

Pour fixer les ordres de grandeur :

Électronégativité χ	$\chi < 2,0$ (petite)	$\chi > 2,0$ (grande)
Comportement de l'élément chimique	perd facilement un ou plusieurs électrons	attire facilement les électrons voisins
Forme courante trouvée dans la nature	cation	anion ou atomes liés par liaisons covalentes
Caractère oxydant ou réducteur	plus χ est petit, plus l'élément chimique est réducteur (donneur d'électrons)	si $\chi \geq 2,8$ l'élément est un oxydant fort (bon preneur d'électrons)

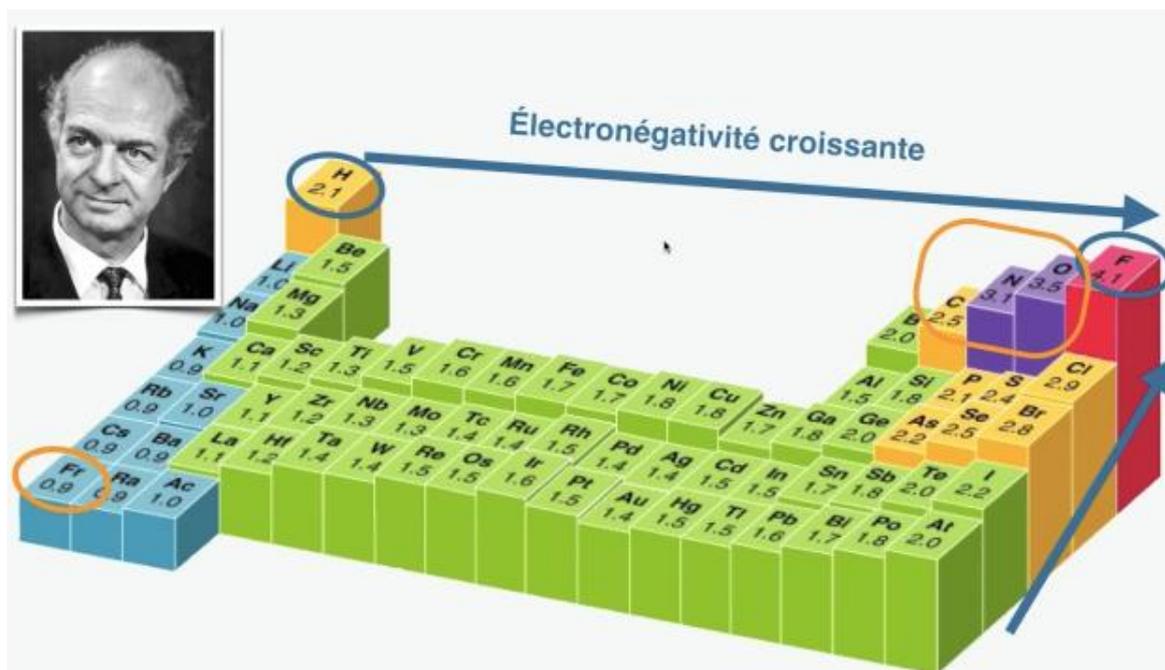


FIGURE 3 – Echelle de Pauling d'électronégativité des éléments en 3D

3 Métaux à l'état naturel : minerais de fer, d'aluminium et de zinc

À cause de leur faible électronégativité de très nombreux métaux se trouvent à l'état naturel combinés avec des éléments chimiques d'électronégativité élevée. Ils sont donc généralement extraits des minerais sous formes d'oxydes ou de sulfures divers.

