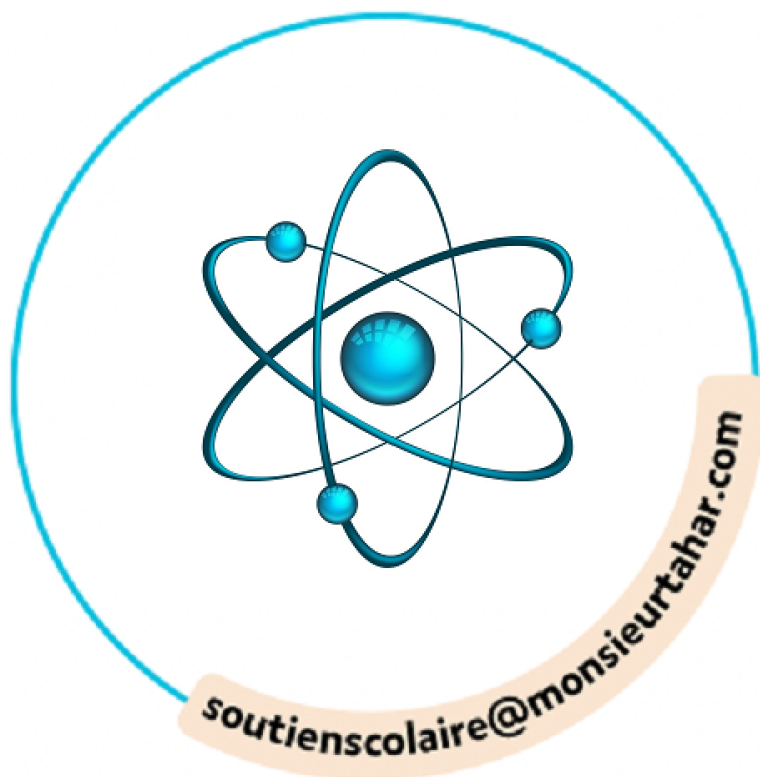


Evolution d'un système chimique



CHAPITRE 2

I Couple oxydant-réducteur

1) Rappel indispensable de seconde

- Un atome qui **gagne** un ou plusieurs électrons devient un **ion négatif** (anion). L'ion présente en effet un excès d'électron(s) négatif(s) par rapport à l'atome correspondant.
- Un atome qui **perd** un ou plusieurs électrons devient un **ion positif** (cation). L'ion présente en effet un défaut d'électron(s) négatif(s) par rapport à l'atome correspondant.

2) Oxydants et réducteurs

Un réducteur, noté Red, est une espèce chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons.

Pour cela, cette espèce cède à une autre espèce chimique le ou les électrons en trop.

Exemple : Le zinc métallique $\text{Zn}_{(s)}$ se transforme en ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ en perdant 2 électrons. C'est un réducteur.

Un oxydant, noté Ox, est une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons.

Pour cela, cette espèce prend à une autre espèce chimique le ou les électrons qui lui manquent.

Exemple : L'ion cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ se transforme en cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ en gagnant 2 électrons. C'est un oxydant.

3) Couple Oxydant/Réducteur

Dès qu'un oxydant a gagné un électron, il devient une nouvelle espèce chimique capable de ... céder cet électron, donc un réducteur ! Ce réducteur est appelé son réducteur conjugué.

Exemple : L'ion cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ peut gagner 2 électrons et se transformer en cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$: c'est un oxydant. A son tour, dans une autre réaction, le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ peut perdre 2 électrons et se transformer en ion cuivre. C'est un réducteur.

Les deux espèces oxydant et réducteur obtenues en passant de l'une à l'autre par gain ou perte d'un ou plusieurs électrons s'appellent des espèces conjuguées : elles forment un couple oxydant/réducteur, noté Ox/Red.

Exemples : Couples Ox/Red : Cu^{2+}/Cu Zn^{2+}/Zn Ag^{+}/Ag

4) Demi-équation électronique

Un oxydant et son réducteur conjugué sont liés par une demi-équation électronique.

Cette équation montre la capture d'électron(s) par l'oxydant du couple pour devenir le réducteur conjugué.

Elle se note de manière générale :



« n » est le nombre d'électrons échangé.

« e⁻ » est le symbole de l'électron.

Comme les électrons n'existent pas en solution aqueuse, cette écriture est « formelle » : elle ne constitue qu'une schématisation permettant de comprendre les réactions d'oxydoréduction.

Le signe égal traduit la possibilité d'aller dans un sens ou l'autre suivant les conditions expérimentales.

