

Cours n°1

I Rappels et définitions

Un atome est la particule fondamentale de la matière. Il est composé d'un noyau de protons et de neutrons ainsi que d'un nuage d'électrons. Il est électriquement neutre car les charges de ses nucléons s'équilibrent avec ceux de ses électrons.

Une molécule est un ensemble d'atomes liés par des liaisons chimiques.

Elle est appelée **corps simple** si elle est composée du **même type d'atomes**.

Ex : O₂, H₂....

C'est un **corps composé** si **plusieurs types d'atomes** la composent.

Ex : CH₄, etc ...

La quantité de matière d'une substance chimique est le nombre de moles dans cette substance. Elle s'écrit **n** et se compte en **mol**.

Une mole est une unité désignant le nombre de nucléons qui composent 12 g de carbone 12, ¹²C.

$$1 \text{ mol} = N_A = 6,02 * 10^{23} \text{ molécules}$$

C'est le nombre d'Avogadro.

La masse molaire est le poids d'une mole de la substance étudiée. Elle s'écrit **M** et se compte en **g.mol⁻¹**.

$$M = m / n$$

Un ion est un atome ou une molécule avec une charge électrique à cause d'un excès ou d'un déficit d'électrons.

Un ion **positif** s'appelle **un cation** (ex : Na⁺).

Un ion **néгатif** s'appelle **un anion** (ex : Cl⁻).

La concentration d'une espèce chimique dans un milieu homogène de volume V est le rapport entre sa quantité de matière et son volume.

$$C = n / V$$

Corps pur et mélange :

On appelle corps pur une solution qui ne contient qu'un seul type d'atome ou de molécule. (ex : H₂O)

Un mélange peut être le mélange de deux corps purs :

- _ S'il contient **une seule phase**, le mélange est dit **homogène**.
- _ S'il contient **deux phases**, le mélange est dit **hétérogène**.

à Deux gaz forment toujours un mélange homogène.

à Un mélange contenant des métaux s'appelle un alliage.

La masse volumique est la masse d'une unité volume d'un composé chimique. Il s'écrit ρ et se mesure en kg.m^{-3} dans le Système International mais aussi plus couramment en g.cm^{-3} ou en G.L^{-1} .

$$\rho = m / V$$

La densité est relative à une référence. Elle s'écrit d et n'a **aucune unité**.

Pour les liquides, la référence est l'eau.

Pour les gaz, la référence est l'air.

Ainsi :

$$d_{\text{liquide}} = \rho_{\text{liquide}} / \rho_{\text{eau}} \text{ et } d_{\text{gaz}} = \rho_{\text{gaz}} / \rho_{\text{air}}$$

Le système est la portion d'espace étudiée où a lieu la réaction (le réacteur).
Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur.

Un système fermé n'effectue aucun échange avec le milieu extérieur.

Grandeurs intensives et extensives :

Une grandeur intensive ne dépend pas des dimensions du système (ex : T, P)

Une grandeur extensive dépend des dimensions du système (ex : m, n, V)

La fraction molaire est la quantité de matière d'une espèce chimique sur la quantité totale de matière du système. Pour une espèce I, elle se note x_i et n'a **pas d'unité**.

$$x_i = n_i / \sum (n)$$

II Réactions d'oxydoréduction

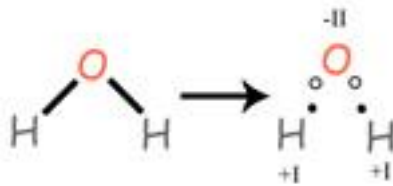
Il y a oxydoréduction lorsqu'il y a un transfert d'électrons entre deux couples oxydant/réducteur.

Ex : Photosynthèse, respiration, combustion

1. Nombre d'oxydations

Le nombre d'oxydations correspond à la charge qu'aurait un atome ou une molécule s'il ou elle était totalement ionique. Il se note **n.o.**

Ex : Dans H_2O :



D'où $n.o (O) = -II$ et $n.o (H) = I$

2. Règles d'attribution de n.o

- _ Dans un corps pur simple, $n.o = 0$. (Ex : Cl_2)
- _ Dans une molécule neutre, $\sum (n.o) = 0$.
- _ Dans un ion avec un atome, $n.o =$ charge de l'atome.
- _ Dans un ion avec plusieurs atomes, $\sum (n.o) =$ charge de l'atome.

a) Le fluor : $n.o (F) = -I$

b) L'hydrogène : $n.o (H) = +I$ sauf dans les hydrures où il vaudra $-I$

c) l'oxygène : $n.o (O) = -II$ sauf dans les peroxydes où il vaudra $-I$ et

combiné à F où il vaudra $+II$

Ex : Manganate MnO_4^{2-}

$\sum (n.o) = -II$

$n.o (O) = -II$

d'où $n.o (Mn) = +VI$

3. Exploitation du nombre d'oxydations

Pendant une **oxydation**, $n.o$ **augmente**.