Minerai	de fer	d'aluminium	de zinc	de cuivre
Formule chimique des composés courants présents dans le minerai	Fe_2O_3 : hématite Fe_3O_4 : magnétite FeO : oxyde ferreux FeS_2 : pyrite	Al_2O_3 : bauxite	ZnS : blende ZnO : zincite ou calcine après grillage de la blende	Cu_2S : chalcocite CuS : covellite CuO : ténorite Cu_2O : cuprite $CuCO_3$ Cu_2CO_3 carbonates de Cu $CuFeS_2$: chalcopyrite $Cu_2CO_3(OH)_2$: malachite

4 Écriture statistique et écriture ionique

4.1 Cations métalliques et anions que l'on trouve dans les minerais

A - Cations métalliques

Fe^{3+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}
ion ferrique ion fer III ion fer(III)	ion ferreux ion fer II ion fer(II)	ion aluminium	ion zinc	ion cuivreux ion cuivre I ion cuivre(I)	ion cuivrique ion cuivre II ion cuivre(II)
$Z = 26$	$Z = 26$	$Z = 13$	$Z = 30$	$Z = 29$	$Z = 29$
26 protons	26 protons	13 protons	30 protons	29 protons	29 protons
23 électrons	24 électrons	10 électrons	28 électrons	28 électrons	27 électrons

B - Anions, parfois appelés contre-cations

ion oxyde O^{2-}	ion sulfure S^{2-}	ion carbonate CO_3^{2-}	ion hydroxyde OH^- ou HO^-
anion monoatomique	anion monoatomique	anion polyatomique	anion polyatomique
$Z = 8$	$Z = 16$	un C et 3 O liés par liaisons covalentes	un O et un H liés par liaisons covalentes
8 protons 10 électrons	16 protons 18 électrons	porteurs de deux électrons en plus	porteurs de deux électrons en plus

4.2 Passage de l'écriture statistique à l'écriture ionique

L'écriture statistique s'utilise pour un composé chimique ionique solide tel que les minerais de fer, de cuivre, de zinc ou d'aluminium, mais aussi tous les minéraux comme la pierre, le calcaire ($CaCO_3$: carbonate de calcium) qui sert à faire la chaux et le ciment en le mélangeant avec de l'argile. Il est important de savoir passer de l'écriture statistique à l'écriture ionique pour connaître la nature des ions présents (en s'aidant du nom, qui donne des informations, en particulier pour le nom des anions). Il faut aussi savoir passer de l'écriture ionique à l'écriture statistique du solide ionique (l'écriture ionique étant réservée au composé ionique non solide, donc soit liquide, soit dissout dans l'eau).

- $Fe_2O_3 = 2Fe^{3+} + 3O^{2-}$: oxyde ferrique (hématite)
- $Fe_3O_4 = 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4O^{2-}$: magnétite
- $FeO = Fe^{2+} + O^{2-}$: oxyde ferreux
- $FeS_2 = Fe^{2+} + S_2^{2-}$: pyrite
- $Al_2O_3 = 2Al^{3+} + 3O^{2-}$: oxyde d'aluminium (alumine)
- $ZnS = Zn^{2+} + S^{2-}$: sulfure de zinc (blende)
- $Cu_2S = 2Cu^+ + S^{2-}$: sulfure cuivreux (chalcocite)
- $CuS = Cu^{2+} + S^{2-}$: sulfure cuivrique (covellite)
- $CuO = Cu^{2+} + O^{2-}$: oxyde cuivrique (ténorite)
- $Cu_2O = 2Cu^+ + O^{2-}$: oxyde cuivreux (cuprite)
- $CuFeS_2 = Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^{2-}$: sulfure cuivrique et ferreux (chalcopyrite)
- $Cu_2CO_3(OH)_2 = 2Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^-$: carbonate d'hydroxyde cuivrique (malachite)

Attention ! Il ne faut pas confondre l'écriture statistique d'un composé ionique avec la formule chimique d'un solide moléculaire car une molécule est un assemblage d'atomes neutres donc est neutre alors que les ions sont chargés positivement ou négativement.

Les métaux, quant à eux, sont des solides atomiques, à ne pas confondre avec les minerais métalliques qui sont des solides ioniques (les atomes de métal ont perdu leurs électrons parce qu'ils ont été oxydés par le dioxygène de l'air).

