CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

Évolution d'un système chimique

CAPACITÉS EXIGIBLES (PROGRAMME OFFICIEL 2019)

- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- Écrire la demi-équation électronique d'un couple oxydant/réducteur.
- Établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction à partir des demi-équations des deux couples.
- Établir le tableau d'avancement d'une transformation à partir de l'équation de la réaction et des quantités de matière initiales.
- Déterminer l'avancement maximal et identifier le réactif limitant.
- Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation totale.
- Déterminer l'avancement final à partir de la description de l'état final et le comparer à l'avancement maximal.

1. Réactions d'oxydoréduction

Du transfert d'électrons à l'équation de la réaction

ACTIVITÉ 1 — Découverte de l'oxydoréduction

PROBLÈME

Par quelle réaction peut-on modéliser l'évolution du système $Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ en présence de $Zn(s)$? Et lorsqu'un fil de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent ?

⚠ SÉCURITÉ

Lunettes et gants obligatoires. Le nitrate d'argent tache la peau. Les déchets métalliques sont à récupérer et les solutions éliminées selon le mode d'élimination indiqué par le professeur.

Observation	Interprétation
PARTIE 1 · De la poudre de zinc est ajoutée à une solution bleue de sulfate de cuivre (II) ; on agite, puis on filtre	
La solution bleue se décolore.	Les ions Cu^{2+}, responsables de la couleur bleue, disparaissent.
Un dépôt rouge-brun se forme sur le zinc.	Du cuivre métallique $Cu(s)$ se forme.
Le filtrat donne un précipité blanc avec la soude.	Des ions Zn^{2+} sont présents : $Zn^{2+} + 2\ HO^- \rightarrow Zn(OH)_2(s)$.

Observation	Interprétation
PARTIE 2 · Un fil de cuivre est plongé dans une solution de nitrate d'argent	
La solution incolore devient bleue.	Des ions Cu^{2+} se forment (test à la soude : précipité bleu de $Cu(OH)_2$).
Un dépôt d'argent se forme sur le fil de cuivre.	De l'argent métallique $Ag(s)$ se forme à partir des ions Ag^+.
Avec des ions chlorure : précipité blanc qui noircit à la lumière.	Test des ions Ag^+ : il permet de savoir s'il en reste dans l'état final.

Bilan. Dans les deux cas, un métal cède des électrons à un ion : il y a transfert d'électrons. Les ions sulfate et nitrate, eux, ne réagissent pas : ce sont des ions spectateurs.

1.1 Le transfert d'électrons

Plongeons de la poudre de zinc dans une solution bleue de sulfate de cuivre (II). La solution se décolore, un dépôt rouge-brun se forme sur le zinc et l'on peut mettre en évidence des ions zinc (II) dans le filtrat (précipité blanc avec la soude). L'élément cuivre est passé de l'état d'ion Cu^{2+} à celui d'atome de cuivre Cu ; l'élément zinc, de l'état d'atome Zn à celui d'ion Zn^{2+}. Ces changements s'interprètent par le transfert d'électrons du zinc vers l'ion cuivre (II).