<u>Exemples</u> :	Couple Cu ²⁺ /Cu :	demi-équation électronique : Cu ²⁺ + 2 e ⁻ = Cu
	Couple Zn ²⁺ /Zn :	demi-équation électronique : Zn ²⁺ + 2 e ⁻ = Zn
	Couple Ag ⁺ /Ag :	demi-équation électronique : Ag ⁺ + e ⁻ = Ag

Le passage de l'oxydant à son réducteur conjugué est une réduction.

Une réduction est un gain d'électrons.

Comme l'oxydant subit une réduction, on dit qu'il est réduit.

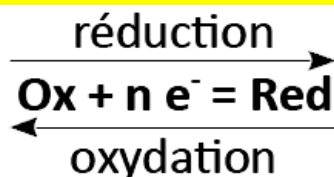
Exemple : Réduction de l'ion cuivre : Cu²⁺ + 2 e⁻ = Cu

Le passage du réducteur à son oxydant conjugué est une oxydation.

Une oxydation est une perte d'électrons.

Comme le réducteur subit une oxydation, on dit qu'il est oxydé.

Exemple : Oxydation de l'argent métallique : Ag = Ag⁺ + e⁻



Méthode : comment écrire une demi-équation électronique ?

VOIR FICHE METHODE

Elle doit respecter la conservation des éléments (en indice) et des charges (en exposant).

Exemple : couple Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ :

- Ecrire l'équation de la forme : Ox + n e⁻ = Red : Cr₂O₇²⁻ + n e⁻ = Cr³⁺
- Equilibrer le nombre d'éléments autre que O et H : Cr₂O₇²⁻ + n e⁻ = **2** Cr³⁺
- Equilibrer le nombre d'éléments **oxygène** O en ajoutant des molécules d'eau H₂O (solvant) :
Cr₂O₇²⁻ + n e⁻ = 2 Cr³⁺ + **7 H₂O**
- Equilibrer le nombre d'éléments **hydrogène** H en ajoutant des ions hydrogène H⁺ :
Cr₂O₇²⁻ + n e⁻ + **14 H⁺** = 2 Cr³⁺ + 7 H₂O
- Equilibrer la **charge** électrique en ajoutant des électrons (e⁻), normalement toujours à gauche :
Cr₂O₇²⁻ + **6 e⁻** + 14 H⁺ = 2 Cr³⁺ + 7 H₂O

Exercice : Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples suivants :

- 1) Fe³⁺/Fe²⁺ : **Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺**
- 2) I₂/I⁻ : **I₂ + 2 e⁻ = 2 I⁻**
- 3) NO₃⁻/NO : **NO₃⁻ + 4 H⁺ + 3 e⁻ = NO + 2 H₂O**
- 4) MnO₄⁻/Mn²⁺ : **MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 e⁻ = Mn²⁺ + 4 H₂O**

II Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est le transfert d'électron(s) du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple.

Il y a donc deux couples en jeu : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2

L'équation générale est donc :



Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution : le nombre d'électrons perdus par le réducteur doit être exactement égal au nombre d'électrons gagnés par l'oxydant. Ainsi, les électrons n'apparaissent plus dans l'équation.

Des petites lettres sont ajoutées à l'équation générale, entre parenthèses et en indice de chaque formule pour indiquer l'état de l'espèce chimique :

(s) : solide

(l) : liquide

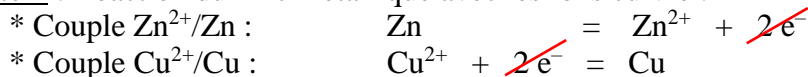
(g) : gaz

(aq) : en solution aqueuse

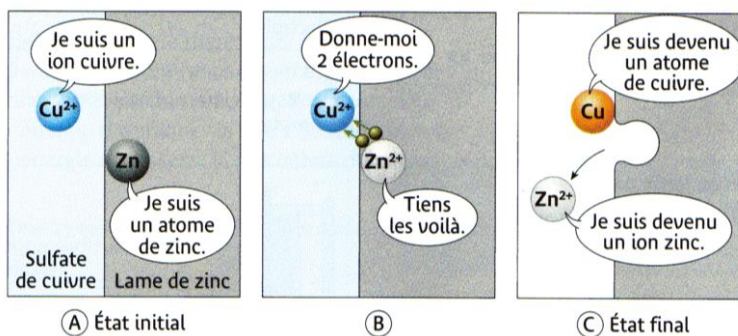
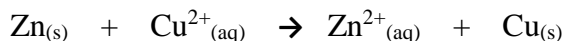
Méthode : comment écrire une équation d'oxydoréduction ?