Ex : $Zn = Zn^{2+} + 2 e^-$

0 à $+II$

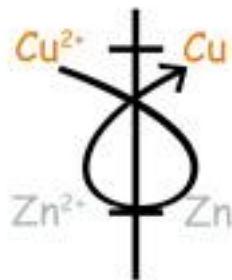
Pendant une **réduction**, $n.o$ **diminue**.

Ex : $2 e^- + Cu^{2+} = Cu$

$+II$ à 0

La réaction fait agir l'oxydant le plus fort ($n.o$ plus grand) et le réducteur le plus fort ($n.o$ plus petit).

C'est la règle du gamma :

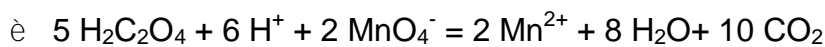
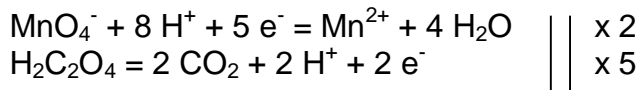


D'où $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

4. Équilibrer une réaction d'oxydoréduction

- 1) Identifier les couples oxydant/réducteur et trouver n.o (pour déterminer le sens de réaction)
- 2) Écrire et résoudre les deux demi-équations
- 3) Normaliser le nombre d'électrons
- 4) Additionner les deux demi-équations en une équation de la réaction
- 5) Simplifier si possible l'équation

Ex : Couples Mn^{2+}/MnO_4^- et $H_2C_2O_4/CO_2$:



5. Dismutation ou rétrodismutation ou amphétorisation

Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction dont le réducteur et l'oxydant sont assurés par le même élément.

Ex : L'eau oxygénée : $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$
n.o : -I -II 0

Une rétrodismutation est pareil qu'une dismutation mais on part des n.o extrêmes pour arriver à des n.o intermédiaires.

Ex : L'eau oxygénée : $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$
n.o : -I -II 0

Rétrodismutation : $2 H_2O + O_2 = 2 H_2O_2$
n.o : -II 0 -I

III La réaction chimique

1. Une réaction est un changement de liaison

Une réaction est dite quantitative quand au moins un des réactifs a totalement disparu à l'équilibre. On les écrit avec une flèche.

Ex : $Fe + Fe_2O_3 \rightarrow 4 FeO$

Le réactif complètement utilisé est appelé le réactif limitant (ici : Fe).

Une réaction inversible est une réaction dont le sens est défini par les conditions du système.

Ex : Pour $T = 298 K$: $NO + 0,5 O_2 = NO_2$
Pour $T = 1000 K$: $NO_2 = NO + 0,5 O_2$

Les réactions partielles ou équilibrées sont des réactions qui atteignent l'équilibre alors qu'aucun des réactifs n'est totalement consommé.

Ex :

	CH ₂ COOH	C ₂ H ₂ OH	CH ₂ COC ₂ H ₂	H ₂ O
État initial	3	3	0	0
État final	1	1	2	2

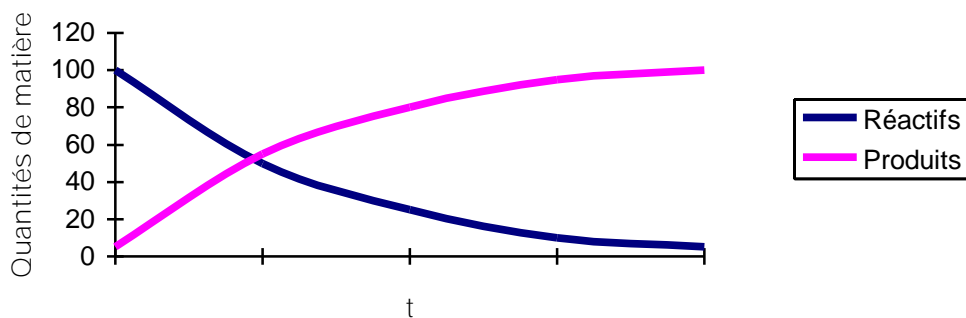
Après une perturbation, le système évolue vers un état d'équilibre. En effectuant la perturbation inverse, on reviendrait à son état initial. C'est un équilibre stable.

Équilibre métastable (ou hystérésis) : Cet état d'équilibre résulte d'une évolution très lente du système invisible par l'observateur. L'introduction d'un catalyseur permet de revenir rapidement à un état stable.

Ex : air, diamant

Méthodes d'études des équilibres : Ce sont des réactions à l'échelle microscopique mais que l'on suit grâce à des mesures macroscopiques de grandeurs physiques (pression, volume, quantités de matière, etc ...).

à D'un point de vue microscopique, les molécules des produits disparaissent pour laisser place à plus de molécules de réactifs.