5 Réduction des oxydes métalliques

- Une **oxydoréduction** est un **échange d'un ou plusieurs électrons** entre deux espèces chimiques. Cette définition est valable à la fois par voie sèche et par voie humide. Cependant, en métallurgie donc par voie sèche, on peut aussi définir une oxydoréduction comme un **échange d'un ou plusieurs atomes d'oxygène O**, ce qui revient exactement au même et est plus simple dans ce cas particulier.
- Un **oxydant** est une **espèce chimique susceptible de prendre un ou plusieurs électrons et/ou susceptible de donner un ou plusieurs atomes d'oxygène**.
- Un **réducteur** est une **espèce chimique susceptible de donner un ou plusieurs électrons et/ou susceptible de prendre un ou plusieurs atomes d'oxygène**.
- Une **oxydation** est une **transformation chimique correspondant à une perte d'un ou de plusieurs électrons ou à un gain d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène**.
- Une **réduction** est une **transformation chimique correspondant à un gain d'un ou de plusieurs électrons ou à une perte d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène**.
- Une **demi-équation d'échange électronique** permet de définir un couple oxydant/réducteur de la manière suivante : oxydant + n · e⁻ = réducteur. Par exemple, Fe²⁺ + 2 · e⁻ = Fe définit le couple Fe²⁺/Fe où Fe²⁺ est l'oxydant et où Fe est le réducteur. Ou bien encore, Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ définit le couple Fe³⁺/Fe²⁺ où Fe³⁺ est l'oxydant et où Fe²⁺ est le réducteur.
- Une **demi-équation d'échange d'oxygène** permet de définir un couple oxydant/réducteur de la manière suivante : oxydant = réducteur + n · O. Par exemple, 3Fe₂O₃ = 2Fe₃O₄ + O définit le couple Fe₂O₃/Fe₃O₄ où Fe₂O₃ est l'oxydant et où Fe₃O₄ est le réducteur. Ou bien encore, Fe₂O₃ = 2FeO + O définit le couple Fe₂O₃/FeO où Fe₂O₃ est l'oxydant et où FeO est le réducteur.

Les oxydes métalliques constituent des oxydants qu'il faut réduire par réaction chimique avec un réducteur (CO, à partir de C). L'oxyde d'un métal et ce métal pur constituent un couple oxydant/réducteur ou rédox (par voie sèche en l'absence d'eau H₂O). Voici quelques exemples :

Couple ox/red (v. sèche)	Oxydant	Réducteur	$\frac{1}{2}$ éq. d'éch. d'O	$\frac{1}{2}$ éq. d'éch. d'e ⁻
ZnO/Zn	ZnO oxyde de zinc	Zn zinc	ZnO = Zn + O	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ hématite	Fe ₃ O ₄ magnétite	3Fe ₂ O ₃ = 2Fe ₃ O ₄ + O	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺
Fe ₃ O ₄ /FeO	Fe ₃ O ₄ magnétite	FeO oxyde ferreux	Fe ₃ O ₄ = 3Fe + O	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺
FeO/Fe	FeO oxyde ferreux	Fe fer	FeO = Fe + O	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe

Au niveau industriel, le carbone et le monoxyde de carbone constituent deux réducteurs très utilisés. Ils interviennent dans les deux couples suivants :

Couple ox/red (voie sèche)	Oxydant	Réducteur	$\frac{1}{2}$ éq. d'éch. d'O
CO ₂ /CO : dioxyde de carbone / monoxyde de carbone	CO ₂	CO	CO ₂ = CO + O
CO/C : monoxyde de carbone / carbone	CO	C	CO = C + O
Formation de monoxyde de carbone : C + O ₂ → CO ₂ puis CO ₂ + C → 2 CO			

Remarque : le monoxyde de carbone CO intervient dans les deux couples cités, mais ce n'est que dans le couple CO₂/CO qu'il intervient comme réducteur.

