par rapport à une solution donnée est déterminée pratiquement au moyen du montage représenté sur la figure 21.

Avec une solution normale de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , on trouve dans ces conditions une différence de potentiel de 0 volt 038, le cuivre étant positif. Rapportée à l'échelle à hydrogène, l'électro-affinité du cuivre par rapport à une solution normale de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  correspondra à

$$0 \text{ volt } 038 + 0 \text{ volt } 283 = 0 \text{ volt } 321$$



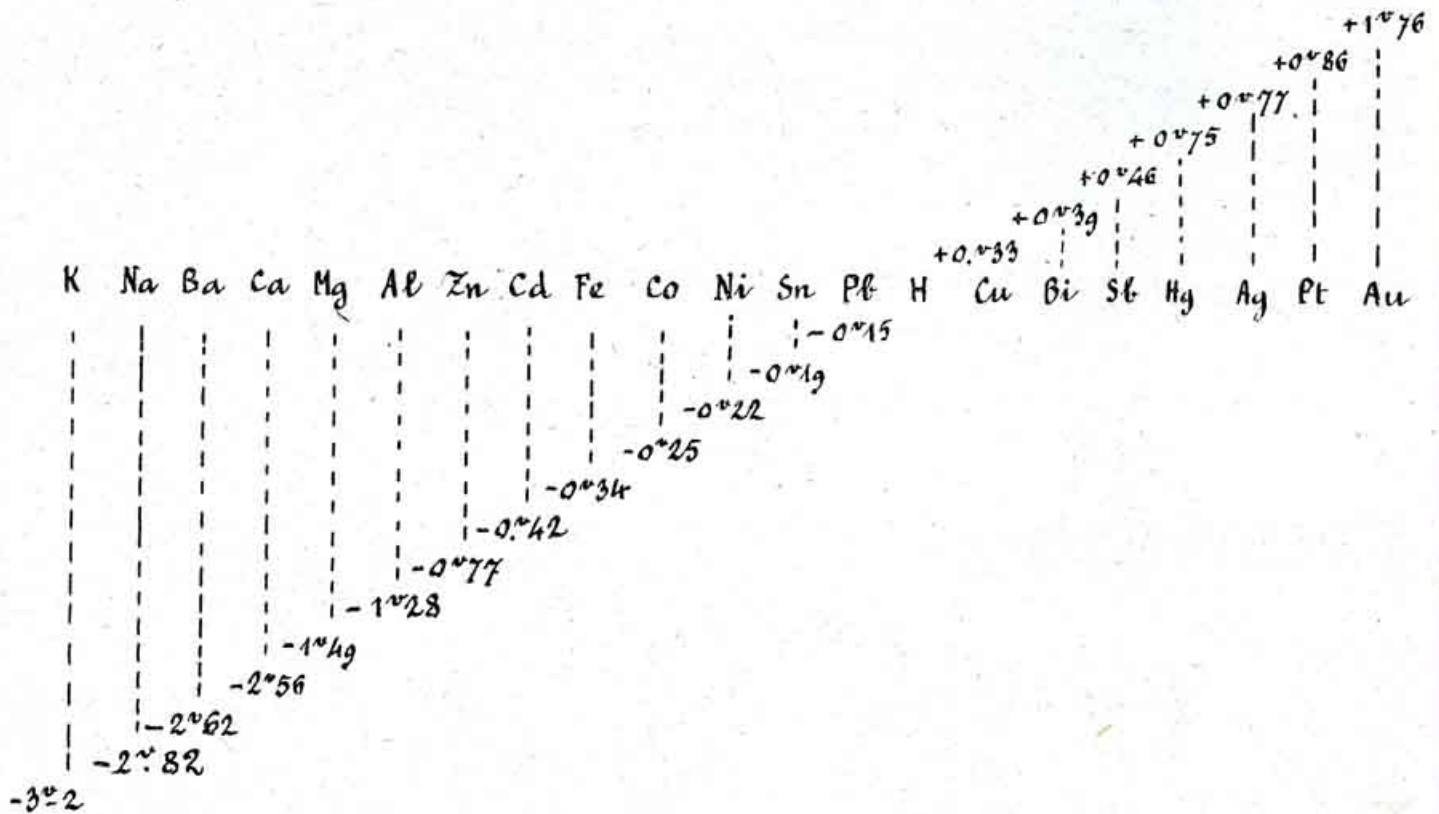
Classement des corps simples d'après l'électro-affinité. En se basant sur les indications qui précèdent, on peut classer les corps simples d'après la grandeur de la force électro-motrice qui existe entre chacun de ces corps et une solution contenant l'ion simple correspondant.

En pratique, on considère surtout ce classement pour les métaux; en prenant comme point de départ l'hydrogène, on sépare les métaux en deux groupes suivant qu'ils sont plus ou moins électro-positifs que l'hydrogène, ce qui est commode, en chimie, les ions hydrogène étant toujours présents dans les solutions aqueuses.

(1) On a proposé d'employer une échelle absolue, en remarquant que l'étude des phénomènes électro-capillaires permettrait de conclure qu'entre une solution de  $\text{KCl}$  saturée de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  et une électrode de mercure, il existe une différence de potentiel de 0 volt 56. Le potentiel de l'électrode à hydrogène serait donc de 0 volt 277 ( $0^{\text{e}} 56 - 0^{\text{e}} 283$ ). Mais on emploie peu cette échelle absolue, et on prend presque toujours l'échelle normale à hydrogène.



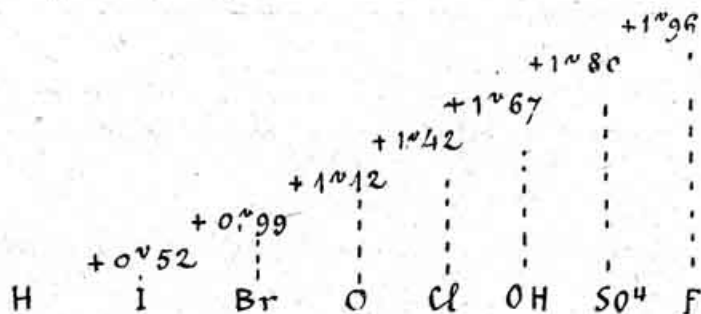
On peut écrire de la façon suivante la liste des principales ions métalliques en solutions normales.



Ces chiffres peuvent être déterminés directement pour les métaux qui se déposent sans difficulté sur une cathode. Pour d'autres, (le W, le Mo, etc) on ne peut éviter des réactions secondaires et la détermination de l'électro affinité ne peut être qu'indirecte. Pour les métaux alcalins, on a pu former des amalgames en employant une cathode de mercure.

On voit que, comme on l'avait déjà indiqué, d'ailleurs, les métaux se rangent dans l'ordre de la classification chimique usuelle; cet ordre correspond, en particulier, aux précipitations des métaux les uns par les autres. Les solutions salines d'un métal sont précipitées par les métaux qui le précèdent dans le classement électro chimique. La force électro-motrice représentant l'énergie utilisable, ces précipitations correspondent bien à une diminution de l'énergie utilisable. (1)

(1) On a, bien entendu, un classement du même genre pour les anions voici les chiffres relatifs à quelques uns d'entre eux.





Le classement ci dessus n'est valable que par rapport aux solutions ayant la concentration normale (1 valence gramme par litre). Pour d'autres concentrations, il peut être fortement modifié.

Influence de la concentration. On conçoit que la concentration d'un liquide électrolytique doit influencer sur la différence de potentiel que prend une électrode au contact de ce liquide, et il est facile de le vérifier expérimentalement. Pour étudier la loi suivant laquelle agit la concentration, il est commode d'employer des considérations hypothétiques qui ont été surtout développées par Nernst et qui conduisent à des résultats confirmés par l'expérience.

Nernst suppose que les phénomènes présentés par une tige de métal plongée dans une solution d'un de ses sels, proviennent de ce que le métal tend à émettre des ions dans la solution, tandis que cette dernière tend à déposer des ions sur le métal.

Ce double mouvement est normalement arrêté par l'effet des charges électro-statiques qui se produisent aux premiers instants et déterminent une couche électrique double autour de l'électrode.

Si on fait disparaître les charges en englobant l'électrode dans un circuit fermé, les échanges peuvent se produire et l'équilibre s'établit entre les deux tendances.

On peut admettre que la tendance des ions métalliques à se déposer est proportionnelle à la pression osmotique  $p$  dans la solution, et que le passage du métal à l'état d'ions se fait sous l'influence d'une force que l'on appellera la pression de dissolution  $P$ .

Le travail nécessaire pour faire passer un atome gramme de l'état solide à l'état dissous, sera alors donné par l'expression :

$$\frac{R\theta}{j} \log. \frac{P}{p}$$

qui correspond d'autre part au travail électrique,  $E \times n \times 96.540$ , en appelant  $E$  la différence de potentiel entre le métal et le liquide.

Lorsque  $P$  est  $> p$ , le métal tend à se dissoudre, il se charge alors négativement.

Lorsque  $P$  est  $< p$ , les ions métalliques dissous tendent à se déposer sur le métal et à le charger positivement.

La valeur de  $p$  pouvant varier avec la concentration, on voit qu'un même métal peut être électro-positif ou électro-négatif par rapport à une solution d'un de ses sels, suivant que cette solution sera plus ou moins concentrée, et que la différence de potentiel ou force électro-motrice de polarisation du métal sera d'autant plus grande que  $p$  sera plus petit, c'est à dire que la solution sera moins concentrée.

La pression osmotique  $p$  de l'ion contenu dans la solution est en effet proportionnelle à sa concentration  $c$ . Si on représente par  $C$  une grandeur proportionnelle à  $P$  (ce serait la concentration des ions dans le métal solide), on pourra écrire.

$$E \times n \times 96.540 = \frac{R\theta}{j} \log. \frac{P}{p} = \frac{R\theta}{j} \log. \frac{C}{c}$$



Cette formule contenant le terme  $C$ , n'est pas directement accessible à l'expérience. On a pu néanmoins la vérifier par une voie détournée, en considérant ce qu'on appelle les piles de concentration.

**Piles de concentration.** Dans une pile formée par deux électrodes du même métal, plongeant dans deux solutions inégalement concentrées du même sel, mises en communication par un vase poreux ou un siphon, la force électro-motrice totale égale à la différence des chutes de potentiel aux deux électrodes. Elle a pour expression, d'après ce qui précède.

$$\frac{R\theta}{J} \left( \text{Log} \frac{c}{c_1} - \text{Log} \frac{c}{c_2} \right) \text{ ou } \frac{R\theta}{J} \text{Log} \frac{c_2}{c_1}$$

Le terme indéterminé  $C$  disparaît donc dans l'expression de la force électro-motrice des piles de concentration, qui se prêtent à des mesures expérimentales directes, qui justifient la formule employée.

Par exemple, la pile formée par deux électrodes d'argent, plongeant dans des solutions décimormale et centimormale d'azotate d'argent présente, à la température ordinaire, une force électro-motrice de 0 volt 0558.

La formule  $\frac{R\theta}{J \times n \times 96540} \text{Log} \frac{c_2}{c_1}$  donne, en faisant  $n=1$ ,  $\theta = 290$ ,

$\frac{R}{J} = 0.002$ , et  $\frac{c_2}{c_1} = 10$  (ce qui suppose le sel complètement dissocié), une force électro-motrice de 0 volt 0563.

En prenant des solutions centimormale et millimormale d'azotate d'argent, la force électro-motrice observée est égale à 0 volt 579 et le calcul donne 0 volt 580.

D'une manière générale, on peut écrire

$$E = k - k' \text{Log} c$$

en prenant comme terme de comparaison une électrode type quelconque, dont le choix détermine les valeurs des constantes  $k$  et  $k'$ .

L'influence de la concentration peut donc être représentée par une courbe telle que celle de la figure 22.

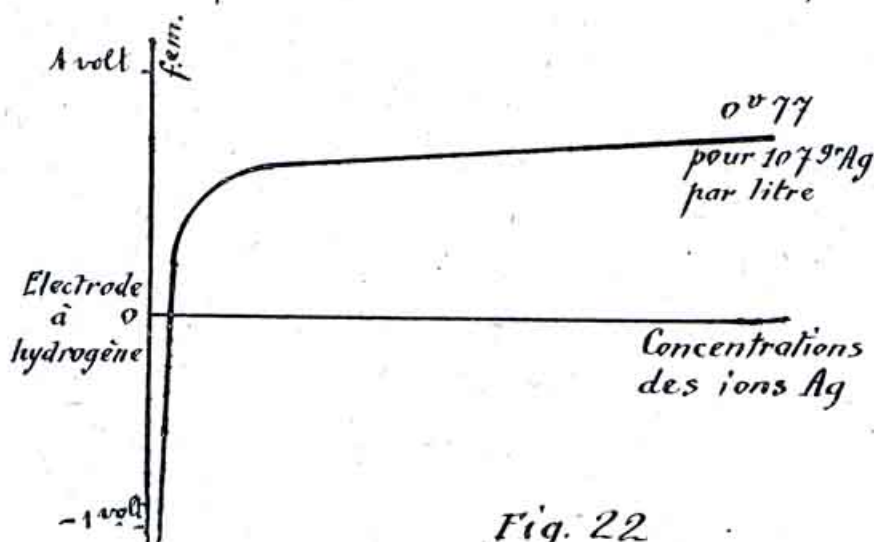


Fig. 22

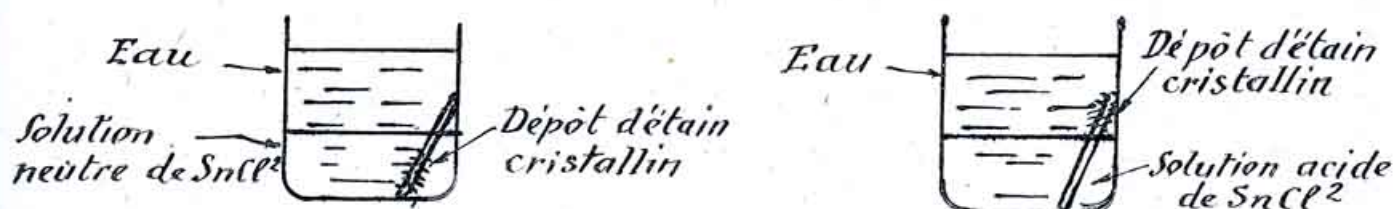
Les métaux placés à la droite du tracé donné précédemment, qui donnent une différence de potentiel positive et ont peu de tendance à se dissoudre étant appelés les métaux précieux ou nobles, tandis que les métaux placés à gauche sont dits métaux communs ou réactifs, on dit parfois que l'augmentation de la concentration tend à annoblir



le métal et inversement. L'annoblissement par concentration est d'ailleurs limité par la solubilité du sel.

Précipitation des métaux. On peut citer aussi, comme se rapportant aux piles de concentration différents phénomènes de précipitation et de dissolution des métaux dans des solutions plus ou moins concentrées de leurs sels.

Par exemple, si on plonge une lame d'étain dans une solution concentrée de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$  de façon que la moitié de la lame seulement soit immergée, et qu'on recouvre la solution d'une couche d'eau pure, qui reste superposée, on observe la dissolution de l'étain dans l'eau et le dépôt sur la lame de cristaux d'étain au sein de la solution.



On peut remarquer qu'on a constitué une véritable pile de concentration, dans laquelle il se produit des réactions qui tendent à égaliser les concentrations en ions stanneux; il y a donc diminution du nombre des ions dans la solution par dépôt de métal et au contraire augmentation des ions dans la couche aqueuse par dissolution du métal. L'étain fonctionne comme anode dans la couche supérieure et comme cathode dans la couche inférieure.

Si au contraire on emploie une solution de chlorure stanneux fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, il se forme un ion stannochlorhydrique, et le nombre des ions étain devient très petit.

Dans la couche supérieure, où les concentrations sont très faibles, le sel complexe se dissocie lui-même et reforme, par suite des ions d'étain, de sorte que la concentration en ions d'étain, les seuls qui puissent s'échanger directement avec le métal, peut être plus forte que dans la couche inférieure.

On observe en effet, que dans ces conditions, le métal se dissout dans la solution et qu'il se forme un dépôt cristallin sur la partie de la lame qui est au contact de la couche aqueuse.

Effets de la concentration dans les piles. La concentration des liquides intervient aussi dans les piles ordinaires pour modifier la force électro-motrice. Dans la pile Daniell, par exemple, on peut diminuer considérablement la concentration en ions cuivre, en remplaçant le sulfate de cuivre par un autre sel susceptible de former des ions complexes. C'est ce qui se passe si on met autour de l'électrode de cuivre une solution de cyanure (ou de ferrocyanure) de cuivre qui contient des ions complexes mais pas d'ions cuivre, et on observe en effet que le sens du courant de



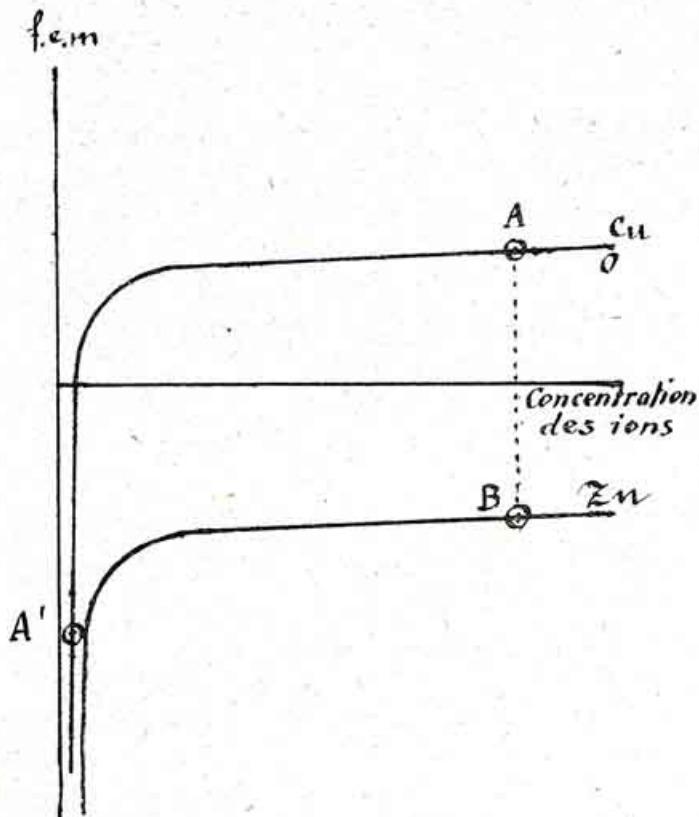


Fig. 23

rement. Par exemple, le cuivre, inattaqué par l'acide chlorhydrique étendu se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; il existe en effet, un sel complexe, qu'on appelle d'ordinaire, le chlorhydrate de chlorure, en le notant  $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ , et qui se décompose complètement en solutions étendues.

