

Chapitre 4 : Les réactions chimiques (II) Principaux types de réactions

4.1 la périodicité des propriétés chimiques

Question :

Quelle est l'**origine** du tableau périodique de Mendelév ?

↳ constat de données expérimentales : si on range les éléments par ordre croissant de masse (atomique), les mêmes propriétés réapparaissent **périodiquement**

↳ classement en lignes/colonnes

périodes familles ou groupes

Cause ? Structure électronique des atomes (Chapitre VII)

↳ Conséquences majeures sur le **réactivité** de éléments

1.1 Groupes 1 et 2

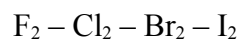
Groupe 1 ALCALINS	Groupe 2 ALCALINOS-TERREUX
Li – Na – K – Rb – Cs cations M^+ Métaux très réactionnels	Be – Mg – Ca – Sr – Ba cations M^{2+} Métaux un peu moins réactionnels
<u>Composés</u>	
avec O_2 H_2O $M_2O \rightarrow MOH$ oxyde hydroxyde H_2 hydrure MH X_2 halogénure $X^- MX$ réaction avec l'eau $M + H_2O \rightarrow hydroxyde + H_2$	H_2O $MO \rightarrow M(OH)_2$ oxyde hydroxyde H_2 hydrure MH_2 MX_2 idem

Règle générale : les éléments appartenant à un même groupe possèdent des propriétés fort semblables.

1.2 Les halogènes (groupe 17) et les gaz rares (groupe 18)

Groupe 17 : halogènes : F – Cl – Br – I

- anions X^-
- Non-métaux diatomiques X_2

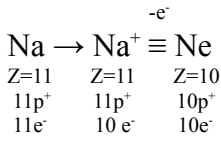


- très réactionnels, surtout les plus légers (fluor >>> chlore > brome > iode)

Groupe 18 : Gaz rares : He, Ne, Ar, (Kr, Xe, Rn)

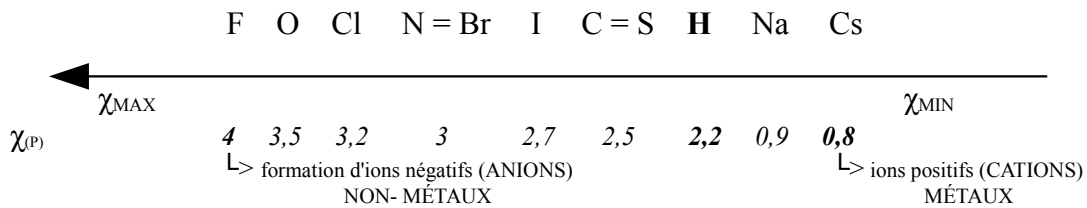
- très peu réactionnels, quasi inertes
- très stables

1.3 le concept d'électronégativité



Constat : tendance marquée des éléments pour former des ions isoélectroniques avec le gaz rare le plus proche

- Concept d'**électronégativité** : mesure de la tendance qu'a un atome dans un composé, à attirer vers lui les électrons
- Échelle empirique de PAULING - $\chi_{(P)}$



(fig.2.12 p.79 Atkins-Jones)

4.2 Réactions de précipitation

4.2.1. Solubilité et précipitation

- composé *soluble* (parce que **solvation**)
- composé *insoluble* ($< 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Solvation ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ hydratation)

- composé IONIQUE \rightarrow séparation en *ions solvatés* (hydratés) [« sel » dans eau : Na^+/Cl^-]
- composé MOLÉCULAIRE \rightarrow solvation de molécules entières [« sucre » dans eau]

Composé ionique : pourquoi se dissout-il ? \rightarrow dans le solide : attractions électrostatiques entre ions de signes contraires.

