

Stoechiométrie

1. Quantités chimiques
2. Équilibrage d'une réaction chimique
3. Équilibrage d'une réaction rédox

Quantité de matière / microscopique

- **Masse atomique**

unité de masse atomique (*u.m.a.*): 1/12 masse d'un atome de ^{12}C
 $1 \text{ u.m.a.} = 1 \text{ Da} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$

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:

$$15.9994 \text{ u.m.a.} = 15.9994 \times 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g} = 2.65676 \times 10^{-24} \text{ g}$$

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

masse moléculaire de H_2O :

$$(2 \times 1.0079) + (1 \times 15.9994) = 18.0152 \text{ Da} = 2.99 \times 10^{-23} \text{ g}$$

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 ^{12}C pur.

Ce nombre : nombre d'Avogadro (N_A) = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1 atome de ^{12}C pèse 12 Da (12 u.m.a)

1 mol d'atomes de ^{12}C pèse 12 g

Ainsi pour 1 mol de ^{12}C , on peut écrire

$$1 \text{ mol} \times N_A \times 12 \text{ Da} = 12 \text{ g}$$

$$N_A = 1 \text{ g Da}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Nouvelle définition IUPAC 2018

la mole est l'unité de quantité de matière qui contient $6.02214076 \times 10^{23}$ particules élémentaires

Quantité de matière / macroscopique

- Masse molaire d'un composé ou d'un élément

Masse d'une mole de molécules (atomes, ions etc.) donnée en g/mol

On la calcule ainsi à partir des données du tableau périodique:

$$M = \sum_i M_i(E_i) \times n_i$$

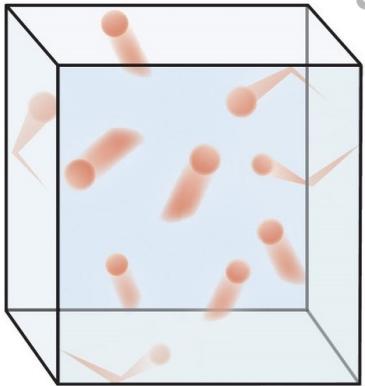
La masse molaire est la somme de la masse atomique M_i de chaque élément E_i qui compose la molécule, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présent dans la molécule.

Masse molaire de ^{12}C = 12 Da . $N_A = 12 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 12 \text{ g mol}^{-1}$

Masse molaire : H_2O
 $(2 \times 1.0079) + (1 \times 15.9994) \text{ g} = 18.0152 \text{ g mol}^{-1}$

On remarque que la masse molaire en g mol^{-1} a la même valeur numérique que la masse moléculaire en u.m.a. ou Da

Théorie cinétique des gaz



Un gaz est un ensemble de particules en mouvement constant. Le mouvement est rectiligne et les collisions avec les parois ou d'autres molécules est parfaitement élastique (pas de perte d'énergie globale)

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est proportionnelle à la température

La taille des particules de gaz est négligeable par rapport au volume dans lequel, elles évoluent

Loi des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

On admet que ces conditions sont aussi valables pour un gaz à basse pression

https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html

Différentes unités de la constante des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

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

$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

R	V	P	T	n
0.0821 L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	atm	K	mol
0.0831 L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	bar	K	mol
8.314 L.kPa.K ⁻¹ .mol ⁻¹	L	kPa	K	mol
8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	m ³	Pa	K	mol

Pour n= 1 mol, T = 273.15 K, P = 1 atm

On 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

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} \text{ et } 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Conditions standard

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

P = 1 bar = 100 kPa

Définition IUPAC

Anciennement, on utilisait P = 1 atm
(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 (TPN)

P = 1 atm = 101, 325 kPa

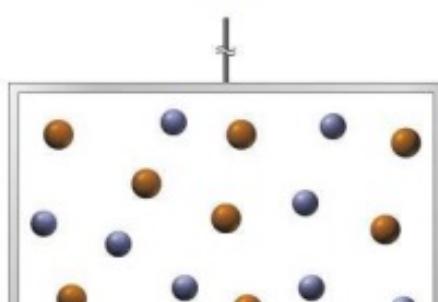
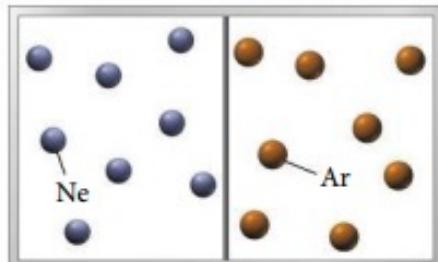
T = 273,15 K (0° C)

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

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

Pour un gaz parfait: loi de Dalton



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)

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

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

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

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

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

Question

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

A 25° C, on prépare un ballon de 1 L contenant de l'O₂ (g) à une pression de 1 bar et un ballon contenant 1L de N₂ (g) à une pression de 1 bar.