### Applications des lois de l'électrochimie.

La considération des électro-affinités, en permettant d'appliquer la formule de Helmholtz aux électrodes et par conséquent aux ions considérés séparément donne donc un moyen d'utiliser les mesures de force électromotrice à l'étude des réactions chimiques. On a déjà vu que la loi de Kohlrausch, d'après laquelle la conductibilité d'une solution électrolytique peut être regardée comme la somme de deux termes correspondant l'un à l'action des anions, l'autre à l'action des cations, fournit un moyen d'identification des divers ions, en faisant ressortir, entre autres propriétés spéciales, leurs mobilités respectives. Ces conceptions, auxquelles se rattache la théorie de la dissociation électrolytique, donnent des interprétations commodes des phénomènes qui interviennent dans les applications de l'électrochimie, et ont même conduit à certains progrès.

Ces applications peuvent être réunies dans deux groupes principaux; dans le premier on rangera les opérations ayant pour but la séparation ou la modification, sous l'influence d'un

La pile de trouve renversé, il va du zinc devenu cathode, au cuivre, devenu anode.

La figure 23 donne la variation de l'électro-affinité du cuivre et du zinc en fonction de la concentration en ions de la solution qui les baigne.

Si les deux solutions sont normales, les potentiels des métaux sont marqués en A et B; le cuivre forme le pôle positif.

Mais si on change la concentration de la solution cuivrique seulement, le potentiel du cuivre est représenté par un point tel que A' qui peut passer au dessous du point représentatif du zinc resté voisin de B. le cuivre est alors devenu le pôle négatif de la pile.

On explique de même de nombreux phénomènes de dissolution et de précipitation, dont plusieurs ont été signalés antérieurement.



courant électrique, des corps contenus dans un système comprenant une solution électrolytique; dans le second, on rangera les opérations ayant pour but la détermination qualitative et quantitative par des mesures électriques, des corps contenus dans un système comprenant une solution électrolytique.

Dans l'un ou l'autre de ces groupes, les réactions se rattacheront le plus souvent, à l'un ou à l'autre des deux types ci-dessous:

1<sup>o</sup> Transformation d'une molécule en ion (et par conséquent dissolution) et inversement (et par conséquent dépôt ou séparation)

2<sup>o</sup> Augmentation ou diminution du nombre des électrons fixés dans un ion, par conséquent, changement de la valence.

On examinera, dans les leçons suivantes, quelques exemples de ces différents types d'applications.

## 5<sup>me</sup> Leçon

Electro-affinité et électrolyse. Les notions développées dans la leçon précédente s'appliquent à des réactions réversibles et par conséquent peuvent être appliquées aux transformations inverses de celles qui ont été étudiées précédemment, c'est à dire aux phénomènes d'électrolyse dans lesquels l'énergie électrique est employée pour produire des réactions chimiques. On sait que l'électricité est utilisée soit pour séparer un élément de ses composés, pour l'obtenir isolé (préparations électrolytiques), pour recouvrir certains objets, (dépôts galvaniques.); pour en déterminer la quantité (dosages électrolytiques), soit pour dissoudre une partie seulement d'un corps solide, (affinage électrolytique). Dans ces différentes circonstances, la considération des électro-affinités et de la formule des concentrations vient compléter utilement les lois relatives à l'électrochimie et précédemment énoncées, loi de Faraday, lois relatives à la conductibilité des électrolytes, à la mobilité et aux transports des ions.

Electrolyse d'un électrolyte simple. On appellera simple un électrolyte se dédoublant en deux espèces d'ions seulement,



un anion et un cathion. Tel est le cas, d'un sel binaire fondu, le chlorure de potassium, par exemple, qui donnera des anions chlore et des cathions potassium.

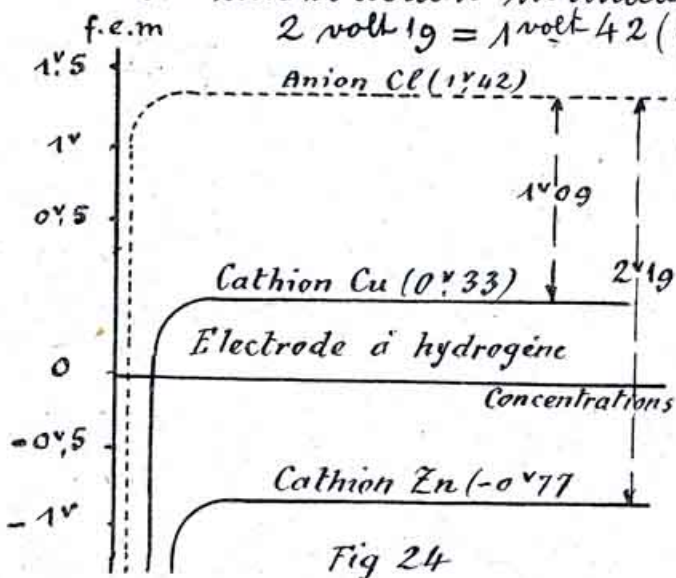
à basse température, la plupart des liquides présentant la conductibilité électrolytique sont des solutions dans l'eau; or ce dernier liquide est lui même un électrolyte; il contient des ions H et OH mais en proportion tellement faible qu'il faudrait un temps énorme pour recueillir une quantité appréciable d'hydrogène par exemple, en plongeant dans l'eau pure deux électrodes maintenues à des potentiels différents. On peut donc considérer l'intervention de ces ions comme négligeable pour le transport d'électricité à côté de celle des ions d'un sel dissous même en très faible proportion. Par exemple, dans une solution même étendue de chlorure de cuivre, on pourra admettre que l'électrolyse produit seulement la séparation de l'anion chlore et du cathion cuivre, qui viennent se décharger au contact des électrodes et donner naissance à du cuivre métallique et du chlore gazeux.

Cette séparation ne commence que lorsque la différence de potentiel entre les deux électrodes atteint une certaine valeur, variable avec les conditions de l'expérience. Si la solution est normale et les électrodes en platine, c'est à dire si l'on est dans les conditions pour lesquelles a été établi le tableau des électro-affinités, la force électro-motrice minimum produisant l'électrolyse est égale à la différence des électro-affinités<sup>(1)</sup> soit:

$$1 \text{ volt } 09 = 1 \text{ volt } 42 (\text{Cl}) - 0 \text{ volt } 33 (\text{Cu}) \text{ voir fig. 24}$$

Pour une solution normale de chlorure de zinc, on aurait

$$2 \text{ volt } 19 = 1 \text{ volt } 42 (\text{Cl}) + 0 \text{ volt } 77 (\text{Zn})$$



La force électro-motrice minimum correspond au début de l'électrolyse, et pourra être maintenue sensiblement si on fait passer des courants très faibles, ne donnant pas d'échauffement sensible par effet Joule. L'électricité est alors uniquement employée à l'électrolyse, et, se basant sur la loi de Faraday, on peut mesurer la quantité d'électricité qui a été mise en jeu pendant un temps donné par le poids de

(1) Il faut remarquer que le signe donné aux différences de potentiel qui mesurent les électro-affinités est conventionnel. La règle qui est adoptée ici est celle qui est la plus employée à l'heure actuelle, mais on trouve aussi, dans certaines publications, la règle inverse; les différences qui sont pratiquement utilisées n'en sont naturellement pas modifiées. Il ne faut pas oublier que les corps pour lesquels on a porté la différence de potentiel avec le signe moins sont dits à caractère électro-positif ou métallique, les autres ayant le caractère électro-négatif ou métalloïdique.



métal déposé sur la cathode dans le même temps. (Ce procédé a pu être appliqué à des mesures très délicates en employant comme électrolyte du sulfate d'argent). Mais si on augmente l'intensité du courant, il se produit d'abord, comme dans les conducteurs métalliques, une augmentation de la différence de potentiel entre les deux électrodes; la variation de cette différence ou force électromotrice en fonction de l'intensité est représentée par une courbe telle que A (figure 25), la courbe A' correspondant à la même variation dans un conducteur métallique.

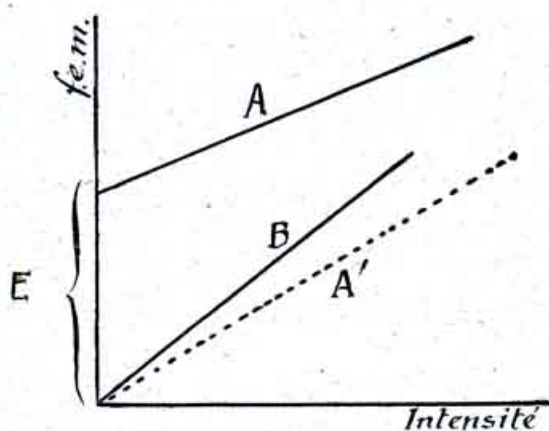


Fig. 25

Dans certains cas la force E peut devenir nulle; cela se présente, par exemple, si on fait passer le courant à travers une solution de sulfate de cuivre avec des électrodes en cuivre. Il se dépose du cuivre sur la cathode et du cuivre se dissout à l'anode. Il y a transport du métal d'une électrode à l'autre, mais pas de travail chimique proprement dit et l'on a une courbe telle que B.

Par contre, dans certains cas, la différence de potentiel aux électrodes varie notablement parce qu'il se produit des changements dans l'état des électrodes ou dans la portion du liquide qui les entoure. On dit alors qu'il y a polarisation des électrodes. Certaines modifications des électrodes sont d'ailleurs normales, notamment celles qui résultent de la formation de dépôts solides. Quand on électrolyse un sel de cuivre avec des électrodes en platine, la cathode se recouvre graduellement de cuivre et lorsque le recouvrement est complet, se comporte comme une électrode en cuivre. Mais l'influence de la nature des électrodes sont surtout marquées pour les corps qui se séparent à l'état gazeux. Il semble que la surface de l'électrode doit subir une modification, qu'on peut considérer comme une saturation par le gaz, avant de laisser dégager celui-ci en bulles. En fait, la différence de potentiel varie beaucoup avec la nature du métal qui forme cette électrode.

Si dans l'électrode normale à l'hydrogène en platine platine, on considère comme nulle la différence du potentiel entre le métal et le liquide cette différence devra être portée à :

- 0,09	d°	si on emploie du platine poli
- 0,23	d°	cuivre
- 0,48	d°	cadmium
- 0,70	d°	zinc
- 0,78	d°	mercure

Ces surtensions sont, jusqu'à un certain point, comparables aux retards à l'ébullition des liquides. Elles se retrouvent pour



tous les corps qui se dégagent sur une électrode à l'état de bulles gazeuses. Pour l'oxygène c'est avec le nickel spongieux qu'on réduit le plus la surtension.

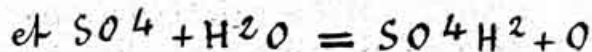
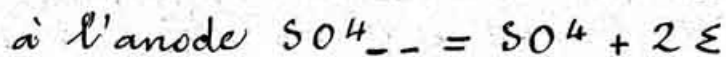
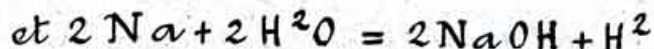
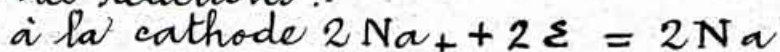
La concentration en ions du liquide autour d'une électrode modifie aussi, comme on l'a indiqué dans la leçon précédente, la différence de potentiel avec le liquide, et par conséquent la force électro-motrice nécessaire pour produire l'électrolyse. Or cette concentration varie forcément dans un liquide si on laisse l'électrolyse se poursuivre sans rajouter d'électrolyte, ce qui aura lieu toutes les fois que l'on voudra séparer un corps en solution. De plus, le phénomène du transport dus à l'inégale mobilité des ions concourt à augmenter les différences de concentration localisées autour des électrodes; mais celles-ci peuvent être combattues par l'agitation.

Depuis que l'on a pris l'habitude de provoquer dans les bains électrolytiques des mouvements rapides, on a pu effectuer certaines opérations, notamment le dosage électrolytique du cuivre en un temps dix fois plus court qu'auparavant et avec plus de précision.

Réactions secondaires. - La décomposition d'un électrolyte même simple ne se produit normalement que d'une façon exceptionnelle. En plus des effets dus aux phénomènes de polarisation, il faut, dans beaucoup de cas tenir compte de réactions, dites secondaires, qui se produisent entre les corps résultant de la décharge des ions et le liquide dissolvant ou même les électrodes.

L'exemple classique est donné par l'électrolyse d'un sel alcalin, par exemple du sulfate de sodium. Le cation  $\text{Na}^+$  se transforme au contact de la cathode en sodium métallique qui réagit immédiatement sur l'eau pour former de l'hydrogène et de la soude. L'anion  $\text{SO}_4^-$  en se déchargeant au contact de l'anode forme le radical  $\text{SO}_4^{\cdot}$  qui ne peut subsister et réagit sur l'eau pour former de l'acide sulfurique et de l'oxygène.

On a donc les réactions ..



$\varepsilon$  représentant un électron. Le résultat de la décomposition est donc un dégagement d'hydrogène à la cathode, autour de laquelle le liquide devient alcalin et un dégagement d'oxygène à l'anode, autour de laquelle le liquide devient acide. - Si on agite le liquide, l'acide et la base se recombinent pour



former du sulfate de sodium; l'électrolyse, par suite des réactions secondaires semble n'avoir porté que sur l'eau. On sait qu'il en est de même pour toutes les solutions acides ou basiques, dont certaines sont d'ailleurs employées, même industriellement, pour la préparation électrolytique de l'hydrogène et de l'oxygène.

Dans l'électrolyse des liqueurs acides, il peut se produire par réaction secondaire des corps suroxygénés, ozone, eau oxygénée, et si on opère en liqueur sulfurique, acide persulfurique. Ces réactions sont très peu importantes, dans les conditions usuelles, et n'apparaissent même pas dans l'électrolyse industrielle de l'eau qui est toujours faite dans des solutions alcalines (sonde) permettant d'employer des électrodes en fer, peu coûteuses et donnant des surtensions plus faibles que les électrodes en platine.

Les réactions secondaires interviennent beaucoup dans l'électrolyse des chlorures alcalins, qui est une des principales applications industrielles de l'électrolyse par voie humide.

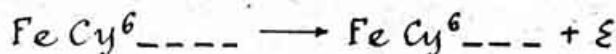
Le chlorure de sodium donne normalement à l'anode, du chlore qui se dégage, à la cathode du sodium qui réagit sur l'eau en formant de la soude et de l'hydrogène qui se dégage. On peut cependant arriver à empêcher cette dernière réaction, et isoler le sodium en employant comme cathode du mercure que l'on fait circuler assez rapidement, de façon qu'il n'ait à dissoudre qu'une petite quantité de sodium qui peut être ainsi soustrait au contact de l'eau. Cela sert surtout à transporter la réaction secondaire en dehors du bac d'électrolyse et à séparer nettement d'un côté, le chlore, de l'autre l'hydrogène et la soude provenant de l'action de l'eau sur le sodium.

Quand on laisse au contraire la soude se former dans le bac électrolytique, celle-ci se diffuse dans le liquide et vient réagir sur le chlore autour de l'anode. On sait qu'on obtient ainsi, si on opère à froid, de l'hypochlorite de sodium, si on opère à chaud, du chlorate et même du perchlorate de sodium.

On signalera enfin, comme réactions secondaires, celles qui donnent naissance, autour de l'anode à du permanganate de potassium dans l'électrolyse d'une solution de manganate.



On forme aussi, autour de l'anode, du ferricyanure de K en électrolysant du ferrocyanure.



Pour utiliser ces réactions, il faut entourer l'anode d'un diaphragme poreux.

Les réactions secondaires conservent souvent un caractère hypothétique car elles ne sont pas toujours décelables par simple examen.

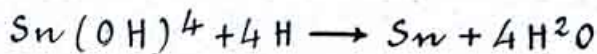


des produits de l'électrolyse. Il faut comparer ces derniers avec les ions formés dans le liquide, dont la nature peut être déterminée par l'étude de ses conductibilités et des variations des concentrations locales dues au transport des ions.

Par exemple, quand on électrolyse une solution de chlorure stannique,  $\text{Sn Cl}^4$ , on obtient bien de l'étain à la cathode et du chlore à l'anode. Cependant l'étude de la solution montre qu'elle contient seulement les ions correspondant à l'acide chlorhydrique et à l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , et que, de plus, il n'y a pas d'ion  $\text{Sn}$  transporté près de la cathode. On conclut de là que 1°. Le chlorure  $\text{Sn Cl}^4$  est hydrolysé dès sa dissolution.



