

2. Réactions chimiques

Stoechiométrie



Equation chimique

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.

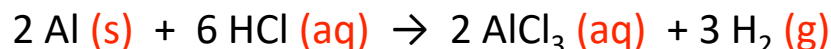
réactifs $\rightarrow$ produits (réactifs $\neq$ produits)

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

Par exemple: $2 \text{ Al } + 6 \text{ HCl } \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2$

Les nombres qui multiplient les formules chimiques entières dans l'équation sont appelés **coefficients stoechiométriques** – du grec στοιχειον (stoikheion, élément) et μετρον (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, (sol) pour solution et (aq) pour solution aqueuse:



Equilibrage des équations

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

- a) 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)
- b) 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.

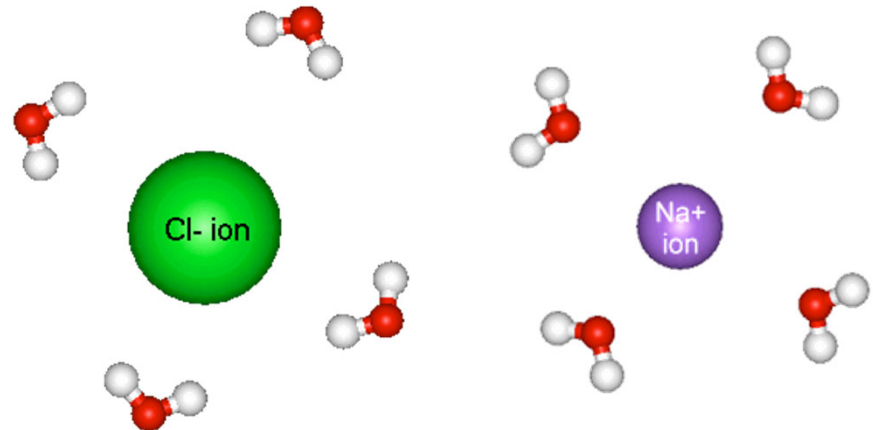
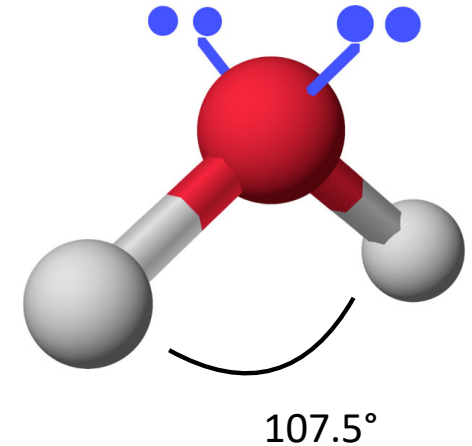
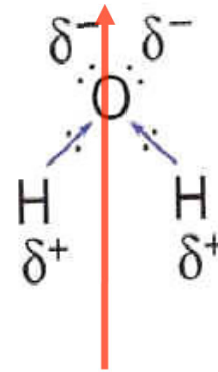
H₂O comme solvant

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 coudée de la molécule lui confère un **caractère polaire** (dipôle électrique) qui lui permet de **solvater** des ions et des molécules polaires de petite taille.



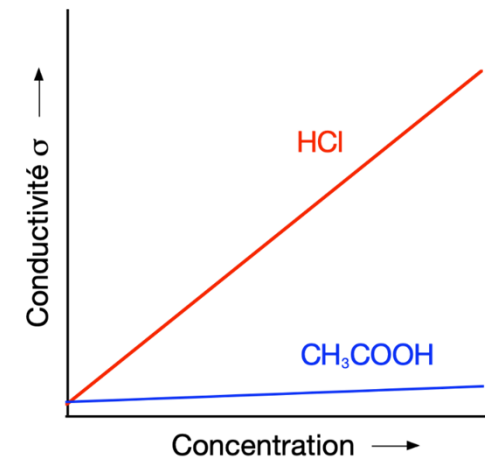
Electrolytes

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:

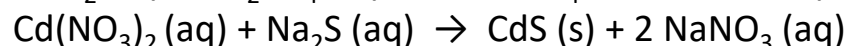
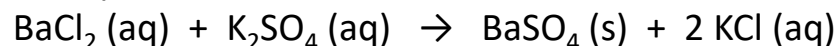
Alors que les ions en se déplaçant dans un champ électrique conduisent des charges électriques, les molécules non dissociées neutres en sont incapables. Il en résulte que les électrolytes faibles possèdent une conductivité molaire nettement moindre que celle des électrolytes forts.



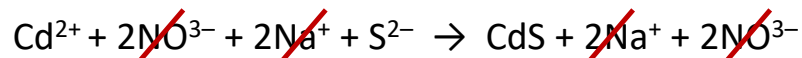
Réaction de précipitation

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

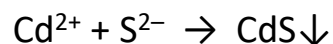
Exemples:



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.



Solubilité des composés ioniques

Composés solubles dans l'eau	Composés insolubles dans l'eau
Composés des éléments du groupe I Composés de l'ammonium (NH_4^+) Chlorures (Cl^-), bromures (Br^-) et iodures (I^-), sauf ceux de Ag^+, Hg_2^{2+} et Pb^{2+} * Nitrates (NO_3^-), acétates (CH_3CO_2^-), chlorates (ClO_3^-) et perchlorates (ClO_4^-) Sulfates (SO_4^{2-}), sauf ceux de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} et Ag^+ *	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^+. Sulfures (S^{2-}), sauf ceux des éléments du groupe I et de NH_4^+. Hydroxydes (OH^-) et oxydes (O^{2-}), sauf ceux des éléments des groupes I et II **

* 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.