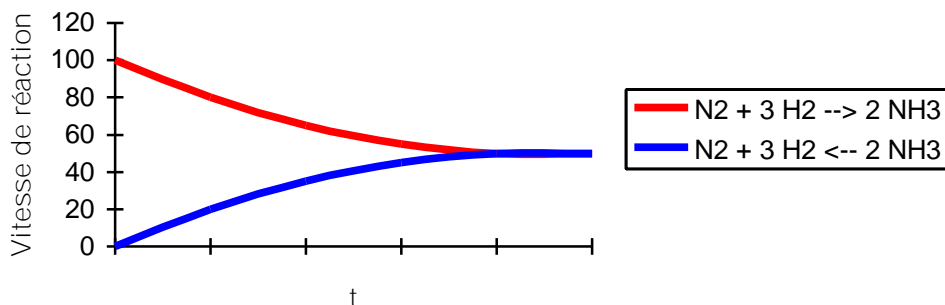


Dynamisme des équilibres :

Une réaction chimique est en fait un équilibre dynamique.

Ex : $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$

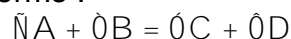
Il y a en fait deux réactions qui s'effectuent :



À l'équilibre, aucune demi-équation ne l'emporte sur l'autre, on a donc une réaction qui continue mais qui ne change pas la quantité des constituants.

2. Écritures d'une réaction chimique

Soit une réaction typique de la forme :



\tilde{N} , \hat{O} , \hat{O} et \hat{O} sont des coefficients stœchiométriques que l'on note $\tilde{\nu}$ (nu).

On a donc : $\dot{Y}_A = \tilde{N}$; $\dot{Y}_B = \hat{O}$; etc ..

3. Avancement de la réaction

Généralement, les réactions sont rapides, mais elle durent toujours un certain temps.

On note p (ksi) l'avancement de la réaction, en mol. On obtient :

$$p = (n_1 - n_1^0) / \dot{Y}_1 = (n_2 - n_2^0) / \dot{Y}_2$$

4. Bilan réactionnel

Cela équivaut à trouver les quantités de matière en fonction de l'avancement de la réaction.

Composé	A	B	C	D
État initial	n_A^0	n_B^0	n_C^0	n_D^0
État à p	$n_A^0 - \tilde{N}p$	$n_B^0 - \hat{O}p$	$n_C^0 + \hat{O}p$	$n_D^0 + \hat{O}p$

Ex :

	C_2H_4	+ 6 Cl_2	= C_2Cl_4	+ 6 HCl
État initial	2	2	0	0
État à p	$2 - p$	$2 - 6p$	p	$6p$
État final	$5/3$	0	$1/3$	2

La réaction est totale lorsque le plus petit p annule un réactif :

$$2 - p = 0 \quad \text{ou} \quad 2 - 6p = 0$$

$$p = 2 \text{ mol} \quad \text{ou} \quad p = 1/3 \text{ mol}$$

$$\text{D'où } p_{\max} = 1/3 \text{ mol}$$

Proportions stœchiométriques :

Lorsque tous les réactifs d'un système ont été consommés, on dit alors que le mélange est dans des proportions stœchiométriques.

à Dans un mélange non-stœchiométriques, on a alors un réactif minoritaire, c'est celui dont les quantités seront nulles alors que celles des autres ne le sont pas.

Ex :

	N_2	+ 3 H_2	= 2 H_3
État initial	1	2	0
État à p	$1 - p$	$2 - 3p$	$2p$
État final	$1/3$	0	$4/3$

Les rapports des quantités de matière aux coefficients stœchiométriques sont respectivement : $n_{N_2}^0 / 1 = 1$ et $n_{H_2}^0 / 3 = 2/3$ d'où H_2 est minoritaire.

5. Taux d'avancement de réaction, taux de conversion par rapport à un réactif

On note le taux d'avancement de réaction x et n'a pas d'unité :

$$x = p / p_{\max}$$

On note le taux de conversion \tilde{a} par rapport à un réactif :

$$\tilde{a}_A = (n_A^0 - n_A) / n_A^0 \text{ etc ...}$$

Ex : Synthèse de l'ammoniac

	N ₂	+ 3 H ₂	= 2 H ₃
État initial	1	1	0
État à p	1 - p	2 - 3 p	2 p
État final	0,8	0,4	0,4

Avancement de la réaction : $p = (n_{N_2}^0 - n_{N_2}) / \dot{Y}_{N_2} = 0,2 \text{ mol}$

Réactif minoritaire : $n_{N_2}^0 / \dot{Y}_{N_2} = 1$

$$n_{H_2}^0 / \dot{Y}_{H_2} = 1 / 3 = p_{\max}$$

D'où H₂ est le réactif minoritaire.

Taux d'avancement : $x = p / p_{\max} = 0,6$ soit 60 %

Taux de conversion de N₂ : $\tilde{a}_{N_2} = (1 - 0,8) / 1 = 0,2 = 20 \%$

à Lorsque p est négatif, la réaction se fait dans le sens inverse.

Lorsqu'un élément appartient à deux réaction, celui-ci subit en même temps les deux p des différentes réactions.