2° Que dans cette solution, soumise à l'électrolyse, le transport du courant est fait, à peu près exclusivement par les ions  $\text{H}$  et  $\text{Cl}$ . et 3° qu'au voisinage de la cathode, l'hydrogène au lieu de se dégager réduit l'hydroxyde d'étain et détermine ainsi le dépôt d'étain



Séparations électrolytiques. S'il y a plusieurs sels différents dans la solution et si on augmente graduellement la différence de potentiel entre les électrodes, on séparera d'abord l'anion et le cation dont l'association correspond à la plus faible tension de polarisation.

Mais cette tension augmente graduellement à mesure que la concentration diminue, (par suite du dépôt de métal); elle atteindra donc la valeur nécessaire pour la séparation du second métal avant que la précipitation du premier ait été complète; et à partir de ce moment les deux métaux se déposent simultanément.

La séparation électrolytique des métaux n'est donc possible qu'autant que ces métaux présentent des différences de force électro-motrice de polarisation supérieures à celles qu'entraînent les variations de concentrations. Néanmoins, étant donné la forme de la courbe indiquée précédemment on voit que, si les deux tensions de polarisation ne sont pas très voisines, il ne reste souvent que des traces du premier métal quand l'autre commence à se déposer.

Par exemple, dans une solution contenant du cuivre et de l'argent ce dernier métal se séparera le premier dès que la différence de potentiel entre les électrodes aura atteint la valeur  $AB$  (0 volt, 95) marquée sur la figure 26, en supposant que les métaux sont dans la proportion de 2 à 3 grammes par litre, par exemple. Pour que le cuivre commence à se déposer, il faut que la différence de potentiel atteigne la valeur  $AC$ ; cela ne sera possible que si la concentration en argent est réduite de façon à correspondre au point  $B'$ ; d'après les chiffres donnés dans la leçon précédente,



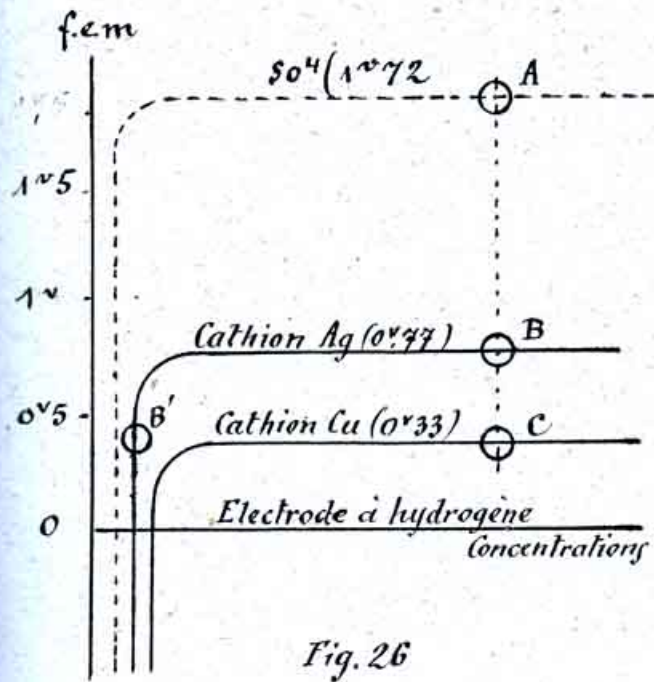


Fig. 26

il faudrait que la concentration en argent fût réduite à environ  $\frac{1}{10^6}$  ( $0.77 - 6 \times 0.058 = 0.42$ ). On peut admettre que dans ce cas la séparation est quantitative.

En analyse électrolytique, on n'a pour ainsi dire jamais de solution contenant un ion unique. Même quand il n'y a qu'un seul métal dissous, on aura généralement des liquours acides, et par conséquent des ions hydrogène, dont la quantité de vient très faible mais pas nulle dans les liquours neutres, l'eau pure étant légèrement conductrice et par conséquent dissociée en ions.

On aura donc toujours à effectuer au moins la séparation

d'un ion déterminé et des ions hydrogène; ces derniers sont comme on l'a indiqué, parmi ceux pour lesquels on peut le mieux constater l'influence de la nature des électrodes. Cette influence pourra être utilisée, ainsi d'ailleurs que celle de la concentration, pour faciliter les séparations.

Influence des électrodes. En solution normale, on ne pourra déposer, sur une électrode de platine, que les métaux plus électro-positifs que l'hydrogène; soit, d'après le tableau de la leçon précédente, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, le mercure, etc..

Les autres métaux, à partir du plomb, ne peuvent être séparés sous forme de cations.

Le résultat est modifié si on prend des électrodes formées par un autre métal que le platine. Avec des électrodes de cadmium, par exemple, la force électro-motrice de polarisation de l'hydrogène devient égale à 0.48. L'hydrogène vient donc se placer entre le cadmium et le zinc, si on admet que les f.e.m. de polarisation des métaux ne sont pas sensiblement modifiées. Donc, par électrolyse en liqueur acide, on pourra déposer sur des électrodes de cadmium (ou de platine préalablement recouvert par électrolyse d'une légère couche de cadmium), le cadmium lui-même, l'étain, le plomb, etc... (fig. 27).

Dans une solution acide contenant du zinc et du cadmium, l'électrolyse avec des électrodes de platine ne donne rien, qu'un dégagement d'hydrogène. Avec des électrodes de cadmium, on déposera le cadmium, le zinc restera dissous.



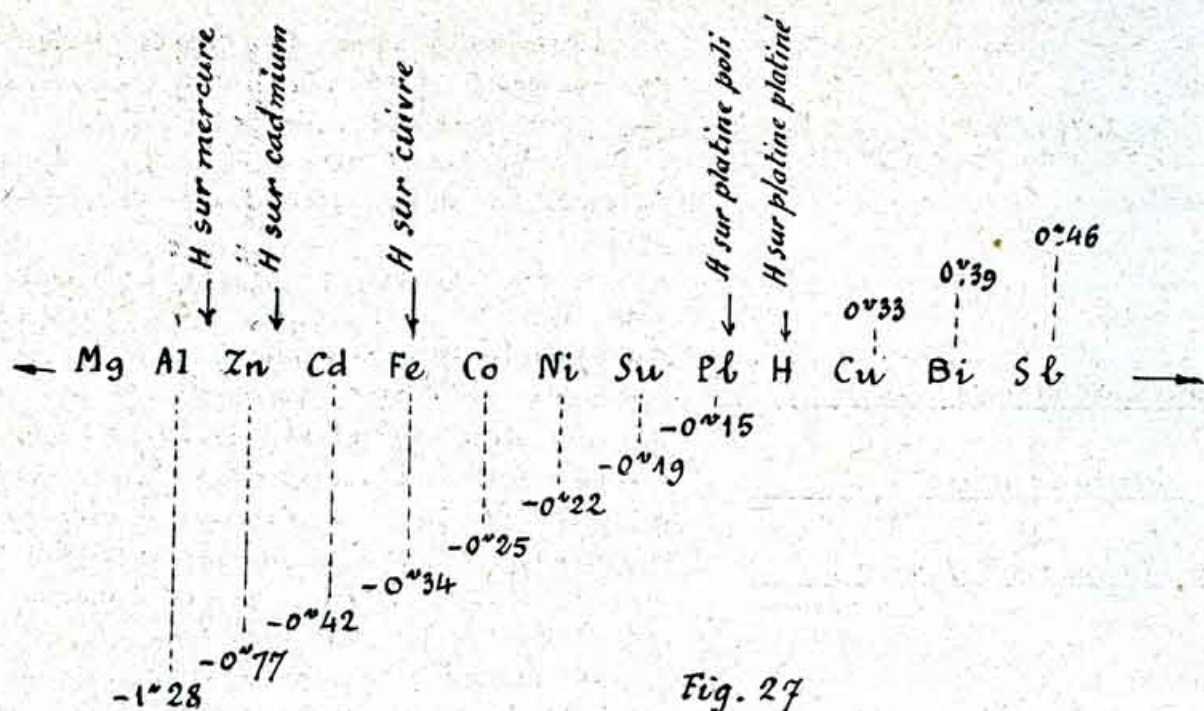


Fig. 27

La séparation des métaux très électro-positifs est grandement facilitée par l'emploi d'une électrode de mercure, qui relève considérablement la f.e.m. de polarisation de l'hydrogène. On accentuera cet effet en opérant en liqueur alcaline, c'est-à-dire en diminuant la concentration des ions H.

Influence de la concentration. — La concentration intervient en effet, dans les séparations, mais pas en général par simple dilution; il faut avoir recours à des moyens détournés. Pour l'hydrogène, on agit par addition d'alcalis; pour les métaux, on cherchera à former des complexes. La classification précédemment donnée ne s'applique plus et peut être complètement inversée, l'aptitude à former des complexes très peu dissociés étant généralement beaucoup plus marquée chez les métaux peu électro-positifs.

On sait par exemple, que le cyanure de potassium forme des complexes presque parfaits avec le platine et le fer; pour séparer ces métaux en solutions cyanurées, qui correspondent à des concentrations extrêmement faibles des cations métalliques, il faudrait employer des tensions très grandes, qui dépassent celles nécessaires à la séparation de l'H même dans l'eau pure. Les solutions de cyanure de fer et de platine ne s'électrolyseront donc pas, et sous l'influence du courant électrique, laisseront dégager de l'hydrogène.

Par contre, les cyanures complexes d'or, d'argent, de zinc, qui sont faiblement dissociés, seront électrolyses. On pourra donc en solution cyanurée, séparer électrolytiquement l'or et l'argent du platine, le zinc du fer, etc.

La décomposition électrique des cyanures n'est d'ailleurs



pas toujours simple et paraît se produire parfois suivant un mécanisme analogue à celui qui a été signalé pour le chlorure d'étain  $\text{SnCl}_4$ . Ainsi, l'étude des solutions cyanurées d'argent montre que le cyanure double  $\text{AgCy} + \text{KCy}$  est en réalité un corps complexe qui se dissocie en donnant le cation  $\text{K}^+$  et l'anion  $[\text{AgCy}_2]^-$ . Ce dernier se dirige donc vers l'anode et on constate, en effet, que c'est autour de l'anode que l'argent se concentre. C'est néanmoins sur la cathode que l'argent se dépose, le complexe argentique étant réduit en ce point par l'hydrogène formé par l'action du potassium sur l'eau. Le dépôt d'argent ainsi formé est beaucoup plus brillant et cohérent que la plupart des dépôts électrolytiques proprement dits.

On a déjà signalé qu'en solution cyanurée le zinc devient moins électro-positif que le cuivre. Il est donc précipité par ce métal, et dans l'électrolyse d'une solution mixte se dépose le premier, laissant le cuivre en solution.

On conçoit que par une détermination convenable de la composition du liquide, on puisse amener les f.e.m., de polarisation de deux métaux à être sensiblement égales. On les déposera alors simultanément et on obtiendra, dans certains cas, un alliage par dépôt électrolytique. C'est ainsi qu'une même lame métallique peut être recouverte par électrolyse dans des solutions différentes, soit de zinc, soit de cuivre, soit de laiton. C'est le problème inverse de la séparation des métaux par électrolyse.

**Dépôts électrolytiques.** - Dans beaucoup de cas, l'électrolyse a pour but non pas d'isoler simplement un métal que l'on refondra, mais de produire un dépôt qui sera utilisé tel quel, soit à l'état massif, comme cela se présente pour le cuivre obtenu à l'état de tubes, soit le plus souvent à l'état de revêtement, comme dans la dorure, l'argenture, le nickelage, etc. Il faut donc obtenir ces dépôts avec certaines qualités mécaniques et physiques; on agit pour cela sur la vitesse de dépôt, l'agitation et la composition du liquide électrolytique.

Les dépôts trop rapides sont pulvérulents et mal agglomérés; par contre les dépôts très lents se forment à partir d'un nombre réduit de points de la cathode, formant noyaux; ils sont constitués alors par de gros cristaux, donnant une surface rugueuse et qui se séparent facilement les uns des autres. Une vitesse moyenne donnera des grains plus fins et plus cohérents. Il est évident que si le dépôt apparaît la solution au voisinage des électrodes, le dépôt s'en ressentira; on emploie donc de préférence des solutions assez concentrées et constamment brassées.

On a déjà signalé l'emploi très fréquent des sels complexes qui donnent des dépôts très brillants, probablement en changeant le mécanisme de la séparation du métal. On obtient un aspect



du même genre en additionnant le liquide électrolytique de divers colloïdes organiques, gélatine, dextrine, etc. Il semble que le dépôt entraîne une très petite fraction de ces colloïdes, ce qui lui donne une structure lamellaire, favorable au poli de la surface, mais non à la solidité du dépôt.

Quand on opère en liqueur neutre, il se sépare de la cathode des quantités d'hydrogène extrêmement petites, mais dont le départ suffit à rendre le liquide basique. Il y a alors tendance à la formation d'hydroxydes métalliques qui se déposent en même temps que le métal et le rendent peu cohérent. Aussi ajoute-t-on souvent des acides organiques très faibles de façon à avoir une réserve d'ions hydrogène, sous une très faible concentration. Cette précaution n'est pas nécessaire quand le liquide peut dissoudre les hydroxydes ce qui est le cas pour les solutions contenant des cyanures ou encore des oxalates ou de tartrates alcalins.

Réactions sur les anodes. — Les dépôts dont on vient de parler s'effectuent sur les cathodes. Dans certains cas, on peut obtenir un dépôt sur l'anode, mais ce n'est pas un dépôt de métal. L'exemple le plus frappant est donné par le plomb, qui, en solution azotique, se dépose sur l'anode à l'état de  $PbO_2$ , plus ou moins hydraté. On peut ainsi doser le plomb par électrolyse. En dehors de ces dépôts assez exceptionnels, on observe souvent une réaction sur l'anode des anions qui sont généralement beaucoup plus réactifs que les cations.

On obtient souvent ainsi la dissolution de l'anode, quand elle est formée par un métal donnant avec l'anion un sel soluble. C'est ce qui se présente, par exemple, quand on électrolyse un sel de cuivre avec une anode en cuivre, un sel d'argent avec une anode d'argent, un sel d'or avec une anode en or, etc. Cette propriété est utilisée pour maintenir constante la composition du liquide électrolytique dans les opérations de galvanoplastie ou l'obtention de revêtements galvaniques.

Elle intervient aussi dans l'affinage électrolytique, fréquemment appliqué pour la séparation du cuivre et des métaux précieux qu'il contient. Dans une solution sulfurique, le cuivre se dissout à l'anode et va se déposer sur la cathode, les métaux plus nobles, tels que l'or et l'argent, ne peuvent se dissoudre et tombent au fond du bac d'électrolyse, sous forme de boues métalliques.

Si le métal de l'anode peut former avec les anions des sels insolubles et ne conduisant pas l'électricité, il se forme une couche superficielle qui peut arrêter le courant. Une anode d'argent dans une solution de bromure de potassium, se couvre de bromure d'argent insoluble et l'électrolyse s'arrête bientôt.

Dans certains cas, la couche de sel ou d'oxyde qui se forme à la surface de l'anode arrête le courant dans le sens qui a déterminé la réaction, mais n'agit pas sensiblement si on inverse le sens du courant; c'est ce qui se présente, par exemple, pour l'aluminium



dans une solution de borate de sodium. Si on soumet une cellule électrolytique comprenant une électrode en aluminium à l'action d'un courant alternatif, le courant sera arrêté dans le sens ou l'aluminium joue le rôle d'anode, et pas dans le sens contraire. On aura donc une valve transformant le courant alternatif en un courant sinusoïdal continu, du moins dirigé toujours dans le même sens. Cette propriété permet d'utiliser les courants alternatifs pour le chargement des accumulateurs, ou même directement dans les lampes de C.S.F.

D'autres métaux peuvent donner également cette action de valve; le tantale, l'antimoine, le bismuth, le zirconium, etc. Si on élève graduellement le voltage, on arrive à détruire cet effet; on admet qu'on brise la couche de composé qui arrête le courant; mais il faut, dans certains cas arriver à plusieurs centaines de volts.

Avec d'autres métaux, le fer, le nickel, le molybdène, le tungstène, le chrome, etc., on observe quand on les emploie comme anodes, un phénomène d'un autre ordre. La dissolution de l'anode s'arrête au bout d'un certain temps, surtout quand on opère en présence d'un anion oxydant, le courant ne passe plus, et la résistance du métal à l'action de divers réactifs chimiques qui l'attaquent d'ordinaire, persiste quand on supprime le courant. Le métal est devenu passif, et ne redeviendra actif que sous l'influence de diverses actions, généralement réductrices, et que l'on peut considérer comme susceptibles de réduire une couche oxydée très mince formée à la surface de l'anode.

On sait que la passivité du fer peut être obtenue par simple immersion dans l'acide azotique concentré, ou dans certains réactifs oxydants tels que l'acide chromique, le permanganate de potassium, etc., et que cette passivité se traduit par la résistance du métal à l'action de l'acide azotique étendu qui l'attaque très vivement dans son état ordinaire. On tend à admettre que dans ce cas comme dans celui de la passivité anodique obtenue sous l'influence d'un courant électrique, l'effet produit est dû à la modification de la couche extérieure du métal qui forme un oxyde ou une solution solide d'oxygène ou d'un oxyde.

On voit qu'au point de vue de la façon dont les métaux se comportent quand on les utilise comme anodes, on peut distinguer plusieurs groupes, en dehors de ceux qui sont totalement insolubles, comme l'est souvent le platine, ou de ceux qui réagissent directement sur l'eau, comme le potassium; ceux qui peuvent former des corps peu solubles produisent comme on vient de le voir, soit l'arrêt complet, soit l'effet de valve, soit la passivité. Les seuls métaux qui forment normalement des anodes solubles sont donc le cuivre, l'argent, le zinc, le cadmium, le mercure, l'étain et le plomb.



