



Réactions chimiques

Quantités chimiques

Stœchiométrie et conservation de la matière

Types de réactions

Equilibrage de réactions redox

Matériaux de départ

Substances formées

Réactifs \longrightarrow Produits

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

Exemple



Coefficient stœchiométrique

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

Equation chimique

Indications supplémentaires

(g) phase gazeuse

(ℓ) phase liquide

(s) phase solide

(sol) solution

(aq) solution aqueuse

Formule chimique (g, ℓ, s, sol ou aq)

Exemple



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

Par type de réaction :

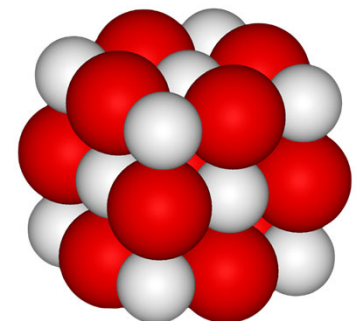
- **Equilibre** (cas général, défini par la thermodynamique, voir § thermo)



- **Réaction complète** (équilibre déplacé complètement à droite)



Chaux : (aciérie, verrerie, cimenterie)
L'oxyde de calcium (chaux vive, CaO)
est un produit obtenu par calcination du
carbonate de calcium (calcaire, CaCO₃)
à 825°C.



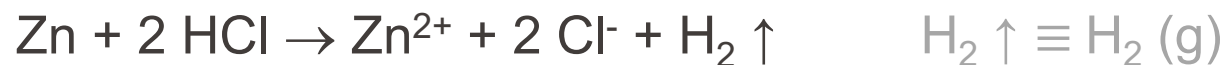
CaO

Par transformation chimique :

- **Transfert de protons** (acide-base)



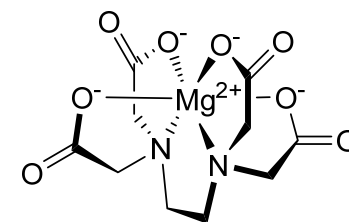
- **Transfert d'électrons** (oxydo-réduction / redox)



- **Fixation de ligands** (complexations)



- **Substitution, dissociation, précipitation, etc...**



[Mg(EDTA)]²⁻

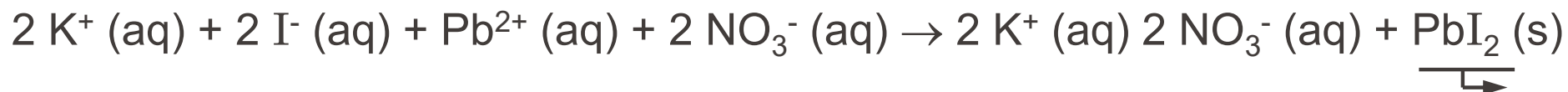
EPFL Notation particulière : réaction de précipitation

6

Equation moléculaire globale

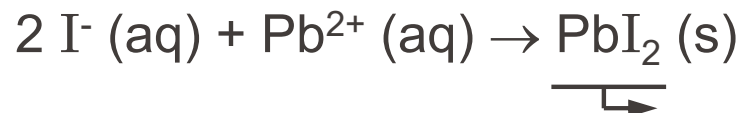


Equation ionique complète



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

Equation ionique nette



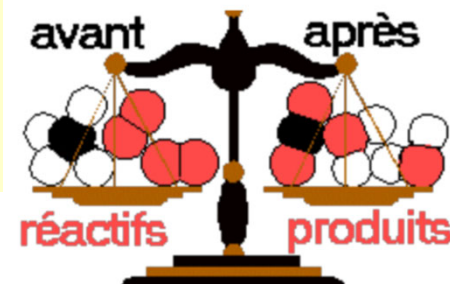
Golden Rain Experiment



Loi de conservation de masse

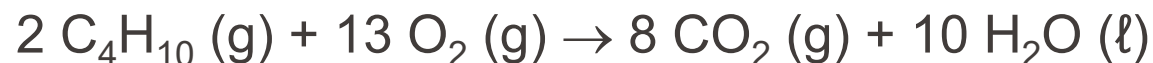
Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse est conservée (sauf en cas de réaction nucléaire).

