

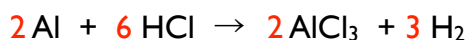


2. Réactions chimiques Stœchiométrie

Une réaction chimique est un processus par lequel des éléments ou des composés (les réactifs) interagissent en brisant et/ou en créant des liaisons inter-atomiques, ou encore en échangeant des électrons, de sorte à aboutir à la formation de produits.

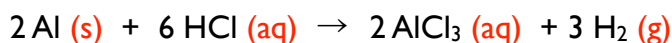
réactifs → produits

En plus de l'information qualitative sur l'identité des réactifs et produits, l'équation chimique livre également des données quantitatives. Par exemple:



Les nombres qui multiplient les formules chimiques entières dans l'équation sont appelés **coefficients stoechiométriques** – du grec $\sigma\tau\omicron\iota\chi\epsilon\iota\omicron\nu$ (stoikheion, élément) et $\mu\epsilon\tau\rho\omicron\nu$ (metron, la mesure) –. *Ceux-ci* indiquent les nombres relatifs de moles de réactifs et des produits qui participent à la réaction.

L'équation peut également donner l'état physique des réactifs et des produits, en utilisant les abréviations (s) pour solide, (l) pour liquide, (g) pour gaz et (aq) pour solution aqueuse:



27

Equilibrage des équations

L'équilibrage de l'équation chimique (l'ajustement des coefficients stoechiométriques) à partir de l'équation qualitative doit prendre en compte:

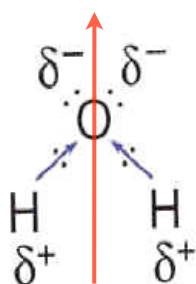
- la conservation du nombre de chacun des atomes impliqués (en l'absence de réaction nucléaire, les atomes ne sont ni créés ni détruits pendant la réaction)
- la conservation de la charge électrique totale et donc du nombre d'électrons.

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction (échange d'électrons) un bilan des **degrés d'oxydation** des éléments est à prendre en compte pour satisfaire la conservation de la charge. Ce concept sera introduit plus loin.

L'équation chimique est un outil simple pour décrire qualitativement et quantitativement une réaction chimique. Toutefois, on notera qu'elle ne donne aucune information quant à

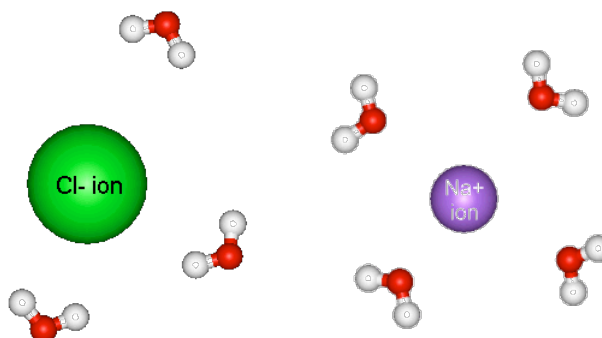
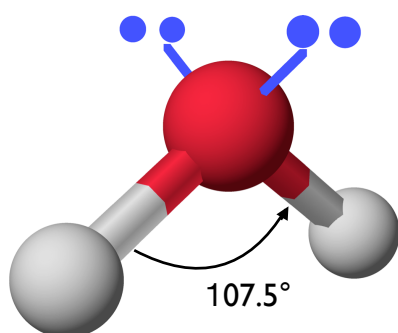
- la cinétique de la réaction
- le mécanisme de la réaction
- les conditions (température, pression, concentration, solvant, ...) dans lesquelles la réaction se déroule.
- la structure des réactifs et des produits.

28



Les orbitales des électrons de valence de l'atome d'oxygène (de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^4$) adoptent une géométrie tétraédrique (hybridation sp_3). Lors de la formation de la molécule H₂O, les atomes d'hydrogène se placent à deux sommets du tétraèdre tandis que deux doublets d'électrons appariés occupent les autres sommets.

