

- Quantités chimiques
- Stoechiométrie: conservation de la matière
- Equilibrage des réactions redox

Ce qu'il faut savoir (réactions chimiques)

- Equilibrer une réaction chimique
- Relier le nombre de moles d'une espèce chimique à sa masse
- Relier le nombre de moles d'une espèce chimique à sa concentration dans une solution
- Relier le nombre de moles d'un gaz parfait à sa pression et à son volume à une température donnée (loi des gaz parfaits)
- Calculer la pression partielle d'un gaz dans un mélange
- Identifier le ou les réactifs limitants d'une réaction complète (totale)
- Calculer le nombre de moles de réactifs et de produits à la fin d'une réaction complète
- Equilibrer une réaction redox

Equation chimique

Matériaux de départ

Substances formées

Réactifs Produits

- Formule des réactifs et des produits
- Nombre de molécules, atomes, ions impliqués
- Flèche vers la droite : la réaction inverse n'a pas lieu

Exemple

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

Coefficient stoechiométrique

- Conservation du nombre de chacun des atomes
- Conservation de la charge électrique totale

Indications supplémentaires

à droite de la formule

- (g) phase gazeuse
- (I) phase liquide
- (s) phase solide
- (sol) solution
- (aq) solution aqueuse

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Lorsqu'il y a le même nombre d'atomes de chaque élément des deux côtés de la flèche, la réaction est équilibrée.

Classification des réactions

Par type de réaction

Equilibre (cas général, défini par thermodynamique)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Réaction complète (équilibre déplacé)

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

∆: chauffage

chaux

Système ouvert, pas d'accumulation de CO₂



Industrie: acierie, verrerie, cimenterie

L'oxyde de calcium, «chaux vive», est un produit obtenu par calcination du calcaire à 825 ° C.

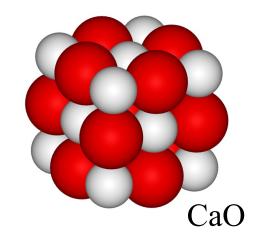
Par transformation chimique

Transfert de protons acide-base

Transfert d'électrons oxydation-réduction

Fixation de ligands complexation

Substitution, dissociation, précipitation....



Notation particulière: réactions en solution

Équation moléculaire (globale)

$$2 \text{ KI (aq)} + \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ (aq)} \longrightarrow 2 \text{ KNO}_3 \text{ (aq)} + \text{PbI}_2 \text{ (s)}$$
solution solution Précipité insoluble

Equation ionique complète

$$2 K^{+}(aq) + 2I^{-}(aq) + Pb^{2+}(aq) + 2 NO_{3}^{-}(aq) \longrightarrow 2 K^{+}(aq) + 2 NO_{3}^{-}(aq) + PbI_{2}(s)$$

 K^+ , NO_3^- sont des ions spectateurs ils ne participent pas à la réaction de précipitation mais sont présents dans la solution

Equation ionique nette

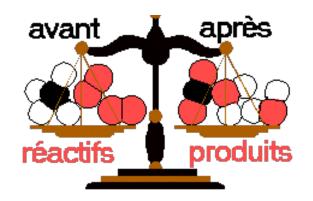
$$2I^{-}(aq) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$$

L'équation ionique nette s'écrit sans les ions spectateurs

Stoechiométrie

Loi de conservation de masse

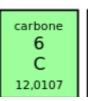
Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse est conservée. (sauf en cas de réaction nucléaire) Interprétation de Dalton : au cours d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils changent de partenaires.

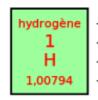


Les coefficients stoechiométriques sont introduits pour équilibrer les réactions : même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche.