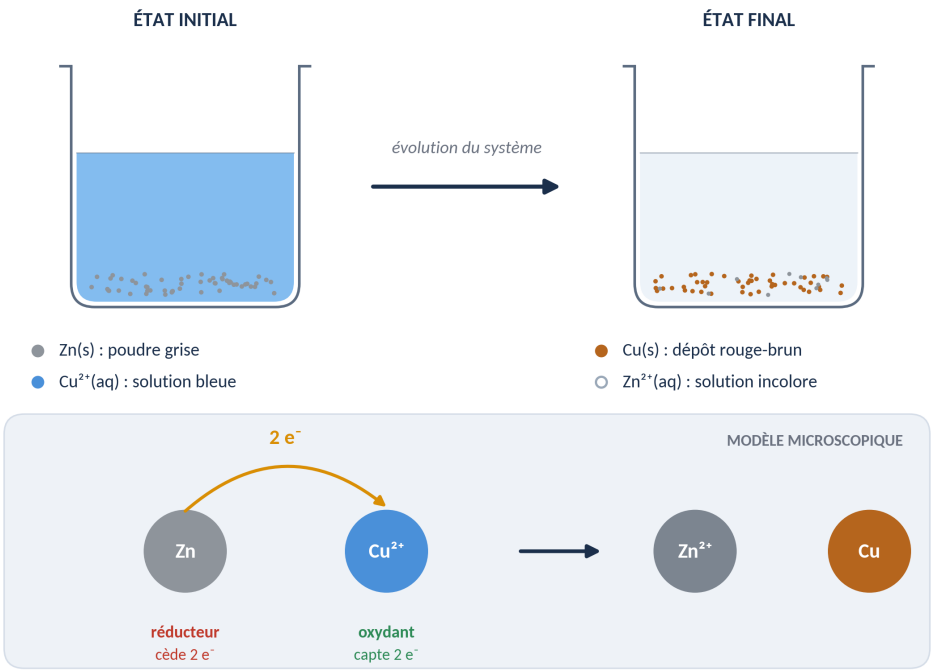


Figure 1 — Expérience Zn + Cu^{2+} : observations à l'échelle macroscopique et modèle microscopique. L'atome de zinc cède 2 e^- à l'ion cuivre (II).

Le même raisonnement s'applique au fil de cuivre plongé dans une solution de nitrate d'argent : cette fois, l'élément cuivre passe de Cu à Cu^{2+} et l'élément argent de Ag^+ à Ag. Chaque atome de cuivre cède 2 électrons, captés par deux ions argent (un électron par ion).

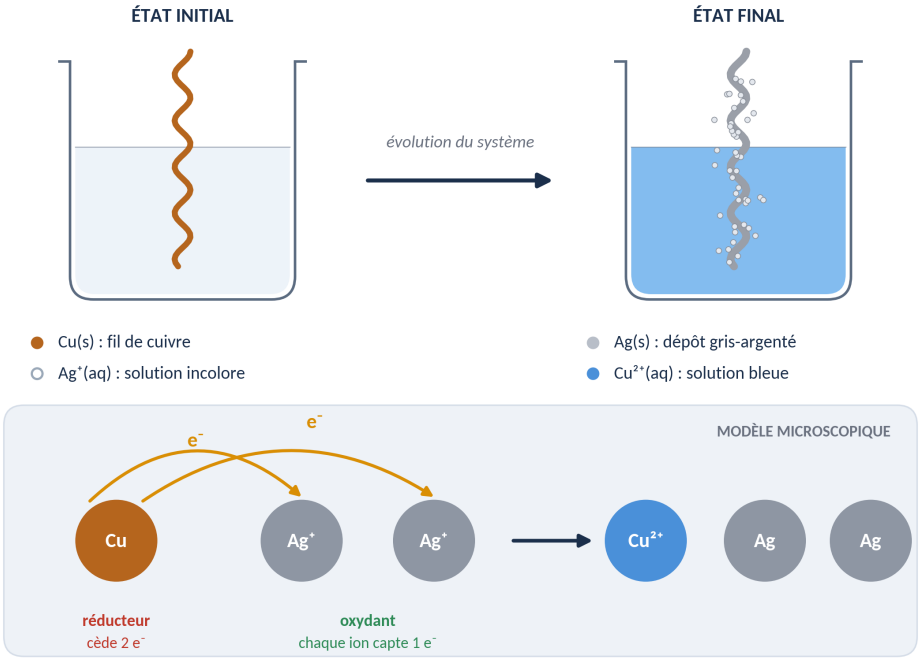


Figure 2 — Expérience Cu + Ag^+ : le fil de cuivre se recouvre d'argent et la solution devient bleue.

1.2 Oxydant et réducteur

DÉFINITION

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Une **réaction d'oxydoréduction** est une transformation chimique au cours de laquelle a lieu un transfert d'électrons entre un réducteur et un oxydant.

Une **réduction** est un gain d'électrons ; une **oxydation** est une perte d'électrons.

Exemples. L'ion Cu^{2+} peut capter deux électrons et se transformer en atome de cuivre Cu : Cu^{2+} est un oxydant. L'atome de cuivre Cu peut céder deux électrons et se transformer en ion Cu^{2+} : Cu est un réducteur.

REMARQUE

Un oxydant « oxyde » un autre corps (il lui prend des électrons) et se réduit lui-même ; un réducteur « réduit » un autre corps et s'oxyde lui-même.

⚠ ATTENTION

L'oxydant n'est pas « l'espèce qui apporte de l'oxygène » : la définition est **électronique**. Un oxydant capte des électrons, un réducteur en cède, que l'oxygène soit présent ou non.

1.3 Couple oxydant/réducteur et demi-équation

L'oxydant et le réducteur qui s'échangent des électrons forment un couple oxydant/réducteur, noté Ox/Red. Les deux espèces sont dites conjuguées. La demi-équation électronique associée s'écrit :

DEMI-ÉQUATION ÉLECTRONIQUE

$$\mathrm{Ox} + n\ \mathrm{e^-} = \mathrm{Red}$$

où n est le nombre d'électrons échangés.