Il en résulte que les atomes de la molécule d'eau sont arrangés dans l'espace de sorte que les deux liaisons H-O forment entre elles un angle de 107.5° au lieu d'être directement opposées. La forme asymétrique de la molécule lui confère un **caractère polaire** (dipôle électrique) qui lui permet de **solvater** des ions et des molécules polaires de petite taille.



29

Electrolytes

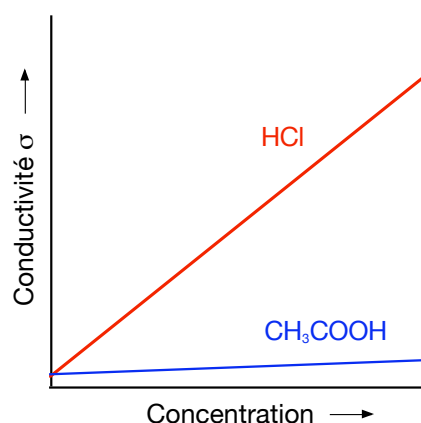
De nombreux solides ioniques se dissolvent dans l'eau pour donner des **électrolytes forts** (solutions dans lesquelles le soluté est entièrement ionisé). Une solution aqueuse de Na^+Cl^- , par exemple, est un électrolyte fort. D'autres composés non ioniques peuvent également se dissocier en ions dans l'eau et donner lieu à des électrolytes forts (l'acide chlorhydrique HCl, par exemple). On parle alors de composés **ionogènes**.

Lorsque le soluté n'est que partiellement ionisé (des molécules non dissociées coexistent en solution), on parle d'un **électrolyte faible**. L'acide acétique CH_3COOH , par exemple, dont la molécule est polaire, se trouve en solution aqueuse à la fois sous forme ionique dissociée $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{H}^+$ et sous forme moléculaire CH_3COOH .

On différencie expérimentalement les types d'électrolytes par la mesure de la **conductivité** de la solution:

Alors que les ions en se déplaçant dans un champ électrique conduisent des charges électriques, les molécules non dissociées neutres en sont incapables.

Il en résulte que les électrolytes faibles possèdent une conductivité molaire nettement moindre que celle des électrolytes forts.

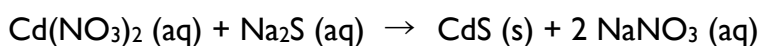
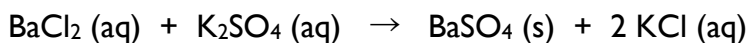


30

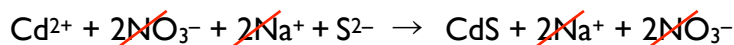
Réaction de précipitation

Quand un produit insoluble est produit par la réaction de deux solutions d'électrolytes, on parle de **précipitation**.

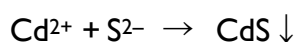
Exemples:



Dans le cas d'électrolytes forts, l'équation peut être écrite sous la **forme ionique complète**:



Ici les ions Na^+ et NO_3^- apparaissent de part et d'autre de l'équation. Ce sont des ions spectateurs. L'équation peut alors être simplifiée sous une **forme ionique réduite**:



La solubilité des composés ioniques dépend de la taille des ions et de la stabilité (forme cristalline) du solide. Les règles de solubilité du tableau de la page suivante peuvent être utilisées pour prévoir une réaction de précipitation.

31

Solubilité des composés ioniques

| Composés solubles dans l'eau | Composés insolubles dans l'eau |
|--|---|
| <p>Composés des éléments du groupe I</p> <p>Composés de l'ammonium (NH_4^+)</p> <p>Chlorures (Cl^-), bromures (Br^-) et iodures (I^-), sauf ceux de Ag^+, Hg_2^{2+} et Pb^{2+} *</p> <p>Nitrates (NO_3^-), acétates (CH_3CO_2^-), chlorates (ClO_3^-) et perchlorates (ClO_4^-)</p> <p>Sulfates (SO_4^{2-}), sauf ceux de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} et Ag^+ *</p> | <p>Carbonates (CO_3^{2-}), chromates (CrO_4^{2-}), oxalates ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et phosphates ($\text{PO}_4^{3-}$), sauf ceux des éléments du groupe I et de NH_4^+.</p> <p>Sulfures (S^{2-}), sauf ceux des éléments du groupe I et de NH_4^+.</p> <p>Hydroxydes (OH^-) et oxydes (O^{2-}), sauf ceux des éléments des groupes I et II **</p> |

* PbCl_2 et Ag_2SO_4 ne sont que légèrement solubles.

