

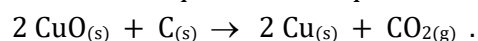
Chapitre 6 : Oxydoréduction et bilan de matière

Cours

A. Réactions d'oxydoréduction

1. Historique

Considérons la réaction chimique entre l'oxyde de cuivre $\text{CuO}_{(s)}$ et le carbone $\text{C}_{(s)}$: Il se forme du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ et du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$. Cette réaction est réalisée depuis longtemps pour produire le métal cuivre à partir de l'oxyde de cuivre présent dans les minerais. L'équation chimique de cette réaction est



L'oxyde de cuivre est l'oxydant car il contient de l'oxygène et le carbone est le réducteur car en acceptant l'oxygène, il va réduire le pouvoir oxydant (teneur en oxygène) de l'oxyde de cuivre.

Lors de la réaction l'oxydant va être réduit (diminution de l'oxygène) et le réducteur va être oxydé (augmentation de l'oxygène).

Après la découverte de l'électron on comprend que :

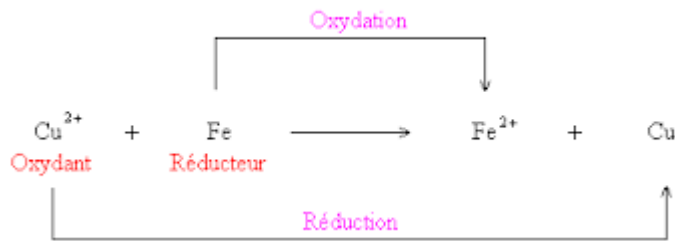
- l'oxyde de cuivre est constitué d'ions Cu^{2+} et O^{2-}
- Le carbone est constitué d'atomes C
- Le cuivre est constitué d'atomes Cu
- Le dioxyde de carbone est constitué d'atomes de carbone ayant gagné des charges positives alors les atomes d'oxygène sont porteurs de charges négatives.

Ainsi l'ion Cu^{2+} gagne 2 électrons pour devenir l'atome Cu, en revanche l'atome de carbone perd des électrons.

Généralisation

- L'oxydant capte des électrons
- Le réducteur cède des électrons
- L'oxydant est réduit car en acceptant des électrons (négatifs) il diminue sa charge électrique
- Le réducteur est oxydé car en cédant des électrons (négatifs) il augmente sa charge
- Oxydation : perte d'électrons (négatifs) donc augmentation de charge
- Réduction : gain d'électrons (négatifs) donc diminution de charge

Exemple



2. Demi-équations des couples oxydant/réducteur

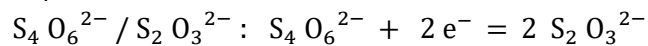
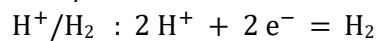
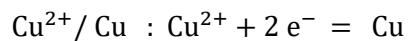
Couples oxydant/réducteur :

Exemples : Cu^{2+}/Cu Ag^+/Ag Fe^{2+}/Fe H^+/H_2 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Règles : -On met à gauche de la barre l'espèce qui capte des électrons pour devenir l'espèce située à droite.

-L'oxydant (ou forme oxydée) est situé à gauche et le réducteur (ou forme réduite) est situé à droite

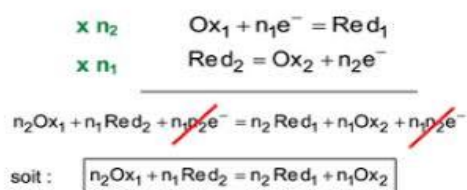
Demi-équations des couples oxydant/réducteur



3. Equations d'oxydoréduction

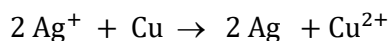
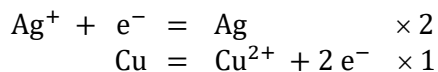
On considère la situation générale suivante de réaction entre l'oxydant Ox_1 et le réducteur Red_2 . Ces deux espèces font partie des couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . La méthode pour écrire l'équation d'oxydoréduction consiste à :

- Ecrire les demi-équations électroniques ayant lieu (réactifs Ox_1 et Red_2 à gauche)
- Multiplier les demi-équations par un entier afin d'avoir le même nombre d'électrons dans les deux cas
- Additionner le tout afin d'éliminer les électrons qui sont seulement échangés (leur nombre ne change pas)



Application

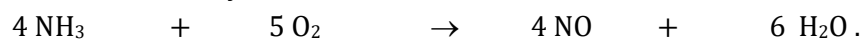
Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre l'ion Ag^+ et l'atome Cu. Ces deux espèces sont présentes dans les couples Ag^+ / Ag et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.