Le signe « = » indique que la transformation peut se produire dans les deux sens, selon le partenaire rencontré. Exemple : $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- = Cu(s)$.

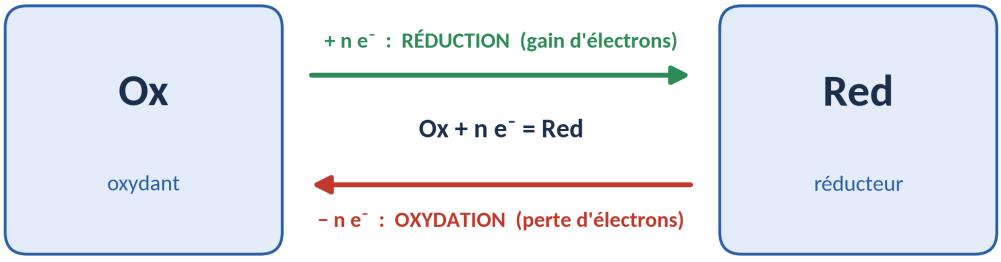


Figure 3 — Un couple Ox/Red : l'oxydant gagne des électrons (réduction), le réducteur en perd (oxydation).

Quelques couples usuels

Couple Ox/Red	Demi-équation électronique
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- = Cu(s)$
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- = Zn(s)$
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3\ e^- = Al(s)$
H^+/H_2	$2\ H^+(aq) + 2\ e^- = H_2(g)$
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$
I_2/I^-	$I_2(aq) + 2\ e^- = 2\ I^-(aq)$
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\ e^- = 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- = Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$

1.4 Établir une demi-équation électronique

Au cours d'une transformation chimique, les éléments et les charges se conservent : la demi-équation doit respecter ces deux règles.

MÉTHODE

1. Écrire les deux espèces du couple et assurer la conservation des éléments autres que O et H en ajustant les nombres stœchiométriques.
2. Assurer la conservation de l'élément oxygène O en ajoutant des molécules d'eau H_2O.
3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène H en ajoutant des ions H^+.
4. Assurer la conservation de la charge en ajoutant des électrons du côté où il y a trop de charges positives.

EXEMPLE

Établir la demi-équation du couple MnO_4^-/Mn^{2+} en milieu acide.

S'entraîner → Exercices 39 et 40 p. 54

1.5 Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2. Il y a transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant de l'autre :

RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

$$Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$$

Le réducteur Red_2 perd des électrons (oxydation) ; l'oxydant Ox_1 en gagne (réduction). Exemple : $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$, qui met en jeu les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn.

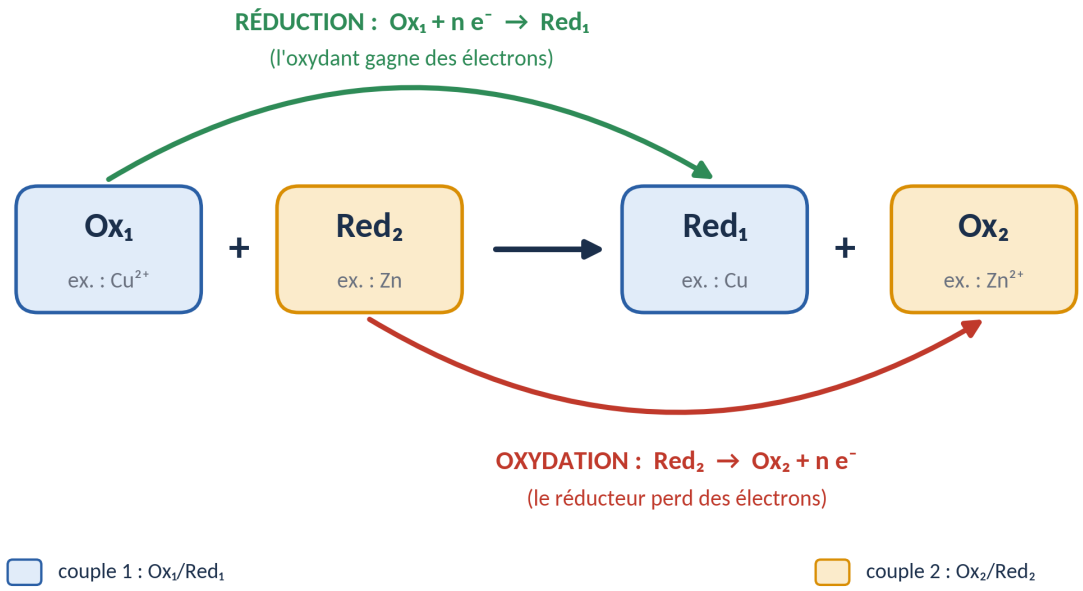


Figure 4 — Schéma d'une réaction d'oxydoréduction : le réducteur d'un couple cède ses électrons à l'oxydant de l'autre couple.