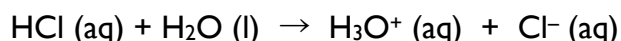
** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sont légèrement solubles. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne l'est que très peu.

32

Lorsqu'une molécule d'**acide** se dissout dans l'eau, elle produit un ion H^+ (un proton) associé à une molécule d'eau H_2O . L'ion résultant H_3O^+ est appelé *ion hydronium*.

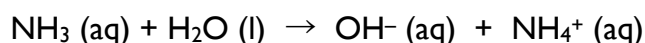
Selon la définition donnée par Arrhenius, un **acide** est une molécule ou un ion polyatomique qui contient de l'hydrogène et réagit avec l'eau pour donner des ions hydronium H_3O^+ .

Exemple:



Selon la définition d'Arrhenius encore, une **base** est une molécule ou un ion polyatomique qui produit des ions hydroxydes (OH^-) dans l'eau.

Exemples:



On notera que l'ammoniac NH_3 est un composé ne contenant pas d'ion OH^- . Lorsqu'il se dissout dans l'eau, il capte un proton H^+ d'une molécule de solvant en formant l'ion ammonium NH_4^+ . La molécule d'eau ainsi privée d'un ion H^+ n'est rien d'autre qu'un ion OH^- .



Svante Arrhenius
(1859-1927)
Nobel 1903

33

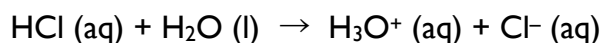
Acides et bases forts et faibles

Les solutions dans l'eau d'acides et de bases sont des électrolytes. De la même manière que nous avons qualifié les électrolytes de "forts" ou "faibles", un acide sera appelé **acide fort** lorsqu'il est entièrement ionisé dans l'eau. De même une base sera dite **base forte** si elle est pratiquement entièrement ionisée en solution aqueuse.

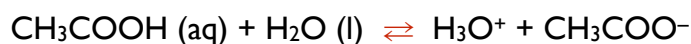
Un **acide faible** ou une **base faible** sont des composés qui ne sont pas complètement ionisés dans l'eau et qui y subsistent sous forme moléculaire non dissociée.

Exemples :

HCl est un acide fort. Une solution aqueuse d'HCl contient des ions chlorures, des ions H_3O^+ mais pratiquement pas de molécule HCl non-dissociée.



L'acide acétique, par contre est un acide faible. Comme c'est un acide, il subit dans l'eau une ionisation selon:

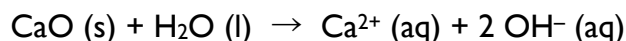
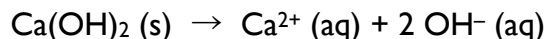


La solution d'acide acétique, pourtant, est constituée d'une majorité de molécules CH_3COOH intactes et seulement d'une faible proportion de ions hydronium H_3O^+ et acétate CH_3COO^- .

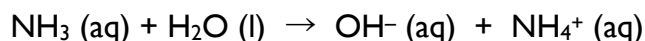
34

Exemples (suite)

Les **bases fortes** sont les oxydes et les hydroxydes des métaux alcalins (groupe I) et alcalino-terreux (groupe II). Les ions oxyde O_2^{2-} réagissent complètement avec l'eau pour donner des ions hydroxydes OH^- .



L'ammoniac est une **base faible**. En solution aqueuse, il se trouve presque entièrement sous forme non-dissociée NH_3 . Une faible proportion (moins de 1% des molécules) réagit toutefois avec l'eau pour donner des ions OH^- et NH_4^+ (solution d'ammoniaque)



Les **amines**, où un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniac sont remplacés par des groupes organiques, sont en règle générale également des bases faibles.