Loi de Coulomb

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{dépend du milieu})$$

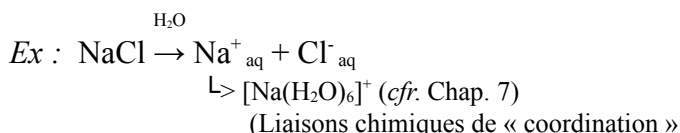
ϵ_0 = permittivité électrique du vide (+/- de l'air)

dans un autre milieu : $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ $\epsilon_r \rightarrow$ permittivité électrique *relative* = **constante diélectrique**

Pour l'eau : $\epsilon_r = 80$ (très grande)

$$F_{\text{dans eau}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{F_{\text{vide/air}}}{80}$$

Résultat : formation d'ions solvatés (liaisons chimiques avec l'eau)



4.2.2. Électrolytes forts et faibles

Conséquence de la présence d'ions dans une solution (la solution devient **conductrice** du courant électrique)

ÉLECTROLYTE = milieu permettant la conduction de l'électricité.

- les électrolytes *solides* sont rares
- dans les électrolytes *liquides*, on distingue :
 - les **solutions**
 - les *sels fondus* ($T > T_{\text{fusion}}$)

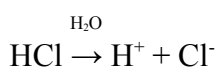
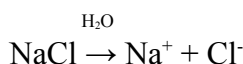
→ Solutions :

Électrolyte **fort** : substance TOTALEMENT dissocié en ions en solution → $\alpha = 1$ (100%)

Électrolyte **faible** : substance PARTIELLEMENT dissociée en ions en solution $0 < \alpha < 1$

Non-électrolyte : $\alpha = 0$: pas d'ions

Ex : NaCl
HCl
FORTS

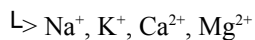


→ n'existent pas sous forme moléculaire dans l'eau

- CH_3COOH (acide acétique (vinaigre), électrolyte faible) $\alpha \ll 1 \approx 0,01$ ou moins
- méthanol (CH_3OH), glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) : non-électrolytes : $\alpha = 0$

Conséquences :

- l'eau très pure ne comporte quasi par d'ions, elle est **isolante**
- L'eau de ville est riche en **ions** et est donc **conductrice**

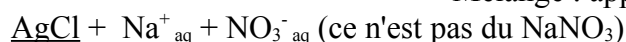


($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ sont responsables de la **dureté de l'eau**, ils créent des précipités de carbonates en présence de CO_3^{2-})

4.2.3. Réactions ioniques et ions spectateurs



Mélange : apparition d'un précipité



↓

Réaction de précipitation → Formation d'un composé insoluble au départ d'une solution d'électrolytes.

$\text{Na}^+_{\text{aq}}, \text{NO}_3^-_{\text{aq}} \rightarrow$ **ions spectateurs** : présents et restent inchangés, ils ne participent pas à la réaction.

Ex 2 : Précipitation du chromate de plomb PbCrO_4 (pigment jaune)

Équation moléculaire : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4 + 2 \text{KNO}_3$

Équation ionique : $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{K}^+_{\text{aq}} + \text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}} \rightarrow \text{PbCrO}_4 + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{K}^+_{\text{aq}}$

Équation ionique réduite : $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + \text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}} \rightarrow \text{PbCrO}_4$

4.2.4. Règles de solubilité (F69)

Solubles :

- Composés des éléments du groupe 1 (alcalins) + NH_4^+ (ammonium)
- Cl^- , Br^- , I^- SAUF Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
- NO_3^- , CH_3CO_2^- , ClO_4^- , ClO_3^-
- sulfates, SAUF calcium, strontium, baryum, (groupe 2 alcalino-terreux), argent, plomb (II), mercure)

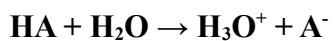
Insolubles :

- carbonates, chromates, phosphates, oxalates ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
- sulfures SAUF groupe 1, 2 et ammonium
- hydroxydes et oxydes SAUF groupes 1 et 2 (cfr : Chapitre 8 : aspect quantitatif)

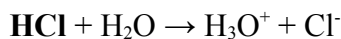
4.3 Les réactions acides-bases (voir Chap. XII)