⚠ ATTENTION

Une espèce n'est pas « oxydante » ou « réductrice » dans l'absolu : tout dépend du couple considéré et du partenaire. Le cuivre Cu est réducteur face à Ag^+, tandis que l'ion Cu^{2+} est oxydant face à Zn. Une réaction met toujours en jeu **deux couples**.

1.6 Établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

L'équation de la réaction est la combinaison des deux demi-équations. Il n'y a pas d'électrons dans une équation chimique : ceux qui sont cédés par le réducteur sont exactement ceux captés par l'oxydant.

MÉTHODE

1. Identifier les deux couples mis en jeu.
2. Écrire les deux demi-équations électroniques, en mettant le réactif de chaque couple à gauche (l'oxydant pour l'un, le réducteur pour l'autre).
3. Multiplier chaque demi-équation pour faire apparaître le même nombre d'électrons échangés.
4. Additionner les demi-équations, puis simplifier les espèces présentes des deux côtés (électrons, H^+, H_2O).

EXEMPLE

Un fil de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent : écrire l'équation de la réaction.

POUR ALLER PLUS LOIN

Pour aller plus loin : milieu acide. Écrire l'équation de la réaction entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions fer (II) Fe^{2+} (couples MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}).

⚠ ATTENTION

Les électrons n'apparaissent **jamais** dans l'équation de la réaction : ils figurent seulement dans les demi-équations et se compensent quand on les additionne.

S'entraîner → Exercices 28 et 29 p. 53 ; 42 et 43 p. 54

2. Évolution d'un système chimique

2.1 Évolution qualitative

Au cours de la transformation d'un système chimique, les quantités de matière des réactifs diminuent et celles des produits augmentent, dans des proportions imposées par les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction. Pour suivre cette évolution avec une seule grandeur, on introduit l'avancement.

ACTIVITÉ 2 — Albert et la soupe de légumes

Albert fabrique des paquets de soupe selon la recette symbolique ci-dessous. Chaque paquet lui est payé 4 briques (B). Un acte de fabrication correspond à $x = 1$. Son stock de départ est de 281 poireaux, 414 carottes et 316 tomates.

RECETTE SYMBOLIQUE

$$2\,P + 3\,C + 2\,T \rightarrow 1\ \text{paquet}$$

Stock et production	Poireaux	Carottes	Tomates	Paquets	Briques
Avant ($x = 0$)	281	414	316	0	0
Après x actes	281 − 2x	414 − 3x	316 − 2x	x	4x
À l'arrêt ($x = 138$)	5	**0**	40	138	552

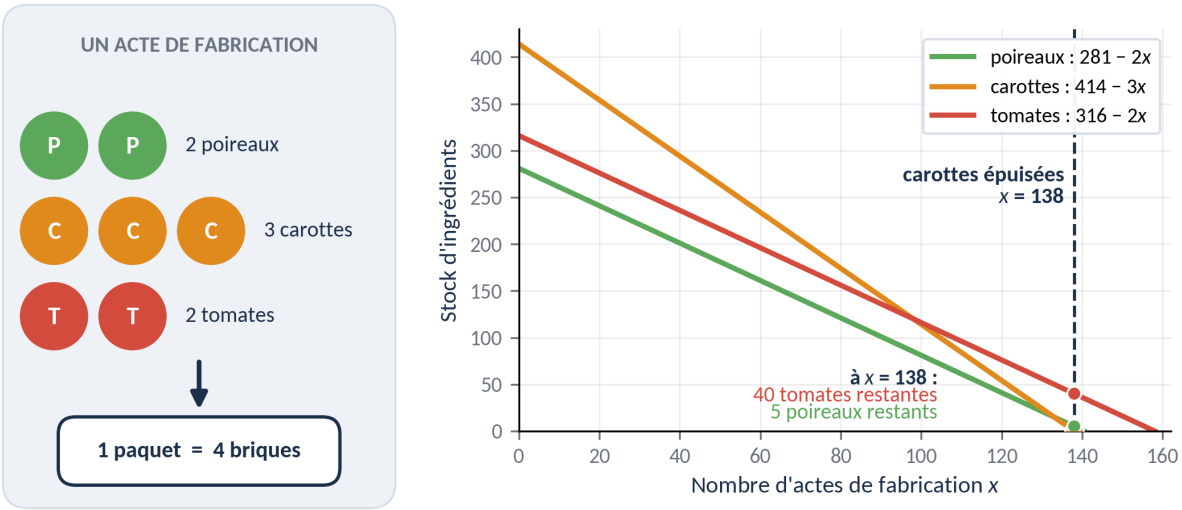


Figure 5 — La recette (un acte de fabrication) et l'évolution du stock avec le nombre d'actes x. Les carottes s'épuisent les premières, à x = 138.