Interprétation de Dalton : Au cours d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils changent de partenaires.

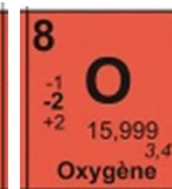
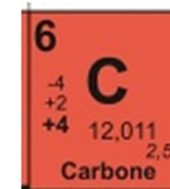
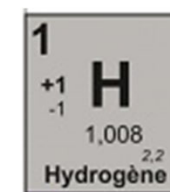


Les coefficients stœchiométriques sont introduits pour équilibrer les réactions : même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche.

Exemple : Combustion du butane (C_4H_{10})



En mole	2	13	8	10
En masse [g]	$2 \cdot 58 = 116$	$13 \cdot 32 = 416$	$8 \cdot 44 = 352$	$10 \cdot 18 = 180$
	Total réactifs = 532 g		Total produits = 532 g	



La mole [mol]

- **Unité** qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles.
- Historiquement liée à la quantité de matière ayant le même nombre d'atomes qu'une quantité définie d'un atome de référence (par exemple 12,00 g de ^{12}C pur). Ce nombre d'atome est appelé **nombre d'Avogadro** (N_A).

Définition IUPAC 2018 : La mole est l'unité de quantité de matière qui contient $6,02214076 \cdot 10^{23}$ parties (atomes, ions, molécules, particules ou objets).

Le **nombre d'Avogadro** (N_A) est dès lors une constante universelle fixée à $6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masse atomique

Dalton [Da]

Unité de masse atomique [uma] : $1 \text{ uma} = 1 \text{ Da} = 1/N_A = 1,660539 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

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

Exemple masse atomique de l'oxygène :

$$15,9994 \text{ uma} = 15,9994 \cdot 1,660539 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 2,65676 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ mol d'oxygène pèse donc : } 2,65676 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot 6,02214076 \cdot 10^{23} = 15,9994 \text{ g}$$

La masse atomique de l'oxygène est donc 15,9994 g/mol

$$\Rightarrow 1 \text{ uma} = 1 \text{ g/mol (nouvelle définition uma} = 1/N_A)$$

Masse moléculaire et masse molaire

Masse moléculaire : Somme des masses de chacun des atomes constituant une molécule. Elle est aussi donnée en uma ou Da. (échelle atomique)

**Le défaut de masse est négligeable dans une liaison chimique*

Masse molaire : Masse d'une mole de la molécule. Elle correspond à la masse moléculaire exprimée en $\text{g/mol} = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. (échelle macroscopique)

Exemple masse moléculaire H_2O :

$$M = 2 \cdot 1,0079 + 15,9994 = 18,0152 \text{ g/mol}$$

1 L d'eau pèse 997,047 g à 25°C.

Il y a donc $997,047 / 18,0152 = 55,34$ mol d'eau par litre.

Quantité de matière (nombre de mole)

Quantité de
matière [mol]

$$n = \frac{m}{M}$$

masse [g]

masse
molaire
[g/mol]

Exemple: Combustion du propane en **proportion stœchiométrique** de réactifs.



$$\text{C} : 3 a = c$$

$$\text{H} : 8 a = 2 d$$

$$\text{O} : 2 b = 2 c + d$$

**Conservation de la masse
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 stœchiométriques entiers).

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

Loi des gaz parfaits

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

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

$$p V = n R T$$

p : pression

V : volume occupé par le gaz

n : quantité de matière de gaz (nombre de moles)

T : température

R : constante des gaz parfaits

Unités ???

$$p V = n R T$$

Unités SI

$$n : [\text{mol}]$$

$$T : [\text{K}]$$

$$p : [\text{Pa}] = [\text{N m}^{-2}] \quad V : [\text{m}^3]$$

$$\Rightarrow p V : [\text{N m}^{-2}] [\text{m}^3] = [\text{N m}] = [\text{J}] \text{ (énergie)}$$

$$\Rightarrow n R T \text{ en } [\text{J}] \Leftrightarrow R [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$R \cong 8,31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Nombre d'Avogadro

$$R = N_A \cdot k_B$$

Constante de Boltzmann
($k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

La loi des gaz parfaits s'utilise donc avec $R \cong 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ uniquement pour des pressions en **Pa**, des volumes en **m³** et des températures en **K**.