## 6<sup>me</sup> Leçon

### Mesure des concentrations ioniques.

Les réactions dans les solutions électrolytiques se ramènent toujours à des cessions ou des captations d'électrons entre ions, atomes et molécules. On observe un changement de phase quand il y a soit transformation d'un ion en molécule, et généralement dépôt à l'état solide ou dégagement à l'état gazeux, soit transformation d'une molécule en ion, et passage à l'état dissous. Ce sont les phénomènes électrolytiques étudiés dans la précédente leçon, et qui se prêtent facilement à l'observation. Mais il y a des modifications dans la composition de la solution homogène qui consistent en des changements de la nature et de la proportion des ions en solution. Pour les définir, il faut mesurer la concentration des divers ions, comme on cherche à mesurer la pression partielle des divers gaz dans un système gazeux en équilibre.

Les mesures de conductibilité électrique et surtout de différences de potentiel avec des électrodes de comparaison permettent de déterminer ces concentrations, et de déceler l'existence de traces de corps dissous qui échapperaient complètement aux méthodes chimiques nouvelles. C'est ainsi que la conductibilité électrique de l'eau varie d'une façon très facilement appréciable par la dissolution graduelle des constituants du verre qui se produit même à froid, dans un flacon quelconque. C'est même là, l'origine d'une des plus grandes difficultés de préparation de l'eau absolument pure, en vue de déterminer sa conductibilité propre; toutes les manipulations devant être faites dans des appareils qui ne laissent dissoudre aucune particule, en platine par exemple.

La mesure de la conductibilité électrique d'une solution sera donc un moyen précieux de déterminer la concentration d'un ion dissous, et même, dans une certaine mesure, la nature de cet ion, puisque les divers ions ont des mobilités différentes et, par conséquent, produisent sous des concentrations égales des conductibilités différentes.

Dans un système contenant divers ions, la conductibilité pourra être représentée, en fonction de la concentration totale, par une courbe dont la forme est déterminée par la variation du nombre des divers ions ayant des mobilités différentes,



et présentant une discontinuité quand apparaît ou disparaît une espèce d'ions déterminé. Cela est utilisé, comme on le verra plus loin, pour les titrages volumétriques. Rappelons que les mesures de conductibilité des solutions électrolytiques s'effectuent facilement avec les appareillages usuels tels que le pont de Wheatstone quand on opère avec du courant alternatif pour annuler les séparations électrolytiques.

Les mesures électrométriques sont encore plus commodes et d'emploi plus général. On détermine la concentration en un ion donné d'une solution en mesurant la force électro-motrice d'une pile constituée avec une électrode type connue et une 2<sup>me</sup> électrode comprenant la solution étudiée et en appliquant la formule précédemment établie.

$$E = K - K' \text{ Log } C$$

Si on veut des mesures absolues, il faudra que les deux électrodes soient constituées avec le même liquide, et forme, par conséquent une pile de concentration.

Si on peut se contenter de suivre les variations de concentration d'un ion dans un liquide ou l'on ajoute, par exemple, un réactif, il suffira d'employer une électrode de comparaison quelconque, par exemple une électrode au calomel, et de déterminer les variations de la force électro-motrice de la pile ainsi constituée.

Solubilité des précipités. Une première application, très simple, des méthodes électro-chimiques, consiste à comparer les solubilités des divers précipités que l'on peut employer pour séparer un ion déterminé dans une solution. Ces précipités souvent dits insolubles, sont en réalité très peu solubles, mais dans des proportions que ne permettent pas d'évaluer avec précision les méthodes usuelles par évaporation et pesée.

Par exemple on peut précipiter le cuivre par le carbonate de potassium, la potasse, le ferrocyanure de potassium, le sulfure d'ammonium.

On constituera des piles de concentration en employant deux électrodes de cuivre plongeant l'une dans une solution d'un sel de cuivre de

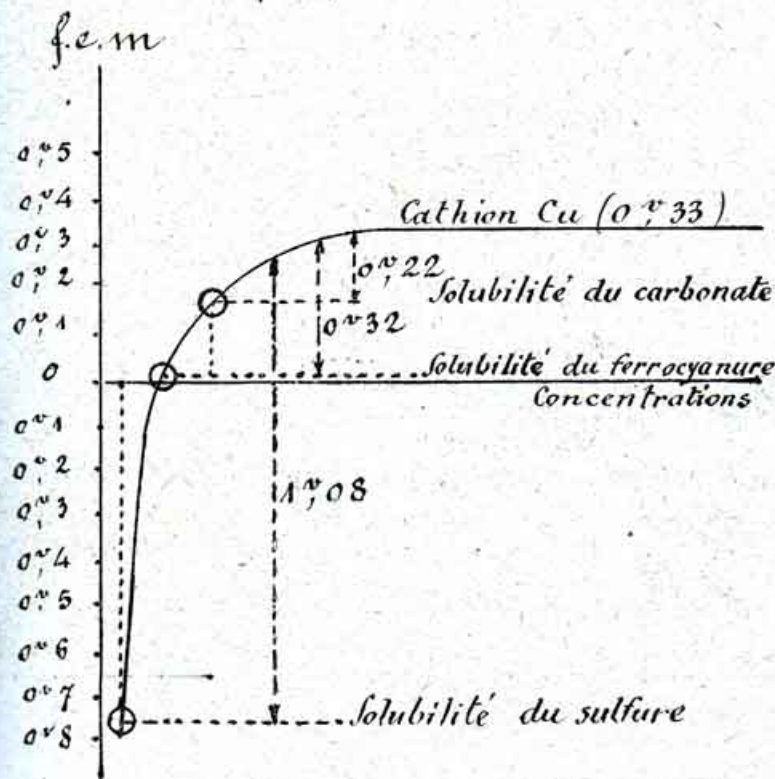


Fig. 28



concentration connue, l'autre dans le liquide saturé d'un des précipités à comparer. La force électro-motrice d'une telle pile sera d'autant plus grande que la concentration des ions Cu sera plus petite.

Avec les sels cuivriques figure 28, on trouve que la force e.m. est de

0, volt 222	quand on précipite par	$\text{CO}_3 \text{Na}^2$
0, volt 234	d°	KOH
0, volt 322	d°	$(\text{FeCN})^6 \text{K}^4$
1, volt 085	d°	$\text{K}_2\text{S}$

Le sulfure de potassium détermine donc une précipitation du cuivre beaucoup plus complète que le ferrocyanure, ou la potasse. Cette comparaison aurait pu être faite par la mesure des conductibilités électriques de solutions saturées des divers précipités. Mais, dans ce procédé, qui a d'ailleurs été employé avec succès par Kohlrausch, il faut prendre des précautions minutieuses pour éviter la moindre trace d'ions autres que ceux dont on veut déterminer la concentration.

Citrimétrie électrométrique. Si dans une solution d'un sel d'argent par exemple, on ajoute graduellement un réactif qui forme avec Ag un précipité insoluble (du KI, par exemple), la concentration des ions Ag diminuera graduellement pour devenir très petite, proportionnelle à la solubilité de AgI dans l'eau.

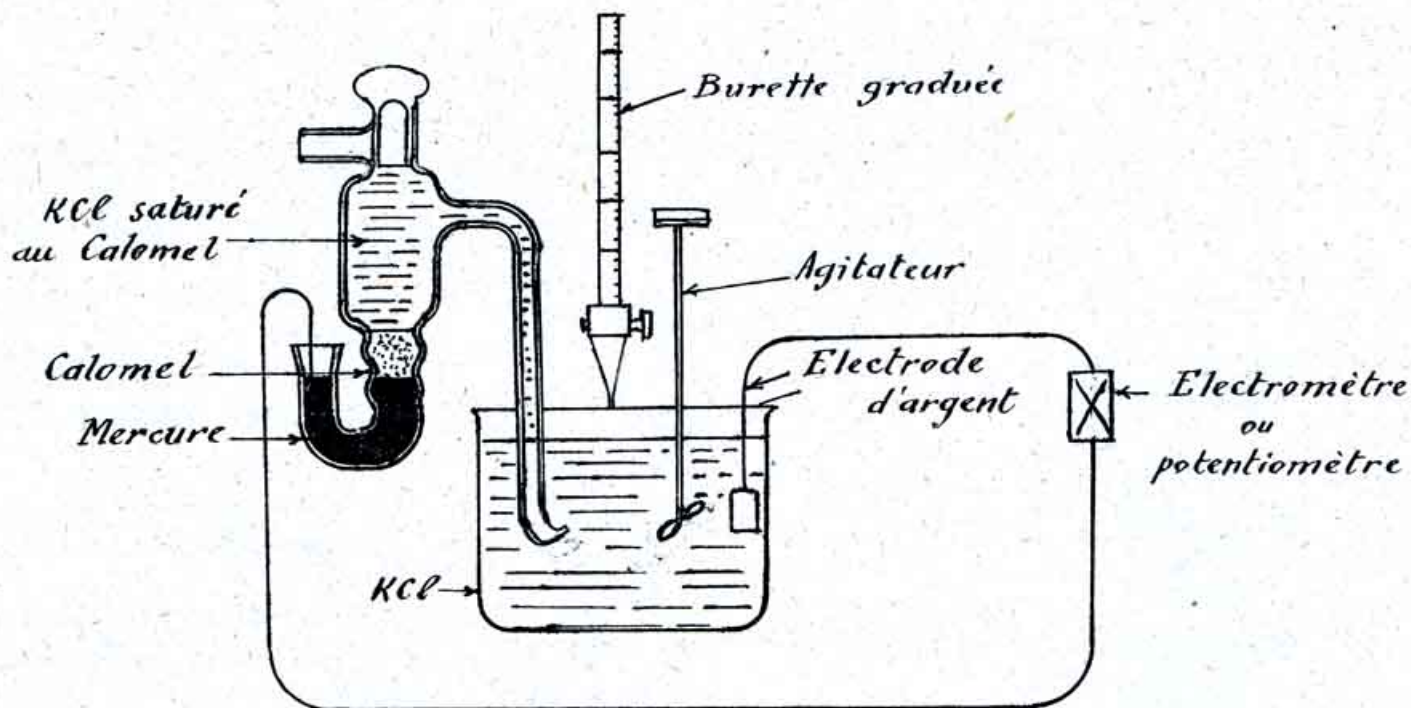


Fig. 29



La différence de potentiel entre le liquide et une électrode d'argent variera corrélativement et permettra de suivre les progrès de la précipitation.

L'expérience sera effectuée en constituant une pile avec la solution à étudier contenant une électrode convenable, et une  $1/2$  pile auxiliaire, par exemple, l'électrode au calamel (fig. 29).

On interprète graphiquement cette expérience en portant en ordonnées les valeurs de la force électro-motrice et en abscisses les quantités de réactif ajoutées on obtient une courbe telle que celles que reproduit la figure 30 en A. La figure f.e.m. varie d'abord très peu, puis change rapidement quand on arrive aux faibles concentrations la courbe marque alors une déviation qui correspond à la précipitation complète; au delà, la f.e.m. redevient presque constante; elle diminue cependant très légèrement, indiquant que la solubilité du précipité diminue par addition d'un excès de réactif.

Sur la figure 30, on a marqué en B les valeurs des forces électro-motrices en fonction de la concentration en ions Ag, comme dans les figures précédentes.

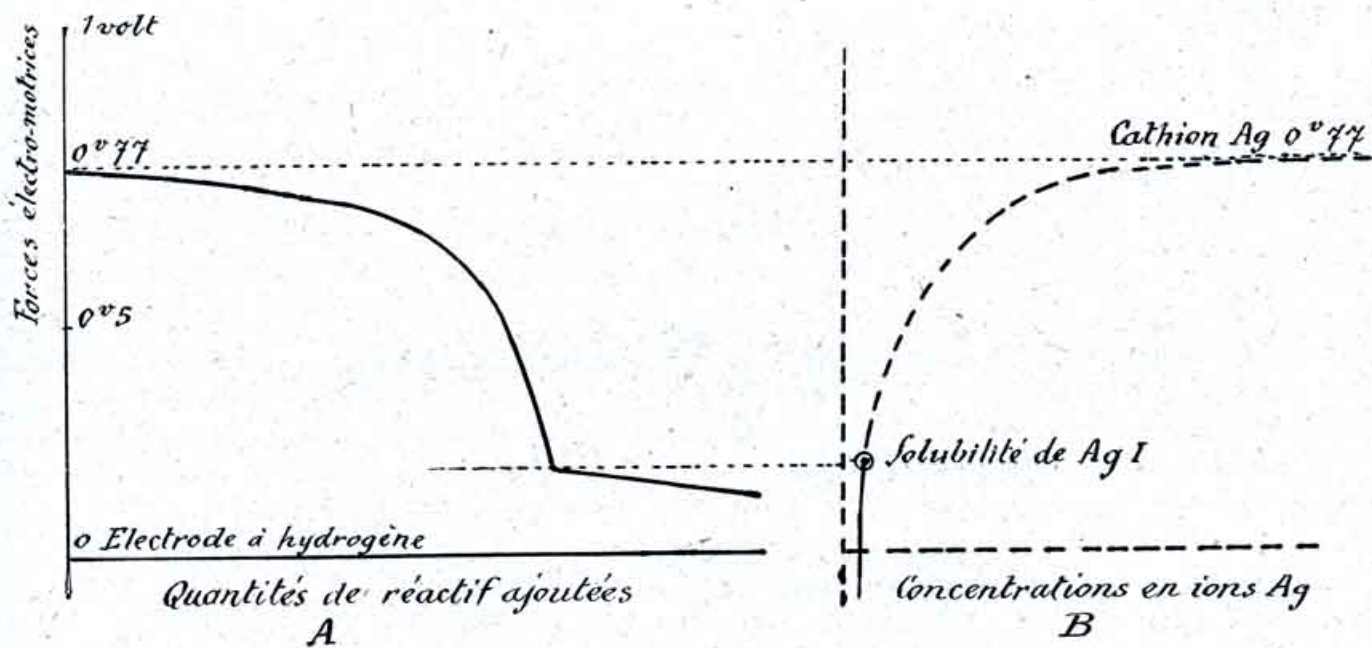


Fig. 30 (Schematique)

L'emploi de l'électromètre permet de déterminer la fin du dosage beaucoup mieux que la simple observation du précipité.

Mais cette méthode est encore beaucoup plus intéressante, quand on cherche à précipiter successivement plusieurs corps mélangés dans une solution; dans ce cas, en effet, l'observation directe est impossible.

Soit par exemple un mélange d'iodure, de bromure et de chlorure de potassium. Ajoutons y graduellement une



solution de nitrate d'argent; on précipite d'abord l'iodure puis le bromure, puis le chlorure et la courbe des f.e.m. marquera par un changement de direction la fin de chacune des précipitations (fig. 31).

Ce procédé comporte de nombreuses applications; il permet, par exemple, de doser le fer à l'état ferreux et à l'état ferrique par  $SnCl_2$ ; d'une manière générale, il permet de suivre les étapes d'une réaction.

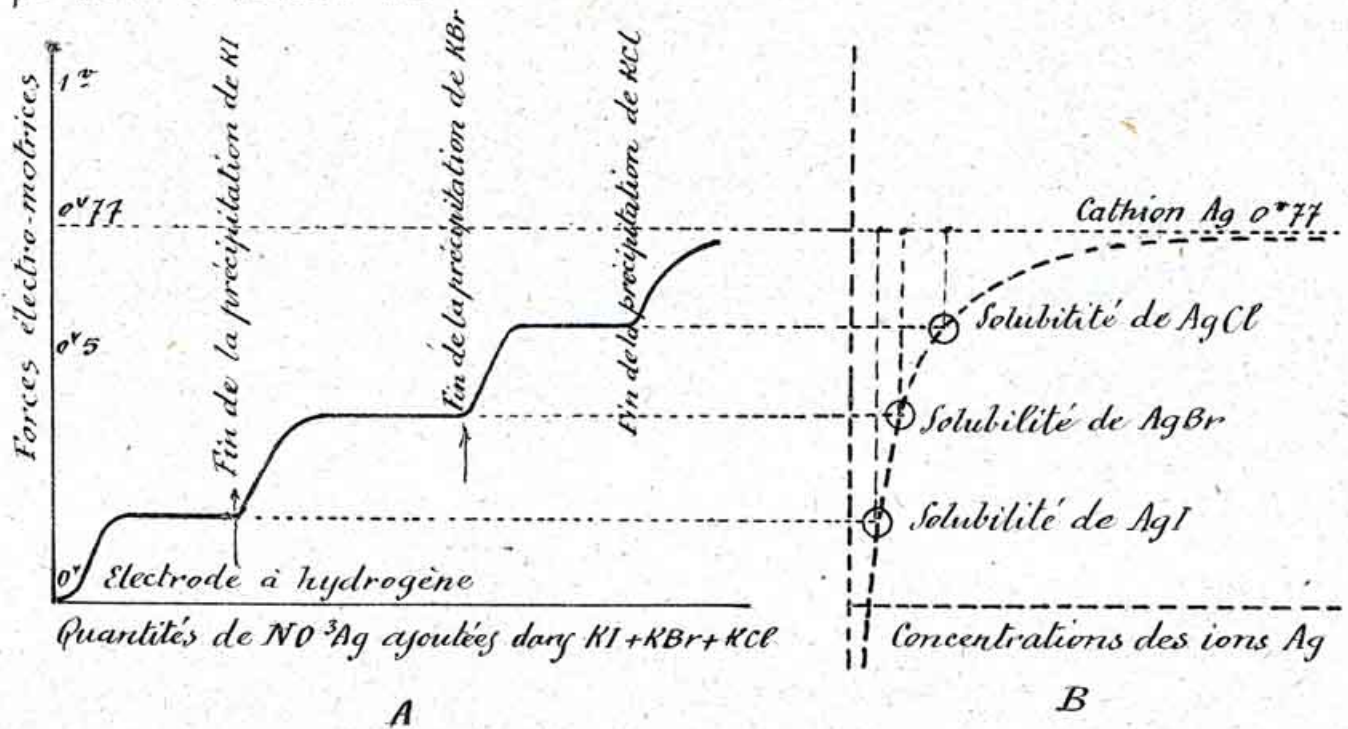


Fig. 31 (Schématique)

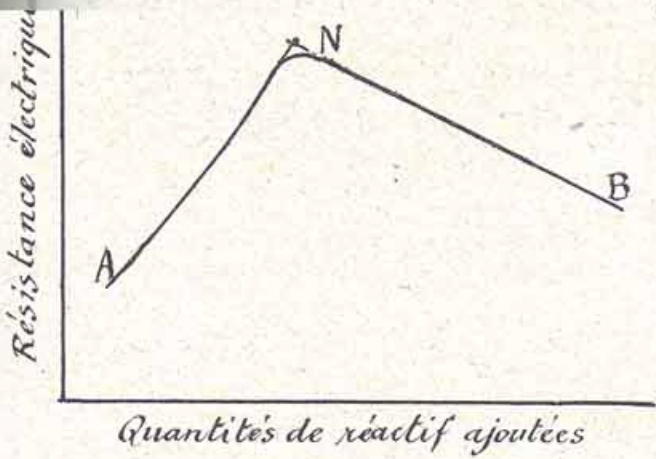
Titrage des acides et des bases. Parmi les dosages volumétriques que l'on peut avoir à effectuer, les plus importants de beaucoup sont les titrages des acides et des bases. Dans ce cas, la mesure de la conductibilité électrique convient bien, parce que les ions hydrogène sont de beaucoup les plus mobiles et que leurs variations de concentration donnent des différences de conductibilité très marquées.