Quelles sont les pressions partielles de O₂ et N₂ lorsqu'on relie les 2 ballons à température constante.

1) $pO_2 = 1 \text{ bar}$ $pN_2 = 1 \text{ bar}$

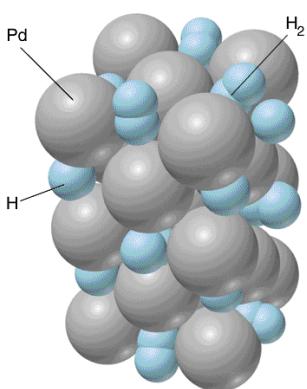
1) $pO_2 = 1/2 \text{ bar}$ $pN_2 = 1 \text{ bar}$

2) $pO_2 = 1 \text{ bar}$ $pN_2 = 1/2 \text{ bar}$

3) $pO_2 = 1/2 \text{ bar}$ $pN_2 = 1/2 \text{ bar}$

Solutions

Définition: Mélange homogène à l'échelle moléculaire de deux composés au moins.



Exemple	Solvant	Soluté
air	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$.
Eau gazeuse	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Eau de vie	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Ethanol(l)
Eau de mer	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NaCl}(\text{s})$, ...
Pd "éponge"	Pd(s)	$\text{H}_2(\text{g})$
Bronze	Cuivre, Cu(s)	Étain, Sn(s)



Unités de concentrations pour solutions

Concentration	Unités	Définition
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	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique		$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100$
% masse		$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100$



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

Dans 100 g d'une solution aqueuse de HCl 35% masse il y a 35 g de HCl

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



Coefficient stoechiométrique

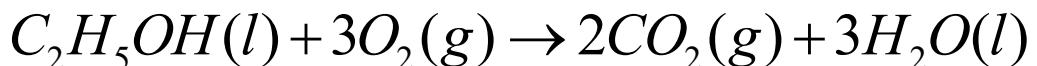
- ▶ Conservation du nombre de chacun des atomes
- ▶ Conservation de la charge électrique totale

Indications supplémentaires



à droite de la formule

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



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

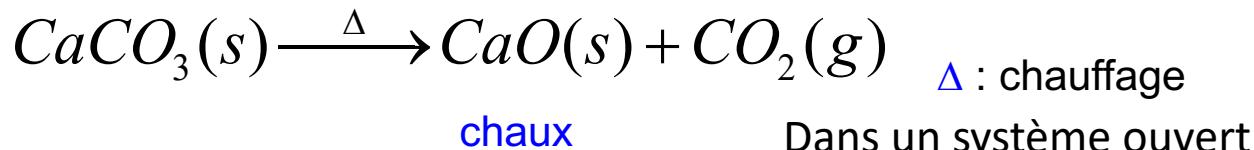
Classification des réactions

Par type de réaction

→ Equilibre (cas général, défini par thermodynamique)



→ Réaction complète (équilibre déplacé)



A black right-angle bracket symbol, used to denote a specific region or angle in the diagram.

Dans un système ouvert

Δ : chauffage

CaO

Industrie: acierie, verrerie, cimenterie

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

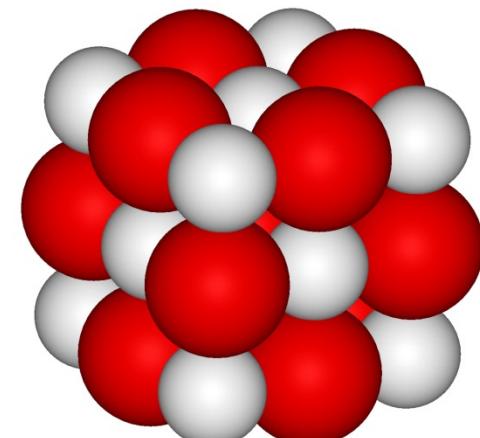
Par transformation chimique

 Transfert de protons acide-base

→ Transfert d'électrons oxydation-réduction

→ Fixation de ligands complexation

→ Substitution, dissociation, précipitation....