Il faut donc convertir ces variables dans les bonnes unités (unités SI).

Alternative : Utiliser d'autres valeurs de R adaptées aux bar, atm, ou L. Par ex. $0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$p V = n R T$$

Pression standard

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

$$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

La température dans les conditions standard est généralement de $T = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$.

$$T [\text{K}] = T [^\circ\text{C}] + 273,15$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Conditions normales de pression et de température

$$p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg}$$

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

- 1 mol d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4 L dans les conditions normales à 1 atm et 0°C.
- Ce *volume molaire* est de 24,8 L à 1 bar et 25°C.

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 P_{tot} .

Pour un gaz parfait \rightarrow loi de Dalton

$$p_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$$

où x_i est la fraction molaire de l'espèce i .

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

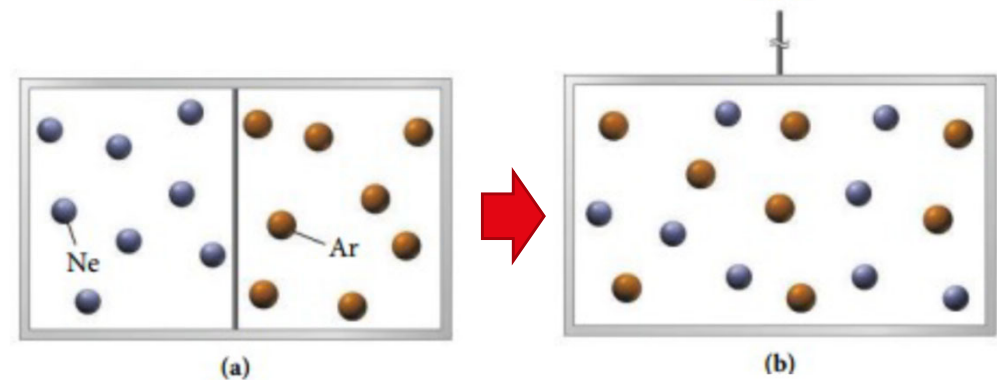
$$P_{\text{tot}} V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} R T$$

$$P_{\text{tot}} = p_{\text{Ar}} + p_{\text{Ne}} \text{ et } n_{\text{tot}} = n_{\text{Ar}} + n_{\text{Ne}}$$

$$p_{\text{Ar}} V_{\text{tot}} = n_{\text{Ar}} R T$$

$$\Rightarrow \frac{p_{\text{Ar}}}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{tot}}} \Rightarrow p_{\text{Ar}} = \frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

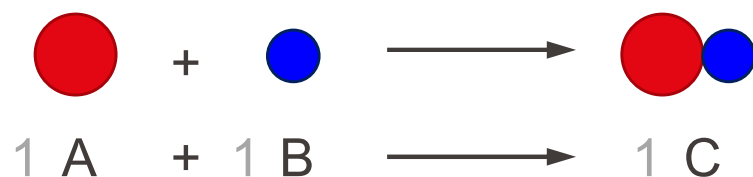
$$\Rightarrow x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{p_i}{P_{\text{tot}}}$$