ANALOGIE : LA RECETTE DE LA SOUPE

La recette « 2 P + 3 C + 2 T → 1 paquet » est un acte de fabrication. Après x actes, il reste 281 − 2x poireaux, 414 − 3x carottes, 316 − 2x tomates, et l'on a fabriqué x paquets. Le nombre d'actes x joue le rôle de l'**avancement** ; l'ingrédient qui s'épuise le premier (les carottes, $x = 138$) joue celui du **réactif limitant**.

2.2 L'avancement de la réaction

DÉFINITION

L'**avancement** x d'une réaction, exprimé en mol, décrit l'état d'avancement de la transformation. Le système évolue d'un état initial, où $x = 0$, vers un état final, où $x = x_f$.

Pour l'équation a A + b B → c C + d D, à un avancement x quelconque :

$$n(\mathrm{A}) = n_0(\mathrm{A}) - a \cdot x \qquad n(\mathrm{B}) = n_0(\mathrm{B}) - b \cdot x$$

$$n(\mathrm{C}) = n_0(\mathrm{C}) + c \cdot x \qquad n(\mathrm{D}) = n_0(\mathrm{D}) + d \cdot x$$

où n_0 désigne la quantité de matière à l'état initial.

⚠ ATTENTION

x n'est pas la quantité de produit formé : c'est une grandeur de suivi, exprimée en mol. La quantité de produit formé vaut le coefficient stœchiométrique multiplié par x (par exemple $2x$ pour I^- dans l'exemple du §2.3).

2.3 Le tableau d'avancement

Le tableau d'avancement décrit l'évolution des quantités de matière de l'état initial à l'état final. Il comporte l'équation de la réaction, une ligne par état du système (initial, intermédiaire, final) et une colonne par espèce.

MÉTHODE

1. Écrire l'**équation de la réaction** équilibrée et, en tête de colonnes, les espèces concernées.
2. Calculer les **quantités de matière initiales** ($n = C \cdot V$, $n = m / M$...) et les placer sur la ligne « état initial » ($x = 0$).
3. Remplir la ligne « état intermédiaire » : n_0 − coefficient × x pour un réactif, n_0 + coefficient × x pour un produit.
4. Remplir la ligne « état final » en remplaçant x par x_f.

EXEMPLE

On mélange 1,0 mmol de diiode I_2 et 4,0 mmol d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Dresser le tableau d'avancement de la réaction $I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

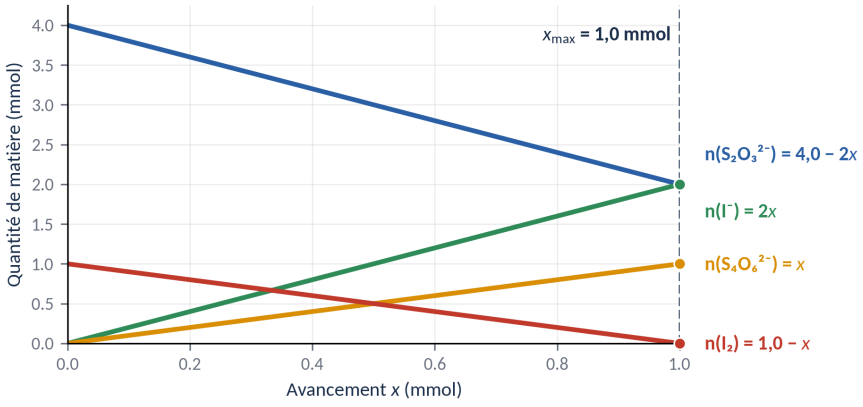


Figure 6 — Les quantités de matière évoluent linéairement avec l'avancement x (mélange I_2 / $S_2O_3^{2-}$).

S'entraîner → Exercice 30 p. 53 ; 47, 48 et 49 p. 55

TP | **Réactif limitant et tableau d'avancement**

PROBLÈME

Comment mettre en évidence expérimentalement le réactif limitant de la réaction $Cu^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$ et confronter l'observation à la prévision du tableau d'avancement ?