Si dans une solution d'un acide,  $HCl$  par exemple, on ajoute graduellement de la soude, le nombre des ions  $H$  diminue graduellement et la résistance électrique augmente. Quand on a atteint la neutralité, les ions  $OH$  font leur apparition; ils sont aussi très mobiles quoique moins que les ions  $H$  et la résistance diminue de nouveau à mesure qu'on ajoute de la base. En partant en ordonnées, la résistance électrique mesurée et en abscisses les quantités de réactif ajoutées, on obtient des courbes du type indiqué sur la figure n° 32.

Deux branches de courbe différentes correspondent aux



Fig. 32



solutions dans lesquelles, dominant soit les ions H, soit les ions OH (quand on est au-delà de l'équivalence). Le point d'intersection correspond à la neutralisation complète.

La forme des courbes étant généralement simple, on peut déterminer le point N très exactement en prolongeant les deux courbes obtenues par diverses mesures à des concentrations différentes, au lieu de chercher à l'atteindre expérimentalement d'une façon directe.

La forme et la position des courbes NA et NB varient, pour un ion déterminé, avec le nombre des ions et par conséquent avec le degré de dissociation des corps considérés. Il peut arriver que certains acides faibles, tels que l'acide acétique, soient moins dissociés que leurs sels. La courbe AN, correspondant à l'addition de soude dans la solution acide correspondra alors à une diminution de la résistance électrique à mesure que l'on s'approche de la neutralité, c'est à dire de la disparition des ions H. On aura alors la disposition de la figure 33; le point N peut encore être déterminé quoique avec moins de précision.

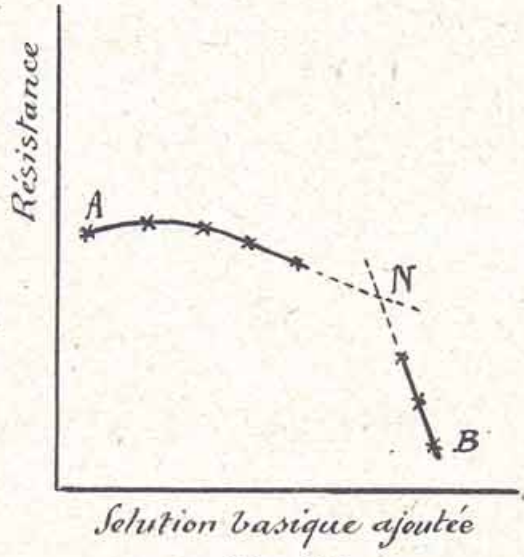


Fig. 33

Par contre, ces changements d'orientation permettent d'évaluer, dans un mélange d'un acide faible et d'un acide fort, la proportion de chacun des deux acides.

Ces particularités apparaissent encore plus nettement dans les relevés des mesures effectuées par la méthode électrométrique, dans lesquelles on prend naturellement comme terme de comparaison, l'électrode normale à hydrogène. Pour pouvoir se

présenter commodément toutes les particularités observées, on a été conduit à une notation spéciale pour les concentrations des ions H, notation basée sur la considération d'une grandeur appelée le  $p_H$ , et dont il importe de préciser l'emploi.

Concentration des ions hydrogène. On a déjà indi-



que que dans l'eau chimiquement pure; on observe une conductibilité électrique très faible, qui conduit à admettre que la fraction des molécules d'eau qui est dissociée en ions H et OH est égale à  $\frac{1}{10^7}$ .

La loi de l'action de masse, qui a été reconnue valable pour les électrolytes peu dissociés, peut être appliquée dans ce cas et donne l'équation:

$$\frac{C_H \times C_{OH}}{C_{H_2O}} = cte$$

La concentration  $C_{H_2O}$  de l'eau peut être regardée comme constante; on a donc

$$C_H \times C_{OH} = cte$$

et si  $C_H$  est égal à  $10^{-7}$ , comme  $C_{OH}$  lui est égal dans le cas de l'eau, on aura d'une manière générale dans l'eau et dans toutes les solutions aqueuses.

$$C_H \times C_{OH} = 10^{-14}$$

Pour éviter l'emploi de nombres excessifs, on convient généralement de caractériser la teneur en ions hydrogène par l'exposant de la puissance de 10 qui représente la concentration en changeant le signe. C'est ce qu'on appelle le  $p_H$  de la solution.

$$p_H = -\log_{10} C_H$$

La définition de  $C_H$  est purement expérimentale et d'une manière générale, ne peut être connue que par des mesures directes. Cependant, dans les solutions peu concentrées des acides forts, on peut admettre que la dissociation est totale, et par conséquent que la concentration en ions H est égale à la concentration totale de l'acide. Par exemple, pour une solution centinormale d'acide chlorhydrique; on aurait sensiblement

$$C_H = 0,01 = 10^{-2} \dots \dots p_H = 2$$

et de même pour les plus étendues.

Pour les solutions plus concentrées, la dissociation ne peut être considérée comme totale; on doit alors recourir à l'expérience, et on arrive finalement au tableau suivant:

$C_{HCl} = 6,03$	$C_H = 2 = 10^{+0,3}$	$p_H = -0,3$
$C_{HCl} = 1,35$	$C_H = 1 = 10^0$	$p_H = 0$
$C_{HCl} = 0,107$	$C_H = 0,1 = 10^{-1}$	$p_H = 1$
$C_{HCl} = 0,01$	$C_H = 0,01 = 10^{-2}$	$p_H = 2$
$C_{HCl} = 0,001$	$C_H = 0,001 = 10^{-3}$	$p_H = 3$



Si au lieu d'acide fort, on emploie un acide faible, les solutions même étendues, ne peuvent être considérées comme entièrement dissociées, et le  $p_H$  doit être déterminé expérimentalement. A concentration égale, le  $p_H$  est d'autant plus grand que l'acide est plus faible ou moins dissocié. Par exemple, dans les solutions décimolaires, le  $p_H$  qui est sensiblement égal à 1 pour HCl, est voisin de 3 pour l'acide acétique, et de 5 pour l'acide cyanhydrique.

Les mêmes observations peuvent être faites sur les bases. Pour la soude, base forte, complètement dissociée en solutions étendues, on aura sensiblement :

$C_{NaOH} = 1.52$	$C_{OH} = 1 = 10^0$	$C_H = 10^{-14}$	$p_H = 14$
$C_{NaOH} = 0.11$	$C_{OH} = 0.1 = 10^{-1}$	$C_H = 10^{-13}$	$p_H = 13$
$C_{NaOH} = 0.01$	$C_{OH} = 0.01 = 10^{-2}$	$C_H = 10^{-12}$	$p_H = 12$
$C_{NaOH} = 0.001$	$C_{OH} = 0.001 = 10^{-3}$	$C_H = 10^{-11}$	$p_H = 11$

Pour les bases faibles, le  $p_H$  correspondant à une concentration donnée est d'autant plus petit que la base est plus faible; par exemple, en solution décimolaire, le  $p_H$  qui est voisin de 13 pour la soude est égal à 11 seulement pour l'ammoniac.

En augmentant indéfiniment la dilution, avec les acides comme avec les bases, on tend vers l'eau pure, et vers le  $p_H = 7$ . On peut donc dire que, pratiquement, le  $p_H$  sera compris entre 0 et 7 pour les liquides acides et entre 7 et 14 pour les liquides basiques, les valeurs négatives ou supérieures à 14 n'apparaissant que dans des solutions très concentrées.

Rappelons que, d'après la formule donnée précédemment, la force électro-motrice de polarisation d'une électrode à hydrogène plongée dans un liquide acide est proportionnelle à l'inverse du logarithme de la concentration, donc proportionnelle au  $p_H$ . En a la relation

$$E = 0.058 p_H + 0.28$$

pour  $p_H = 7$  on a donc une différence de potentiel de 0,28 volt 686.

Réactions de neutralisation. - Si dans une solution acide on ajoute une solution basique, on diminuera le nombre des ions H et le  $p_H$  augmentera. La valeur numérique du  $p_H$  permet de définir l'acidité ou la basicité de tous les liquides qu'il est possible d'obtenir. On peut représenter l'ensemble du phénomène correspondant à la neutralisation d'un acide donné par une base donnée, par une courbe obtenue en portant en abscisses le pourcentage de solutions acides et basiques mélangées et en ordonnées,



soit la concentration  $C_H$  soit le  $p_H$ .

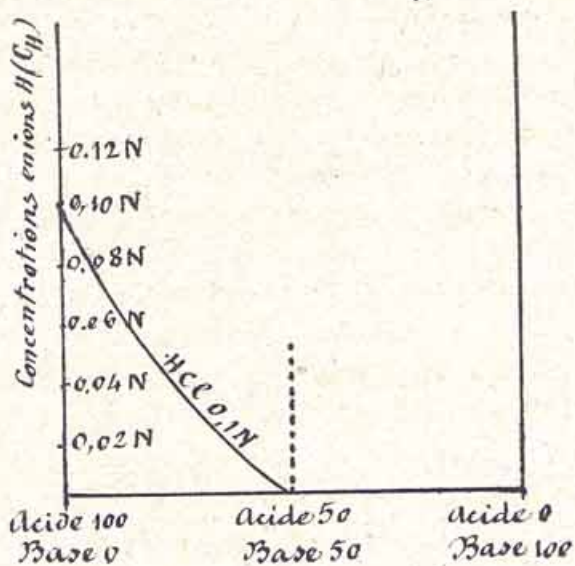


Fig. 34

La figure 34 représente la neutralisation d'une solution décimor-normale de HCl par une solution décimormale de soude. Les varia-tions de  $C_H$  sont telles qu'on ne peut représenter à la même échelle ce qui se passe au début de la réaction ou au voisinage de la neutralisation. La concentration  $C_H$  paraît nulle pour tous les points situés au delà du liquide à 50 Acide et 50 Base, alors qu'elle varie notablement tout en res-tant très petite. On voit aussi qu'on ne pourrait porter sur la même figure les tracés rela-tifs à des liqueurs normale et

décimormale par exemple par exemple, ni ceux relatifs à un acide fort et un acide faible.

En portant en ordonnées les valeurs de  $p_H$  au lieu de celles de  $C_H$ , ces représentations deviennent faciles. Dans la figure 35 on a marqué en fonction du  $p_H$  les courbes de neutralisation par la soude 0,1N (base forte), soit de l'acide chlorhydrique 0,1N (acide fort, trait plein) soit de l'acide acétique 0,1N (acide faible, trait ponctué).

Pour le couple formé par l'acide fort et la base forte, la neutralisation correspond bien à la fois à la valeur 7 du  $p_H$  et à des proportions égales de liqueur acide et de liqueur basi-que, et de part et d'autre de ce point, la différence de poten-tiel varie très rapidement.

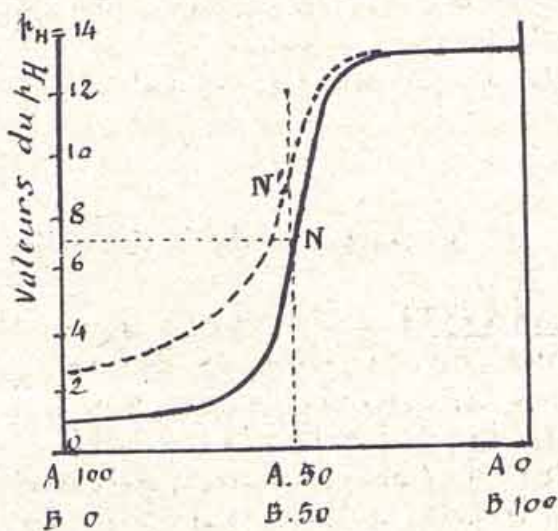


Fig. 35

Mais pour l'acide faible, la courbe est déplacée. Du coté des solutions basiques la courbe coïncide presque avec la précédente; mais elles sont net-tement distinctes du coté des solutions acides; la courbe de l'acide acétique correspond à une dissociation moins avancée, donc un  $p_H$  plus fort pour une même dilution. Il en résulte que le point N', correspondant à des proportions égales d'acide et de base se trouve relevé lui-même, jusqu'à une valeur du  $p_H$  égale à 8,8 environ. Cela correspond au fait antérieurement



décrit comme l'hydrolyse des sels neutres formés par les acides faibles ou les bases faibles.

Le phénomène est encore plus marqué avec l'acide cyanhydrique, l'ionisation des liqueurs acides est ici à peine marquée; le liquide dont la composition correspond au sel neutre présente un  $p_H$  égal à près de 11; on a déjà indiqué que la solution de ce sel montre une réaction alcaline au tournesol. Les deux faits sont corrélatifs.

On voit facilement comment ces tracés (obtenus expérimentalement) font ressortir les différentes particularités des phénomènes de neutralisation, l'influence de la dilution, la différence d'action des acides et bases plus ou moins forts, des acides et bases plus ou moins faibles, l'influence de la dilution, les caractères spécifiques des acides polybasiques, la neutralisation des mélanges d'acides, etc.

A titre d'exemple on a marqué sur la figure 36, la courbe de neutralisation par la potasse 0,1N de l'acide phosphorique normal  $PO^4H^3$  0,1N. On voit que la formation des divers phosphates y est nettement marquée.

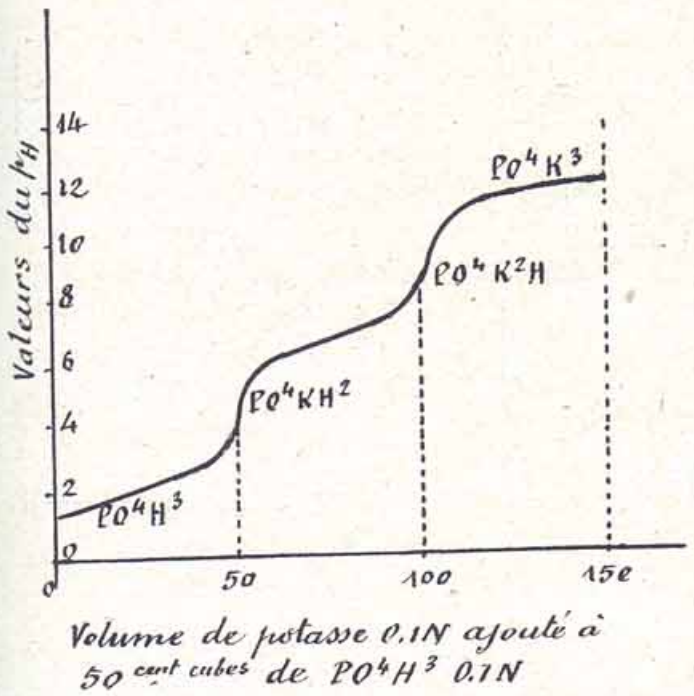


Fig. 36

Indicateurs colorés. - Les mesures électriques dont on vient de parler permettant de préciser la signification des titrages tels qu'on les faisait au moyen des indicateurs colorés, et ont conduit à généraliser l'emploi de ces réactifs plus commodes à utiliser, en travail courant, que des appareils électrométriques.

Tout corps dont la coloration varie suivant le  $p_H$  de la solution dans laquelle il est introduit peut servir d'indicateur coloré dans la mesure des concentrations d'ions H. On conçoit facilement comment, par des mesures électrométriques, on peut, pour chaque indicateur, délimiter l'intervalle des  $p_H$  dans lequel se fait le virage.

Parmi les indicateurs usuels, la phtaleïne du phénol vire entre  $p_H = 8,5$  et  $p_H = 10$ ; l'élianthine ou méthylorange vire entre  $p_H = 4,4$ , le tournesol vire entre  $p_H = 6,6$  et  $p_H = 7,5$ .

