

## Transformations chimiques

### I Critères et propriétés fondamentales des transformations chimiques

#### 1) Rappels et définitions

**Système** : ensemble des constituants contenus dans une enceinte.

Chaque **état du système** est défini par la donnée pour chacune de ses phases :

- des qdm des espèces physicochimiques présentes,
- de la pression,
- de la température
- du volume.

Il y a **évolution d'un système** entre l'état initial (EI) et l'état final (EF) en passant par des états intermédiaires dès qu'il y a variation ou nulle d'une, au moins, des grandeurs précédentes.

Il ya **transformation** lorsqu'une des grandeurs qui varient est une quantité de matière.

Il y a **transformation chimique** plus précisément lorsqu'il y a variation d'une quantité de matière d'une espèce chimique sans que ce soit un simple changement d'état, et **sans que les noyaux ne soient touchés**.

Lors d'une transformation chimique (définition scientifique d'élève de 1S avec ce qui précède),

- les espèces .....  
s'appellent **les réactifs**.
- les espèces .....  
s'appellent les .....
- les espèces .....  
s'appellent les espèces .....

Attention ! Les produits de la transformation peuvent être présents dans l'état initial. Certains réactifs peuvent très bien être présents dans l'état final.

#### 2) Propriétés fondamentales des transformations chimiques

Les noyaux sont conservés donc on ne touche ni à Z ni à A pour chaque noyau.

Notamment Z n'est pas touché donc est conservé.

On dit qu'il y a conservation des ..... lors d'une transformation chimique.

Les noyaux sont conservés donc en particulier il n'y a ni création ni disparition de protons (ni de neutrons). Les électrons sont répartis différemment mais aucun ne disparaît et aucun n'apparaît non plus. On en déduit que le nombre total de protons reste constant et le nombre total d'électrons..... Ainsi la charge .....  
reste .....

On dit qu'il y a conservation de ..... lors d'une transformation chimique.

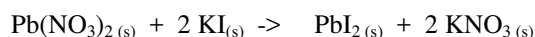
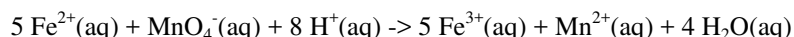
Une transformation chimique peut être modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques qui indiquent que telle quantité de tel réactif réagit avec telle(s) quantité(s) de tel(s) réactif(s) pour donner telle(s) quantité(s) de tel(s) produit(s).

L'équation chimique correspondant à une certaine réaction chimique permet de la symboliser. Réactifs et produits sont séparés par une flèche qui signifie de part et d'autre qu'il y a :

- conservation
- conservation

Les produits et réactifs sont précisés en tant qu'espèces physicochimiques.

*Exemples : les équations suivantes sont-elles correctes ?*

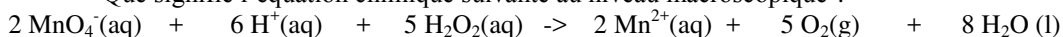


Lorsque je recherche une équation chimique, je vérifie toujours à la fin qu'elle respecte ces deux conservations avant de passer à la question d'après.

## II Signification de l'équation chimique

### 1) Signification macroscopique des nombres stoechiométriques

Que signifie l'équation chimique suivante au niveau macroscopique ?



Si 6 mol de  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  ont réagi au temps  $t_1$ , quelle quantité de matière (càd combien de mol) de  $\text{H}^+ (\text{aq})$  a disparu ? Quelle quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$  a disparu ? Quelles quantités de  $\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ , de  $\text{O}_2 (\text{g})$  et de  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  sont apparues ?