(1) $\text{CuO} + \text{C} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}$ mettant en jeu les couples CuO/Cu et CO/C (2) $\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$ mettant en jeu les couples CuO/Cu et CO_2/CO Equation bilan (3)=(1)+(2) : $\text{CuO} + \text{C} + \text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO} + \text{Cu} + \text{CO}_2$ (3) : $2 \text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{CO}_2$		
Réactif oxydant : CuO oxyde de cuivre	Réactifs réducteurs : C (1) puis CO (2) carbone, monoxyde de carbone	Produits de la réaction : Cu et CO ₂ cuivre, dioxyde de carbone
(1) Réduction d'hématite en magnétite : $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ (800 °C)		
Réactif oxydant : Fe ₂ O ₃ hématite	Réactif réducteur : CO monoxyde de carbone	Produits de la réaction : Fe ₃ O ₄ et CO ₂ magnétite, dioxyde de carbone
(2) Réduction de magnétite en oxyde ferreux : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$ (1200 °C)		
Réactif oxydant : Fe ₃ O ₄ magnétite	Réactif réducteur : CO monoxyde de carbone	Produits de la réaction : FeO et CO ₂ oxyde ferreux, dioxyde de carbone
(3) Réduction d'oxyde ferreux en fer : $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ (1300 °C)		
Réactif oxydant : FeO oxyde ferreux	Réactif réducteur : CO monoxyde de carbone	Produits de la réaction : Fe et CO ₂ fer, dioxyde de carbone
(4) Réduction de fer en cémentite : $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ (1500 °C)		
Réactif oxydant : Fe fer	Réactif réducteur : CO monoxyde de carbone	Produits de la réaction : Fe ₃ C et CO ₂ cémentite, dioxyde de carbone

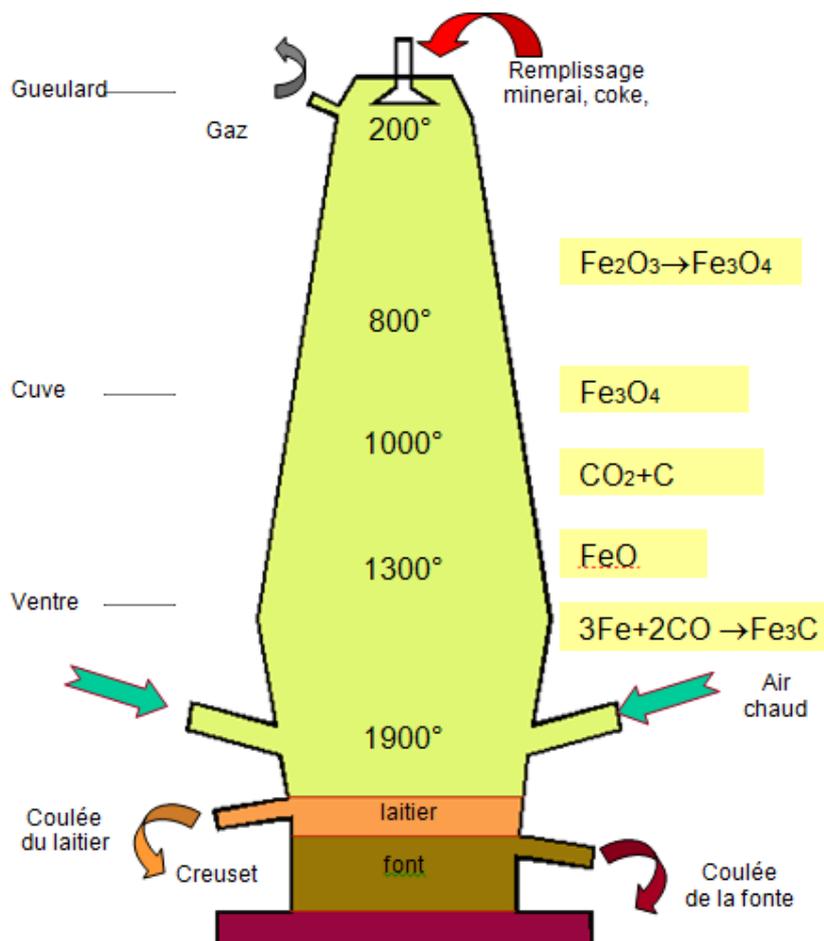


FIGURE 4 – Obtention de fonte (alliage fer-carbone dont Fe₃C : cémentite) en haut-fourneau

6 Transformation chimique et bilan de matière

6.1 Principe et but du bilan de matière

Lors d'une transformation chimique des réactifs sont consommés et des produits apparaissent. Pour déterminer les masses et les volumes qu'il faut faire réagir (les réactifs) et ceux que l'on obtiendra (les produits), il est nécessaire de réaliser un bilan de matière.