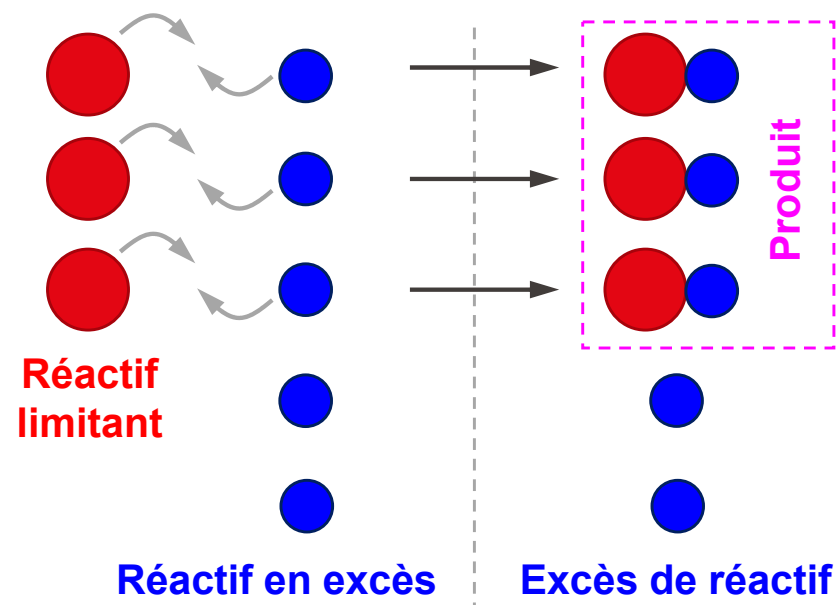
Réactif limitant

- En conditions non-stœchiométrique, il y aura forcément un **réactif en excès** et un **réactif limitant**.
- Le **réactif limitant**, pour une réaction donnée, est le réactif qui détermine la **quantité maximum de produit** qui peut être formée.

Réaction stœchiométrique

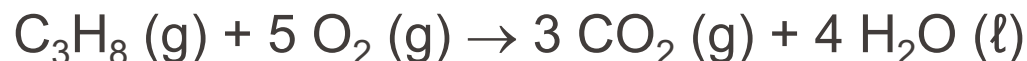


Réaction non-stœchiométrique



Réactif limitant

Combustion du propane



- La flèche vers la droite indique que la réaction inverse n'a pas lieu.
- Le rapport stœchiométrique optimal des réactifs pour cette réaction est de 1:5 entre C_3H_8 et O_2 .
- Les produits se formeront toujours dans le rapport molaire 3:4 entre CO_2 et H_2O .
- Pour toute autre rapport molaire de réactifs, il restera à la fin de la réaction un excès de C_3H_8 ou de O_2 . Dans ce cas, le nombre de moles de produits formé sera déterminé par le nombre de moles du réactif en défaut (réactif limitant).

Exemple : Si l'on brûle 1 mol C_3H_8 avec 7,5 mol de O_2 , il se formera 3 mol CO_2 , 4 mol H_2O et il restera 2,5 mol O_2 intactes à la fin de la réaction. Le réactif limitant est le propane C_3H_8 .

Rendement de formation d'un produit



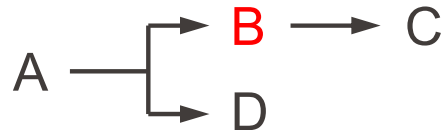
$$\eta = \frac{\text{mole de B pratique}}{\text{mole de B théorique}} = \frac{\text{masse de B pratique}}{\text{masse de B théorique}}$$

$\eta < 100\%$ si:

- 1) Réaction incomplète (réversible)

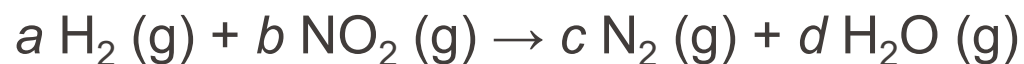


- 2) Formation de produits secondaires (C et D), réactions parasites



Question

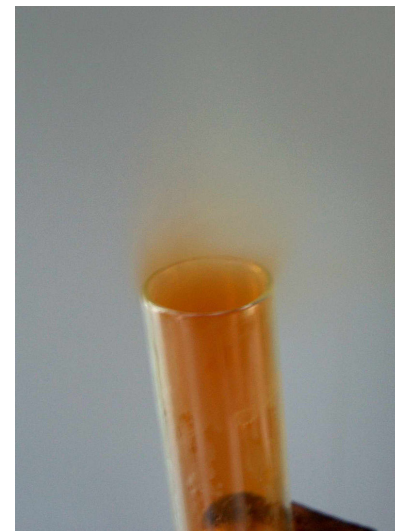
- Pour éliminer le gaz toxique NO_2 on le fait réagir avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de Pt selon:



Quelle quantité de matière de dihydrogène faut-il pour éliminer une mole de dioxyde d'azote?