On conçoit que les résultats fournis par ces indicateurs, sensiblement concordants quand il s'agit de réactions entre acides forts et bases fortes, pour lesquels toutes les zones de virage se trouvent sur l'inflexion de la courbe de neutra-



lisation, le long de laquelle le  $p_H$  varie rapidement, deviennent discordants quand il s'agit de réactions entre acides faibles, donnant des courbes de neutralisation déformées. Il est facile de voir que le méthylorange ne conviendra pas pour titrer l'acide acétique avec la soude parce que la zone de virage correspond à des  $p_H$  qui sont extérieurs à la zone d'inflexion de la courbe de neutralisation. Par contre, la phtaléine conviendra parfaitement, parce que la zone de virage correspond exactement à la zone d'inflexion de la courbe de neutralisation.

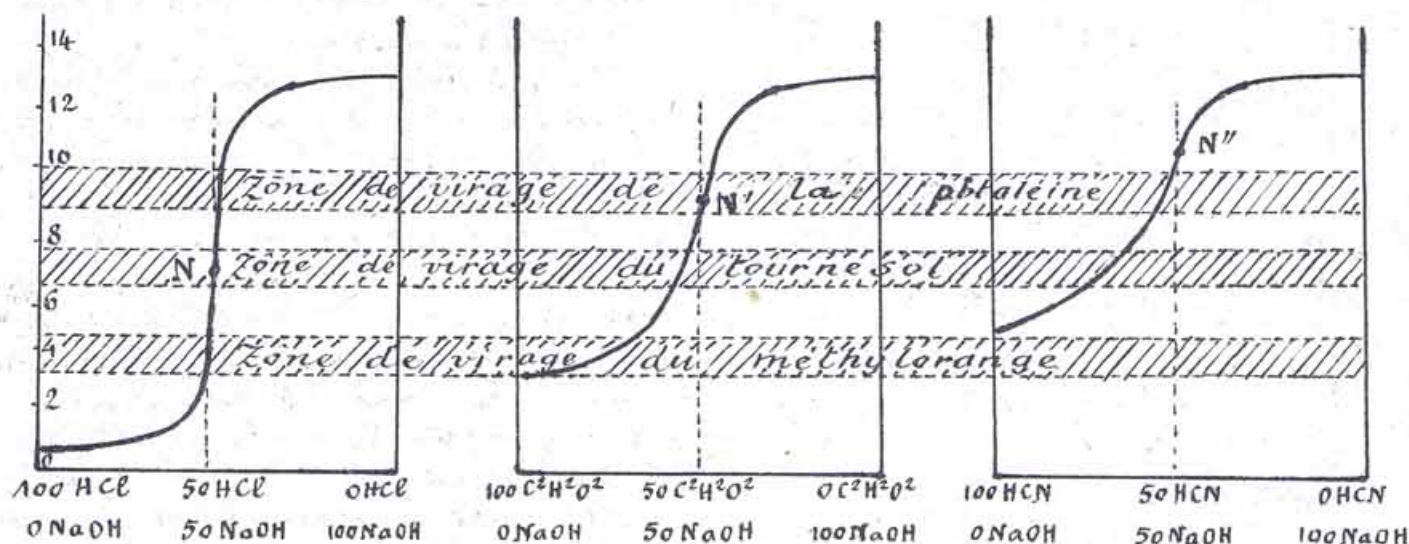


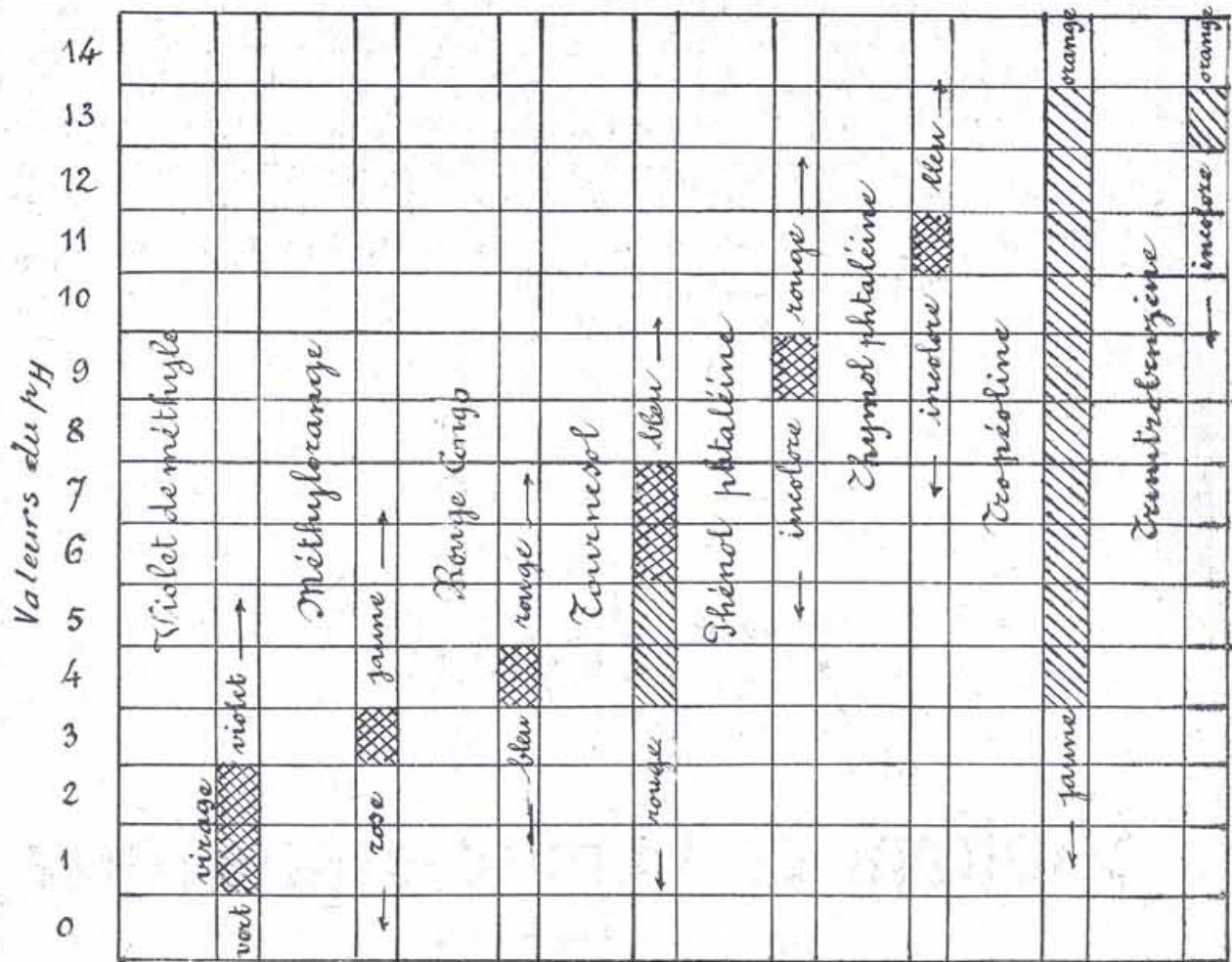
Fig. 37

Dans la figure 37, on a juxtaposé les courbes de neutralisation par une solution décimolaire de soude de solutions décimolaires d'acide chlorhydrique, d'acide acétique et d'acide cyanhydrique, et marqué sur ces divers tracés les zones de virage du méthylorange, du tournesol et de la phtaléine. En opérant de même, on pourra interpréter de nombreuses particularités de l'emploi des indicateurs, notamment celles qui se rapportent au titrage des acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique, etc.. On constatera également que, les courbes de neutralisation étant modifiées par la dilution, il en est de même des indications fournies par les indications colorées; il n'est donc pas indifférent d'employer dans les dosages volumétriques des liqueurs titrées plus ou moins concentrées. On peut constater expérimentalement qu'une solution très diluée d'acide chlorhydrique ne fait plus virer le méthylorange.

Indicateurs divers. - Quand on veut déterminer le  $p_H$  d'un liquide sans recourir aux mesures électrométriques, (qui constituent le seul procédé vraiment précis) on peut ajouter à différentes portions de ce liquide une même quantité de divers indicateurs ayant des zones de virage échelonnées



dans la série des  $p_H$  et dont on a constitué différentes collections couvrant toute l'étendue de la variation des concentrations d'ions hydrogènes. Le tableau ci-dessous indique les résultats relatifs à une de ces collections.



Pour tirer de cette méthode tout ce qu'elle peut donner, il faut prendre diverses précautions. D'abord, employer toujours la même quantité d'indicateur, et pour tenir compte de l'étendue de la zone de virage, ne pas se contenter d'une évaluation globale et se rapporter toujours à une même teinte, déterminée colorimétriquement. Divers appareils permettent d'obtenir ce résultat, mais il est plus simple de comparer la teinte obtenue avec le liquide dont on veut déterminer le  $p_H$  avec une échelle de teintes obtenues en mélangeant le même indicateur, dans les mêmes conditions, avec une série de liquides de  $p_H$  connu. On arrive ainsi à évaluer le  $p_H$  à 0,5 près.

La préparation et la conservation des liquides de  $p_H$  connu est assez délicate. Avec des acides forts ou bases fortes, il faut arriver à des dilutions extrêmes, le  $p_H$  varie très rapidement dans certaines régions et peut se modifier par absorption de faibles traces d'acides ou de bases étrangères (par exemple  $CO_2$



de l'atmosphère, KOH du verre des flacons, etc..).

Il est donc préférable d'employer des solutions d'acides ou de bases faibles, peu dissociées, et dont il faudra faire varier beaucoup la quantité pour obtenir une variation donnée du  $pH$ . On exagérera beaucoup cet effet, dit effet-tampon, en employant des mélanges d'acide faible ou d'une base faible avec un de ses sels. Par exemple, pour produire une variation donnée de  $COH$  dans une solution ammoniacale, il faudra une plus grande quantité de base totale quand on ajoute une certaine proportion de sel ammoniacal, et le mélange sera moins affecté par des traces d'acide ou d'alcali, ou par la dilution. Pour souligner la stabilité de telles solutions vis à vis des concentrations  $C_H$  et  $C_{OH}$  on les appelle des mélanges tampons

---

## 7<sup>me</sup> Leçon

---

# Notions de Chimie organique

---

Le domaine de la Chimie organique. On a donné primitivement le nom de chimie organique à l'ensemble des études qui avaient pour but la détermination de la nature et de la composition des organismes végétaux et animaux et des substances qu'on peut en extraire.

Avec les progrès accomplis dans cette direction la séparation faite en premier lieu a changé de caractère.

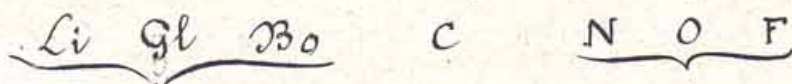
L'étude, au point de vue chimique, des phénomènes de la vie, constitue une science à part, la chimie biologique, et sous le nom de chimie organique on rassemble tout ce qui concerne les composés du carbone ou plus exactement du carbone et de l'hydrogène, qui comprennent, en fait, la presque totalité des substances qui interviennent dans les phénomènes biologiques, mais qui, considérés à eux mêmes, obéissent à toutes les lois chimiques et rentrent dans le cadre de la chimie générale.

On continue, par tradition, à comprendre dans la chimie



des métalloïdes, l'étude des composés les plus simples du carbone ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CS}_2$  etc..), et on rassemble dans la chimie organique tous les autres, qui sont d'ailleurs en nombre considérable et ont incontestablement beaucoup de propriétés communes.

Cette séparation, d'origine historique et pratique, correspond aussi à de réelles particularités du carbone et de ses composés, que l'on peut rapprocher de la position spéciale occupée par le carbone dans la classification périodique. Le carbone marque en effet, la séparation entre les éléments à caractère métallique ou électro-positif et les éléments à caractère métalloïdique ou électro-négatif, comme l'indique la première ligne de classification périodique.



a/ Le carbone peut se combiner avec presque tous les éléments, avec des corps très différents, comme l'hydrogène et le chlore, on obtient des composés tels que  $\text{CH}_4$  et  $\text{CCl}_4$ , très difficiles à obtenir directement mais très résistants aux réactifs et n'ayant aucune tendance à l'ionisation par dissolution.

b/ En se combinant avec les autres éléments, le carbone ne modifie que faiblement leurs propriétés; le radical -  $\text{CH}_3$  conserve le caractère positif de l'hydrogène, tandis que le radical -  $\text{CCl}_3$  présente le caractère négatif du chlore.

Ainsi il y a une grande différence entre les acidités (degré de dissociation), des acides acétique et trichloracétique,  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$  et  $\text{CCl}_3\text{-CO}_2\text{H}$ . Il y a au contraire peu de différence entre les acidités des acides acétique et formique,  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$  et  $\text{H-CO}_2\text{H}$ .

c/ D'autre part, le carbone possède à un très haut degré la propriété de se combiner avec lui-même pour former des aggrégats d'atomes ou de chaines d'atomes de carbone. Cette propriété se retrouve beaucoup moins accentuée chez certains éléments voisins du carbone dans la classification périodique; dans le cas de l'azote, par exemple, on connaît des chaînes de quatre à cinq atomes, mais elles sont très instables et on n'a pu les développer davantage; dans le cas de l'oxygène, la plupart des peracides, ozonides, etc., sont de véritables explosifs.

Pour le carbone cette faculté paraît, au contraire, illimitée; on a pu identifier des molécules carbonées contenant plusieurs centaines d'atomes de carbone. Cette condition, jointe à la valeur relativement élevée de la valence usuelle du carbone (quatre) fait que le nombre des composés carbonés est énorme; on a défini actuellement plus de deux cent mille composés organiques.

d/ Une autre particularité très importante des composés du carbone (qui se rattache peut être aux précédentes) est constituée par l'inertie dont ils font preuve quand on cherche à les transformer ou à les faire réagir sur d'autres corps. Les phénomènes de faux équilibre, de résistances passives, de contrainte chimique,



sont ici particulièrement développés.

Il en résulte, d'une part, que les réactions se développent souvent avec lenteur et que toutes les conditions qui influent sur la vitesse de réaction prennent une importance spéciale; d'autre part, qu'on peut obtenir, un grand nombre de combinaisons, qui, sans être stables au sens thermodynamique, peuvent néanmoins être conservées et utilisées.

La description et la classification de ces multiples espèces représente une partie importante de la Chimie organique et a conduit à des résultats extrêmement remarquables qui ont été synthétisés dans les doctrines de la valence, des fonctions chimiques et des formules de constitution.

On a déjà indiqué sommairement, dans les 6<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> Leçons du Cours de 1<sup>re</sup> année, comment la notation en valences et la conception de groupements caractéristiques de certaines fonctions chimiques permettaient de classer tous les composés organiques et de donner à chacun sa formule propre, tenant compte des phénomènes parfois très complexes de l'isomérie.

Pour obtenir expérimentalement ce classement on applique successivement à des espèces chimiques de plus en plus compliquées, différentes opérations qui peuvent être résumées comme suit:

Il y a d'abord une série d'opérations analytiques. Étant donné un produit naturel ou artificiel, on le divise en espèces chimiques, on principes immédiats, on corps purs par les procédés de séparation et de fractionnement (séparation mécanique, décantation, filtration, diffusion, cristallisation fractionnée, précipitation fractionnée, distillation fractionnée, etc..) qui constituent ce qu'on appelle l'analyse immédiate.

Ce sont les principes immédiats ainsi isolés qui constituent, à l'heure actuelle, les sujets d'étude de la chimie organique. Chacun d'eux, caractérise aussi complètement que possible par ses constantes physiques et ses propriétés, est soumis à l'analyse élémentaire, c'est à dire qu'on détermine qualitativement, la nature des éléments chimiques qui constituent le composé et, quantitativement la proportion de chacun d'eux.

On arrive ainsi à la formule brute, qui est établie définitivement en levant l'indétermination relative à la valeur absolue des coefficients de la formule par la mesure du pooids moléculaire.

On établit ensuite la formule de constitution par une analyse que l'on peut appeler fonctionnelle, puisqu'elle permet de définir les fonctions chimiques que possède le corps étudié et les groupements qui permettent de les représenter.

Cette opération, souvent très longue et très difficile, est à peu près caractéristique de la Chimie organique, parce que les corps organiques peuvent présenter des fonctions multiples et très différentes, dans une même molécule, ce qui paraît résulter de l'importance de résistances passives. Un même



corps organique peut en effet être, à la fois, acide et base, ce qu'on n'observe pas en chimie minérale.

Ces opérations analytiques doivent être vérifiées ensuite par la reproduction synthétique du corps étudié.

Les synthèses ont été effectuées d'abord en vue de vérifier que les produits naturels pourraient bien être obtenus artificiellement, contrairement à une opinion qui faisait dépendre leur formation d'une force vitale.

Elles ont pu être systématisées très complètement et ont fourni des moyens de création d'espèces nouvelles extrêmement puissants. De sorte que le nombre des composés organiques est devenu réellement illimité, maintenant qu'il n'est plus borné aux produits naturels mais qu'il comprend des corps bâtis artificiellement de toutes pièces.

Il serait logique et intéressant de suivre le développement des découvertes expérimentales effectuées successivement et de montrer comment elles ont conduit à édifier les conceptions actuelles, mais ce serait très long.

On peut rapidement prendre une idée sommaire des points les plus importants de la Chimie organique en la considérant comme arrivée à une forme définitive et indiquant comment on classe les fonctions et les corps actuellement connus, sans dissimuler que ce mode d'exposition a un côté artificiel et qu'il n'envisage pas tout l'ensemble de la question.

La suite du cours sera donc divisée en trois parties.

La première partie sera consacrée à une étude rapide des principales fonctions de la Chimie organique, en se plaçant plus spécialement au point de vue de la classification, de la notation en formules développées et de la nomenclature.