B. Bilan de matière à l'état final

1. Problème type de transformation chimique

On fait réagir 0,16 mol d'ammoniac NH_3 avec 0,25 mol de dioxygène O_2 . Les produits de la réaction sont l'oxyde d'azote NO et l'eau H_2O . La réaction est modélisée par l'équation



Quelles sont les quantités finales des espèces chimiques citées en fin de réaction ?

Pour répondre à la question nous allons introduire la grandeur avancement notée x et dont l'unité est la mole (mol).

L'interprétation de l'avancement est la suivante : Sans son unité (mol), x est un multiplicateur des coefficients stœchiométriques (4, 5, 4 et 6) correspondant à une réaction chimique possible. Par exemple $x = 0,01$ mol correspond à la réaction chimique entre 0,04 mol d'ammoniac NH_3 avec 0,05 mol de dioxygène O_2 , il se forme 0,04 mol d'oxyde d'azote NO et 0,06 mol d'eau H_2O . La valeur maximale de x , notée x_{max} sera déterminée en traduisant la consommation totale d'un des deux réactifs.

Définitions

-Une transformation est dite totale quand un des réactifs est entièrement consommé. On dit qu'il est le réactif limitant.

-Les conditions sont dites stœchiométriques lorsque les réactifs sont entièrement consommés ; Dans ce cas les différents réactifs sont limitants.

Remarque

Les transformations étudiées en classe de 1^o spécialité seront toujours totales. On pourra confondre x_f et x_{max} .

2. Tableau d'avancement

Equation	4 NH ₃	+	5 O ₂	→	4 NO	+	6 H ₂ O
Quantités initiales (mol)	0,16		0,25		0		0
Quantités en cours (mol)	0,16 - 4 x		0,25 - 5 x		4 x		6 x
Quantités finales (mol)	0,16 - 4 x _f		0,25 - 5 x _f		4 x _f		6 x _f

3. Recherche du réactif limitant

Si l'ammoniac NH₃ est le réactif limitant alors $0,16 - 4 x_a = 0$ donc $x_a = \frac{0,16}{4} = 0,040$ mol.

Si le dioxygène O₂ est le réactif limitant alors $0,25 - 5 x_b = 0$ donc $x_b = \frac{0,25}{5} = 0,050$ mol.

Sachant que $x_a < x_b$ alors $x_{\max} = x_a = 0,040$ mol et l'ammoniac NH₃ est le réactif limitant.

