

Chapitre 2: Evolution d'un système

I) Réactions d'oxydoreduction

1) Oxydant et réducteur

Un **oxydant** noté ox, est une entité capable de capter un ou plusieurs électrons noté e^-

Un **réducteur**, noté Red, est une entité capable de céder un ou plusieurs électrons.

Un **couple oxydant- réducteur conjugués** est formé de deux espèces, un oxydant et un réducteur qui peuvent se transformer l'un en l'autre lors d'une réaction chimique avec une espèce extérieure.

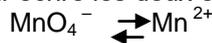
On l'écrit Ox/ Red (Ox : oxydant et Red : réducteur) auxquels correspond une demi-équation électronique qui fait apparaître cette transformation :

Couple Ox / Red Demi-équation : $Ox + n e^- = Red$

2) Comment établir une demi-équation électronique ?

Considérons par exemple l'ion permanganate MnO_4^- et l'ion manganèse Mn^{2+} . On essaie alors d'établir la demi-équation électronique de ce couple.

Pour ce faire, on commence par écrire les deux entités de part et d'autre d'une double flèche.

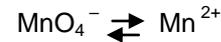


Puis, **dans un premier temps on oublie les charges électriques.**

On équilibre les éléments chimiques de part et d'autre de la double flèche en s'occupant en premier lieu de ce qui n'est pas de l'hydrogène ou de l'oxygène. Puis on continue avec l'oxygène et, pour finir, avec l'hydrogène.

L'élément manganèse Mn :

Il y en a un de chaque côté, donc on ne modifie rien.



L'élément oxygènes O :

On les équilibre en ajoutant des molécules d'eau.



L'élément hydrogène H :

On les équilibre en ajoutant des ions H^+ .



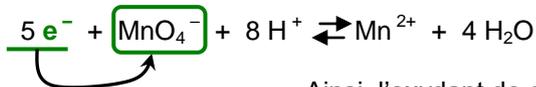
Lorsque tous les éléments sont équilibrés, on s'occupe des charges électriques.

On les équilibre à l'aide d'électrons notés e^- :



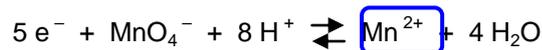
3) Comment reconnaître l'oxydant et le réducteur dans un couple ?

L'espèce oxydante est toujours du même côté que les électrons dans la demi-équation électronique.



Ainsi, l'oxydant de ce couple est l'ion permanganate MnO_4^-

De l'autre côté, on trouve logiquement l'espèce réductrice Mn^{2+} :

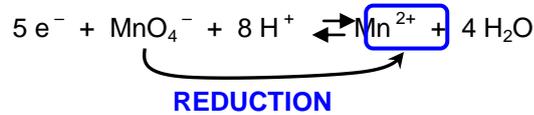


Le couple oxydant / réducteur s'écrit donc ici : MnO_4^- / Mn^{2+}

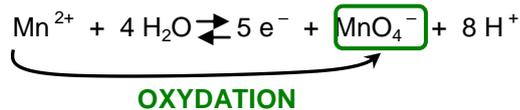
4) S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

Quand on établit une demi-équation électronique, il faut veiller à l'écrire dans le bon sens en fonction de la transformation chimique que l'on considère (Il faut donc bien lire l'énoncé)

Quand on va de l'oxydant **vers le réducteur**, c'est une **REDUCTION**



Quand on va du réducteur **vers l'oxydant**, c'est une **OXYDATION**



5) Comment tenir compte du pH de la solution ?

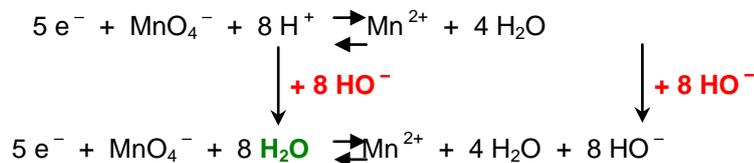
En milieu acide ou neutre :

Dans un milieu acide ou neutre on ne doit trouver dans la demi-équation que les entités H^{+} , H_2O et e^{-}



En milieu basique :