### 2) Un outil bien pratique : l'avancement x de la réaction

Même question, de manière générale, si  $2 \cdot x$  mol de  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  ont réagi au temps  $t$  :

On introduit alors les notations suivantes :

$n_{\text{MnO}_4^-,i}$  : quantité de matière **initiale** des ions  $\text{MnO}_4^-$

$n_{\text{MnO}_4^-,r\acute{e}agi}$  ou  $n_{\text{MnO}_4^-,consomm\acute{e}}$  : quantité de  $\text{MnO}_4^-$  qui a réagi (ou qui est consommée, c'est la même chose) entre l'instant initial et l'instant  $t$

$n_{\text{MnO}_4^-,t}$  : quantité de matière de  $\text{MnO}_4^-$  dans le milieu réactionnel au temps  $t$

Donner le lien entre ces trois grandeurs :

Si on note  $2 \cdot x = n_{\text{MnO}_4^-,r\acute{e}agi}$ , donner le lien entre  $n_{\text{MnO}_4^-,t}$ ,  $n_{\text{MnO}_4^-,i}$  et  $x$  :

Faites de même pour  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en utilisant  $x$  :

Dans le cas de  $\text{Mn}^{2+}$ , pourquoi ne peut-on pas introduire  $n_{\text{Mn}^{2+}, consomm\acute{e}}$  ?

On introduit ainsi  $n_{\text{Mn}^{2+}, form\acute{e}}$ . Donner le lien entre  $n_{\text{Mn}^{2+},i}$ ,  $n_{\text{Mn}^{2+}, form\acute{e}}$  et  $n_{\text{Mn}^{2+}, t}$

Puis le lien entre  $n_{\text{Mn}^{2+}, t}$ ,  $n_{\text{Mn}^{2+},i}$  et  $x$

De même pour  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en utilisant  $x$  :

Il est parfois plus simple pour calculer d'un coup toutes les quantités de matières présentes à chaque instant de passer dans une première étape par le calcul de la grandeur « avancement » notée  $x$  dont l'unité est  $\text{mol}$ . C'est un outil pratique que les élèves aiment bien mais dont il faut connaître la signification.

On peut en effet rassembler tous les résultats précédents dans un tableau appelé **tableau d'avancement** (savoir refaire un tableau d'avancement par cœur) :

Etats du système	Avancement $x$ (en .....)	$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
EI	$x(0)$ noté $x_i$						
Ex. numérique :	$x(0) = \quad t_j \text{rs}$	$3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$100 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$0 \text{ mol}$	solvant
E intermédiaire	$x$ ou $x(t)$		(1)		(2)		
Ex. numérique							
EF	$x_f$ ou $x_{\text{max}}$ (même chose en lèreS)						
Ex. numérique							

Les lignes correspondant à l'exemple particulier numérique du cours ne sont pas indispensables. Mais les expressions littérales dans chaque case sont indispensables.

Dans les cases d'un tableau d'avancement apparaissent les expressions littérales des .....

Signification de la case notée (1) :

Signification de la case notée (2) :

La quantité d'une espèce dans le milieu réactionnel à la date  $t$  dépend donc (voir chaque case du tableau) de  $x$ , du nombre stoechiométrique et de la quantité initiale de l'espèce.

Exemple : calculer les quantités de matières dans l'état intermédiaire quand il y a en tout  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mol de  $Mn^{2+}(aq)$  dans le milieu réactionnel à cette date.

**Première étape : on traduit d'abord l'énoncé (le renseignement fourni) en trouvant l'avancement correspondant.**

L'avancement peut être à trouver à partir de plusieurs renseignements : qté qui a réagi ou qté qui est apparue, ou qté d'une espèce qui existe à l'instant considéré ou masse d'une espèce, ou concentration d'un soluté etc. Il faut toujours revenir à la case du tableau d'avancement qui nous intéresse et donner l'expression littérale de  $x$  en fonction du renseignement fourni. ATTENTION A BIEN INTERPRETER LE RENSEIGNEMENT FOURNI !

**Deuxième étape : on utilise à nouveau le tableau d'avancement, connaissant l'expression littérale de  $x$  (et éventuellement sa valeur) pour alors déterminer toutes les quantités de matière** mais aussi, si on veut, les .....

Faire ainsi un bilan de matière complet pour cet état intermédiaire.

Calculer la masse de  $H_2O_2$  dans cet état intermédiaire (rappel  $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

### III Quand la réaction finit-elle ? Et comment faire un bilan de matière à l'état final ?

#### 1) Critère en lèreS

La transformation atteint son état final, en lèreS, lorsqu'au moins un des réactifs a totalement disparu c'est-à-dire quand sa quantité.....