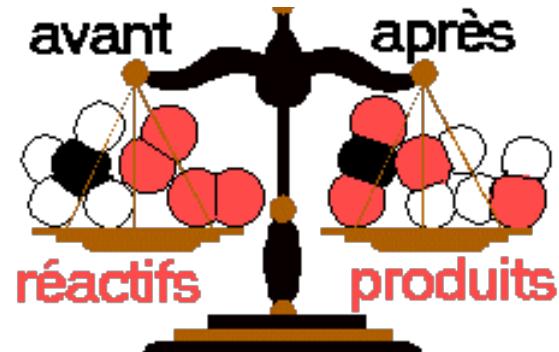
Stoechiométrie

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 Ce qui est vraiment conservé c'est la masse-énergie.)

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

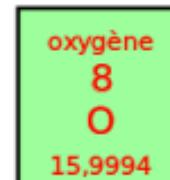
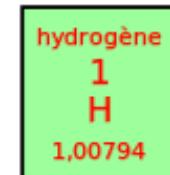
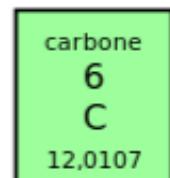
Les coefficients stoechiométriques sont introduits pour **équilibrer** les réactions : même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche.



Exemple : combustion du butane (C_4H_{10})

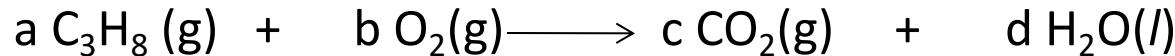


En mole	2	13	8	10	
En masse	2×58	13×32	8×44	10×18	
(g)	= 116	= 416	= 352	= 180	
	total = 532		total = 532		



Stoechiométrie

Exemple: Combustion du propane en proportion stœchiométrique de réactifs.



$$3a = c$$

$$8a = 2d$$

$$2b = d + 2c$$

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

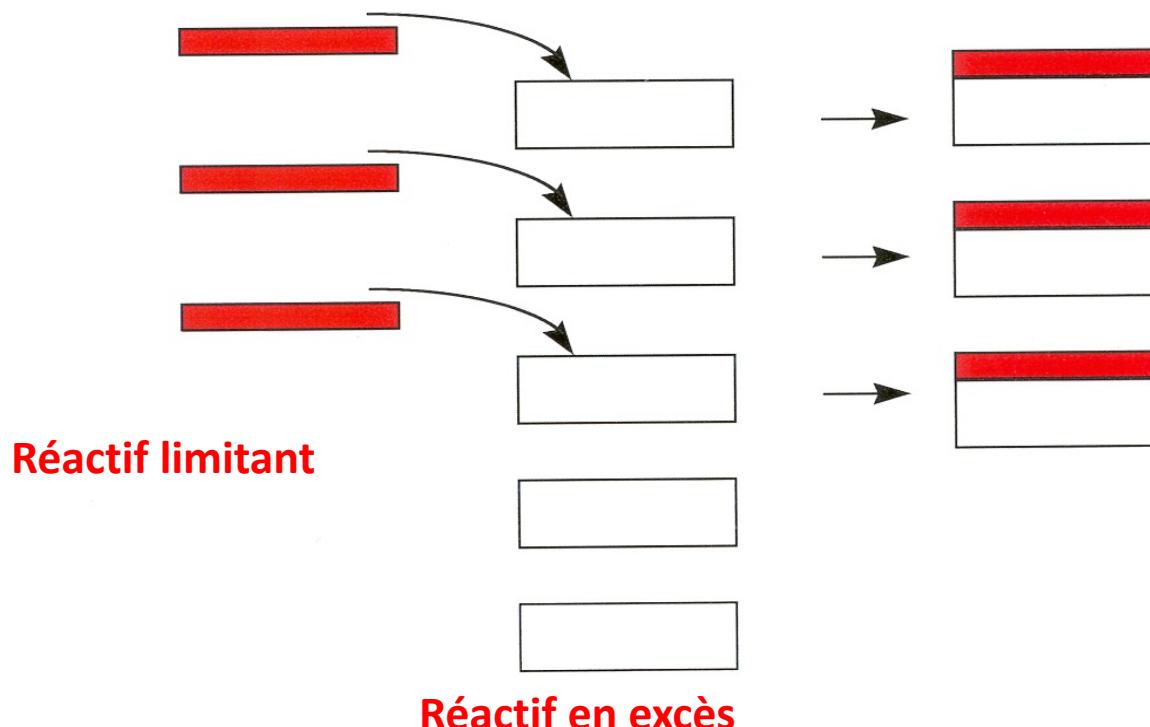
On fixe arbitrairement la valeur d'une inconnue (généralement de manière à avoir les plus petits coefficients stœchiométriques entiers)