- On écrit les demi-équations électroniques dans le « bon » sens : celui dans lequel **les réactifs sont présents à gauche de la flèche**.
- Si besoin, on multiplie l'une et/ou l'autre des demi-équations pour « éliminer » les électrons, c'est-à-dire pour que le nombre d'électrons perdus soit égal au nombre d'électrons gagnés.
- On additionne les deux demi-équations.

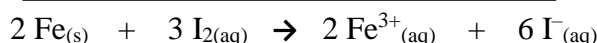
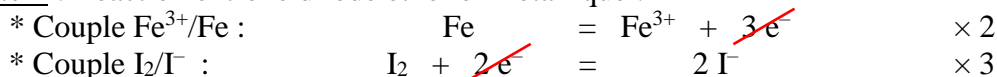
Exemple 1 : Réaction du zinc métallique avec les ions cuivre :



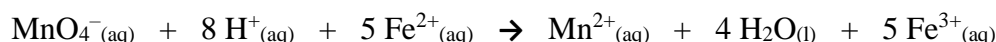
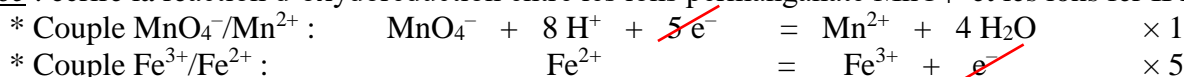
Ici, pas besoin de multiplier les demi-équations.



Exemple 2 : Réaction entre le diiode et le fer métallique :



Exercice : écrire la réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions fer II Fe^{2+} :



III. La transformation chimique

1) Evolution des quantités de matière

Au cours d'une transformation chimique, des espèces chimiques sont modifiées :

- ✓ Des réactifs sont consommés et leurs quantités de matière diminuent ;
- ✓ Des produits sont formés et leurs quantités de matière augmentent.

2) Les coefficients stœchiométriques

A l'échelle macroscopique, on décrit le système chimique par le modèle de la réaction chimique et de l'équation de réaction qui lui est associée.

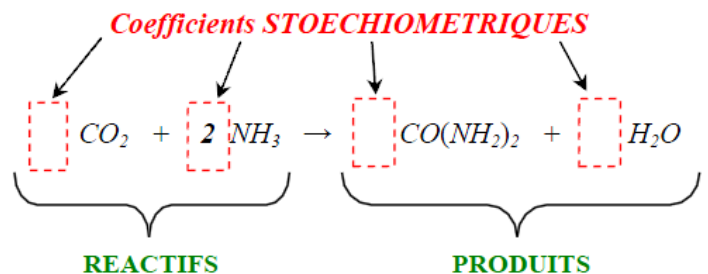
L'équation de la réaction rend compte des proportions dans lesquelles les réactifs réagissent et les produits se forment.

L'écriture d'une équation de réaction respecte :

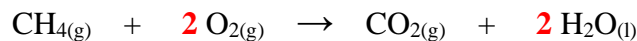
- la loi de conservation des éléments chimiques de part et d'autre de la flèche ;
- la loi de conservation de la charge électrique globale

Concrètement, les coefficients stœchiométriques doivent être tels que l'on retrouve autant d'atomes de chaque élément chimique dans les réactifs et dans les produits.

En présence d'ions, il faut veiller à ce que la charge totale du côté des réactifs soit égale à la charge totale du côté des produits.



Exemples : * combustion du gaz de ville : le méthane $\text{CH}_{4(g)}$ dans le dioxygène de l'air :



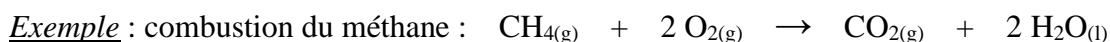
* réaction entre les ions argent et le cuivre : $2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightarrow 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

IV. Le tableau d'avancement

1) Notion d'avancement

L'avancement noté « x » est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la réaction chimique. Il s'exprime en mole.

A l'état initial, il est nul et augmente au cours de la réaction pour atteindre sa valeur finale quand la réaction est terminée.



Au cours de la réaction : Il disparaît x moles de CH_4 et $2x$ moles de O_2 .

Il se forme x mol de dioxyde de carbone et $2x$ moles d'eau.

Si la quantité de matière initiale de CH_4 est $n_i(\text{CH}_4)$, alors la quantité de CH_4 qui reste est $n_i(\text{CH}_4) - x$.

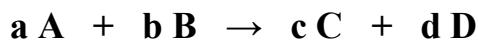
Si la quantité de matière initiale de O_2 est $n_i(\text{O}_2)$, alors la quantité de O_2 qui reste est : $n_i(\text{O}_2) - 2x$.

