

**Programme : Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction :** Nombre d'oxydation / Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.

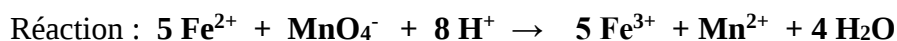
Compléter le tableau suivant

| nom     | Ion thiosulfate             | Ion permanganate | Ion hypochlorite | Peroxyde d'hydrogène   |
|---------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| Formule | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{MnO}_4^-$ | $\text{ClO}^-$   | $\text{H}_2\text{O}_2$ |
| do      | do(S) = +II                 | do (Mn) = + VII  | do(Cl) = + I     | do (O) = - I           |

Donner deux exemples de réducteurs utilisés en synthèse organique :

$\text{H}_2$  , métaux ( Zn , Sn ) , Hydrures d'aluminium ou de bore :  $\text{LiAlH}_4$  ,  $\text{NaBH}_4$

**Programme :** Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.



Red<sub>2</sub>

Ox<sub>1</sub>

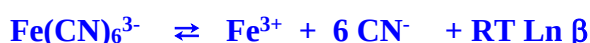
Ox<sub>2</sub>

Red<sub>1</sub>

$$\Delta_r G^\circ = -5 F (E^\circ_{\text{Mn}} - E^\circ_{\text{Fe}})$$

**Programme :** Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).

Exprimer le potentiel redox standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en fonction du  $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$  et des constantes globales de formation  $\beta (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$  et  $\beta' (\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$



$$-FE^\circ = -FE^\circ - RT \ln \beta' + RT \ln \beta$$



$$E^\circ = E^\circ + 0,06 \log \beta' - 0,06 \log \beta$$

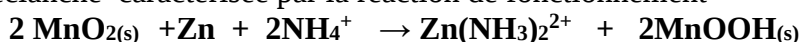
**Programme :** Relation entre tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction :

Ecrire cette relation :

$$\Delta_r G = -n F e \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = -n F U_0$$

**Programme :** Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard .

On considère la pile Leclanché caractérisée par la réaction de fonctionnement



$$E^\circ (\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Zn}) = -0,89 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ (\text{MnO}_{2(s)} / \text{MnOOH}_{(s)}) = +1,16 \text{ V}$$

**Détermination de la polarité : à partir des potentiels standard**

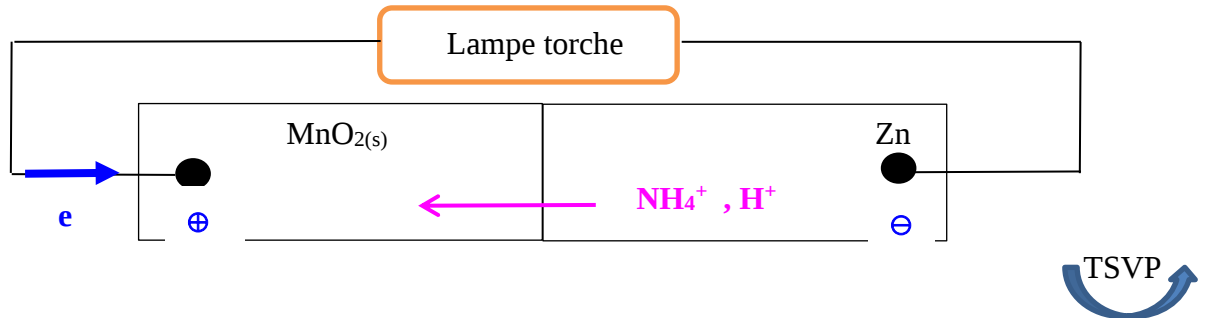
Pôle + : potentiel le plus élevé ,  $\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$



Pôle - : potentiel le moins élevé ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Zn}$

Anode , oxidation  $\text{Zn} + 2 \text{NH}_4^+ + \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$

Compléter le schéma suivant en indiquant la polarité des électrodes , le sens de circulation des électrons et des ions ammonium



Le lactame **23** traité par une base forte, le LiHMDS (bis(triméthylsilyl)amidure de lithium), en présence de carbonate de diméthyle conduit à deux composés **13a** et **13b**.

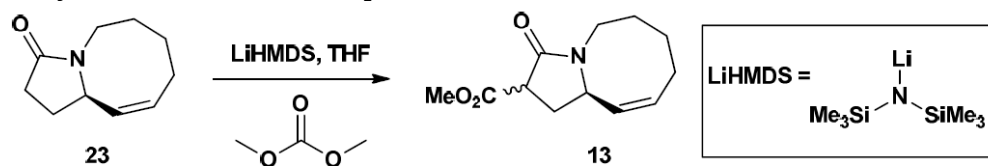
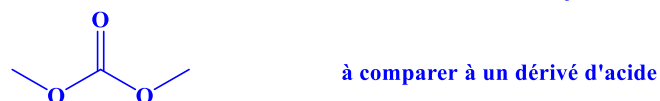
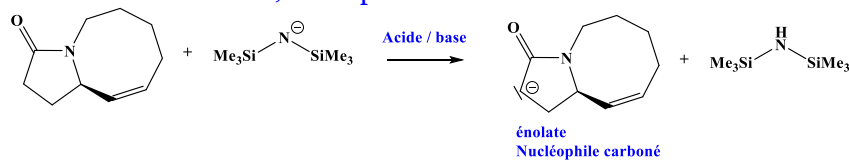


Figure 11

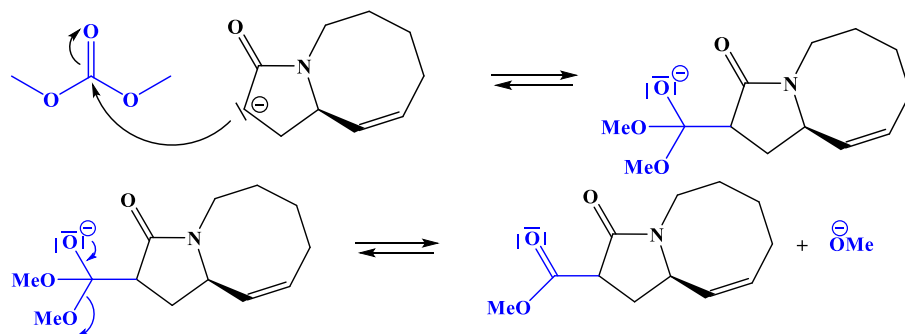
Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Préciser le lien d'isomérisie existant entre les composés obtenus **13a** et **13b**.

LiHMDS : amidure , exemple de base forte ..



Nucléophile + dérivé d'acide : mécanisme AN / E



Réaction non stéréosélective ( planéité du carbonate )