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

Réactif limitant

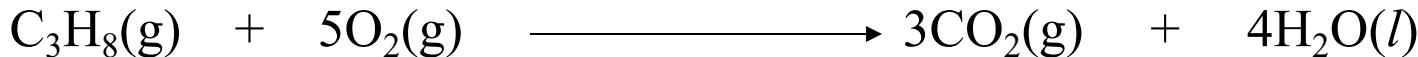
(conditions: non-stœchiométriques)

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



- La flèche vers la droite indique que la réaction inverse n'a pas lieu.
- Pour cette réaction le rapport molaire optimal entre les réactifs C_3H_8 et O_2 est de 1:5 et que les produits CO_2 et H_2O 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 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)
- Par 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 .

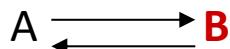
Rendement de formation d'un produit



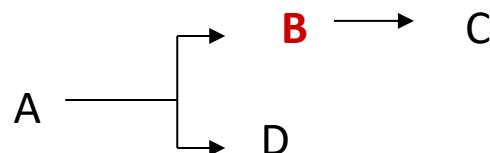
$$\eta_s (\%) = \frac{\text{masse de B pratique}}{\text{masse de B théorique}} \times 100 = \frac{\text{mole de B pratique}}{\text{mole de B théorique}} \times 100$$

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

- ### i) Réactions incomplètes (réversibles)

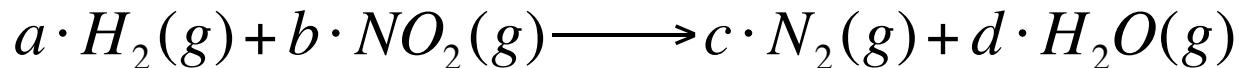


- ii) formation des autres produits secondaires (C et D)

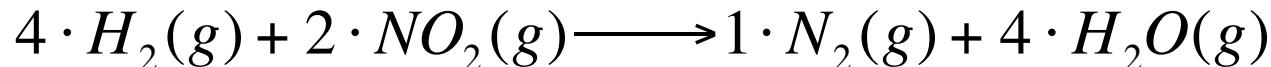


Question

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



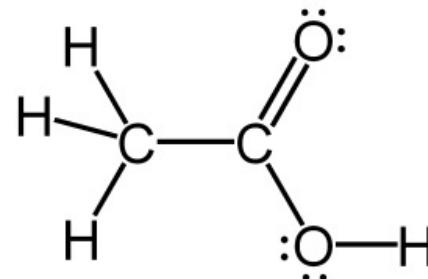
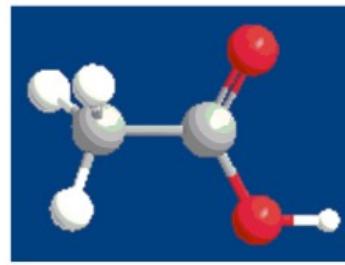
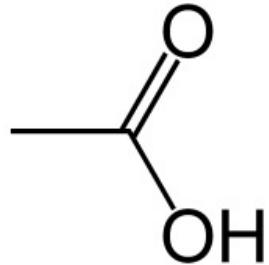
Combien de moles de H_2 faut-il pour éliminer une mole de NO_2 ?



- A. 4
- B. 2
- C. 0.5
- D. 1

Question: réactif limitant

Dissolution du calcaire dans l'acide acétique



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

Masse molaire CaCO₃ = 100 g/mol



10 g de $CaCO_3$:

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

50 ml de vinaigre, 1 mol/l: $0.05 \text{ l} \times 1 \text{ mol/l} = \textcolor{red}{0.05 \text{ mol } CH_3COOH}$