2) Tableau d'avancement dans le cas général

Pour noter l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits, on utilise un tableau qui réalise, sur chaque ligne, le **bilan de matière** (composition en mol du système) :

à l'état initial, en cours de transformation, à l'état final.

L'équation générale d'une réaction s'écrit :



où a, b, c, d sont des nombres stœchiométriques et A, B, C, D les formules des réactifs et des produits.

Equation de la réaction		$\mathbf{a\ A + b\ B \rightarrow c\ C + d\ D}$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	n_{iA}	n_{iB}	0	0
En cours	x	$n_{iA} - \mathbf{a\ }x$	$n_{iB} - \mathbf{b\ }x$	$0 + \mathbf{c\ }x$	$0 + \mathbf{d\ }x$
Etat final	x_{\max}	$n_{iA} - \mathbf{a\ }x_{\max}$	$n_{iB} - \mathbf{b\ }x_{\max}$	$\mathbf{c\ }x_{\max}$	$\mathbf{d\ }x_{\max}$

Le signe « - » indique que les quantités de réactifs diminuent.

Le signe « + » indique que les quantités de produits augmentent.

Pour calculer les quantités de matière des réactifs restant éventuellement et des produits formés à l'état final, il faut calculer **l'avancement maximal x_{\max}** .

Pour déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{\max} , on calcule les valeurs des avancements qui annulent les quantités de matière de chacun des réactifs.

La plus petite de ces valeurs fournit l'avancement maximal x_{\max} .

Le réactif qui lui est associé est le réactif limitant.

Pour déterminer x_{\max} , il faut donc faire autant d'hypothèses qu'il y a de réactifs :

*** Hypothèse 1 : si A est le réactif limitant, alors $n_{iA} - \mathbf{a\ }x_{\max} = 0$. Donc : $x_{\max} = \frac{n_{iA}}{\mathbf{a}}$.**

*** Hypothèse 2 : si B est le réactif limitant, alors $n_{iB} - \mathbf{b\ }x_{\max} = 0$. Donc : $x_{\max} = \frac{n_{iB}}{\mathbf{b}}$.**

On choisit la plus petite valeur des deux pour x_{\max} .

Quelques remarques importantes :

- Il faut bien prendre le temps d'écrire et d'équilibrer l'équation de réaction, en ayant pris soin d'identifier les réactifs et les produits concernés. Certaines espèces, par exemple, peuvent être spectatrices.
- Un tableau d'avancement est standard : il ne faut pas prendre la liberté de supprimer des cases, colonnes ou lignes.
- Souvent, les quantités de matière des réactifs à l'état initial ne sont pas données : il faut les calculer. Le calcul des quantités de matière à l'état initial n'a rien à voir avec les coefficients stœchiométriques !
- Les calculs effectués doivent être **clairement écrits** en dessous du tableau.
- Certains réactifs sont parfois en très grande quantité. Dans ces cas, il est souvent inutile de remplir les colonnes correspondantes. On se contente d'écrire « **en excès** » dans la colonne de ce réactif.
- Ce n'est pas parce que l'un des réactifs est en plus petite quantité à l'état initial qu'il est nécessairement le réactif limitant ! Cela n'est vrai que si les réactifs ont le même coefficient stœchiométrique.

3) Cas particulier du mélange stœchiométrique

Lorsque les réactifs s'épuisent tous en même temps, on dit qu'ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Dans ce cas, x_{\max} a la même valeur pour les deux hypothèses.

Cela implique que :

$$x_{\max} = \frac{n_{iA}}{a} = \frac{n_{iB}}{b}$$

Pour un mélange stœchiométrique, les quantités de matière finales des réactifs sont nulles. Seuls les produits de la réaction (et les éventuelles espèces spectatrices) sont présents à l'état final.

4) Transformations totale et non totale

De façon implicite, on s'attend à vérifier qu'à l'état final, on aura bien atteint l'avancement maximal x_{\max} calculé dans le tableau d'avancement.

L'avancement maximal x_{\max} n'est pas toujours atteint.

Pour une réaction non totale (ou réaction équilibrée), l'avancement final x_{final} déterminé expérimentalement est inférieur à l'avancement maximal x_{\max} (théorique) calculé dans le tableau.

- ✓ Si $x_{\text{final}} = x_{\max}$, alors la réaction est totale.
- ✓ Si $x_{\text{final}} < x_{\max}$, alors la réaction est non totale.

Une réaction non totale s'arrête avant d'avoir consommé tous ses réactifs. Le reste des réactifs et les produits formés coexistent et forment un équilibre.