Toutes les données sont exprimées en quantité de matière (nombre de moles) et le bilan de matière permet de déterminer les masses et les volumes mis en jeu.

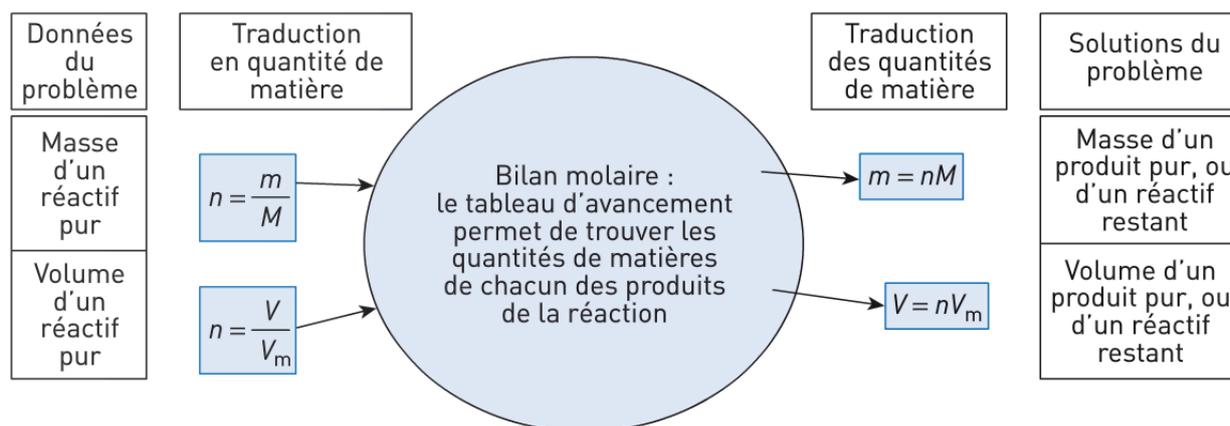
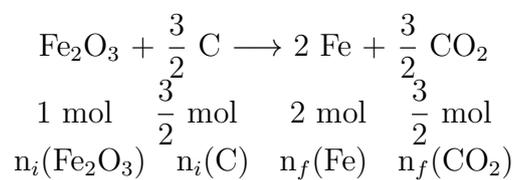


FIGURE 5 – Bilan de matière

6.2 Exemple d'application : réduction de la magnétite par le carbone

6.2.1 Equation bilan à équilibrer



1 mol d'hématite réagit avec $\frac{3}{2}$ mol de carbone pour donner 2 mol de fer et $\frac{3}{2}$ mol de CO_2

6.2.2 Nombres de moles de réactifs et de produits, proportions stochiométriques

- Si on prend $n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, on consommera $\frac{3}{2} \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ mol de C et pour qu'il ne reste plus de carbone lorsque toute l'hématite sera consommée, il faudra prendre $n_i(\text{C}) = \frac{3}{2} \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. En respectant cela, on se place dans les *proportions stochiométriques*.
- Il va se former $2 \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ mol de Fe. Donc s'il n'y avait pas de fer au début de la réaction, il y aura $n_f(\text{Fe}) = 2 \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$
- Il va se former $\frac{3}{2} \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ mol de CO_2 . Donc s'il n'y avait pas de dioxyde de carbone au début de la réaction, il y aura $n_f(\text{CO}_2) = \frac{3}{2} \cdot n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)$

Si on se place dans les proportions stochiométriques et qu'il n'y a aucun produit à l'état initial, la relation suivante sera vérifiée :

$$\frac{n_i(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{1} = \frac{n_i(\text{C})}{\frac{3}{2}} = \frac{n_f(\text{Fe})}{2} = \frac{n_f(\text{CO}_2)}{\frac{3}{2}}$$

Prenons une tonne d'hématite et traduisons cela en quantité de matière :