Or pour 0.1 mol de $CaCO_3$, il faudrait 0.2 mol CH_3COOH

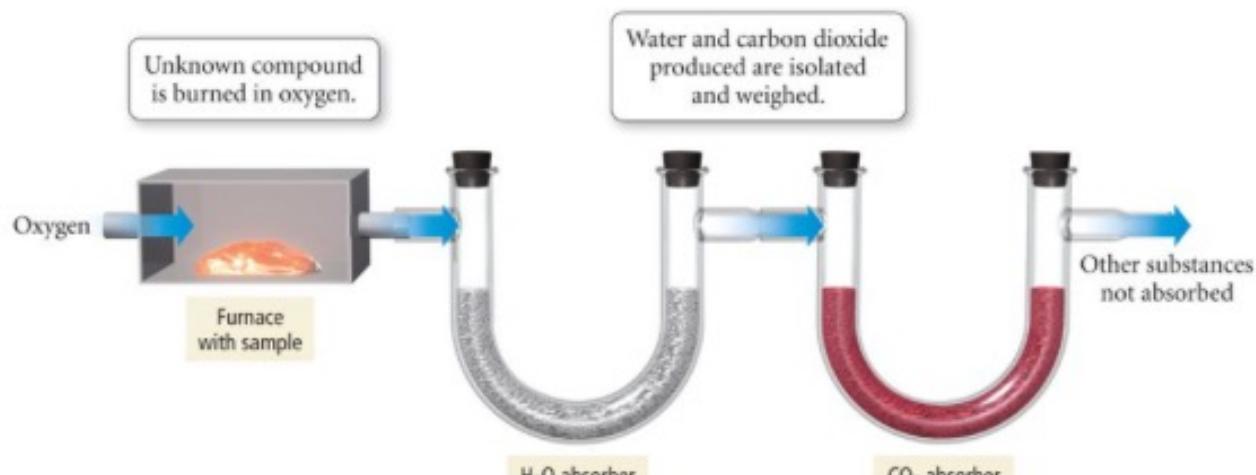
Il y a donc un défaut **de CH_3COOH (réactif limitant)** et un excès de $CaCO_3$.

Avec 0.05 mol CH_3COOH , on peut dissoudre au maximum $0.05/2 = 0.025 \text{ mol}$, soit 2.5 g de calcaire.

Exercice

Exercice 3

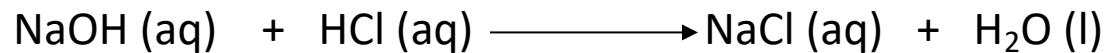
L'acide tartrique $C_xH_yO_z$ est composé d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Trouver la formule empirique de l'acide tartrique (trouver les valeurs de x, y, et z) sachant que la combustion totale de 12.01 g d'acide tartrique a donné 14.08 g de CO_2 et 4.32g de H_2O .



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Types de réactions chimiques

I) Réactions sans transfert d'électrons



Conservation de la masse

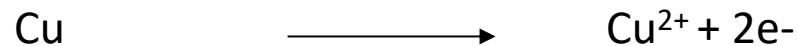
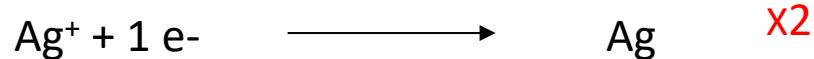
II) Réactions avec transfert d'électrons (réaction rédox)

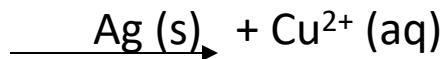
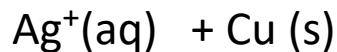


Cu: réducteur
Ag⁺: oxydant

oxydant réducteur

Conservation de la masse
Conservation de la charge globale

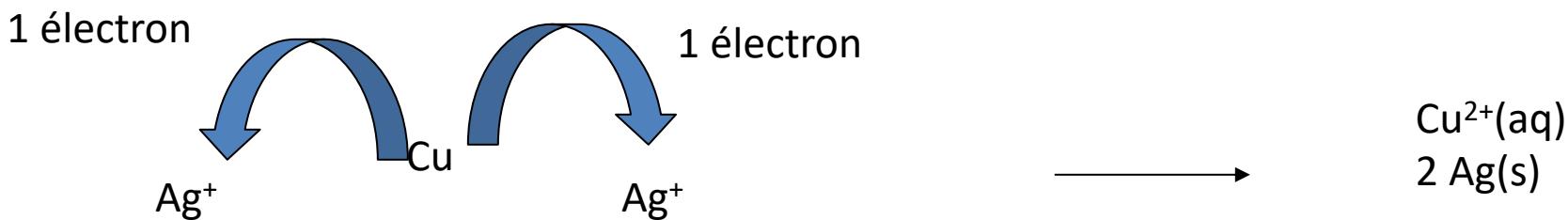




FAUX

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).