- A. 4
- B. 2
- C. 0,5
- D. 1



NO_2

Question

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



Masse molaire CaCO₃ = 100 g/mol

$$m(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ g} \Rightarrow n(\text{CaCO}_3) = m/M = 10/100 = 0,1 \text{ mol}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50 \text{ mL}, c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ M (M = mol/L)}$$

$$\Rightarrow n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c \cdot V = 1 \cdot 50/1000 = 0,05 \text{ mol}$$

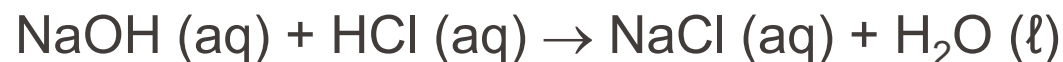
Or, pour faire réagir 0,1 mol de CaCO₃, il faudrait 0,2 mol de CH₃COOH.

Il n'y a donc pas assez de CH₃COOH. L'acide acétique est le réactif limitant.

Avec 0,05 mol de CH₃COOH, on peut dissoudre max 0,05/2 = 0,025 mol, soit 2,5 g de calcaire.

Types de réactions chimiques

- Réactions **sans transfert d'électrons**



Conservation de la masse

- Réactions **avec transfert d'électrons** (réaction redox)



Oxydant

Réducteur

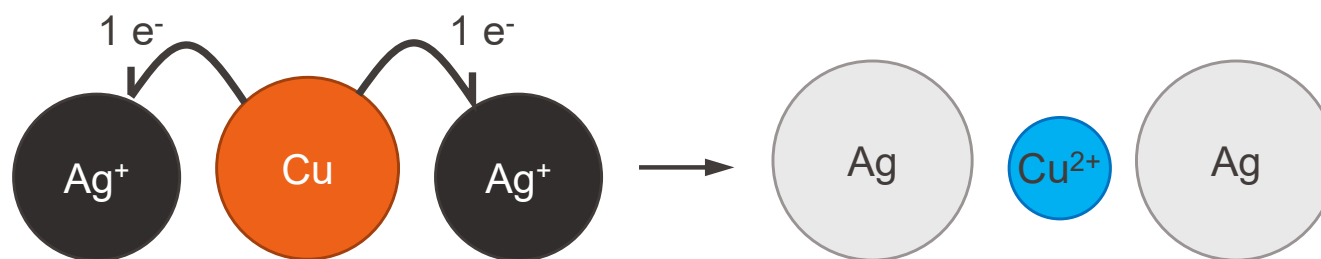
- Conservation de la masse
- Conservation de la charge
- Conservation du nombre d'électrons échangés





Le nombre d'atomes de Ag et 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.

Règles définissant le degré d'oxydation

Dans un composé :

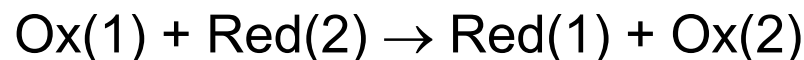
- **F** a toujours un d.o. égal à **-1**.
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+1**.
- Les **métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+2**.
- **H** possède dans la quasi-généralité des cas un d.o. égal à **+1**, à l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de **-1** (voir $\Delta\chi$).
- **O** a le plus souvent un d.o. égal à **-2**, sauf s'il est lié avec lui-même ou avec F.
- Les **métaux de transitions** peuvent avoir plusieurs d.o. possibles pour un même élément. Leurs d.o. peuvent être trouvés dans certains **tableaux périodiques**.
- La somme des d.o. des atomes est égale à la charge de la molécule (0 si molécule ou radical neutre, +x pour les espèces cationiques, -y pour les espèces anioniques).