On réalise deux mélanges : expérience 1, 20 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à 0,10 mol·L⁻¹ et 15 mL de soude à 0,50 mol·L⁻¹ ; expérience 2, 20 mL de la même solution de cuivre (II) et 5,0 mL de soude. Après filtration, deux tests sont réalisés sur le filtrat : le test A (ajout de soude) donne un précipité s'il reste des ions Cu^{2+} ; le test B (ajout de sulfate de cuivre) en donne un s'il reste des ions HO^-.

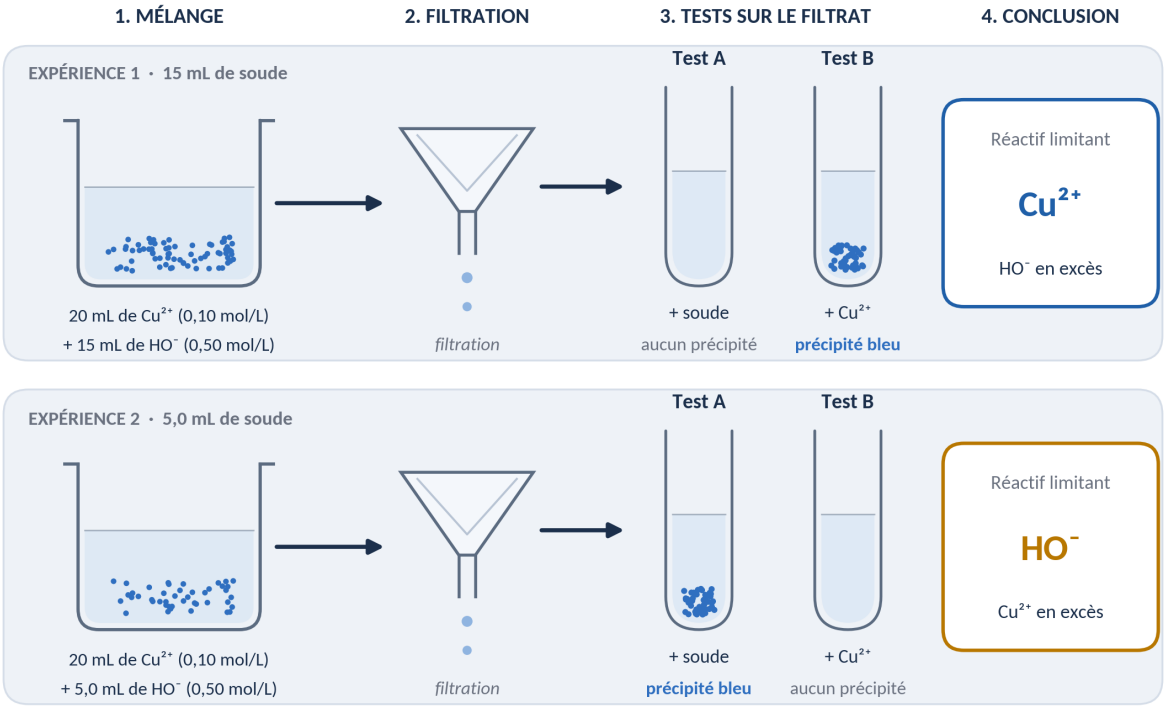


Figure 7 — Déroulement du TP et résultats attendus : le test positif désigne l'ion en excès, donc l'autre réactif est limitant.

✎ À FAIRE

Calculer $n_1(Cu^{2+})$ et $n_2(HO^-)$ pour chaque expérience, dresser les tableaux d'avancement, puis comparer la prévision aux observations. Les calculs sont détaillés au §2.4.

2.4 Avancement maximal et réactif limitant

DÉFINITION

L'**avancement maximal** x_{max} est la plus petite valeur de l'avancement pour laquelle la quantité de matière de l'un au moins des réactifs devient nulle. Ce réactif est le **réactif limitant** ; les autres sont **en excès**.

x_{max} est une valeur **théorique**, calculée à partir des données, sans faire l'expérience.

MÉTHODE

1. Pour chaque réactif *i* de coefficient ν_i, résoudre l'équation linéaire du premier degré $n_0(i) - \nu_i \cdot x = 0$, soit $x = n_0(i) / \nu_i$.
2. Retenir la plus petite de ces valeurs : c'est x_{max}. Le réactif correspondant est le réactif limitant.
3. Déduire la composition du système dans l'état final en remplaçant x par x_{max} dans la dernière ligne du tableau (cas d'une transformation totale).

EXEMPLE

On mélange $V_1 = 20$ mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $C_1 = 0{,}10$ mol·L^{-1} et $V_2 = 15$ mL de soude à $C_2 = 0{,}50$ mol·L^{-1}. Il se forme un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre : $Cu^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$. Déterminer la composition finale.