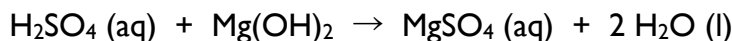
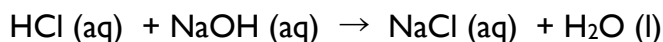
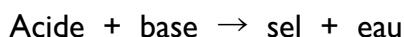
| Acides forts | Bases fortes |
|--|---|
| HBr, HCl, HI, HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , CF ₃ SO ₃ H, CF ₃ COOH, ... | Hydroxydes du groupe I Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ |

35

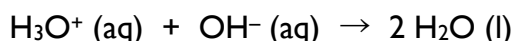
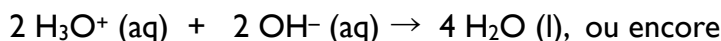
Neutralisation

La réaction entre un acide et une base est appelée **réaction de neutralisation**.

Le composé ionique produit par la réaction est appelé un **sel** :

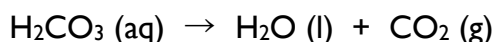
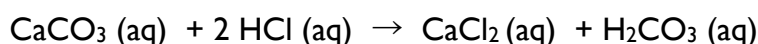


Chaque ion hydroxyde réagit avec un ion hydronium. L'équation ionique réduite de la dernière réaction est:



Elle est la même pour toute réaction de neutralisation d'un acide par une base formant un sel soluble.

Dans certains cas, la réaction de neutralisation aboutit à la formation d'un gaz:



36

L'**oxydation** est une transformation chimique dans laquelle des électrons sont perdus par un atome, une molécule ou un ion. La **réduction** est une transformation chimique dans laquelle des électrons sont gagnés par un atome, une molécule ou un ion.

Exemples:

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ les atomes de Fe sont oxydés en ions ferreux Fe^{2+}

$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ le chlore moléculaire est réduit en chlorures Cl^-

Comme le nombre total d'électrons doit être conservé, l'oxydation et la réduction ont toujours lieu simultanément. On parle de réaction **d'oxydo-réduction** (ou de réaction **rédox**): le nombre total d'électrons perdus par oxydation doit être égal au nombre d'électrons gagnés par réduction.

Exemples:

$\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ le chlore a oxydé le fer en ions ferreux Fe^{2+} , tandis que le fer Fe réduisait le chlore Cl_2 en ions chlorure Cl^- .

$\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Dans ce dernier cas, le chlorure libéré par HCl est clairement oxydé en chlore Cl_2 . On en déduit donc que le manganèse dans MnO_2 a dû être réduit en Mn^{2+} .

37

Degré d'oxydation

Le **degré d'oxydation** ou **nombre d'oxydation** d'un atome dans une combinaison chimique est une charge arbitraire assignée à l'atome à partir des règles suivantes:

- 1) Dans les composés ioniques binaires, le degré d'oxydation est égal à la charge par atome.
- 2) Dans les composés covalents, les électrons participant à la liaison ne sont pas complètement transférés d'un atome à l'autre mais se partagent entre les atomes liés. Toutefois, par convention, on attribue chaque électron de la liaison à un atome particulier:
 - Si les atomes sont identiques, on attribue la moitié des électrons de la liaison à chacun des atomes.
 - Si les atomes sont différents, tous les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à celui des atomes qui possède la plus grande **électronégativité**.

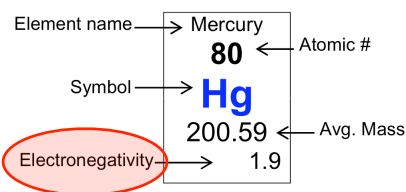
L'électronégativité est définie comme étant la propriété d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison. Plus la différence d'électronégativité sera grande entre deux atomes liés et plus la liaison sera polarisée et aura un caractère ionique.

Les éléments les plus électronégatifs dans l'ordre d'électronégativité décroissante sont $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl}$. Le carbone C est plus électronégatif que H . Les métaux sont moins électronégatifs que les non-métaux.