Dans un milieu basique on ne doit trouver dans la demi-équation que les entités HO^{-} , H_2O et e^{-} . Ainsi, on transforme les ions H^{+} en molécules d'eau H_2O en ajoutant des ions hydroxyde HO^{-} :

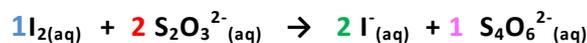


II) Tableau d'avancement et réaction totale ou non

1) stoechiométrie

Lors d'une réaction chimique, les quantités de matière des réactifs consommés sont proportionnelles aux nombres stœchiométriques figurant dans l'équation chimique.

ex:



les nombres 1,2,2, et 1 sont les nombres stœchiométriques. Une mole diiode I_2 réagit avec 2 moles de thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour donner 2 moles d'ions iodure I^{-} et 1 mole de tetrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

2) Tableau d'avancement

L'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits se calcule à l'aide d'une grandeur, notée x , appelée avancement de la réaction et exprimée en moles.

Le tableau d'avancement décrit l'évolution des quantités de matière d'un système.

Les nombres placés devant l'avancement x sont égaux au nombre stœchiométrique de l'équation. Ils sont précédés d'un signe - pour les réactifs et d'un signe + pour les produits. L'avancement final est noté x_f .

III) Réactif limitant et bilan de matière

1) réactif limitant

- Un réactif qui est totalement consommé à l'état final est appelé ... réactif limitant ou réactif en défaut.....
- Un réactif qui n'est pas totalement consommé à l'état final est appelé ... réactif en excès.....
- Un mélange initial est stœchiométrique si les quantités initiales des réactifs sont dans des proportions stœchiométriques de ces réactifs. Dans l'état final, les quantités de réactifs sont nulles, seuls sont présents les produits de réaction.

Soit la réaction : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

- La réaction est totale si un des réactifs est consommé entièrement, l'avancement x_f sera maximal et noté x_{max} , et l'équation par une simple flèche. Dans le cas contraire, la réaction est non totale et on mettra une double flèche pour l'équation.
- Le mélange est stœchiométrique si les quantités finales des réactifs sont nulles, et les quantités initiales seront donc :

$$\frac{n_o(A)}{a} = \frac{n_o(B)}{b}$$

2) bilan de matière

Un bilan de matière précise la composition du système dans son état initial et final. Il est toujours effectué en quantité de matière et s'exprime en moles.

Pour connaître l'avancement maximal, il faut émettre 2 hypothèses:

- le premier réactif est le réactif limitant
- le 2ème réactif est le réactif limitant

On calcule la valeur de l'avancement et on garde la valeur la plus petite de l'avancement calculé.

Exemple : Tableau d'évolution du système chimique :

Equation chimique		$I_{2(aq)}$	+ $2 S_2O_3^{2-}(aq)$	\rightarrow	$2 I^-_{(aq)}$	+ $S_4O_6^{2-}$
État du système	Avancement (mmol)	$n_{(I_2)}$	$n_{(S_2O_3^{2-})}$		$n_{(I^-)}$	$n_{(S_4O_6^{2-})}$
État initial	$x = 0$	$n^0_{(I_2)} = 0,10$	$n^0_{(S_2O_3^{2-})} = 0,40$		0	0
État intermédiaire	x	$n^0_{(I_2)} - x$	$n^0_{(S_2O_3^{2-})} - 2x$		$2x + 0$	$x + 0$
État final	x_{max}	$0,10 - 0,10 = 0$	$0,40 - 2 \times 0,10 = 0,20$		$2 \times 0,10 = 0,20$	0,10

Détermination du réactif limitant :

(i) Le diiode est limitant : $n^0_{(I_2)} - x_{max} = 0$ alors $x_{max} = n^0_{(I_2)} = 0,10$ mmol.

(ii) Les ions thiosulfate sont limitants : $n^0_{(S_2O_3^{2-})} - 2x_{max} = 0$ alors $x_{max} = \frac{n^0_{(S_2O_3^{2-})}}{2}$ et $x_{max} = 0,20$ mmol.

Le diiode est limitant et $x_{max} = 0,10$ mmol (ce qui permet de remplir la dernière ligne du tableau).