

Les réactions en milieu aqueux

Les propriétés générales des solutions

- une solution est un mélange homogène de deux substances ou plus
- la substance présente en plus grande quantité est le solvant
- la substance présente en moins grande quantité est le soluté
- une solution peut être gazeuse (comme l'air), solide (comme un alliage) ou liquide (comme l'eau de mer)
- les solutions aqueuses sont de plus grand intérêt pour nous

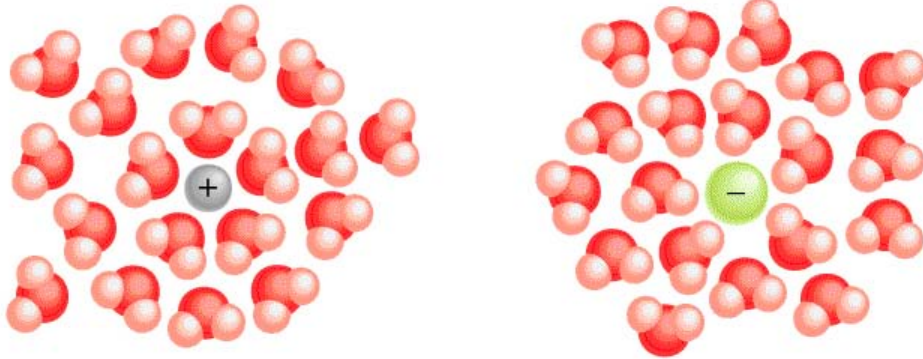
Les électrolytes et les non-électrolytes

- un électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution conductrice de l'électricité
- un non-électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution qui n'est pas conductrice d'électricité
- une solution conductrice d'électricité doit contenir des ions pour que le courant électrique passe d'une électrode à l'autre
- l'eau pure contient très peu d'ions: $K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$

Les électrolytes et les non-électrolytes

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Hydratation of the Na⁺ and Cl⁻ Ions



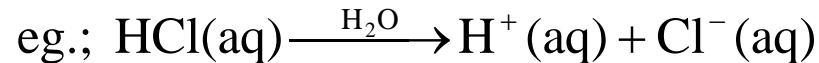
- un électrolyte se dissocie pour former des ions en solution
- un électrolyte fort se dissocie en ions à 100% une fois dissous dans l'eau, par exemple,



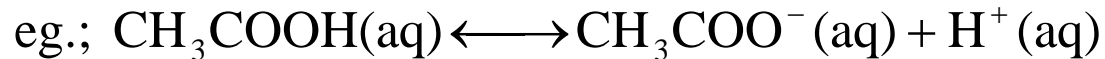
- la polarité des molécules d'eau aide à stabiliser les ions
- l'hydratation est le processus par lequel des molécules d'eau sont disposées d'une manière particulière autour des ions

Les électrolytes et les non-électrolytes

- les composés ioniques sont des électrolytes forts
- un acide fort est aussi un électrolyte fort car il se dissocie complètement en solution aqueuse



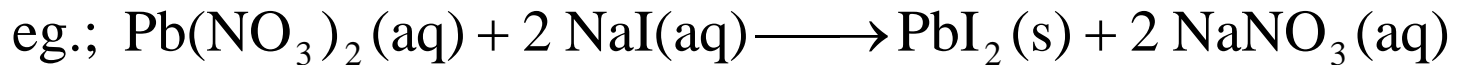
- un acide faible ne se dissocie pas complètement en solution aqueuse et est donc un électrolyte faible



- parce que la dissociation d'un électrolyte faible n'est pas complète, pour la même molarité, une solution d'un électrolyte faible n'a pas une aussi importante conductivité qu'une solution d'un électrolyte fort

Les réactions de précipitation

- une réaction de précipitation est caractérisée par la formation d'un produit insoluble, i.e., un précipité
- une réaction de précipitation implique habituellement des composés ioniques



- on peut prédire si un précipité va se former en connaissant la solubilité des composés ioniques
- trois catégories: soluble, légèrement soluble, et insoluble

La solubilité

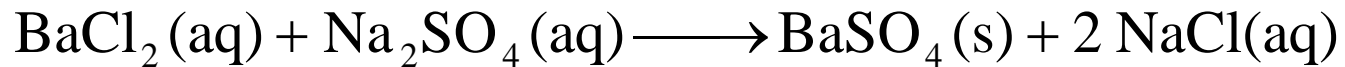
1. Tous les composés de métaux alcalins sont solubles.
2. Tous les composés d'ammonium sont solubles.
3. Tous les nitrates, les chlorates, et les perchlorates sont solubles.
4. La plupart des hydroxydes sont insolubles, sauf les hydroxydes de métaux alcalins et l'hydroxyde de baryum. L'hydroxyde de calcium est légèrement soluble.
5. La plupart des chlorures, des bromures, ou des iodures sont solubles, sauf ceux qui sont formés d'ions Ag^+ , Hg_2^{2+} , ou Pb^{2+} .
6. Tous les carbonates, les phosphates, et les sulfures sont insolubles, sauf ceux des métaux alcalins et de l'ion ammonium.
7. La plupart des sulfates sont solubles. Le sulfate de calcium et le sulfate d'argent sont légèrement solubles. Le sulfate de baryum, le sulfate de mercure(II), et le sulfate de plomb sont insolubles.