38

Echelle d'électronégativité

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---|--|---|---|--|--|--|--|--|---|--|---|---|---|---|--|--|--|--|--|---|--|--|--|---|--|---|--|---|--|---|---|---|--|--|-----------------------|--|---|--|---|---|--|---|--|--|---|--|--|---|---|---|--|---|---|-----------------------|---|--|--|---|--|--|---|---|--|--|---|---|---|--|
| 1 Hydrogen 1 H 1.01 2.1 | 2 Lithium 3 Li 6.94 1.0 | 3 Beryllium 4 Be 9.01 1.5 | 4 Boron 5 B 10.81 2.0 | 5 Carbon 6 C 12.01 2.5 | 6 Nitrogen 7 N 14.01 3.0 | 7 Oxygen 8 O 16.00 3.5 | 8 Fluorine 9 F 19.00 4.0 | 9 Neon 10 Ne 20.18 --- | 10 Sodium 11 Na 22.99 0.9 | 11 Magnesium 12 Mg 24.31 1.2 | 12 Aluminum 13 Al 26.98 1.5 | 13 Silicon 14 Si 28.09 1.8 | 14 Phosphorus 15 P 30.97 2.1 | 15 Sulfur 16 S 32.07 2.5 | 16 Chlorine 17 Cl 35.45 3.0 | 17 Argon 18 Ar 39.95 --- | 18 Helium 2 He 4.00 --- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 Potassium 19 K 39.10 0.8 | 20 Calcium 20 Ca 40.08 1.0 | 21 Scandium 21 Sc 44.96 1.3 | 22 Titanium 22 Ti 47.88 1.5 | 23 Vanadium 23 V 50.94 1.6 | 24 Chromium 24 Cr 52.00 1.6 | 25 Manganese 25 Mn 54.94 1.5 | 26 Iron 26 Fe 55.85 1.8 | 27 Cobalt 27 Co 58.93 1.8 | 28 Nickel 28 Ni 58.69 1.8 | 29 Copper 29 Cu 63.55 1.9 | 30 Zinc 30 Zn 65.39 1.6 | 31 Gallium 31 Ga 69.72 1.6 | 32 Germanium 32 Ge 72.61 1.8 | 33 Arsenic 33 As 74.92 2.0 | 34 Selenium 34 Se 78.96 2.4 | 35 Bromine 35 Br 79.90 2.8 | 36 Krypton 36 Kr 83.80 3.0 | 37 Rubidium 37 Rb 85.47 0.8 | 38 Strontium 38 Sr 87.62 1.0 | 39 Yttrium 39 Y 88.91 1.2 | 40 Zirconium 40 Zr 91.22 1.4 | 41 Niobium 41 Nb 92.91 1.6 | 42 Molybdenum 42 Mo 95.94 1.8 | 43 Technetium 43 Tc (98) 1.9 | 44 Ruthenium 44 Ru 101.07 2.2 | 45 Rhodium 45 Rh 102.91 2.2 | 46 Palladium 46 Pd 106.42 2.2 | 47 Silver 47 Ag 107.87 1.9 | 48 Cadmium 48 Cd 112.41 1.7 | 49 Indium 49 In 114.82 1.7 | 50 Tin 50 Sn 118.71 1.8 | 51 Antimony 51 Sb 121.76 1.9 | 52 Tellurium 52 Te 127.60 2.1 | 53 Iodine 53 I 126.90 2.5 | 54 Xenon 54 Xe 131.29 2.6 | 55 Cesium 55 Cs 132.91 0.7 | 56 Barium 56 Ba 137.33 0.9 | 57-70 *lanthanides | 71 Lutetium 71 Lu 174.97 1.1 | 72 Hafnium 72 Hf 178.49 1.3 | 73 Tantalum 73 Ta 180.95 1.5 | 74 Tungsten 74 W 183.84 1.7 | 75 Rhenium 75 Re 186.21 1.9 | 76 Osmium 76 Os 190.23 2.2 | 77 Iridium 77 Ir 192.22 2.2 | 78 Platinum 78 Pt 195.08 2.2 | 79 Gold 79 Au 196.97 2.4 | 80 Mercury 80 Hg 200.59 1.9 | 81 Thallium 81 Tl 204.38 1.8 | 82 Lead 82 Pb 207.20 1.8 | 83 Bismuth 83 Bi 208.98 1.9 | 84 Polonium 84 Po (209) 2.0 | 85 Astatine 85 At (210) 2.2 | 86 Radon 86 Rn (222) 2.4 | 87 Francium 87 Fr (223) 