Question

- Quel est le degré d'oxydation du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?
(considérer que le d.o. de O est de -2)
- a) +3
 - b) +6
 - c) +7
 - d) +8

Degré d'oxydation et réactions redox

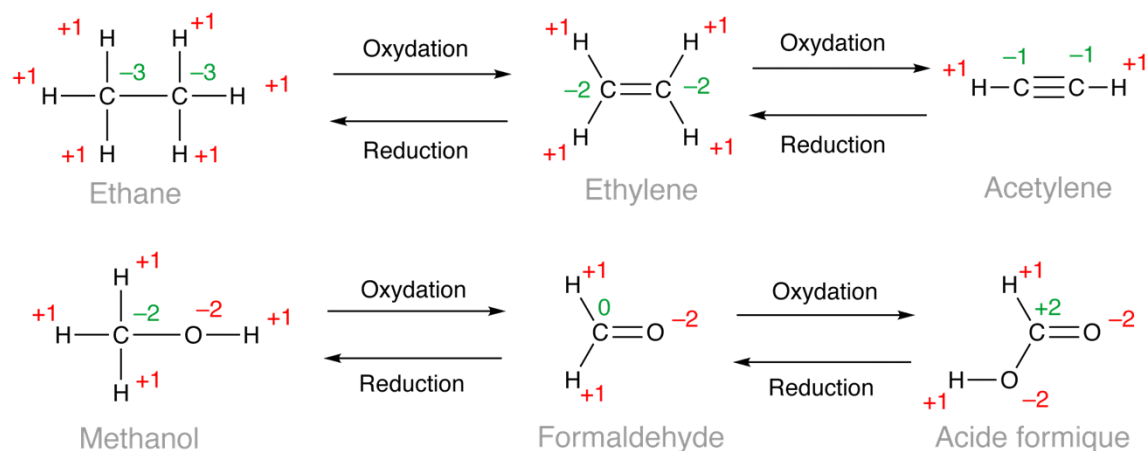
- Les degrés d'oxydation de l'oxydants et du réducteur changent lors d'une réaction redox.
- L'oxydant acceptera des électrons et sera réduit (réduction du degré d'oxydation). Le réducteur donnera des électrons et sera oxydé (augmentation du degré d'oxydation).



- L'espèce oxydée Ox(1) se réduit Red(1) en espèce réduite et l'espèce réduite Red(2) s'oxyde en espèce oxydée Ox(2).
- **Dans les réactifs, l'espèce oxydée (Ox) est l'oxydant et l'espèce réduite (Red) est le réducteur.** Un oxydant oxyde l'espèce réduite, donc le réducteur. Un réducteur réduit l'espèce oxydée, donc l'oxydant.

Degré d'oxydation et réactions redox des molécules organiques

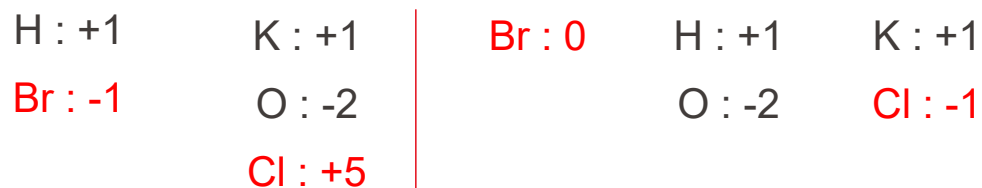
- Dans les réactions organiques, la réduction correspond souvent à l'ajout de 2 H ou à la suppression d'un O et l'oxydation à la suppression de 2 H ou à l'addition d'un O :



Equilibrage d'une réaction redox

1. Lister les d.o. de tous les atomes de la réaction.
2. Repérer les éléments dont le d.o. change au cours de la réaction.
3. Ecrire les demi-équations des éléments qui changent de d.o. en ajoutant des électrons comme produit ou réactif.
4. Equilibrer le nombre d'électrons donné par le réducteur avec ceux accepté par l'oxydant. Ceci permet de trouver quatre coefficients.
5. Equilibrer les atomes dont le d.o. ne change pas (bilan des masses).
6. Vérifier le bilan des charges.