Exemple: combustion du butane (C_4H_{10})

1 mole de carbone pèse 12.0107g







Stoechiométrie

Exemple: Combustion du propane en proportion stœchiométrique de réactifs.

$$a C_3H_8(g) + b O_2(g) \longrightarrow c CO_2(g) + d H_2O(l)$$

$$3 a = c$$

 $8 a = 2 d$ Conservation de la masse
 $2 b = d + 2 c$ Pour chaque élément: C, H, O

3 équations, 4 inconnues : système indéterminé Le rapport entre ces 4 inconnues peut être obtenu mathématiquement On fixe arbitrairement la valeur d'une inconnue (généralement de manière à avoir les plus petits coefficients stoechiométriques entiers)

Soit
$$a = 1$$
 $c = 3, d = 4, b = 5$

La mole (mol)



Unité qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles.

Définitions

1 mole d'atomes = quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g de ¹²C pur.

Ce nombre : nombre d'Avogadro (N_A) = 6.022 x 10^{23} mol⁻¹

Nouvelle définition IUPAC 2018 la mole est l'unité de quantité de matière qui contient 6.02214076 x 10²³ particules élémentaires

Quantité de matière / microscopique

Masse atomique

```
unité de masse atomique (uma): 1/12 masse d'un atome de ^{12}C 1 uma = 1 Da = 1.66054 \times 10^{-24} g
```

La masse atomique d'un élément tient compte de l'abondance naturelle des différents isotopes et peut être considérée comme une donnée expérimentale affichée sur le tableau périodique.

masse atomique de l'oxygène: $15.9994 \text{ u.m.a.} = 15.9994 \text{ x } 1.66054 \text{ x } 10^{-24} \text{ g} = 2.65676 \text{ x } 10^{-24} \text{ g}$

- Masse moléculaire est la somme des masses de chacun des atomes constituant une molécule. Elle est aussi donnée en u.m.a. ou Da.
- * le défaut de masse est négligeable dans une liaison chimique

masse moléculaire de H_2O : (2 x 1.0079) + (1 x 15.9994) = 18.0152 Da = 2.99 x 10^{-23} g

Quantité de matière / macroscopique

• Masse molaire d'un élément ou d'une molécule

Masse d'une mole de molécules (atomes, ions etc.) donnée en g/mol On la calcule ainsi à partir des données du tableau périodique:

$$M = \sum_{i} M_{i}(E_{i}) \times n_{i}$$

La masse molaire est la somme de la masse atomique M_i de chaque élément E_i qui compose la molécule, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présent dans la molécule.

Masse molaire : H_2O (2 x 1.0079) + (1 x 15.9994) g= 18.0152 g mol⁻¹

On remarque que la masse molaire en g mol⁻¹ a la même valeur numérique que la masse moléculaire en u.m.a. (Da).

Loi des gaz parfaits

Gaz parfait: modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz à basse pression.

- a) Les interactions entre les particules de gaz peuvent être négligées
 - b) Le volume des molécules de gaz est négligeable par rapport au volume total V

P: pression

PV = nRT

V : volume occupé par le gaz

n : nombre de moles

T : température

R : constante des gaz parfaits

Conditions standard

Set de conditions pour réaliser des mesures expérimentales et pouvoir ensuite les comparer

Anciennement, on utilisait P = 1 atm

P = 1 bar(dont l'usage n'a pas complètement disparu)

La température ne fait pas directement partie des conditions standard, elle est néanmoins généralement choisie à 25° C (298K)

Conditions normales de pression et température

P = 1 atm = 101. 325 kPa

 $T = 273,15 \text{ K } (0^{\circ} \text{ C})$

Dans ces conditions, une mole de gaz occupe un volume de 22.4 L.