4. Etat final

$$n_f(\text{NH}_3) = 0,16 - 4 x_f = 0,16 - 4 \times 0,040 = 0$$

$$n_f(\text{O}_2) = 0,25 - 5 x_f = 0,25 - 5 \times 0,040 = 0,050 \text{ mol}$$

$$n_f(\text{NO}) = 4 x_f = 4 \times 0,040 = 0,16 \text{ mol}$$

$$n_f(\text{H}_2\text{O}) = 6 x_f = 6 \times 0,040 = 0,24 \text{ mol}$$

5. Représentation des quantités de matière en fonction de l'avancement

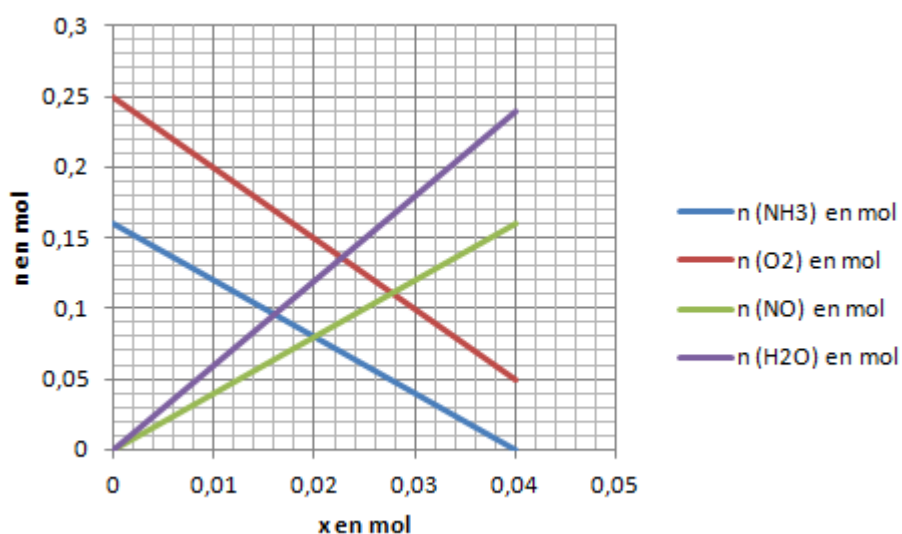


Figure 1

Remarques

- L'avancement maximal $x_{\max}$ est égal à $\min(n_0(\text{NH}_3)/4, n_0(\text{O}_2)/5)$.
- On choisit le plus petit de la paire (x_a, x_b) car sinon on aboutit à une contradiction, à savoir une quantité finale négative pour un réactif.
- Si les conditions sont stœchiométriques alors $x_a = x_b$ donc $x_{\max} = x_a = x_b$.
- Il existe des tableaux d'avancement un peu plus sophistiqués (exemple ci-dessous) ; Dans ce cas ils vous seront fournis lors d'un examen.

Equation de réaction		aA	+	bB	→	cC	+	dD
Etat du système	Avancement (mol)	n(A)		n(B)		n(C)		n(D)
Etat initial	x = 0	$n_0(\text{A})$		$n_0(\text{B})$		0		0
Etat intermédiaire	x	$n_0(\text{A}) - a \cdot x$		$n_0(\text{B}) - b \cdot x$		c.x		d.x
Etat final	$x_{\max}$	$n_0(\text{A}) - a \cdot x_{\max}$		$n_0(\text{B}) - b \cdot x_{\max}$		c.x _{max}		d.x _{max}

Figure 2

C. L'informatique au secours du chimiste

1. Utilisation du tableur

x en mol	n (NH ₃) en mol	n (O ₂) en mol	n (NO) en mol	n (H ₂ O) en mol
0	0,16	0,25	0	0
0,005	0,14	0,225	0,02	0,03
0,01	0,12	0,2	0,04	0,06
0,015	0,1	0,175	0,06	0,09
0,02	0,08	0,15	0,08	0,12
0,025	0,06	0,125	0,1	0,15
0,03	0,04	0,1	0,12	0,18
0,035	0,02	0,075	0,14	0,21
0,04	0	0,05	0,16	0,24

Cellule A3 : = A2+0.005

Cellule B3 : = 0.16 -4*A3

Cellule C3 : = 0.25-5*A3

Cellule D3 : = 4*A3

Cellule E3 : = 6*A3

Recopie jusqu'à ligne 10

2. Le langage Python

-Programme en langage Python donnant le réactif limitant.

```
#Recherche du réactif limitant

#Entrée des coefficients stoechiométriques
a = float(input("a = "))
b = float(input("b = "))
c = float(input("c = "))
d = float(input("d = "))
print("Entrez les quantités initiales")
#Entrée des quantités initiales
nA = float(input("n0A = "))
nB = float(input("n0B = "))
nC = float(input("n0C = "))
nD = float(input("n0D = "))
#Calcul de xmax
xmaxA, xmaxB = nA/a, nB/b
if xmaxA == xmaxB :
    print("Les conditions sont stoechiométriques")
    xmax = xmaxA
elif xmaxA < xmaxB :
    print("A est le réactif limitant")
    xmax = xmaxA
else :
    print("B est le réactif limitant")
    xmax = xmaxB
#Affichage du résultat
print("xmax = ", xmax, "mol")
```