#### 2) Réactif limitant

Le(s) réactif(s) limitant(s) sont le(s) réactif(s) qui .....  
Cela se traduit mathématiquement par .....  
Les autres réactifs sont dits « ..... ».

En considérant les quantités de réactifs mises en jeu, quel(s) est(sont) le(s) réactif(s) limitant(s) de la transformation précédente ?

*Méthode* : on suppose tour à tour que tel réactif est limitant. On calcule alors l'avancement maximal  $x_{\max}$  correspondant puis on choisit le  $x_{\max}$  ou  $x_f$  le plus.....

Supposons  $\text{MnO}_4^-$ (aq) comme réactif limitant.

**Il faut faire ce travail complet à chaque fois que l'on recherche un réactif limitant.**

Pourquoi doit-on choisir le  $x_{\max}$  (ou  $x_f$ ) le plus faible ?

Connaissant  $x_{\max}$  (ou  $x_f$ ), on peut alors calculer .....  
..... pour l'EF.

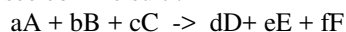
### IV Réactifs introduits en proportions stoechiométriques

#### 1) Définition

Deux réactifs sont dits introduits en proportions stoechiométriques si, en considérant la transformation comme totale, lorsque l'un est limitant l'autre l'est aussi. Cela se traduit mathématiquement par

#### 2) Propriété

Supposons ainsi la réaction symbolisée comme suit :



Les réactifs A et B sont introduits en proportion stoechiométrique ssi leurs quantités initiales vérifient :

Preuve :

#### 3) Exemple

Dans la réaction précédente, y a-t-il des réactifs introduits en quantités stoechiométriques ?

Calculer la quantité de  $\text{MnO}_4^-$ (aq) à apporter initialement pour être introduit en proportions stoechiométriques avec  $2 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ (aq).