Loi des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

$$T/K = t/^{\circ} C + 273.15$$

1 atm = 1.013 bar = 1.013×10^5 Pa

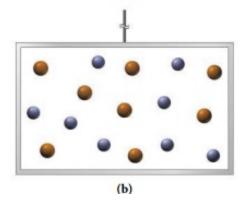
R	V	Р	Т	n
0.0821 L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	atm	K	mol
0.0831 L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	bar	К	mol
8.314 L.kPa.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	kPa	К	mol
8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	m ³	Pa	К	mol

Pour n= 1 mol, T = 273.15 K (0° C), P = 1 atmOn calcule V= nRT/P = (1 mol * 0.0821 L atm K⁻¹ mol⁻¹ *273.15 K)/ 1 atm= 22.4 L ou V= nRT/P = (1 mol * 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹ *273.15 K)/ 1.013 10⁵ Pa = 2.24 10⁻² m³ 1 J = 1 Nm et 1 Pa = 1 N/m²

Pression partielle d'un gaz dans un mélange

La pression partielle d'une espèce i, P_i , dans un mélange est la contribution de la seule espèce i à la pression totale

Ne Ar



Pour un gaz parfait: loi de Dalton

$$P_i = x_i \cdot P_{tot}$$

où x_i est la fraction molaire de l'espèce i (nombre de mol de l'espèce i/nombre de mol total des espèces présentes)

$$\begin{split} &P_{tot} \ V_{tot} = n_{tot} \ R \ T \\ &où \ P_{tot} = P_{Ar} + P_{Ne} \ et \ n_{tot} = n_{Ar} + n_{Ne} \end{split}$$

$$P_{Ar} V_{tot} = n_{Ar} R T$$

$$\frac{P_{Ar}}{P_{tot}} = \frac{n_{Ar}}{n_{tot}}$$

$$P_{Ar} = \frac{n_{Ar}}{n_{tot}} \mathbf{x} \ P_{tot}$$

Unités de concentrations pour solutions

Concentration	Unités	Définition
	1.014	
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire χ		n(soluté)/[n(soluté)+n(solvant)]
% volumique		V(soluté) / V(solution) x 100
% masse		m(soluté)/m(solution) x 100



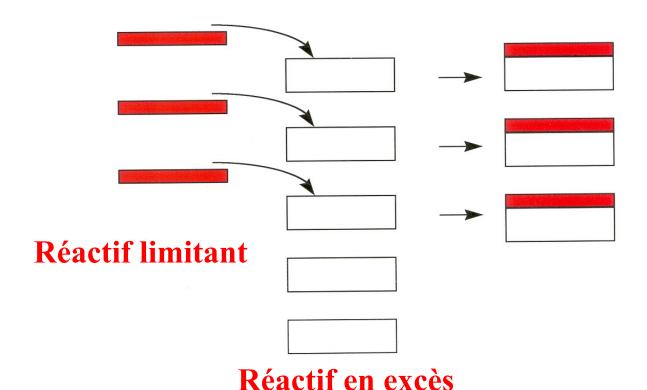
Molarité (M) est l'unité de concentration la plus fréquemment utilisée en chimie

Exercice 7.2.2: H₂SO₄ 98 % masse: une solution de 100g (H₂SO₄ + impuretés) contenant 98 g H₂SO₄ et 2 g d'impuretés

Réactif limitant

(conditions: non-stœchiométriques)

Le réactif limitant pour une réaction donnée est le réactif qui détermine la quantité maximum de produit qui peut être formée.



Réactif limitant

Combustion du propane

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

- La flèche vers la droite indique que la réaction inverse n'a pas lieu.
- Pour cette réaction le rapport molaire optimale entre les réactifs C₃H₈ et O₂ est de 1:5 et que les produits CO₂ et H₂O se formeront toujours dans le rapport molaire 3:4
- Pour toute autre rapport molaire de réactifs, il restera à la fin de la réaction un excès de C₃H₈
 ou de O₂. Dans ce cas, le nombre de moles de produits formé sera déterminé par le nombre de moles du réactif en défaut (réactif limitant)
- Par exemple, si l'on brûle 1 mol C₃H₈ avec 7.5 mol de O₂, il se formera 3 mol CO₂, 4 mol H₂O et il restera 2.5 mol O₂ intactes à la fin de la réaction.
 Le réactif limitant est le propane C₃H₈

Rendement de formation d'un produit

$$A \rightarrow B$$

$$\eta_s(\%) = \frac{\text{masse de B pratique}}{\text{masse de B th\'eorique}} x 100 = \frac{\text{mole de B pratique}}{\text{mole de B th\'eorique}} x 100$$