Figure 3

-Programme en langage Python qui détermine les quantités finales.

```
#Etat final d'une réaction chimique

#coefficients stoechiométriques : a,b,c et d
#quantités initiales des réactifs et produits en moles : na,nb,nc et nd
def qf(a,b,c,d,nA,nB,nC,nD):#Fonction donnant les quantités finales
    xa = nA/a
    xb = nB/b
    R = min(xa,xb)
    print("L'avancement maximal de la réaction est : ",R)
    print("La quantité finale de A est : ",nA-a*R)
    print("La quantité finale de B est : ",nB-b*R)
    print("La quantité finale de C est : ",nC+c*R)
    print("La quantité finale de D est : ",nD+d*R)

qf(4,5,4,6,0.16,0.25,0,0)#appel de la fonction qf
```

Figure 4

Annexe 1 : Calcul des quantités initiales

Avant de faire un tableau d'avancement, il faudra souvent calculer les quantités initiales de réactifs (les quantités initiales des produits sont souvent nulles). Suivant les cas vous devrez utiliser :

Pour un gaz

$$n_0(X) = \frac{V(X)}{V_m}$$

Pour un liquide de concentration donnée

$$n_0(X) = c(X) V$$

Pour un solide ou liquide de masse donnée

$$n_0(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

Pour un liquide de volume donné

$$n_0(X) = \frac{\rho(X) V}{M(X)} \quad \text{ou} \quad n_0(X) = \frac{d(X) \rho(\text{eau}) V}{M(X)}$$

Annexe 2 : Calcul des quantités finales avec un tableur

On considère une réaction chimique de forme générale $a A + b B \rightarrow c C + d D$. On va utiliser un tableur pour automatiser la recherche du réactif limitant.

1. Recopier le tableau suivant dans le tableur :

a :		b :		c :		d :	
$n_0(A)$:		$n_0(B)$:		$n_0(C)$:		$n_0(D)$:	
$n_0(A)/a$:		$n_0(B)/b$:					

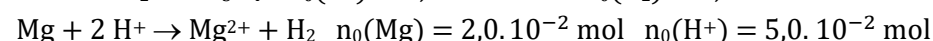
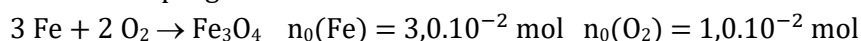
2. Introduire dans la cellule B3 la formule permettant le calcul de $n_0(A)/a$.

3. Faire de même pour la cellule D3.

4. Dans la cellule I1 écrire la formule :

= SI (B3<D3 ; "Le réactif A est limitant " ; " Le réactif B est limitant ")

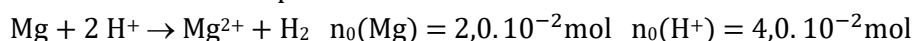
5. Tester le programme avec les deux réactions :



6. Le travail ci-dessus ne prend pas en compte les conditions stœchiométriques. Modifiez ainsi la cellule I1 :

= SI (B3<D3 ; " Le réactif A est limitant " ; SI (B3=D3 ; " Les conditions sont stœchiométriques " ; " Le réactif B est limitant ")

7. Tester avec l'exemple ci-dessous :



8. Ajouter une ligne au tableau précédent indiquant les quantités finales :

$n_f(A)$:		$n_f(B)$		$n_f(C)$:		$n_f(D)$:	
------------	--	----------	--	------------	--	------------	--

9. Ecrire " $x_{\max}$:" dans la cellule I2.

10. Dans la cellule J2 introduire la formule permettant de calculer $x_{\max}$.

11. Introduire les formules permettant de calculer les quantités finales :

dans B4 : =B2-B1*J2

dans D4 : ?

dans F4 : =F2+F1*J2

dans H4 : ?

12. Tester votre travail avec les trois exemples déjà étudiés.

Exercices

N°	10	page	58
N°	12	page	59
N°	14	page	59
N°	15	page	59
N°	18	page	59
N°	23	page	61
N°	24	page	61
N°	25	page	61
N°	27	page	62
N°	30	page	63