État du système	Avancement (mmol)	$Cu^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$		
		$n(Cu^{2+})$	$n(HO^-)$	$n(Cu(OH)_2)$
Initial	$x = 0$	2,0	7,5	0
Intermédiaire	$0 \leq x \leq x_{max}$	$2{,}0 - x$	$7{,}5 - 2x$	x
Final	$x_{max} = 2{,}0$	0	3,5	2,0

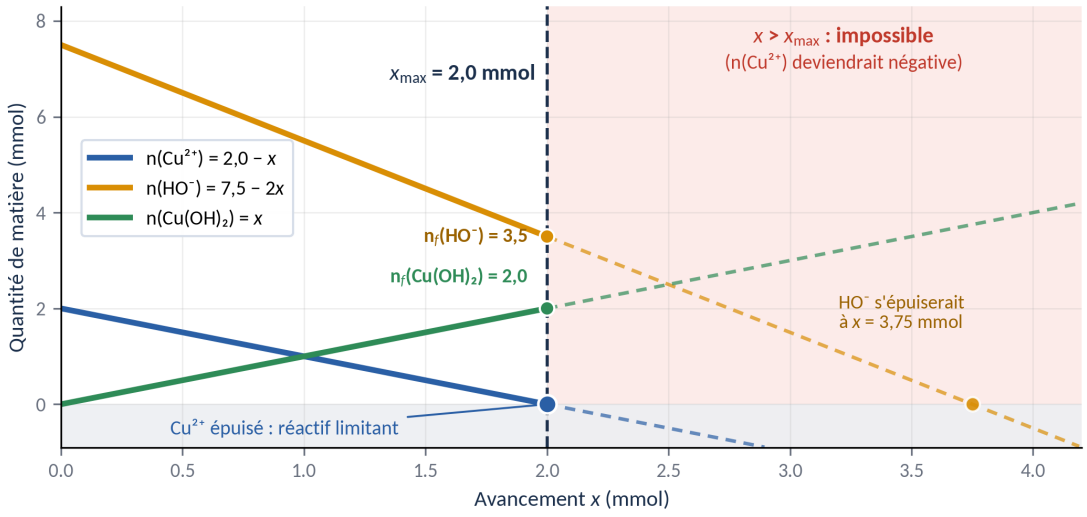


Figure 8 — L'avancement ne peut pas dépasser 2,0 mmol : à cette valeur, Cu^{2+} est épuisé. HO^- aurait besoin de x = 3,75 mmol, valeur jamais atteinte.

Confrontation à l'expérience. Après filtration, le filtrat ne donne plus de précipité avec la soude (plus de Cu^{2+}) mais en donne un avec le sulfate de cuivre (il reste du HO^-) : la prévision est validée.

Avec seulement 5,0 mL de soude, c'est l'inverse : $n_2 = 2{,}5$ mmol, $x_{max} = 1{,}25$ mmol et le réactif limitant est HO^-.

État du système	Avancement (mmol)	$n(Cu^{2+})$	$n(HO^-)$	$n(Cu(OH)_2)$
Initial	$x = 0$	2,0	2,5	0
Final	$x_{max} = 1{,}25$	0,75	0	1,25

⚠ ATTENTION

Le réactif limitant n'est pas forcément celui dont la quantité initiale est la plus petite : il faut diviser par le nombre stœchiométrique avant de comparer. Dans l'exemple de la soupe, il y a plus de carottes (414) que de poireaux (281), et pourtant ce sont les carottes qui manquent en premier.

S'entraîner → Exercices 37 et 38 p. 53

2.5 Transformations totale et non totale

DÉFINITION

L'**avancement final** x_f est l'avancement atteint lorsque le système n'évolue plus. On le détermine à partir de la description de l'état final (une quantité de matière mesurée) :

$$x_f = [n_0(\mathrm{R}) - n_f(\mathrm{R})] / \nu_R \text{ pour un réactif R, ou } x_f = n_f(\mathrm{P}) / \nu_P \text{ pour un produit P.}$$

- Si $x_f = x_{max}$, la transformation est **totale** : le réactif limitant est entièrement consommé.
- Si $x_f < x_{max}$, la transformation est **non totale** : le système cesse d'évoluer alors qu'aucun réactif n'a entièrement disparu.

EXEMPLE

On mélange 1,0 mol d'acide éthanoïque et 1,0 mol d'éthanol : $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$. À l'état final, on trouve 0,67 mol d'éthanoate d'éthyle. La transformation est-elle totale ?