 $\eta < 100\%$ dans les cas:

i) Réactions incomplètes (réversibles)

$$A \longrightarrow B$$

ii) formation des autres produits secondaires (C et D)

$$A \longrightarrow \begin{array}{c} \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{C} \\ \mathbf{D} \end{array}$$

Pour éliminer le gaz toxique NO₂ on le fait réagir avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de Pt selon:

$$a \cdot H_2(g) + b \cdot NO_2(g) \longrightarrow c \cdot N_2(g) + d \cdot H_2O(g)$$

Combien de moles de H₂ faut-il pour éliminer une mole de NO₂ ?

$$4 \cdot H_2(g) + 2 \cdot NO_2(g) \longrightarrow 1 \cdot N_2(g) + 4 \cdot H_2O(g)$$

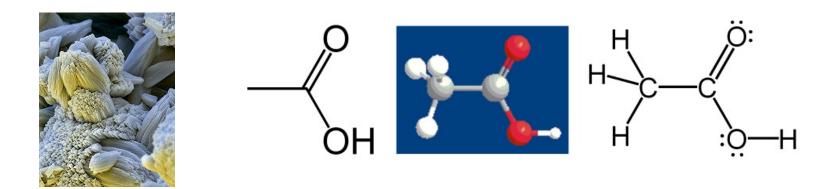
A. 4

B. 2

C. 0.5

D. 1

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$



Peut-on dissoudre 10 g de calcaire dans 50 ml de vinaigre ? (vinaigre: solution aqueuse de 1 mol/litre CH₃COOH)?

Masse molaire $CaCO_3 = 100 \text{ g/mol}$

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$

10 g de CaCO₃:

$$10 \text{ g} / (40 + 12 + 3 \text{ x } 16) \text{g/mol} = 10 \text{ g} / (100 \text{ g/mol}) = 0.1 \text{ mol } CaCO_3$$

50 ml de vinaigre, 1 mol/L: $0.05 L x 1 mol/L = 0.05 mol CH_3COOH$

Or pour 0.1 mol de CaCO₃, il faudrait 0.2 mol CH₃COOH

Il y a donc un défaut de CH₃COOH (réactif limitant) et un excès de CaCO₃.

Avec $0.05 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$, on peut dissoudre au maximum 0.05/2 = 0.025 mol, soit 2.5 g de calcaire.

Types de réactions chimiques

I) Réactions sans transfert d'électrons

NaOH (aq) + HCl (aq)
$$\longrightarrow$$
 NaCl (aq) + H₂O (l)

Conservation de la masse

II) Réactions avec transfert d'électrons (réaction rédox)

$$2Ag^{+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$$
 Cu: réducteur Ag+: oxydant oxydant Cu: réducteur Cu: réducteur Cu: réducteur Cu: réducteur Ag+: oxydant Cu: réducteur Ag+: oxydant Conservation de la masse

 $Ag^+ + 1 e^- \longrightarrow Ag$

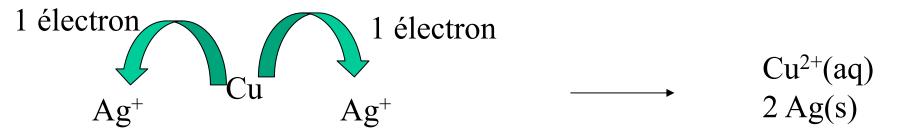
$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$$

Conservation de la charge globale

$$Ag^{+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$$
 FAUX

Le nombre d'atomes d'Ag et de Cu est conservé mais pas la charge: la réaction n'est pas équilibrée

Au niveau moléculaire, la réaction qui se passe est un transfert d'électrons de Cu (donneur d'électrons, réducteur) à Ag⁺(accepteur d'électrons, oxydant).