4.3.1. Acides et bases en solution aqueuse

a) **Acide** \rightarrow définition d'ARRÉHNIUS : Un acide est une substance hydrogénée qui en solution dans l'eau libère des protons (H^+) qui se combinent à des molécules d'eau $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (ion *hydronium*)



\rightarrow Acide fort $\alpha = 1$: dissociation totale (\rightarrow)



\hookrightarrow n'existe plus dans l'eau

si on engage 1 mol HCl dans 1L d'eau

$$C_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

engagée

Dans la solution, on a

$$1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ d}'\text{H}_3\text{O}^+ = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

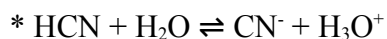
$$1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ de } \text{Cl}^- = [\text{Cl}^-]$$

(voir Chap.10)

$$\text{HCl} = \text{acide fort} \quad C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Il y a environ 10 acides forts (chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique, sulfurique, perchlorique, chlorique)

Acide **faible** : $\alpha \ll 1$ dissociation partielle \rightleftharpoons équilibre chimique



↳ $C_{\text{HCN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$ (dissocié + non-dissocié)

$$[\text{CN}^-] = \alpha C_{\text{HCN}}$$

$$[\text{HCN}] = (\alpha - 1) C_{\text{HCN}}$$

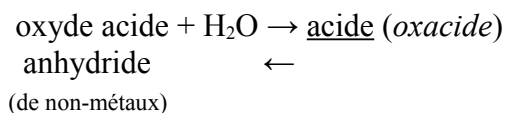
ex : $\alpha = 0,0001$

* Acides organiques : faibles (groupement/fonction *carboxyle* COOH^- , acide)

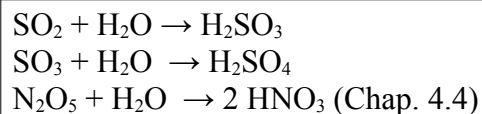
Ex : $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (un seul H acide) dû au Δ_x

$\text{HCOOH} \ll \text{H}_2\text{CO}_2$ » acide formique

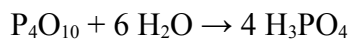
* Certains **oxydes** sont acides (« oxydes acides »)



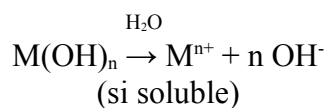
Ex : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (acidité des eaux naturelles)



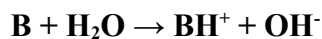
→ responsables des pluies acides, grand impact sur l'environnement



b) **base** → définition d'ARRÉHNIUS : substance qui, en solution aqueuse produit des ions hydroxyde (OH^-)

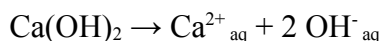


Généralisation :



Définition de BRONSTED : base = accepteur de H^+ , acide = donneur de H^+

Bases fortes : hydroxydes alcalins, alcalino-terreux (solubles)



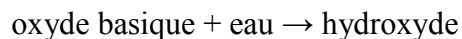
$$[\text{OH}^-] = 2 C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

Bases faibles

exemples : ammoniac, amines, méthylamine (CH₃NH₂), réagit partiellement avec l'eau pour donner du méthylammonium (CH₃NH₃⁺)

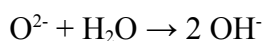
Aussi : (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N responsables de mauvaises odeurs)

Certains oxydes sont des bases : oxydes basiques



Exemple : hydratation de la chaux vive (réaction très violente)

N.B. : l'ion oxyde (O²⁻) est une base forte (Chapitre 12)



(O²⁻ n'existe pas dans l'eau)

4.3.2. Caractère acido-basique dans le tableau périodique

À gauche (métaux, on trouve les éléments (métaux) qui donnent des oxydes basiques et à droite on trouve les éléments (non-métaux) qui donnent des oxydes acides. Les oxydes amphotères (comportement intermédiaire) sont ceux des éléments : Be, B, Al, Ga, Ge, Sn, Sb, Pb, Bi (correspond +/- aux semi-métaux, mais léger décalage vers la gauche), comportement soit acide, soit basique, en fonction du partenaire.