Dans la deuxième partie, on examinera les principales techniques expérimentales employées en Chimie organique; méthodes d'analyse et de caractérisation des composés; méthodes de préparation et de synthèse.

Enfin une troisième partie sera consacrée à l'étude plus détaillée de quelques séries de corps choisies parmi celles qui présentent le plus d'importance, tant au point de vue de la théorie qu'à celui des applications pratiques.

## 1<sup>re</sup> Partie

# Principales fonctions de la Chimie organique

Carbures d'hydrogène. - Les corps formés de carbone et d'hydrogène peuvent être groupés en plusieurs séries homologues, dans chacune desquelles les différents termes se déduisent du premier



par additions successives de  $\text{CH}_2$  dans la formule.

La formule générale des carbures étant  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ , aux différentes valeurs de  $n$  correspondront des séries homologues dont les termes s'obtiennent en donnant à  $n$  des valeurs successives.

En admettant que l'hydrogène est toujours monovalent, le carbone toujours tétravalent, et que deux atomes de carbone peuvent être réunis par échange d'une, deux ou trois valences, on a pu obtenir, pour les carbures, des formules développées dont le nombre correspond, pour une même formule brute, à celui des isomères distincts répondant à cette formule.

On reviendra plus tard sur les procédés qui précèdent d'attribuer à chaque carbure défini expérimentalement, l'une des représentations établies en tenant compte des règles de valence. En supposant établie cette corrélation entre corps réels et formules possibles, on peut exposer la classification et la nomenclature en se basant seulement sur les notations.

On peut d'abord faire une séparation des carbures en deux groupes, suivant que les formules de constitution qui leur correspondent présentent des chaînes ouvertes, droites ou ramifiées, ou qu'une partie au moins de cette chaîne fermée.

Le premier groupe est celui des carbures acycliques appelés aussi carbures de la série grasse ou aliphatique.

Le deuxième groupe est celui des carbures cycliques dont la partie la plus importante forme la série aromatique.

Cette subdivision, qui correspond à des différences de propriétés très réelles s'étend à tous les corps de la chimie organique, qui peuvent d'ailleurs être tous considérés comme dérivant des carbures.

Carbures acycliques. Les carbures de la série grasse se divisent eux-mêmes en séries suivant que les liaisons entre atomes de carbone correspondent à l'échange d'une ou de plusieurs valences.

Les carbures dans lesquels tous les atomes de carbone sont réunis par des liaisons simples forment les carbures saturés ou paraffinés, ou carbures forméniques; on voit facilement qu'ils répondent à la formule  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ .

Les carbures dans la formule desquels il existe une double liaison forment la série des carbures éthyléniques ou oléfines. Leur formule générale est  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ .

Le symbole  $\text{C}=\text{C}$  est parfois considéré comme correspondant à la fonction éthylénique. Les carbures dont les formules présentent plusieurs fois la double liaison entre carbures forment les séries des carbures polyéthyléniques.

Les carbures dans la formule desquels il existe une triple liaison entre deux atomes de carbure sont les carbures acétyléniques. Leur formule générale  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ , le premier terme est l'acétylène que l'on représente par la formule





On conçoit l'existence de carbures polyacétyléniques, dans la formule desquels il y a plusieurs liaisons triples et de carbures présentant à la fois plusieurs liaisons éthyléniques et plusieurs liaisons acétyléniques. Ces carbures à faible teneur en hydrogène, sont moins importants au point de vue pratique que ceux des premières séries citées.

La nomenclature des composés organiques n'est pas toujours faite d'une façon très systématique; on emploie très fréquemment des noms consacrés par l'usage et établis en dehors de toute règle précise; il est vrai que la nomenclature rationnelle des innombrables composés connus ou possibles présente une réelle difficulté. Cependant une première tentative faite dans un Congrès à Genève, en 1892, a fourni une solution partielle qui n'a pas encore été étendue à tous les corps organiques, mais qui s'applique facilement aux carbures acycliques et à leurs dérivés immédiats. On en indiquera, dans ce qui suit, les principales règles.

Carbures saturés. — Les carbures saturés ( $C_nH^{2n+2}$ ) se divisent eux-mêmes en deux groupes, les carbures à chaîne droite ou carbures normaux et les carbures à chaîne ramifiée ou arborescente.

Dans les deux cas, on emploie dans la nomenclature de Genève, des noms présentant la terminaison ane. Pour les carbures normaux, elle est précédée d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone, sauf pour les quatre premiers termes.

On a ainsi obtenu la liste suivante:

Méthane . . . . .	$CH_4$
Ethane . . . . .	$C^2H^6$ ou $CH^3-CH^3$
Propane . . . . .	$C^3H^8$ ou $CH^3-CH^2-CH^3$
Butane (normal). . . . .	$C^4H^{10}$ ou $CH^3-CH^2-CH^2-CH^3$
Pentane ( d° ). . . . .	$C^5H^{12}$ ou $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$
Hexane ( d° ). . . . .	$C^6H^{14}$ . . . . .
Heptane ( d° ). . . . .	$C^7H^{16}$ . . . . .
etc . . . . .	. . . . .

Il n'y a, comme on l'a déjà vu ( Cours de 1<sup>re</sup> année, 6<sup>e</sup> leçon) qu'un seul carbure saturé normal pour chaque nombre d'atomes de carbone, tandis que dans les carbures ramifiés, il y a plusieurs isomères possibles à partir du 4<sup>me</sup> terme. On cherche à les dénommer de façon à indiquer la position et l'étendue de la ou des ramifications. Pour cela, partant de la formule développée, on prend comme base du nom, la chaîne la plus longue, dans laquelle on numérote les atomes de carbone. On fait précéder le nom des



carbone normal correspondant à cette chaîne droite de ceux des radicaux qui forment les chaînes ramifiées en accompagnant chacun d'eux du numéro du carbone auquel il est attaché. Les noms des radicaux eux mêmes sont formés avec le préfixe correspondant au nombre d'atomes de carbone suivi de la désinence yle.

$\text{CH}_4$  étant le méthane,  $-\text{CH}_3$  sera le radical méthyle

$\text{C}^2\text{H}_6$  " l'éthane,  $-\text{C}^2\text{H}_5$  d' éthyle

$\text{C}^3\text{H}_8$  " le propane,  $-\text{C}^3\text{H}_7$  d' propyle

etc... etc.....

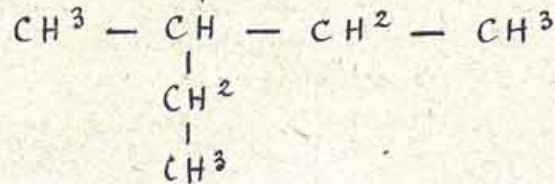
Le tableau suivant donne les noms et les formules des carbures saturés en  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ . Les termes en  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$  n'existent qu'à l'état de carbures normaux. Pour les suivants on a 2 isomères, en  $\text{C}^4$ , 3 en  $\text{C}^5$ , 5 en  $\text{C}^6$

### Carbures saturés

2 isomères en $\text{C}^4$	$\begin{array}{cccc} \text{CH}^3 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 \\ (1) & & (2) & & (3) & & \\ \text{CH}^3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}^3 & & \\ & &   & & & & \\ & & \text{CH}^3 & & & & \end{array}$	<u>Butane normal</u>		
			<u>Méthyl 2 propane (Isobutane)</u>	
3 isomères en $\text{C}^5$	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}^3 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 \\ (1) & & (2) & & (3) & & (4) & & \\ \text{CH}^3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 & & \\ & &   & & & & & & \\ & & \text{CH}^3 & & & & & & \end{array}$	<u>Pentane normal</u>		
			<u>Méthyl 2 Butane</u>	} Isopentanes
		$\begin{array}{ccc} & \text{CH}^3 & \\ &   & \\ \text{CH}^3 & - \text{C} & - \text{CH}^3 \\ &   & \\ & \text{CH}^3 & \end{array}$	<u>Diméthyl 2 Propane</u> (Tétraméthyl méthane)	
5 isomères en $\text{C}^6$	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}^3 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 & & \\ & &   & & & & & & & & \\ & & \text{CH}^3 & & & & & & & & \end{array}$	<u>Hexane normal</u>		
			<u>Méthyl 2 Pentane</u>	} Isohexanes
		$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}^3 & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 \\ & & & &   & & & & \\ & & & & \text{CH}^3 & & & & \end{array}$	<u>Méthyl 3 Pentane</u>	
		$\begin{array}{ccc} & \text{CH}^3 & \\ &   & \\ \text{CH}^3 & - \text{C} & - \text{CH}^2 & - & \text{CH}^3 \\ &   & & & \\ & \text{CH}^3 & & & \end{array}$	<u>Diméthyl 2.2 Butane</u>	
		$\begin{array}{cccc} \text{CH}^3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}^3 \\ & &   & &   & & \\ & & \text{CH}^3 & & \text{CH}^3 & & \end{array}$	<u>Diméthyl 2.3 Butane</u>	

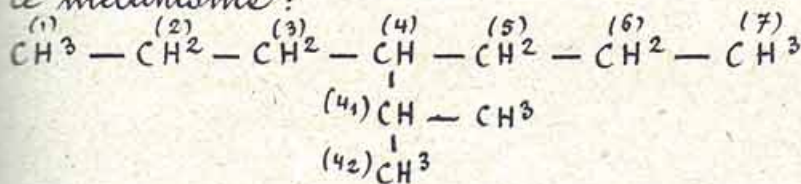


Dans le dernier cas, il faut remarquer que l'Éthyl 2. Propane dont on pourrait écrire la formule

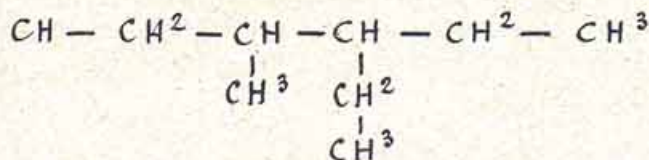


est en réalité, identique au Méthyl 3 Pentane. Il y a dans les deux cas, autour d'un même atome de carbone un H, un groupe méthyle et deux groupes éthyle. (1)

Tous les carbures plus compliqués, quand il y a plusieurs chaînes ramifiées, on numérote les carbures de la chaîne principale en partant de l'extrémité voisine de la chaîne ramifiée la plus simple. Dans chaque chaîne ramifiée, on caractérise les carbones par le numéro du carbone auquel elle est attachée avec un indice indiquant leur place propre. Les radicaux substitués dans les chaînes ramifiées reçoivent la terminaison o au lieu de yle. Quelques exemples suffisent à faire comprendre ce mécanisme :



} Métho (4<sub>1</sub>) éthyl 4 et heptane



} Méthyl 3 éthyl 4 hexane

(1) Le nombre des isomères augmente rapidement avec la teneur en carbone; Cayley a calculé les chiffres suivants :

Carbures en :	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>11</sup>	C <sup>12</sup>	C <sup>13</sup>
Nombre d'isomères :	9	18	35	75	159	357	799

Les différences entre isomères s'atténuent quand la teneur en carbone augmente. Il devient rapidement difficile, d'ailleurs, de caractériser nettement même les différents homologues; la composition élémentaire tend vers une limite comme le montre le tableau suivant :

Formule	CH <sub>4</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>6</sub>	C <sup>3</sup> H <sub>8</sub>	C <sup>6</sup> H <sub>14</sub>	C <sup>16</sup> H <sub>34</sub>	C <sup>22</sup> H <sub>46</sub>
Teneur en C	75	80	81.82	83.72	84.6	85.36
Teneur en H	25	20	18.18	16.28	15.4	14.64

La détermination du poids moléculaire devient elle-même précaire dès que sa valeur dépasse un certain chiffre; d'ailleurs la température d'ébullition s'élevant avec le poids moléculaire, les carbures très condensés ne sont volatils qu'à des températures où ils commencent à se décomposer.

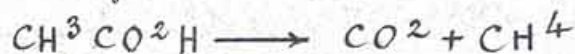


Méthane ou formène. - Le premier terme de la série des carbures saturés est très répandu dans la nature; il se forme dans la vase des marais, par la décomposition des matières végétales et constitue la majeure partie des bulles qui se dégagent de cette vase et qu'on appelle le gaz des marais. Il se rencontre aussi dans les mines de houille, on l'appelle le grisou. Enfin, il se dégage du sol d'une façon continue notamment dans certaines régions pétrolifères de l'Amérique et du Canada, formant ainsi des sources de gaz naturel combustible, qui ont pu être captées et utilisées pour le chauffage.

On obtient des proportions importantes de méthane dans le gaz d'éclairage préparé par distillation de la houille.

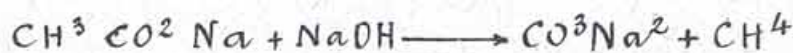
Pour l'obtenir pur, on a généralement recours à la décomposition par la chaleur de l'acide acétique et des acétates.

La vapeur d'acide acétique, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge se dédouble suivant la formule.



et l'anhydride carbonique peut être absorbée par la potasse.

On peut aussi chauffer au rouge, dans une cornue de fer ou de grès, un mélange d'acétate de sodium préalablement desséché et fondu, avec de la soude ou mieux avec de la chaux sodée.



Il se forme en même temps de petites quantités de  $\text{CO}^2$ , qu'on retient par un lavage à la potasse, de carbures non saturés et d'acétone qu'on absorbe par le brome ou l'acide sulfurique, et même d'hydrogène, qu'il n'est guère possible de séparer chimiquement. Le gaz est d'autant moins pur qu'on opère à température plus élevée.

Le méthane pur a pu être obtenu par Moissan en attaquant par l'eau le carbure d'aluminium.



Sabatier et Sanderens ont signalé la transformation en méthane de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique par hydrogénation au contact du nickel réduit, vers  $250^\circ$ :



Le méthane est un gaz incolore, léger ( $d = 0,555$ ), très peu soluble dans l'eau, qui se liquéfie à  $-164^\circ$  sous la pression atmosphérique, et se solidifie à  $-186^\circ$ .



Il brûle au contact de l'oxygène ou de l'air en donnant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ; le mélange des deux gaz effectué à froid s'enflamme dès qu'il a le contact d'un corps porté à  $650^\circ$  environ et donne de très violentes explosions (grison). La détermination de la proportion de  $\text{CO}_2$  formée dans la combustion d'un volume déterminé de gaz a servi à Dalton à fixer sa composition. On l'emploie actuellement pour déterminer la proportion du méthane contenue dans un mélange gazeux, par exemple dans l'air des mines de houille.

Les homologues supérieurs du méthane se trouvent presque tous dans les pétroles d'Amérique. Les premiers termes, jusqu'en  $\text{C}_4$ , sont gazeux à la température ordinaire; ceux contenant de  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{17}$  sont liquides et ceux contenant plus de  $\text{C}_{17}$  sont solides; ils constituent les paraffines, vaselines, etc..

Carbures éthyliques. - On applique les mêmes règles que pour les carbures saturés mais en substituant la terminaison ène à la terminaison ane. Il peut y avoir plusieurs isomères en chaîne droite ne différant que par la position de la double liaison. Le numérotage des carbures permet de fixer la position de la double liaison. Le nombre des isomères augmente de ce fait. Il y en a 3 en  $\text{C}_4$ , 5 en  $\text{C}_5$  etc...

On aura les formules suivantes:

en  $\text{C}_2$   $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  Ethène (Ethyliène)

en  $\text{C}_3$   $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3$  Propène (Propyliène)

en  $\text{C}_4$   $\left. \begin{array}{l} \begin{array}{cccc} (1) & (2) & (3) & (4) \\ \text{CH}_2 = & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_3 \end{array} \text{ Butène 1 (Butyliène } \alpha \text{)} \\ \begin{array}{cccc} (1) & (2) & (3) & (4) \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{CH}_3 \end{array} \text{ Butène 2 (Butyliène } \beta \text{)} \\ \begin{array}{ccc} (1) & (2) & (3) \\ \text{CH}_3 - & \text{C} = & \text{CH}_2 \\ & | & \\ & \text{CH}_3 & \end{array} \text{ Méthyle 2 Propène (Isobutyliène) \end{array} \right\}$

Les noms entre parenthèses sont les noms anciens, souvent encore employés, surtout pour les corps les plus nouveaux.

en  $\text{C}_5$  on aura les Pentènes (Amyliènes)

en  $\text{C}_6$  d° Hexènes

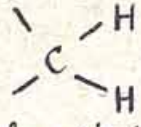
Dans l'établissement des formules de ces corps, le principe de la constance de la valence du carbone aurait pu être concilié avec la proportion réduite d'hydrogène en supposant que deux des valences des atomes de carbone restaient libres, ce qui correspondrait



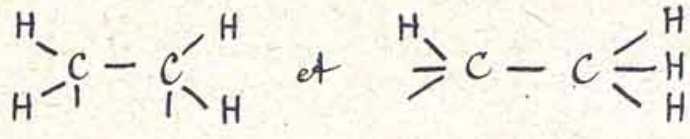
lien au caractère de corps non saturés que présentent les carbures éthyléniques (susceptibles de donner des composés d'addition alors que les corps saturés ne peuvent donner que des produits de substitution)

La préférence donnée à la représentation par une double liaison entre deux atomes de carbone peut se justifier :

1° Parce qu'on n'a jamais pu isoler le terme de la série éthylénique qui ne contiendrait qu'un atome et qui pourrait s'écrire



2° Parce que le terme de la série qui contient deux atomes de carbone pourrait s'écrire de deux façons différentes si on admettait les valences libres.



laissant ainsi prévoir l'existence de deux isomères alors qu'on n'en connaît qu'un seul.