Un atome de cuivre donne deux électrons et le cation Ag⁺ n'en reçoit qu'un seul. Il faut donc deux atomes de Ag⁺ pour un atome de Cu afin que le nombre d'électrons donnés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons acceptés par l'oxydant.

Le degré d'oxydation

Le degré d'oxydation (d.o) indique le nombre d'électrons que chaque atome aurait donné ou reçu par rapport à l'état neutre si les liaisons dans lesquelles ces atomes sont impliqués étaient de nature purement ionique. Si l'électronégativité des deux atomes liés est la même (par exemple, si les atomes liés sont un même élément), alors la liaison ne contribue pas au calcul du d.o.

Considérons les exemples suivant: chaque liaison est considérée comme ionique. Formellement, on transfère pour chaque liaison les électrons sur l'atome le plus électronégatif. On fait ainsi apparaître une charge fictive de -1 sur O et de +1 sur H et C pour chaque liaison

H-O-H H-O-O-H
$$O = C = O$$

+1 -2 +1 +1 -1-1+1 -2 +4 -2

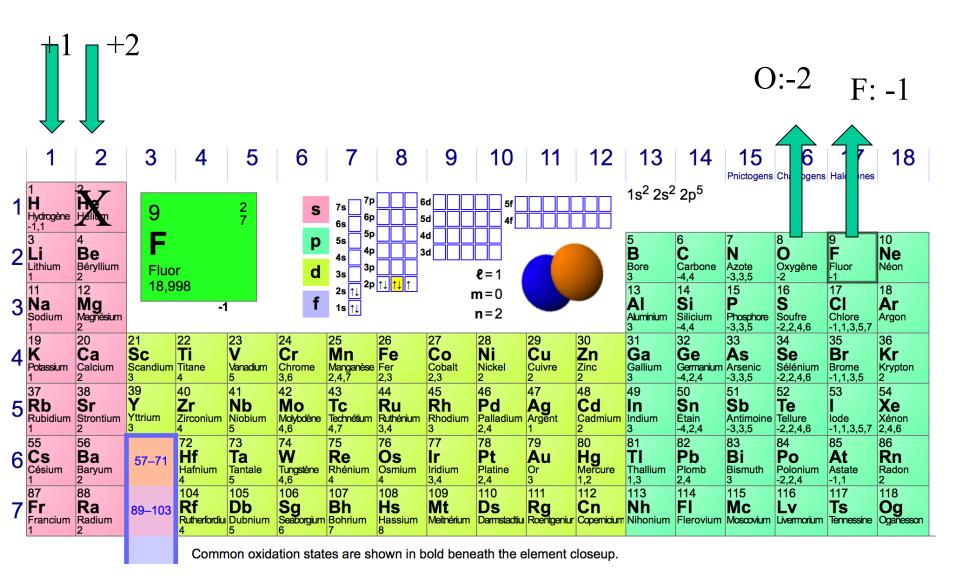
d.o. -1: inhabituel pour O

Règles définissant le degré d'oxydation

Dans un composé:

- Le fluor a toujours un d.o. égal à -1.
- Les métaux alcalins (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à +1.
- Les métaux alcalino-terreux (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à +2.
- L'hydrogène possède dans la quasi-généralité des cas un d.o. égal à +1, à l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de -1,
- L'oxygène a le plus souvent un d.o. égal à –2, sauf s'il est lié avec lui-même ou avec du fluor

Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des d.o. des atomes est nulle. En revanche si le composé est chargé, cette somme est égale à la charge de l'ion.



Quel est le degré d'oxydation du chrome dans Cr₂O₇²-Considérer que le degré d'oxydation de l'oxygène est -2

- 1) + 3
- 2) +6
- 3) + 7
- 4) + 8

Equilibrage de l'équation chimique

- 1. Repérer les éléments dont le degré d'oxydation (D.O.) change au cours de la réaction.
- 2. Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons acquis par l'oxydant; ceci permet de trouver quatre coefficients.
- 3. S'il figure dans l'équation d'autres substances dont le D.O. n'est pas affecté, il faut trouver le coefficient de ces substances par un bilan des masses.
- 4. Si des réactifs et/ou des produits sont des ions, il faudra vérifier le calcul par un bilan des charges.