Acides et bases

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

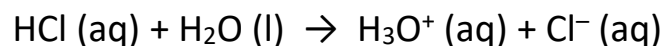
Acides et bases forts et faibles

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.

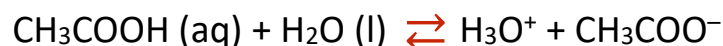
Un **acide faible** ou une **base faible** sont des composés qui ne sont pas complètement ionisés dans l'eau et qui y subsistent sous forme moléculaire non dissociée.

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:

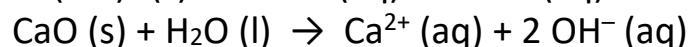
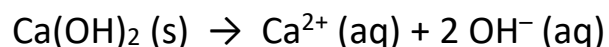


La solution d'acide acétique, pourtant, est constituée d'une majorité de molécules CH_3COOH intactes et seulement d'une faible proportion de ions hydronium H_3O^+ et acétate CH_3COO^- .

Acides et bases forts et faibles

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)



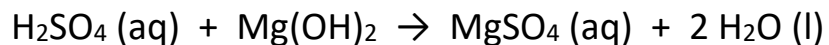
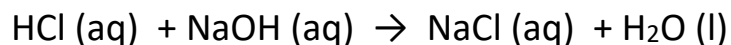
Les **amines**, où un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniac sont remplacés par des groupes organiques, sont en règle générale également des bases faibles.

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

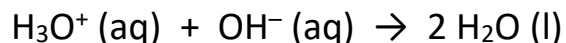
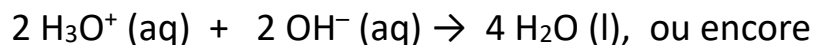
Neutralisation

La réaction entre un acide et une base est appelée ***réaction de neutralisation***.
Le composé ionique produit par la réaction est appelé un ***sel*** :

Acide + base $\rightarrow$ sel + eau

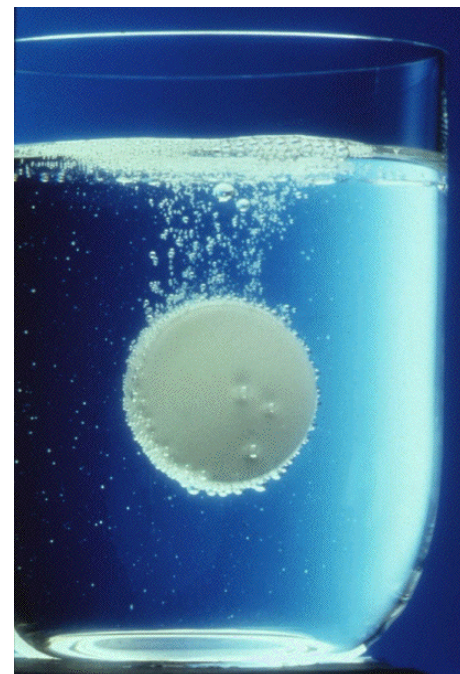
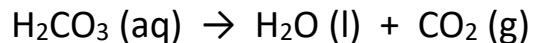
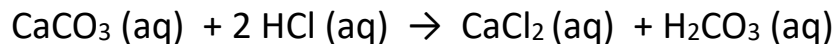


Chaque ion hydroxyde réagit avec un ion hydronium. L'équation ionique réduite de la dernière réaction est:



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

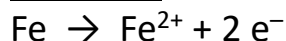
Dans certains cas, la réaction de neutralisation aboutit à la formation d'un gaz:



Oxydo-réduction

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:



les atomes de Fe sont oxydés en ions ferreux Fe^{2+}



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:



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^{-} .



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+} .

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 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 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 **F > O > N > Cl**. Le carbone **C** est plus électronégatif que **H**. Les métaux sont moins électronégatifs que les non-métaux.

Echelle d'électronégativité

****actinides**

Changement du degré d'oxydation

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

- a) Le degré d'oxydation d'un élément non combiné à un autre est zéro.
- b) La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes d'une espèce (molécule ou ion) est égale à sa charge totale.
- c) 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.

Exemples:

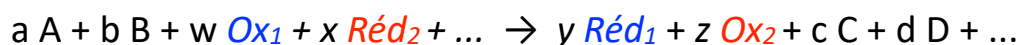


Le degré d'oxydation du Fe passe de 0 à +2 (on note que Fe⁰ a été oxydé en Fe^{II}). Celui du Cl passe de 0 à -1 (Cl⁰ a été réduit en Cl^{-I}).

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.

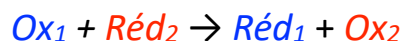
Equilibrage des équations rédox

Une réaction d'oxydo-réduction est généralement de la forme :

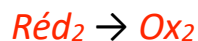


Equilibrage des équations par la méthode ionique-électronique

1. Identifier les éléments dont le nombre d'oxydation change durant la réaction
2. Ecrire le canevas de l'équation en ne faisant intervenir que les composés de départ et les produits dont le nombre d'oxydation change.



3. Ecrire les équations partielles concernant respectivement l'agent oxydant Ox_1 et l'agent réducteur



4. Equilibrer chacune des réactions partielles en y ajoutant les réactifs A, B, ... et les produits C, D, ... nécessaires à l'équilibrage des atomes.
5. Equilibrer les charges nettes dans chacune des équations partielles en ajoutant les électrons nécessaires.
6. Ajouter les deux équations partielles équilibrées séparément.
7. Vérifier que les bilans de masses (des atomes) et de charges soient satisfaits.