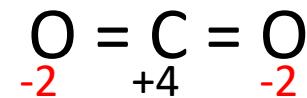
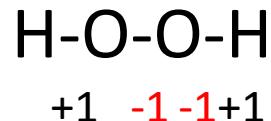
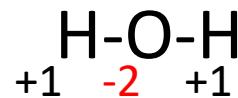
Un atome de cuivre donne deux électrons et le cation Ag⁺ n'en reçoit qu'un seul. Il faut donc deux atomes de Ag⁺ pour un atome de Cu afin que le nombre d'électrons donnés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons acceptés par l'oxydant.

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 suivants:

chaque liaison est considérée comme ionique, càd formellement, on transfère pour chaque liaison les électrons sur l'atome le plus électronégatif.



-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.

Dans notre cours, nous nous restreindrons aux composés dont le degré d'oxydation vaut +1 pour H et -2 pour O. Dans un élément comme H_2 ou O_2 , le degré d'oxydation vaut 0

A diagram consisting of two vertical blue arrows pointing downwards. The top arrow is labeled '+1' at its top end, and the bottom arrow is labeled '+2' at its top end.

O:-2 F: -1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
1 H Hydrogène -1,1	2 Xe Hélium -1,1	3 F Fluor 18,998	4 Be Béryllium 2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15 Pnictogens Ch	16 Halogènes	17 Halogènes	18																		
1 Li Lithium 1	2 Mg Magnésium 2	3 Na Sodium 1	4 Ca Calcium 2	5 Sc Scandium 3	6 Ti Titane 4	7 V Vanadium 5	8 Cr Chrome 3,6	9 Mn Manganèse 2,4,7	10 Fe Fer 2,3	11 Co Cobalt 2,3	12 Ni Nickel 2	13 Cu Cuivre 2	14 Zn Zinc 2	15 B Bore 3	16 C Carbone -4,4	17 N Azote -3,3,5	18 O Oxygène -2	19 K Potassium 1	20 Ca Calcium 2	21 Sc Scandium 3	22 Ti Titane 4	23 V Vanadium 5	24 Cr Chrome 3,6	25 Mn Manganèse 2,4,7	26 Fe Fer 2,3	27 Co Cobalt 2,3	28 Ni Nickel 2	29 Cu Cuivre 2	30 Zn Zinc 2	31 Ga Gallium 3	32 Ge Germanium -4,2,4	33 As Arsenic -3,3,5	34 Se Sélénium -2,2,4,6	35 Br Brome -1,1,3,5,7	36 Kr Krypton 2
37 Rb Rubiudium 1	38 Sr Strontium 2	39 Y Yttrium 3	40 Zr Zirconium 4	41 Nb Niobium 5	42 Mo Molybdène 4,6	43 Tc Technétium 4,7	44 Ru Ruthénium 3,4	45 Rh Rhodium 3	46 Pd Palladium 2,4	47 Ag Argent 1	48 Cd Cadmium 2	49 In Indium 3	50 Sn Etain -4,2,4	51 Sb Antimoine -3,3,5	52 Te Tellure -2,2,4,6	53 I Iode -1,1,3,5,7	54 Xe Xénon 2,4,6	55 Cs Césium 1	56 Ba Baryum 2	57-71 Hf Hafnium 4	72 Ta Tantale 5	73 W Tungstène 4,6	74 Re Rhénium 4	75 Os Osmium 4	76 Ir Iridium 3,4	77 Pt Platine 2,4	78 Au Or 3	79 Hg Mercure 1,2	80 Tl Thallium 1,3	81 Pb Plomb 2,4	82 Bi Bismuth 3	83 Po Polonium -2,2,4	84 At Astate -1,1	85 Rn Radon 2	
87 Fr Francium 1	88 Ra Radium 2	89-103 Rf Rutherfordiu 4	104 Db Dubnium 5	105 Sg Seaborgium 6	106 Bh Bohorium 7	107 Hs Hassium 8	108 Mt Meitnérium 8	109 Ds Darmstadtii 7	110 Rg Roentgeniu 8	111 Cn Copernicium 8	112 Nh Nihonium 10	113 Fl Flerovium 11	114 Mc Moscovium 11	115 Lv Livermorium 11	116 Ts Tennessee 11	117 Og Oganesson 118	118 Og Oganesson 118																		

Common oxidation states are shown in bold beneath the element closeup.