Equilibrage d'une réaction redox

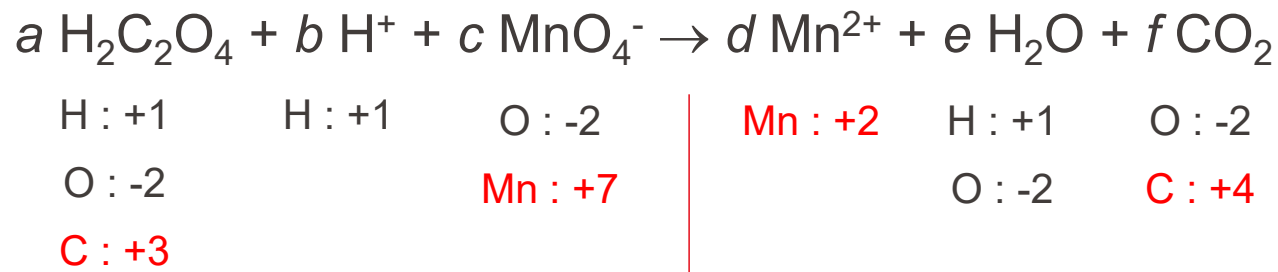


Vérification bilan : 6 H \rightarrow 6 H, 3 O \rightarrow 3 O, 1 K \rightarrow 1 K ✓

Charge totale : neutre \rightarrow neutre ✓

* Cette équation chimique s'équilibre assez facilement sans considérer le nombre d'électrons échangés, ce qui n'est pas toujours le cas.

Equilibrage d'une réaction redox



C : +3 \rightarrow +4 + 1 e⁻ (oxydation : Red \rightarrow Ox + x e⁻)

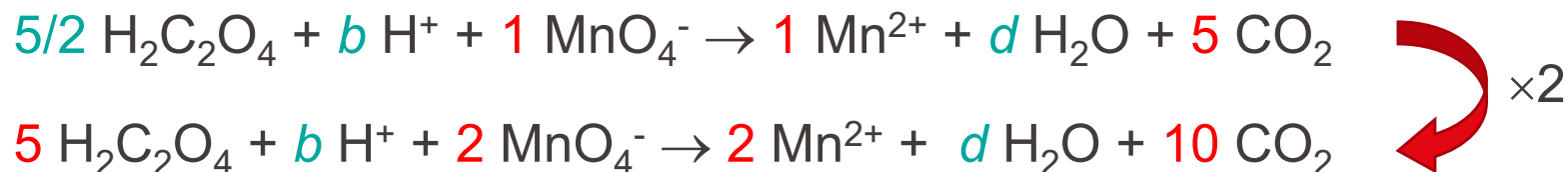
Mn : +7 + 5 e⁻ \rightarrow +2 (réduction : Ox + y e⁻ \rightarrow Red)

\Rightarrow 5 C + 1 Mn : 5 e⁻ échangés



Les coefficients stœchiométriques doivent être des entiers !

Equilibrage d'une réaction redox



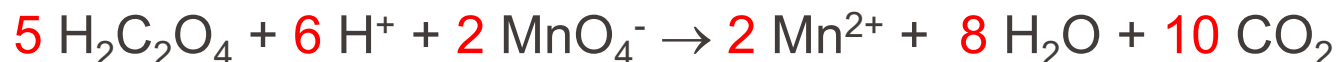
Bilan de masse :

Conservation des atomes d'oxygène...

$$(5 \cdot 4 + 2 \cdot 4) \text{O} \rightarrow (d + 10 \cdot 2) \text{O} \Rightarrow 28 \text{O} \rightarrow (d + 20) \text{O} \Rightarrow d = 8$$

Conservation des atomes d'hydrogène...

$$(5 \cdot 2 + b) \text{H} \rightarrow 2 \cdot d \text{H} \Rightarrow (10 + b) \text{H} \rightarrow 2 \cdot 8 \text{H} \Rightarrow b = 6 \quad \checkmark$$



Bilan des charges :

$$6(1+) + 2(1-) = 4+ \rightarrow 2(2+) = 4+ \quad \checkmark$$

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