1. $M(Fe_2O_3) = 2 \cdot M(Fe) + 3 \cdot M(O) = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. $n_i(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{1000000 \text{ g}}{160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6250 \text{ mol}$
3. $n_i(C) = \frac{3}{2} \cdot n_i(Fe_2O_3) = \frac{3}{2} \cdot 6250 = 9375 \text{ mol}$
4. $n_f(Fe) = 2 \cdot n_i(Fe_2O_3) = 2 \cdot 6250 = 12500 \text{ mol}$
5. $n_f(CO_2) = \frac{3}{2} \cdot n_i(Fe_2O_3) = 9375 \text{ mol}$

6.2.3 Tableau d'avancement récapitulatif

Réaction		$Fe_2O_3 + \frac{3}{2}C \rightarrow 2Fe + \frac{3}{2}CO_2$			
État	Avancement	$n(Fe_2O_3) [mol]$	$n(C) [mol]$	$n(Fe) [mol]$	$n(CO_2) [mol]$
initial (EI)	$x = 0 \text{ mol}$	6250	9375	0	0
intermédiaire	x	$6250 - x$	$9375 - \frac{3}{2} \cdot x$	$2 \cdot x$	$\frac{3}{2} \cdot x$
final (EF)	$x = x_{max}$ $x_{max} = 6250 \text{ mol}$	$6250 - 6250$ $= 0$	$9375 - \frac{3}{2} \cdot 6250$ $= 0$	$2 \cdot 6250$ $= 12500$	$\frac{3}{2} \cdot 6250$ $= 9375$

L'avancement x correspond au nombre de moles de magnétite consommées. Il varie entre 0, à l'état initial (EI) et 6250 mol à l'état final (EF), là où toutes les moles de magnétite ont été consommées. Comme il n'en reste plus, la réaction s'arrête. On note x_{max} l'avancement maximal de la réaction (c'est le plus petit x_{max} qui annule l'un des réactifs appelé *réactif limitant*).