Résumé des différents types d'oxydes :

- oxydes **ACIDES** (non-métaux) réagissent avec l'eau pour former des oxacides et avec les bases pour former des sels
- oxydes **BASIQUES** (métaux) réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes et avec les acides pour former des sels
- oxydes **AMPHOTÈRES** réagissent comme des oxydes acides ou basiques en fonction du réactif avec lequel ils réagissent
- oxydes **NEUTRES** « anhydrides formels » ne réagissent pas dans l'eau, ni avec les acides et les bases (ex : CO, HCOOH, NO)

N.B. : certains cas sont plus complexes

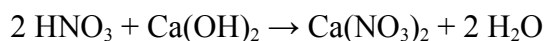
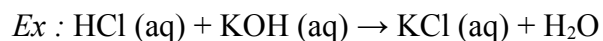
ex : $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$ (rédox, Chap. XII)

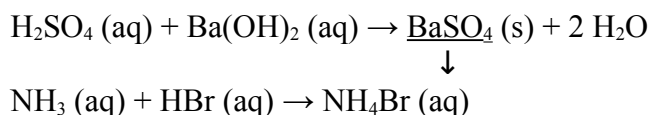
4.3.3. Réactions de neutralisation

neutralisation :



Les sels solubles sont tous des **électrolytes forts** ; dissociés à 100% en ions en solution aqueuse.



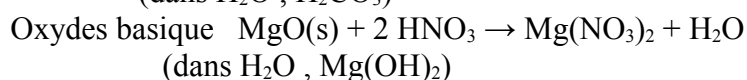
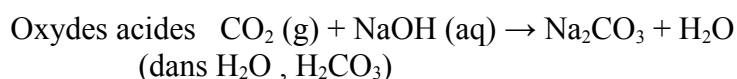


Sel = Association du *cation* venant de la *base* et de l'*anion* venant de l'*acide*.

En réalité, la réaction acide-base se ramène souvent à la formation d'eau. (*cfr.* Chap.XII)



Ex : Au départ d'oxydes



Oxydes amphotère $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) = \text{alumine (porcelaine)}$

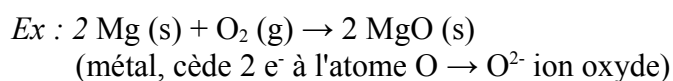
- réagit comme oxyde basique
+ acide : $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6 \text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
(nitrate d'aluminium)
- réagit comme oxyde acide
+ base : $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{NaOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
(tétrahydroxoaluminate de sodium)
(*cfr.* Tables de nomenclature)

N.B. : Toutes ces réactions se déroulent *sans variation du nombre d'oxydation*.

4.4 Réactions d'oxydoréduction (REDOX)

4.4.1. Oxydation et réduction

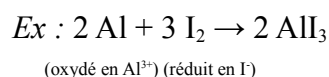
Quand un métal est exposé à l'air → « s'oxyde », il se transforme en oxyde.



- Mg est oxydé
- O est réduit

OXYDATION : perte d'électron(s)
RÉDUCTION : gain d'électron(s)

N.B. : « oxydation » n'implique pas nécessairement réaction avec l'oxygène !



4.4.2. Concept du nombre d'oxydation et sa détermination

a) Définition : N.O. = charge *fictive* * représentant le nombre d'électrons *formellement* perdus (N.O. Positif) ou gagnés (N.O. Négatif) par rapport à l'atome neutre.