Question

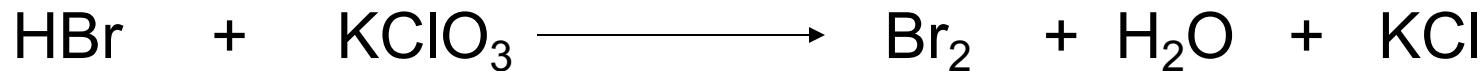
Quel est le degré d'oxydation du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

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

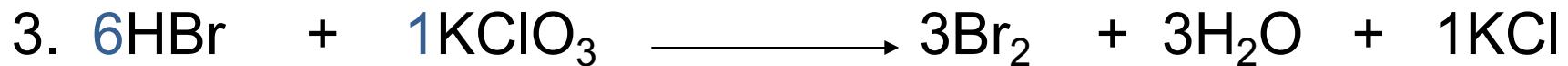
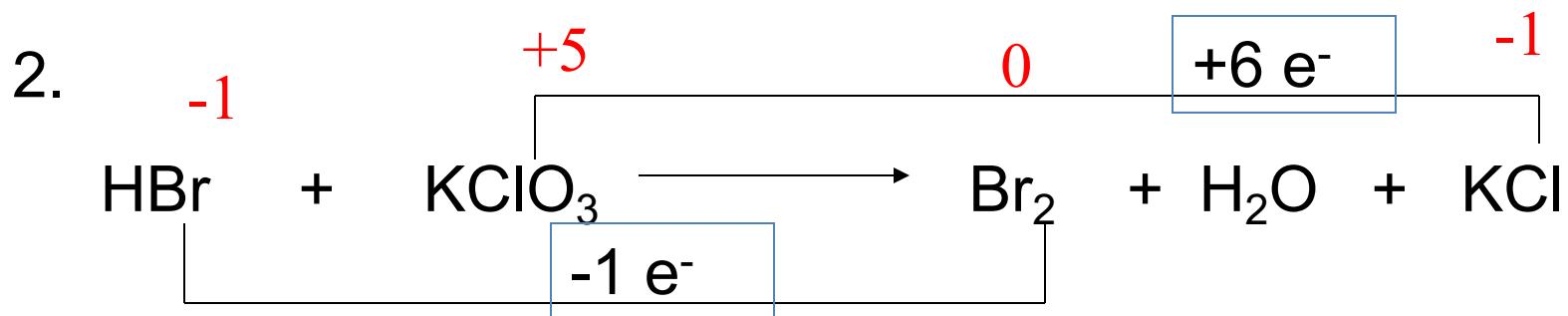
Equilibrage de l'équation chimique

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



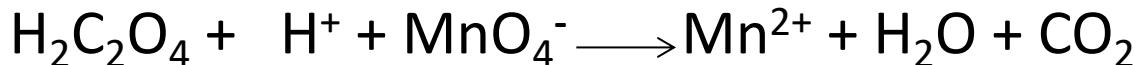
1. Eléments dont le DO change : Br, Cl



* 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.)