## IV Une grande famille de réactions chimiques : les réactions d'oxydoréduction

### 1) Expériences

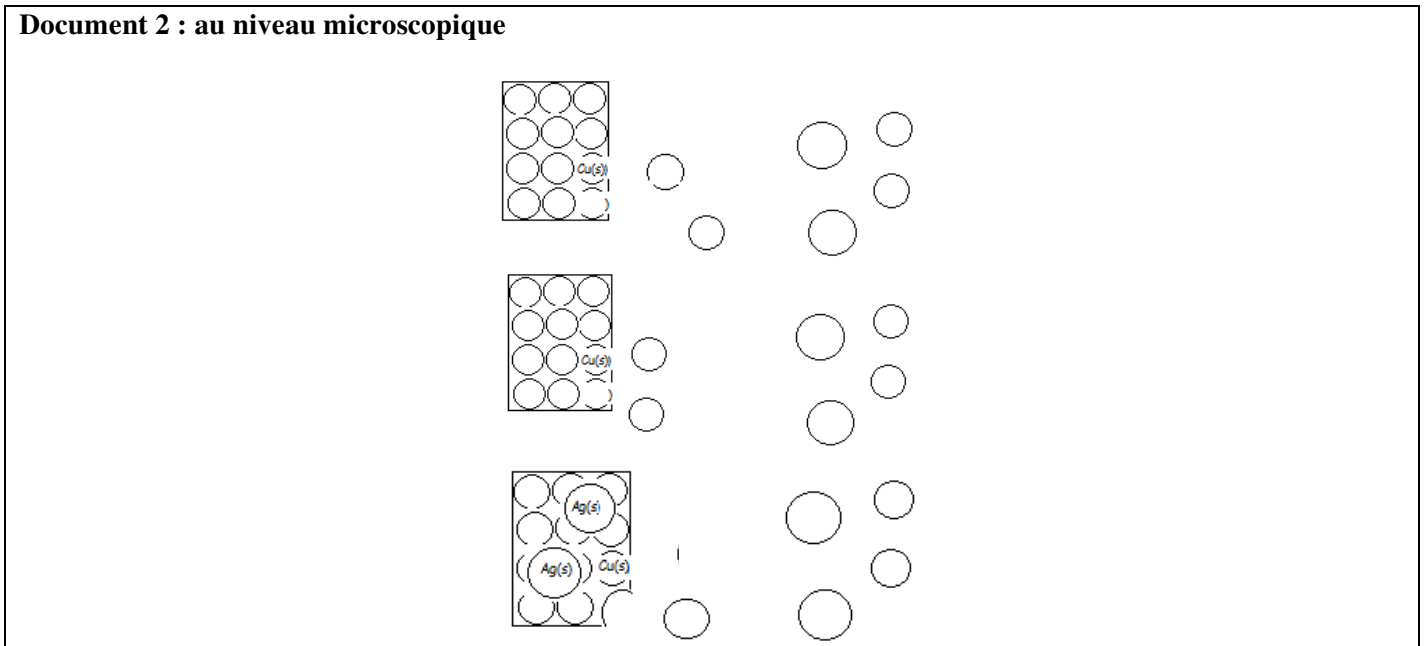
#### a) Arbre de Diane

Verser environ 30 mL d'une solution de nitrate d'argent dans un erlenmeyer de 50 mL ou équivalent et y placer le bouchon en liège (ou tige en verre) sur lequel (laquelle) est attaché un tortillon de cuivre. Cette réaction peut se faire au bureau.  
Rappel : les ions cuivre II  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  sont bleus.

#### Document 1 : au niveau macroscopique

Description du système initial	Constitution du système final
$n_i(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})$ $n(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$ $n_i(\text{Cu}_{(\text{s})})$ solvant eau	$n_f(\text{Ag}_{(\text{s})})$ $n(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Cu}_{(\text{s})})$ solvant eau
T,P,V <sub>tot</sub> pour chaque phase	T,P,V <sub>tot</sub> pour chaque phase

#### Document 2 : au niveau microscopique



Que s'est-il passé pour le cuivre solide  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  initial ?

Que se passe-t-il pour les ions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  à votre avis ?

Equations symbolisant cet échange :

Compléter le schéma au niveau microscopique en faisant figurer ce qui est échangé entre les deux éléments.

#### b) Réaction des ions permanganate avec les ions fer II en milieu acide

Verser 10 ml de solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ) à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher de 50 mL et y ajouter goutte à goutte une solution acidifiée de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Agiter.

Qu'observe-t-on ?

Données supplémentaires : les ions  $\text{K}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  sont spectateurs ; le milieu devient moins acide, des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  apparaissent (mise en évidence par la soude avec un précipité rouille)

Description du système initial	Description du système final

Que s'est-il passé pour les différents réactifs ?

## 2) Oxydant et réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capturer un ou plusieurs électrons** (on dit aussi gagner un ou plusieurs électrons). Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder un ou plusieurs électrons** (on dit aussi perdre un ou plusieurs électrons)

Réécrire les équations d'échange précédentes et identifier les oxydants et les réducteurs.

On donne l'équation suivante :  $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Qui est oxydant et qui est réducteur ?

## 3) Couple oxydant réducteur

Les équations précédemment décrites peuvent avoir lieu dans le sens de droite à gauche dans certains cas et dans le sens de gauche à droite dans d'autres cas.

Ce qu'il faut retenir est que les deux espèces susceptibles d'échanger des électrons intervenant dans chacune de ces équations forment un couple oxydant réducteur. On dit que les deux espèces sont **conjuguées** et elle possède forcément un même élément qui est donc soit sous sa forme oxydée pour l'oxydant soit sous sa forme réduite pour le réducteur. Un couple oxydant-réducteur se note conventionnellement Ox/Red (oxydant à gauche et réducteur à droite)

Donner les différents couples ox/red rencontrés depuis le début du II correctement écrits :

## 4) Demi-équation rédox ou électronique

Les équations précédemment écrites qui lient un oxydant avec son réducteur conjugué (et vice et vers) sont appelées demi-équations rédox ou électroniques. Les électrons n'existent pas en solution (ils sont échangés directement entre l'oxydant d'un premier couple et le réducteur d'un second couple sans « se promener » en solution), on ne met donc pas une flèche dans ces demi-équation rédox car elles ne correspondent pas à la réalité mais à un concept fictif de l'esprit. La flèche est remplacée par un signe égal « = » qui est à prendre au sens mathématique, à savoir, de part et d'autre du signe égal, il doit y avoir conservation, comme pour toute équation chimique des ..... et de .....