0.7 | 88 Radium 88 Ra (226) 0.9 | 89-102 **actinides | 103 Lawrencium 103 Lr (262) --- | 104 Rutherfordium 104 Rf (261) --- | 105 Dubnium 105 Db (262) --- | 106 Seaborgium 106 Sg (263) --- | 107 Bohrium 107 Bh (262) --- | 108 Hassium 108 Hs (265) --- | 109 Meitnerium 109 Mt (266) --- | 110 Darmstadtium 110 Ds (271) --- | 111 Roentgenium 111 Rg (272) --- | 112 Ununbium 112 Uub (285) --- | 113 Ununtrium 113 Uut (284) --- | 114 Ununquadium 114 Uuq (289) --- | 115 Ununpentium 115 Uup (288) --- | 116 Ununhexium 116 Uuh (292) --- |
| | | 57 Lanthanum 57 La 138.91 1.1 | 58 Cerium 58 Ce 140.12 1.1 | 59 Praseodymium 59 Pr 140.91 1.1 | 60 Neodymium 60 Nd 144.24 1.1 | 61 Promethium 61 Pm (145) 1.1 | 62 Samarium 62 Sm 150.36 1.2 | 63 Europium 63 Eu 151.97 1.1 | 64 Gadolinium 64 Gd 157.25 1.2 | 65 Terbium 65 Tb 158.93 1.1 | 66 Dysprosium 66 Dy 162.50 1.2 | 67 Holmium 67 Ho 164.93 1.2 | 68 Erbium 68 Er 167.26 1.2 | 69 Thulium 69 Tm 168.93 1.3 | 70 Ytterbium 70 Yb 173.04 1.1 | 89 Actinium 89 Ac (227) 1.1 | 90 Thorium 90 Th 232.04 1.3 | 91 Protactinium 91 Pa 231.04 1.5 | 92 Uranium 92 U 238.03 1.4 | 93 Neptunium 93 Np (237) 1.4 | 94 Plutonium 94 Pu (244) 1.3 | 95 Americium 95 Am (243) 1.3 | 96 Curium 96 Cm (247) 1.3 | 97 Berkelium 97 Bk (247) 1.3 | 98 Californium 98 Cf (251) 1.3 | 99 Einsteinium 99 Es (252) 1.3 | 100 Fermium 100 Fm (257) 1.3 | 101 Mendelevium 101 Md (258) 1.3 | 102 Nobelium 102 No (259) 1.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |



39

Changement du degré d'oxydation

Les règles énoncées précédemment pour la détermination du degré d'oxydation conduisent aux corollaires suivants :

- Le degré d'oxydation d'un élément non combiné à un autre est zéro.
- La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes d'une espèce (molécule ou ion) est égale à sa charge totale.
- Le degré d'oxydation de l'hydrogène dans les composés est en général +1. Dans le cas d'hydrures métalliques il est de -1. Le degré d'oxydation de l'oxygène dans les composés est en général -2, excepté dans les peroxydes (-O-O-) où il est de -1 ou dans les composés fluorés où il peut être positif.

L'augmentation du degré d'oxydation représente une oxydation. La diminution du nombre d'oxydation représente une réduction.



Le degré d'oxydation du Fe passe de 0 à +2 (on note que Fe⁰ a été oxydé en Fe^{II}). Celui du Cl passe de 0 à -1 (Cl⁰ a été réduit en Cl⁻). Le degré d'oxydation du manganèse dans MnO₂ est +4. Il est réduit à +2 dans Mn²⁺ (Mn^{IV} réduit en Mn^{II}). Celui de l'oxygène dans MnO₂ et H₂O reste inchangé à -2.

40