* surtout dans les composés moléculaires

N.O. : chiffre romain

Ex : CaO Al₂O₃ (ions monoatomiques, N.O. = charge de l'ion)
(+II)(-II) (+III) (-II)

b) Détermination des N.O. → règles de base (cfr: Atkins)

1. Éléments dans leur « *forme élémentaire* » :
H₂ O₂ N₂ Cl₂ Na Fe P₄ S₈
2. Dans une molécule ou un ion polyatomique, la somme des N.O. de tous les éléments doit être égale à la charge totale (zéro si neutre).
3. Métaux alcalins dans un composé → + I
Métaux alcalino-terreux dans un composé → + II
4. Les N.O. Sont déterminés en fonction des *électronégativités* des atomes concernés : l'atome le plus électronégatif attire à lui les électrons, il devient donc *négatif* (N.O. négatifs)
→ Fluor : - I
→ Oxygène : toujours - II, **sauf** : 1) F₂O O : + II
2) dans les peroxydes, ion O₂²⁻ O : - I
(ex: H₂O₂)

N.B. : idem pour le soufre : S²⁻ : -II
S₂²⁻ : -I (ex: FeS₂ *PYRITE*)

→ Hydrogène : avec les métaux → H : - I
avec les non-métaux → H : + I (voir *électronégativité*)

ex : NaH = *hydruure* de sodium ; H₂S = *sulfure* d'hydrogène

→ halogènes autres que F : - I **sauf** dans les combinaisons avec l'oxygène ou avec un autre halogène plus électronégatif (c-à-d placé plus haut dans le groupe).

Ex (1) : SO₂ SO₄²⁻ NH₄⁺ Cr₂O₇²⁻ (*dichromate*)
(+IV)(-II) (+VI)(-II) (-III)(+I) (+VI)(-II)

Ex (2) : composés du carbone (+IV = N.O. maximal pour C, voir tableau périodique)
CO₂ CH₄ CO CH₂Cl₂ (*dichlorométhane*)
(+IV)(-II) (-IV)(+I) (+II)(-II) χ_H < χ_C < χ_{Cl}
N.O. C = O
Cl = -I
H = +I

→ BrCl : chlorure de brome (χ_{Cl} > χ_{Br})

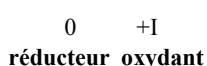
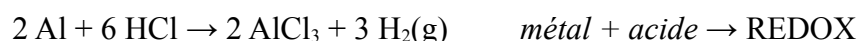
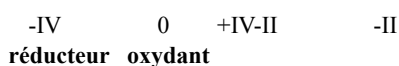
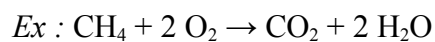
→ ClO₄⁻ : N.O. Cl = + VII (N.O. max de Cl, l'ion Cl⁷⁺ n'existe pas !!! charge fictive !!)

4.4.3. Oxydants et réducteurs

Réaction REDOX : échange d'électrons entre un élément qui s'oxyde (oxydé par action de l'**oxydant**) et un élément qui se réduit (réduit par action d'un **réducteur**).

Oxydant = espèce qui provoque l'oxydation, il capte les électrons, elle est **réduite** (son N.O. diminue)

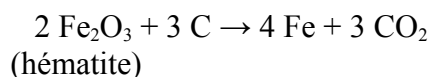
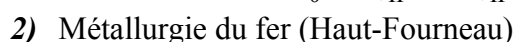
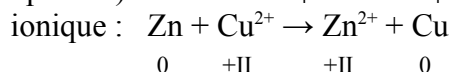
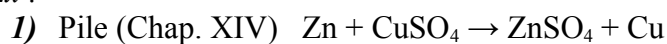
Réducteur = espèce qui provoque la réduction, elle est **oxydée** (son N.O. augmente)



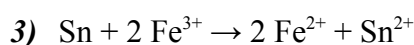
4.4.4. Équilibrage de réactions redox simples

Principe : Nombre total d'électrons cédés par le réducteur = nombre total d'électrons captés par l'oxydant.

Ex :



	Au départ	Type de réaction	Au final	Nombre d'électrons échangés
C	0	oxydation	+IV	12
Fe	+III	réduction	0	12



4.4.5. Équilibrage des réactions REDOX en solution

4.4.5.1. Étapes

1. calcul des N.O. → identifier les espèces réduites ou oxydées
2. Écrire les équations partielles caractéristiques des 2 « demi-réactions » (oxydation et réduction)
3. Équilibrer les équations partielles :
 - pour tous les éléments sauf H et O
 - en traduisant la variation de N.O. en un nombre d'électrons échangés.