Réécrire les demi-équations des quatre ou cinq couples précédents :

Avec l'oxydant à gauche du « = »

Avec le réducteur à droite du « = »

On pourra donc retenir, de façon très simpliste, l'équation suivante (à adapter) :  $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$

Règles d'écriture d'une demi-équation rédox :

- Ecrire l'ébauche de la demi-équation sans les nombres stoechiométriques, avec un signe égal,
- Ajuster les nb stoechiométriques pour conserver, le cas échéant, les éléments communs à l'ox et au red autres que O et H,
- Conserver l'élément oxygène avec des molécules ,
- Conserver l'élément hydrogène avec des ions ,
- Ajuster le nb stoechiométrique des électrons  $\text{e}^-$  pour conserver la ,
- Vérifier la
- Vérifier la
- Vérifier la cohérence de l'équation (**aucune espèce commune de chaque côté de la flèche, nombres stoechiométriques entiers les plus faibles possibles**).

Ecrire la demi-équation des couples suivants :  $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$  puis  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

## 5) Modèle par transfert d'électrons et équation d'oxydoréduction entre deux couples

Lorsque l'on met en contact l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, une transformation chimique peut avoir lieu car le système contient à la fois un oxydant capable de capter un électron et un réducteur capable de céder un électron. Il y a alors **transfert direct d'électrons** entre les deux espèces chimiques.

Exemple pour l'arbre de Diane : réécrire les deux demi-équations rédox dans le sens d'évolution réelle de gauche à droite (espèce réactive à gauche et espèce produit à droite) :

Les deux demi-équations ont lieu simultanément : lorsqu'un atome de cuivre perd deux électrons, simultanément ..... Il faut donc multiplier l'équation du couple  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$  par .....

On écrit alors une seule équation appelée équation d'oxydoréduction entre les deux couples, avec une flèche, les réactifs toujours à gauche et les produits toujours à droite, de manière à ce que les électrons apparaissant fictivement dans les demi-équations rédox disparaissent dans l'équation d'oxydoréduction finale.

Un oxydant peut-il réagir avec un autre oxydant ?

Un réducteur peut-il réagir avec un autre réducteur ?

Une **réaction d'oxydoréduction** est la combinaison simultanée d'une oxydation et d'une réduction. Elle représente donc un **transfert d'électrons** entre l'oxydant  $\text{ox1}$  d'un premier couple  $\text{ox1/red1}$  le réducteur  $\text{red2}$  d'un deuxième couple  $\text{ox2/red2}$  qui réagissent ensemble pour donner  $\text{red1}$  et  $\text{ox2}$ .

*Pour écrire l'équation d'oxydoréduction :*

- On écrit les demi-équations rédox des deux couples dans le sens correspondant à la transformation.
- On les combine en les multipliant si besoin est par des nombres entiers de manière à ce que le nombre d'électrons perdus dans l'équation d'oxydation soit identique au nombre d'électrons gagnés dans l'équation de réduction. Ils disparaissent ainsi dans l'équation finale. Cette équation est écrite avec une flèche.
- On vérifie...
- On vérifie...
- On vérifie...

Ecrire l'équation d'oxydoréduction de la deuxième réaction du TP (réaction notée réaction 2)

Attention au vocabulaire et à la langue française (voie active et voie passive) !!!

Sur l'exemple ci-dessus, le réactif  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  est ..... du couple ..... Il ..... (le commandant commande) ..... en ..... ou, ce qui revient au même, est ..... (ou subit une ..... qui est un ..... d'électrons par définition) par ..... en ..... L'oxydant oxyde et est réduit.

De la même façon, le réactif  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  est ..... du couple ..... Il ..... (l'instructeur instruit) ..... en ..... ou, ce qui revient au même, est ..... (ou subit une ..... qui est un ..... d'électrons par définition) par ..... en ..... Le réducteur réduit et est oxydé.