6.2.4 Graphique correspondant au tableau d'avancement

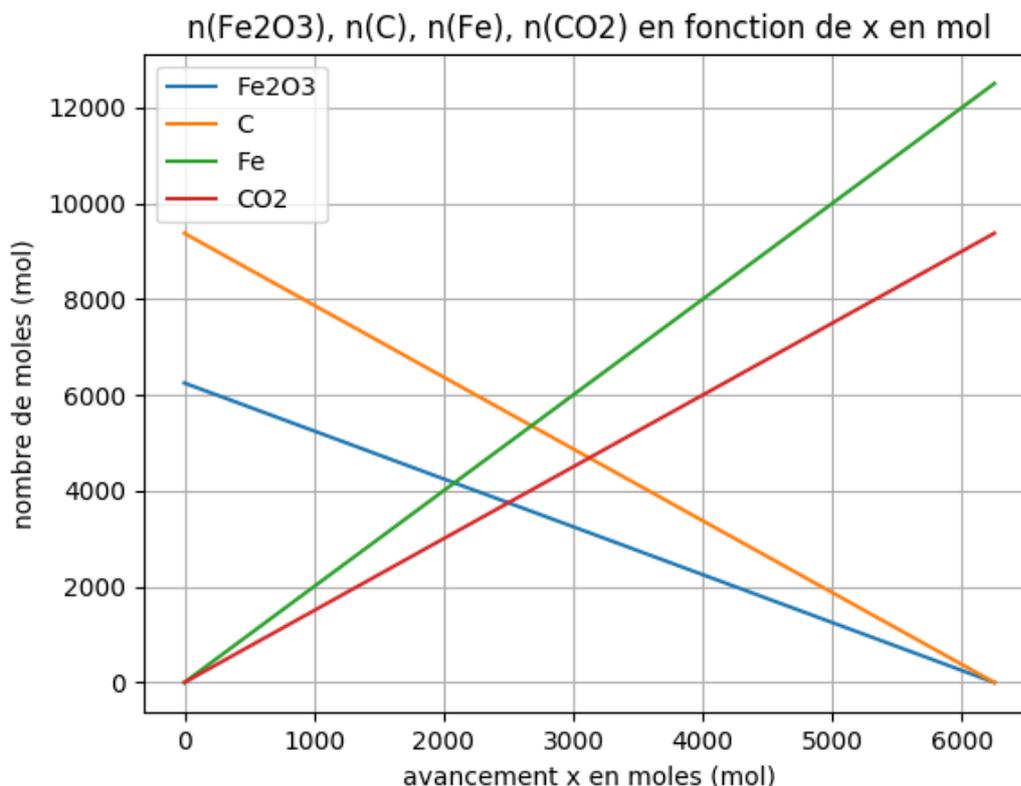


FIGURE 6 – Evolution du nombre de moles en fonction de l'avancement x de la réaction

L'intérêt de l'avancement x d'une réaction est de pouvoir représenter l'évolution du nombre de moles des réactifs et des produits par des *droites*. Les *réactifs* sont représentés par des *droites décroissantes*. Le coefficient directeur de ces droites est égal à l'opposé du nombre stochiométrique de chaque réactif. Plus le nombre stochiométrique est grand, plus le coefficient directeur (en valeur absolue) donc la pente de la droite est grand. La réaction s'arrête dès lors qu'une des deux droites arrive à 0. Nous remarquons ici que les deux droites arrivent à 0 pour le même avancement x_{max} . Par conséquent, les deux réactifs sont limitants et il n'y a aucun réactif en excès. C'est parce que nous nous sommes volontairement placés dans les *proportions stochométriques*.

Les *produits* sont représentés par des *droites croissantes*. Ces droites partent de 0 car nous l'avons décidé ainsi, pour simplifier. Le coefficient directeur de ces droites est égal au nombre stochiométrique de chaque produit. Plus il est grand, plus la pente de la droite est grande donc plus elle monte vite. On peut ainsi connaître le nombre de moles des réactifs en fin de réaction lorsque l'avancement est maximal ($x_{max} = 6250 \text{ mol}$ ici).

6.2.5 Loi de Lavoisier : rien ne se crée, rien ne se perd tout se transforme

1. $m_i(Fe_2O_3) = n_i(Fe_2O_3) \cdot M(Fe_2O_3) = 6250 \cdot 160 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 1000 \text{ kg}$
2. $m_i(C) = n_i(C) \cdot M(C) = 9375 \cdot 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 112,5 \text{ kg}$
3. $m_f(Fe) = n_f(Fe) \cdot M(Fe) = 12500 \cdot 56 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 700 \text{ kg}$
4. $m_f(CO_2) = n_f(CO_2) \cdot M(CO_2) = 9375 \cdot (M(C) + 2 \cdot M(O)) = 9375 \cdot (12 + 2 \cdot 16) = 9375 \cdot 44 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 412,5 \text{ kg}$
5. $m_i(Fe_2O_3) + m_i(C) = 1000 \text{ kg} + 112,5 \text{ kg} = 1112,5 \text{ kg}$
6. $m_f(Fe) + m_f(CO_2) = 700 \text{ kg} + 412,5 \text{ kg} = 1112,5 \text{ kg}$
7. La loi de Lavoisier est vérifiée.

La somme des masses des réactifs consommés est égale à la somme des masses des produits formés. En effet, on a consommé 1112,5 kilogrammes de réactifs (hématite et carbone) et on a formé 1112,5 kilogrammes de produits. C'est le chimiste français **Lavoisier** qui a découvert cette loi fondamentale de la chimie. *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*. On comprend très bien cela en disant que la transformation chimique ne peut pas détruire un élément chimique ou une charge électrique ni créer un élément chimique ou une charge électrique, elle peut simplement réorganiser les éléments chimiques les uns par rapport aux autres en modifiant les liaisons entre ces éléments (certaines liaisons seront cassées et de nouvelles liaisons seront formées) ou en faisant passer des charges électriques, comme les électrons, d'une espèce chimique vers une autre (oxydoréducton). L'espèce chimique perdant complètement ou partiellement ses électrons sera oxydée alors que l'espèce chimique gagnant complètement ou partiellement ces électrons sera réduite.