(= bilan du nombre d'électrons)

4. Respecter le principe de conservation des charges en impliquant :
 - soit des H^+ (en milieu *acide*)
 - soit des OH^- (en milieu *basique*)

(= bilan des charges)

5. Respecter le principe de conservation de la matière en ajoutant des molécules d'*eau*

(= bilan matière)

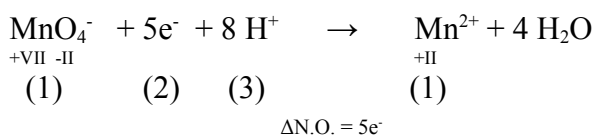
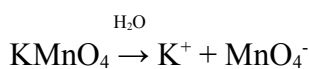
6. Réaction globale : faire la somme des équations partielles
 - dans le même milieu
 - en multipliant éventuellement les équations pour que le nombre d'électrons échangés soit le même

4.4.5.2. Exemples d'équations partielles

N.B. : Écriture conventionnelle : dans le sens de la réduction

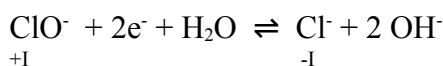


Ex 1 : permanganate (de potassium)



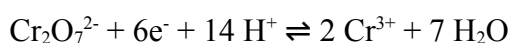
Ex 2 : hypochlorite (de sodium) [un des constituants de l'eau de Javel] en milieu basique

NaClO



Ex 3 : dichromate (de potassium) en milieu acide

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

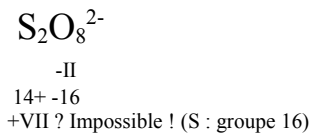


Principaux oxydants

- $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (persulfate) $\rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$

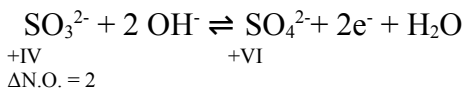
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- O_3 (*ozone*) $\rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO}_2 / \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$
- $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2 \rightarrow \text{X}^-$
- XO_3^- (*halogénates*) / $\text{H}^+ \rightarrow \text{X}_2$ ou X^-

Quel est le N.O. Du soufre dans $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$?

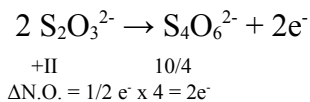
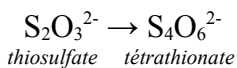


« persulfate » est en réalité : peroxydisulfate (8 O : 6 (-II) et 2 (-I) : peroxy O_2^{2-}) [Chap.VIII]

Réducteur en milieu basique : sulfite



Réducteur : thiosulfate

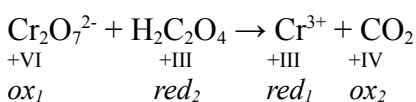
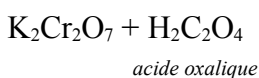


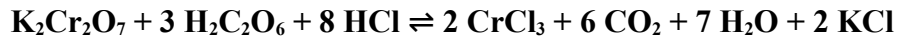
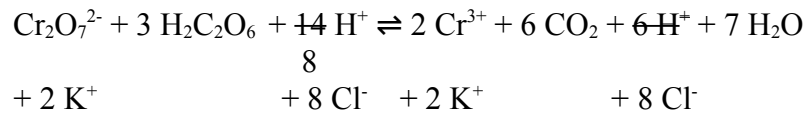
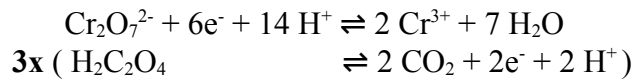
Autres réducteurs

- métaux alcalins, alcalino-terreux
- Al, Zn, Fe, Cr...
- composés hydrogénés de non-métaux
 - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4$ (P)
 - III *phosphine*
 - $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+$

4.4.5.3. Réaction redox globales : somme d'équations partielles

Ex 1 : en milieu acide :





Ex 2 : en milieu basique :

$\text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ en milieu NaOH
 → hypochlorite + N_2