Faire le même travail entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})$  et  $\text{Br}^- (\text{aq})$  en donnant l'équation d'oxydoréduction et les phrases précédentes.

## 6) Evolution de l'acidité du milieu

Lors de la réaction 2, les ions  $\text{H}^+ (\text{aq})$  sont réactifs/produits (barrer) donc ils disparaissent/apparaissent(barrer). Le milieu devient alors plus acide/basique (barrer) et le pH baisse/augmente (barrer)

## 7) L'oxydoréduction en chimie organique

### a) Définitions

Rappels : définitions anciennes à connaître chimie organique, molécule organique, hydrocarbures, alcanes, alcools, classe d'un alcool, fonction hydroxyle.

*Oxydation ménagée des espèces organiques* : une espèce organique subit une oxydation ménagée quand cette oxydation .....

La combustion est-elle une oxydation ménagée dans le cas général ?

### b) Oxydation ménagée des alcools primaires

Un alcool primaire symbolisé schématiquement par \_\_\_\_\_ peut s'oxyder en un autre composé organique appelé aldéhyde symbolisé alors par \_\_\_\_\_

*1/2 équation correspondante pour l'éthanol* :

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant* :

En regardant de plus près autour du carbone portant la fonction ....., on remarque que le H de cette fonction hydroxyle a disparu et un des H porté initialement par ce carbone également, et que surtout, en plus, la liaison ..... C-O est devenue une liaison ..... C=O

L'aldéhyde obtenu symbolisé par \_\_\_\_\_ peut à son tour être oxydé en un autre composé organique appelé acide carboxylique symbolisé alors par \_\_\_\_\_ .

*1/2 équation correspondante pour l'éthanal* :

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant* :

En regardant toujours autour du même carbone, on remarque cette fois que .....

On peut directement écrire la demi-équation qui permet de passer de l'alcool primaire à l'acide carboxylique, exemple avec l'éthanol :

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant* :

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire s'arrête à l'aldéhyde si l'oxydant utilisé n'est pas trop « fort » ou/et s'il est utilisé en petite quantité (l'arrêt strict à l'aldéhyde par oxydation d'un alcool primaire est très difficile à réaliser, on s'en approche au mieux). On obtient l'acide carboxylique (après être passé furtivement par ..... ) si l'oxydant utilisé est en fort .....

Les oxydants utilisés usuellement sont les ions permanganates....., les ions dichromates ....., l'eau oxygénée ..... Le dioxygène de l'air intervient souvent aussi.



**c) Oxydation ménagée des alcools secondaires**

Un alcool secondaire symbolisé schématiquement par \_\_\_\_\_ peut s'oxyder en un autre composé organique appelé cétone symbolisé alors par \_\_\_\_\_

*½ équation correspondante avec le propan-2-ol :*

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant :*

En regardant de plus près autour du carbone portant la fonction ....., on remarque que le H de cette fonction hydroxyle a disparu et un des H porté initialement par ce carbone également, et que surtout la liaison ..... C-O est devenue une liaison ..... C=O

Peut-on envisager une oxydation ultérieure en acide carboxylique ?

**d) Oxydation ménagée des alcools tertiaires**

**e) Groupements (ou groupes) caractéristiques**

Classe fonctionnelle	Groupement caractéristique	remarques
alcool		
aldéhyde		
cétone		
Acide carboxylique		

### f) Nomenclature

Le nom d'un **aldéhyde** est identique à celui de l'alcool dont il est issu en remplaçant la désinence « ol » par la désinence « .... ». On oublie la place de la fonction aldéhyde car elle est forcément .....

Le nom d'une **cétone** est identique à celui de l'alcool dont elle est issue en remplaçant la désinence « ol » par la désinence « ..... ».

Le nom d'un acide **carboxylique** est identique à celui de l'alcool (ou de l'aldéhyde) dont il est issu en ajoutant le mot « acide » devant et en utilisant la désinence « ..... ».

Alcool de départ : formule topologique, formule brute, nom et classe	Espèce résultante d'une première oxydation ménagée « douce » : formule topologique, formule brute et nom	Espèce résultante d'une deuxième oxydation ménagée : formule topologique, formule brute et nom