Par contre, la notation en double liaison a le léger inconvénient de paraître indiquer une liaison plus solide entre les deux atomes de carbone que la liaison par une seule valence, tandis que l'expérience montre, que dans beaucoup de réactions, les liaisons doubles sont attaquées beaucoup plus facilement que les liaisons simples et que les molécules se séparent de préférence au point marqué par ces doubles liaisons. (1)

Ethylène ou Ethène. L'éthylène, découvert au 17<sup>e</sup> siècle, a été longtemps appelé gaz oléfiant parce qu'en se combinant directement avec le chlore, sous l'influence de la lumière, il donne un produit d'addition  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$  qui se sépare sous forme de gouttes huileuses (Liquueur des Hollandais).

(1). La double liaison entre carbones ne donne lieu à cette apparence que parce qu'on la trace généralement en admettant que les valences peuvent prendre une orientation quelconque. Si on considère, au contraire, que les valences d'un atome sont déterminées, non seulement en nombre, mais encore en orientation, on est amené à conclure que la liaison par deux valences entre deux atomes de carbone, ne peut se faire qu'en créant des tensions qui constituent une cause de fragilité.



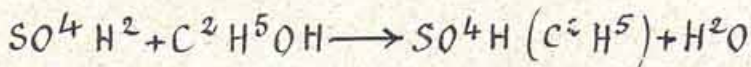
On reviendra plus loin sur ces considérations



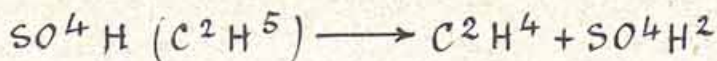
L'éthylène s'obtient par deshydratation de l'alcool éthylique



On sait actuellement effectuer cette deshydratation par action catalytique du sulfate d'aluminium sur lequel on fait passer à  $370^\circ$  de la vapeur d'alcool. On emploie encore souvent le procédé ancien dans lequel on fait agir sur l'alcool l'acide sulfurique concentré que l'on ajoute graduellement et en évitant toute élévation de température. On admet qu'on obtient ainsi un corps qu'on appelle l'acide sulfovinique, qui est en réalité un éther de l'acide sulfurique, le sulfate d'éthyle.



La solution sulfovinique est chauffée rapidement dans un ballon jusque vers  $160^\circ$ ; il faut, pour éviter qu'elle mousse et déborde dans ces conditions la mélanger de pierre ponce granulée ou la recouvrir d'un peu de vaseline fondue. En a alors la réaction



Si on chauffe progressivement, il se forme de l'éther sulfurique ou oxyde d'éthyle,  $(C^2H^5)^2O$ , et aussi un peu d'anhydride carbonique et sulfurique. Le gaz est purifié par la potasse qui retient ces anhydrides et par l'acide sulfurique qui retient les vapeurs d'éther et d'alcool. C'est un corps incolore, de densité 0,971, qui se liquéfie à  $-103^\circ$  sous la pression atmosphérique et se solidifie à  $-169^\circ$ .

L'éthylène réagit sur un grand nombre de corps, beaucoup plus facilement que le formène. Avec le chlore, il donne d'abord un produit d'addition, la Liqueur des Hollandais ou bichlorure d'éthylène.



Puis, si on met de nouveau ce liquide en présence du chlore, il se produit des phénomènes de substitution, et l'on obtient les corps  $C^2H^3Cl^3$ ,  $C^2H^2Cl^4$ , etc., qui peuvent aussi être obtenus comme dérivés de substitution de l'éthane,  $C^2H^6$ , homologue supérieur du méthane.

Si au lieu de laisser la lumière agir lentement sur le mélange de chlore et d'éthylène, on en approche une flamme, la combustion se propage lentement avec une flamme rougeâtre et un dépôt de charbon très divisé.





L'éthylène brûle dans l'air avec une flamme éclairante, avec l'air ou l'oxygène, il forme des mélanges très détonants. Sa composition a été déterminée par combustion endiométrique, comme celle du formène, par Dalton.

L'éthylène peut se combiner, par addition, avec certains acides. Avec l'acide chlorhydrique, il donne



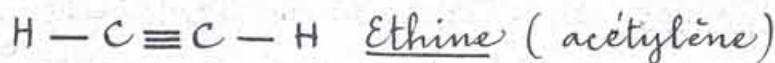
Avec l'acide sulfurique, on forme l'acide sulfovinique, par une réaction inverse de celle qui a été utilisée pour la préparation de  $C^2H^4$ . Cette absorption, très lente dans les conditions ordinaires, est grandement facilitée par certains catalyseurs, acide vanadique, sels de cuivre, etc. et a été proposée pour produire l'alcool en partant de l'éthylène contenu dans le gaz d'éclairage



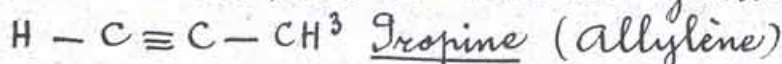
Carbures acétyléniques. - Ce sont, comme on l'a indiqué les carbures de la série homologique  $C^nH^{2n-2}$  dans la formule desquels il y a une liaison triple entre deux atomes de carbone. Il faut remarquer, en effet que la série  $C^nH^{2n-2}$  se divise en séries partielles, suivant que l'absence des 4 atomes d'H est compensée par une liaison acétylénique ou par deux liaisons éthyléniques.

Pour les carbures acétyléniques, on applique les règles indiquées précédemment, avec la terminaison ine.

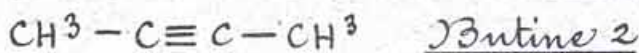
Le premier terme est en  $C^2$



En  $C^3$  on aura un seul carbure acétylénique



En  $C^4$  on aura deux isomères



etc.....

On appelle souvent carbures acétyléniques vrais ceux dans lesquels la triple liaison est à une extrémité de la chaîne (Butine 1) et qui se distinguent parce qu'ils donnent avec les sels de cuivre et d'argent des précipités insolubles, comparables aux acétylures de cuivre et d'argent qui sont bien connus. Les carbures acétyléniques dans lesquels la triple liaison est au milieu



de la chaîne et par conséquent n'isole pas un atome d'hydrogène, ne donnent pas cette réaction et sont parfois appelés carbures acétyléniques bisubstitués.

Le numérotage suffit à souligner cette différence.

Le butine 1 donne avec une solution alcoolique de nitrate d'argent un précipité blanc  $\text{Ag} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ . Le butine 2 ne réagit pas dans les mêmes conditions.

Acétylène ou éthine. L'acétylène se forme dans la combustion incomplète de la plupart des matières organiques. On peut le reconnaître par l'action du chlorure cuivreux en solution ammoniacale, avec lequel il forme instantanément un composé solide, insoluble, rouge marron, l'acétylure cuivreux,  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cu}^2\text{O}$ .

On a longtemps préparé l'acétylène en utilisant la combustion incomplète du gaz d'éclairage dans un brûleur spécial (Jungfleisch), faisant passer les fumées dans le chlorure cuivreux ammoniacal, puis traitant l'acétylure solide séparé par filtration par de l'acide chlorhydrique.



On obtient facilement aujourd'hui l'acétylène en grandes quantités par l'action de l'eau sur le carbure de calcium.



L'acétylène, gaz incolore, fortement odorant, de densité 0,92, est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acétone, ce qui est utilisé pour le transporter. La solution acétonique est moins dangereuse à manier que le gaz sous pression. Ce dernier est en effet susceptible de se décomposer en produisant une très violente explosion, en carbone et hydrogène, sous l'influence d'une brusque compression. Aux températures très élevées que donne l'arc électrique, il se forme au contraire, par union directe des éléments. Berthelot en a ainsi réalisé la synthèse directe en faisant passer de l'hydrogène sur un arc produit entre deux électrodes de charbon. L'acétylène chauffé à 400° environ, à la pression ordinaire, se condense en benzène  $\text{C}^6\text{H}^6$ .

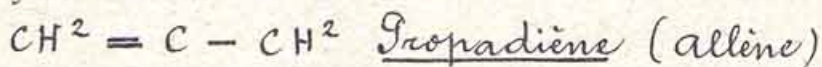


L'acétylène brûle dans l'air en laissant facilement déposer du carbone. Il donne avec l'oxygène des mélanges très explosifs. Le chalumeau oxyacétylénique permet d'obtenir des températures de 5 à 600° plus élevées que le chalumeau oxyhydrique.

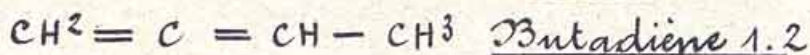
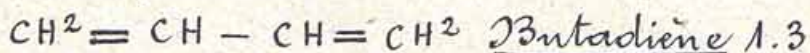
Carbures diéthyléniques. Les formules de ces corps présentent deux liaisons éthyléniques. On les distinguera en utilisant la terminaison diène.



Le premier terme est en  $C^3$



en  $C^4$  on aura deux isomères



etc. ....

Les carbures diéthyléniques répondent à la formule générale  $C^n H^{2n-2}$  et sont par conséquent des isomères des carbures acétyléniques. Les deux Butadiènes et les deux Butines ont la même formule brute  $C_4 H_6$

On généralisera facilement les règles indiquées ci-dessous. Par exemple les différentes séries homologues des carbures acycliques, comprendront 12 carbures en  $C^4$ , savoir :

2 carbures  $C_4 H_{10}$  Butane normal et Méthylpropane

3 carbures  $C_4 H_8$  Butène 1, Butène 2, Méthylpropène

4 carbures  $C_4 H_6$  { Butine 1, Butine 2  
Butadiène 1.2, Butadiène 1.3

2 carbures  $C_4 H_4$  { Buténine  $CH^2 = CH - C \equiv CH$   
Butatriène  $CH^2 = CH = C = CH^2$

1 carbure  $C_4 H_2$  Butadiène  $CH \equiv C - C \equiv CH$

Notations stéréochimiques. — Ce qui précède n'utilise que les notations dans le plan. On a déjà indiqué, dans le Cours de 1<sup>re</sup> année que pour exprimer rationnellement les règles admises pour les valences du carbone on était conduit à la représentation dite stéréochimique, qui confirme d'une manière générale les déductions tirées des notations planes relativement aux isomères, mais conduit à concevoir et permet de schématiser un nombre plus grand d'isomères, notamment ceux qui diffèrent seulement par l'activité optique, que les tracés plans ne permettent pas de différencier.

Les liaisons simples, doubles et triples entre atomes de carbone se représentent d'ordinaire, en notation stéréochimique, par les schémas connus dans lesquels 2 tétraèdres sont en contact soit par un sommet, soit par une arête, soit par une face.

Mais il faut bien remarquer que la représentation tétraédrique de l'atome de carbone n'est employée que pour la facilité du dessin.

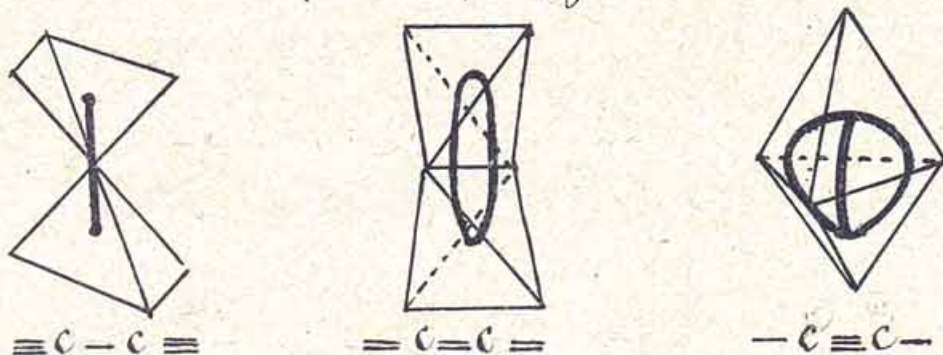
Les quatre valences du carbone que l'on veut représenter correspondent à des vecteurs partant du carbone et dirigés comme les lignes qui joignent le centre de gravité d'un tétraèdre à ses sommets. Si on emploie cette figure on voit bien que la liaison simple étant représentée par une droite qui joint les centres de gravité des deux tétraèdres en



passant par le sommet commun, la liaison double comprendra deux lignes brisées ou fortement courbées, réunissant les centres de gravité et passant par les deux sommets communs. Pour la liaison triple on aura trois lignes, encore plus courbées.

On conçoit comment cela a conduit à imaginer que la liaison multiple crée entre deux atomes des tensions d'autant plus accentuées que les lignes joignant les atomes sont plus déformées et qui peuvent donner une idée de la solidité de la liaison.

Si maintenant on considère une chaîne carbonée, on voit que la représentation stéréochimique ne conduit pas à une forme rectiligne, mais à une forme polygonale.



Dans le cas des chaînes saturées, les tétraèdres n'étant réunis que par un sommet, les lignes qui joignent les centres de gravité successifs supposés dans le même plan, doivent faire entre elles des angles égaux à  $109^{\circ} 28'$ .

Cet angle est intermédiaire entre ceux qui correspondent soit au pentagone régulier ( $108^{\circ}$ ) soit à l'hexagone régulier ( $120^{\circ}$ ). On est donc conduit à conclure que la fermeture d'une chaîne développera les tensions les plus faibles quand le nombre des atomes de carbone sera égal à 5 ou à 6.

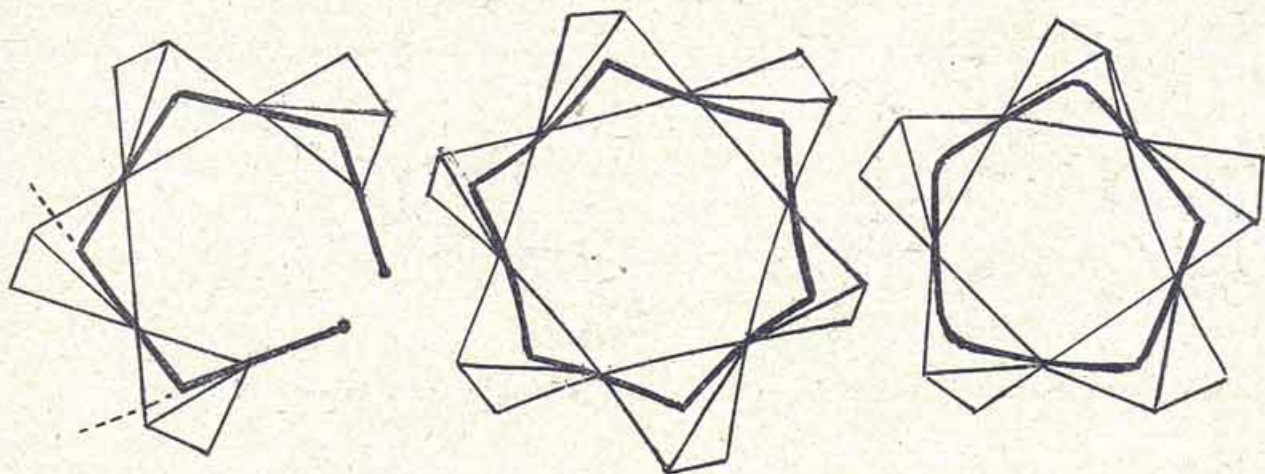


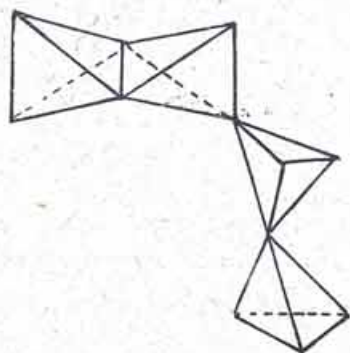
Fig. 38



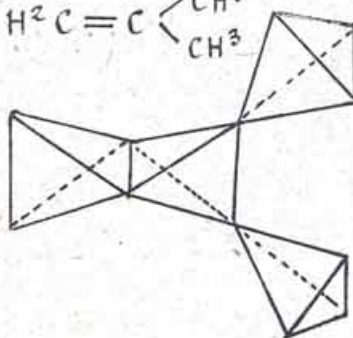
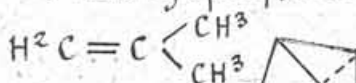
Sans exagérer l'importance de ces remarques, on doit bien reconnaître que les composés cycliques de beaucoup les plus stables sont ceux qui contiennent 5 ou 6 atomes de carbone.

Dans les chaînes non saturées, on a également des formes polygonales; mais il faut en outre remarquer, que par le mécanisme déjà signalé sous le nom d'isomérisie géométrique (Cours de 1<sup>re</sup> année, page 100), on prévoit des isomères en nombre plus grand que par les tracés plans. L'exemple le plus simple dans le cas des carbures est fourni par les butènes, pour lesquels 2 schémas stéréochimiques différents correspondent au tracé du Butène 2.

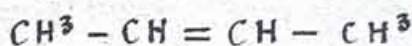
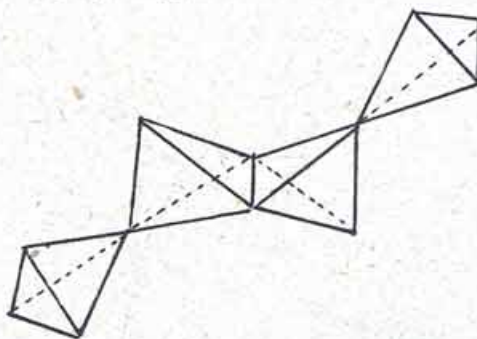
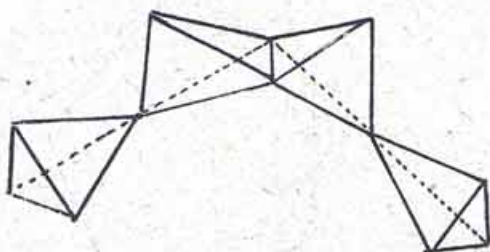
Butène 1



Méthylpropène



Butène 2



On a bien obtenu, en effet, deux butènes 2, différant par leurs propriétés physiques