+1

+2

D.O obligatoire



+1 -2 +1

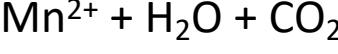
-2

+2 +1 -2 -2

D.O.
 $\text{H}^+ = +1$
 $\text{O} = -2$



+1 **+3** -2 +1 **+7** -2



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

somme D.O.
= charge de l'ion



Le degré d'oxydation est donné pour chaque atome

$$2 \times 1 + (2 \times \text{D.O.C}) - (2 \times -2) = 0$$

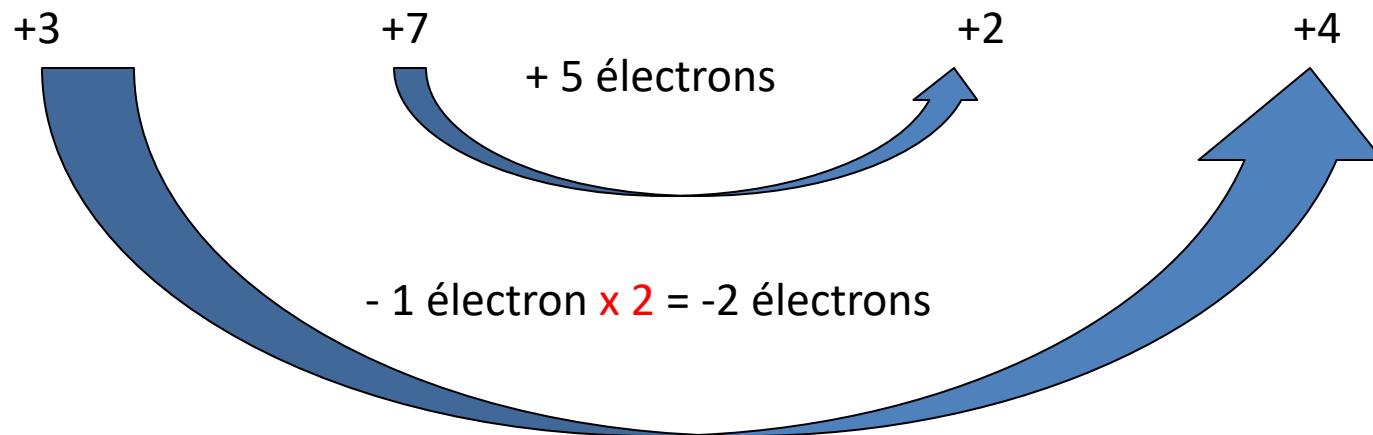
Le degré d'oxydation de C dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vaut +3

2. On identifie les espèces qui échangent des électrons.

-1 molécule de MnO_4^- accepte 5 électrons pour former 1 ion Mn^{2+}

(ce qui est équivalent à dire que 1 mole de MnO_4^- accepte 5 moles d'électrons pour former 1 mole de Mn^{2+})

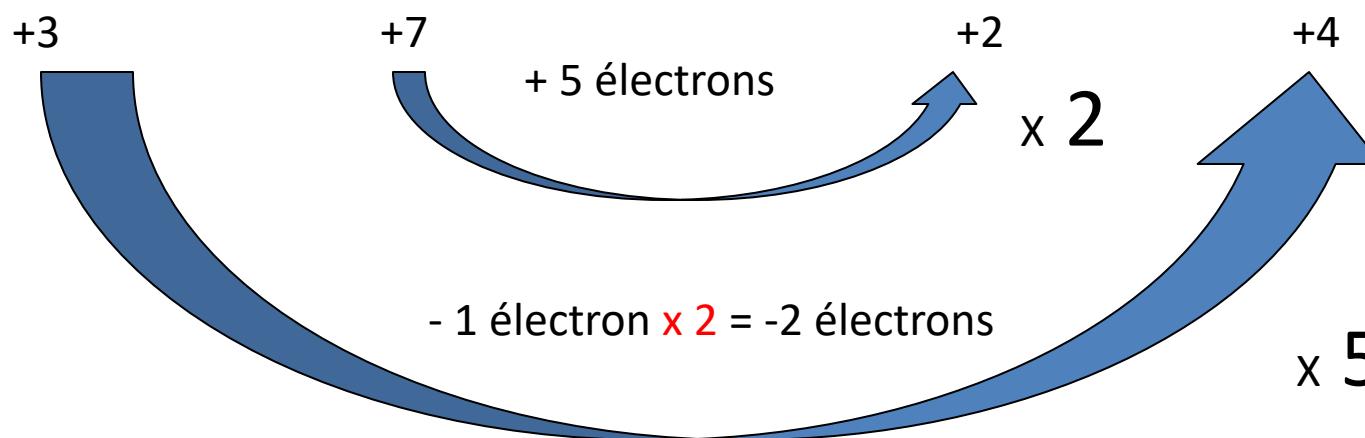
-1 molécule de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ donne 2 électrons



Comme il y a deux atomes de carbone dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, il faut 2 électrons pour transformer 1 molécule de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en 1 molécule 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



10 électrons
échangés

On obtient ainsi les coefficients stoechiométriques des espèces Redox

4. Conservation des atomes



Conservation des atomes d'oxygène

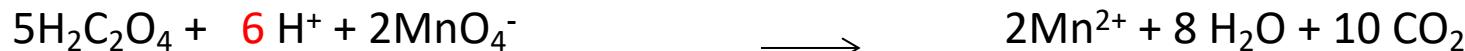
28 atomes d'oxygène

20 +x atomes d'oxygène
x=8 (8 H₂O)



Conservation des atomes d'hydrogène

$$10 + x \quad 16$$



Conservation of charges: +4