Equilibrage d'une réaction rédox

$$HBr + KCIO_3 \longrightarrow Br_2 + H_2O + KCI$$

1. Eléments dont le DO change : Br, Cl

2.
$$_{-1}$$
 $_{+5}$ $_{-1}$ $_{+6 e^{-}}$ $_{-1 e^{-}}$

^{*} Cette équation chimique s'équilibre assez facilement sans considérer le nombre d'électrons transférés ce qui n'est pas toujours le cas.

Equilibrage d'une réaction rédox

1. Assigner les degrés d'oxydation (D.O.)

$$H_2C_2O_4 + H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2$$
+1

D.O obligatoire

$$H_2C_2O_4 + H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2$$
 sommeD.O.
+1 +3 -2 +1 +7 -2 +2 =charge de l'ion



Le degré d'oxydation est donné pour chaque atome $2 \times 1 + (2 \times D.O.C) + (4 \times -2) = 0$

Le degré d'oxydation de C dans H₂C₂O₄ vaut +3

2. On identifie les espèces qui échangent des électrons.

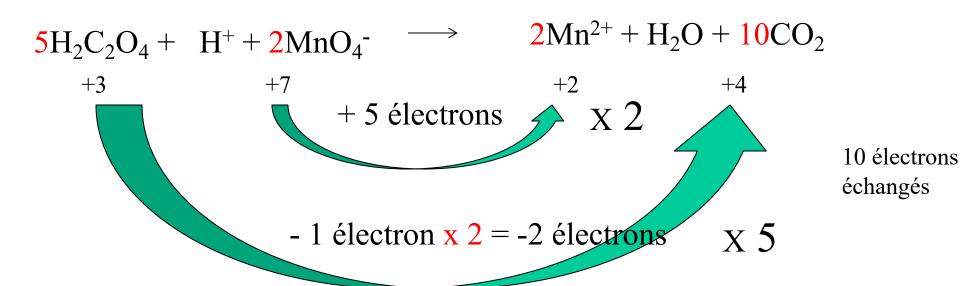
- -1 molécule de MnO₄- accepte 5 électrons pour former 1 ion Mn²⁺ (ce qui est équivalent à dire que 1 mole de MnO₄- accepte 5 moles d'électrons pour former 1 mole de Mn²⁺)
- -1 molécule de H₂C₂O₄ donne 2 électrons

$$H_2C_2O_4 + H^+ + MnO_4$$
 \longrightarrow $Mn^{2+} + H_2O + CO_2$
 $+3$ $+7$ $+5$ électrons \longrightarrow -1 électron $\times 2 = -2$ électrons



Comme il y a deux atomes de carbone dans $H_2C_2O_{4,}$ il faut deux électrons pour transformer une molécule de $H_2C_2O_4$ en molécules de CO_2

3. On a décrit le transfert d'électrons associés à une molécule de chacun des réactifs. On introduit ensuite les coefficients stoechiométriques pour que le nombre d'électrons donnés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant



On obtient ainsi les coefficients stoechiométriques des espèces Redox

4. Conservation des atomes

$$5H_2C_2O_4 + H^+ + 2MnO_4^- \longrightarrow$$

$$2Mn^{2+} + H_2O + 10CO_2$$

Conservation des atomes d'oxygène

28 atomes d'oxygène

20 +x atomes d'oxygène x=8 (8 H₂O)

$$5H_2C_2O_4 + H^+ + 2MnO_4$$
 \longrightarrow

$$2Mn^{2+} + 8 H_2O + 10 CO_2$$

Conservation des atomes d'hydogène 10 + x

$$5H_2C_2O_4 + 6 H^+ + 2MnO_4^-$$

$$2Mn^{2+} + 8 H_2O + 10 CO_2$$

Conservation of charges: +4

+4