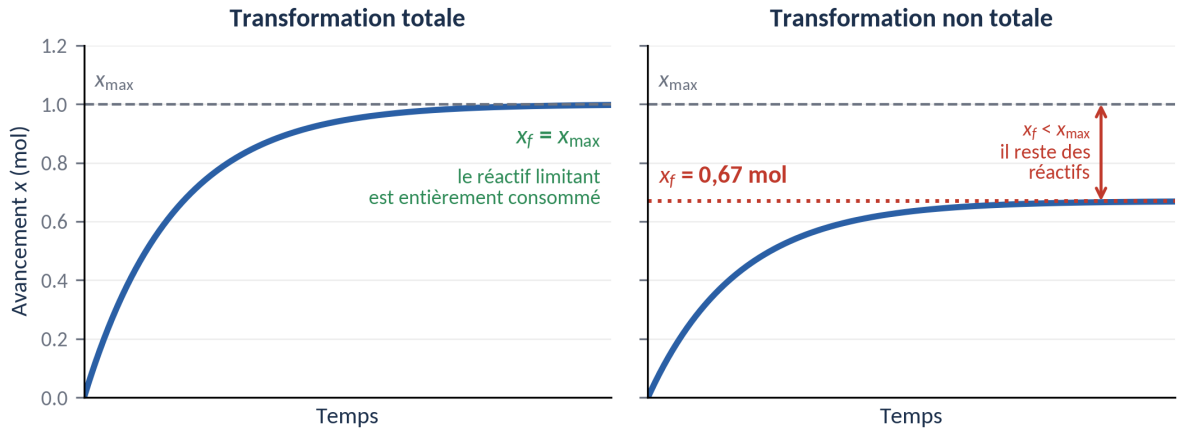


Figure 9 — Comparaison de l'avancement final et de l'avancement maximal.

⚠ ATTENTION

Une réaction ne s'arrête pas toujours faute de réactif. Dans une transformation non totale, $x_f < x_{max}$: le système cesse d'évoluer alors qu'il reste des réactifs.

2.6 Mélange stœchiométrique

DÉFINITION

Un mélange est **stœchiométrique** lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions de l'équation de réaction. Pour a A + b B → … :

$$\frac{n_0(\mathrm{A})}{a} = \frac{n_0(\mathrm{B})}{b} = x_{\max}$$

Il n'y a alors **aucun réactif en excès** : pour une transformation totale, tous les réactifs sont entièrement consommés et ils s'épuisent simultanément.

***Exemple :* pour 20 mL de solution de Cu^{2+} à 0,10 mol·L^{-1} (n = 2,0 mmol), il faut $n(HO^-)$ = 2 × 2,0 = 4,0 mmol, soit un volume de soude à 0,50 mol·L^{-1} égal à 4,0×10^{-3} / 0,50 = 8,0 mL. Cette notion prépare directement l'équivalence d'un titrage.**

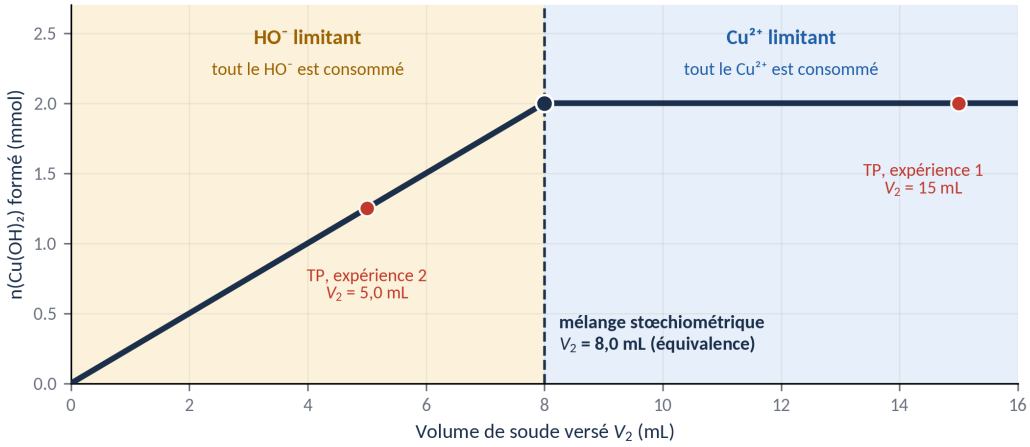


Figure 10 — Quantité de précipité formé en fonction du volume de soude versé (20 mL de Cu^{2+} à 0,10 mol·L^{-1}). La cassure à 8,0 mL marque le mélange stœchiométrique.

S'entraîner → Exercices 50 et 52 p. 55 ; 59 p. 57