La solubilité

- Exemple: Dites si ces composés sont solubles, légèrement solubles, ou insolubles: (a) Ag_2SO_4
(b) CaCO_3
(c) Na_3PO_4
(d) CuS
(e) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
(f) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- Solution: (a) légèrement soluble selon règle 7
(b) insoluble selon règle 6
(c) soluble selon règle 1
(d) insoluble selon règle 6
(e) légèrement soluble selon règle 4
(f) soluble selon règle 3

Les équations ioniques

- il y a plusieurs façons d'écrire une réaction de précipitation
- par exemple,

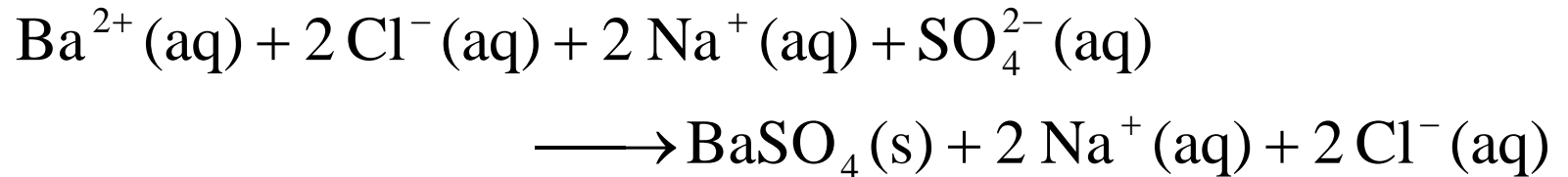


est une équation moléculaire

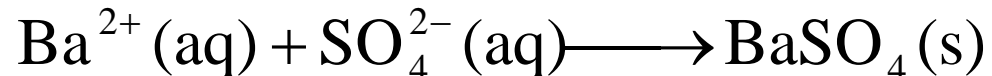
- l'équation moléculaire est utile car elle nous dit ce qu'on doit faire pour former le précipité
- cependant, l'équation moléculaire est trompeuse car le $\text{BaCl}_2(\text{aq})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $\text{NaCl}(\text{aq})$ se dissocient tous dans l'eau et ne sont pas des molécules intactes

Les équations ioniques

- une équation ionique est plus près de la réalité car elle représente les composés ioniques sous forme d'ions libres



- dans notre exemple, Na^{+} et Cl^{-} sont des ions spectateurs (ils ne participent pas à la réaction)
- l'équation ionique nette néglige les ions spectateurs et n'indique que les espèces participant directement à la réaction

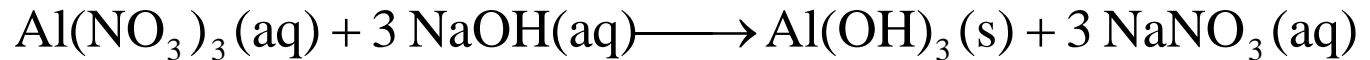


Les équations ioniques

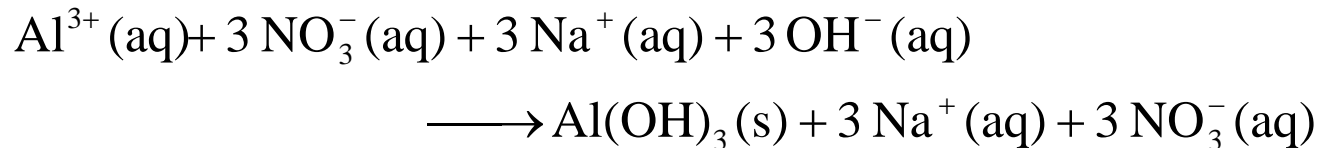
- Exemple: Dites quel précipité se formera au cours de la réaction suivante et donnez l'équation nette de cette réaction:



- Solution: Selon règle 4, l'hydroxyde d'aluminium est insoluble. L'équation moléculaire est



L'équation ionique est



L'équation ionique nette est donc

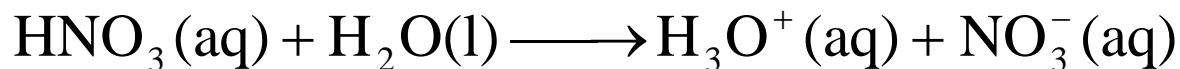


Les réactions acido-basiques

- acides/bases d'Arrhenius:
 - un acide s'ionise dans l'eau pour donner des ions H^+
 - une base s'ionise dans l'eau pour donner des ions OH^-
- acides/bases de Bronsted:
 - un acide de Bronsted est un donneur de protons
 - une base de Bronsted est un accepteur de protons

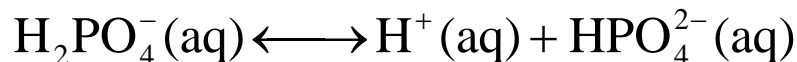
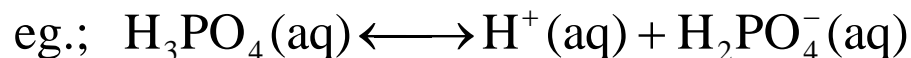
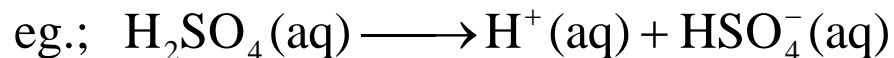
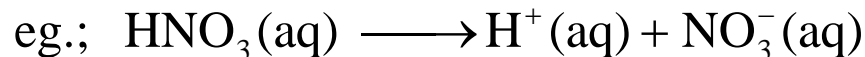
Les réactions acido-basiques

- dans l'eau, un proton, $\text{H}^+(\text{aq})$, en réalité va s'associer avec une molécule d'eau pour former l'ion hydronium, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- on va utiliser $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ indifféremment
 - $\text{H}^+(\text{aq})$ est plus commode
 - $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ est plus réaliste
- l'ionisation d'un acide peut donc être écrite de deux façons



Les réactions acido-basiques

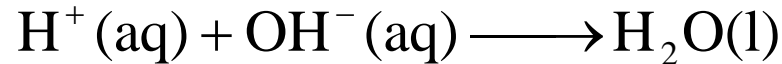
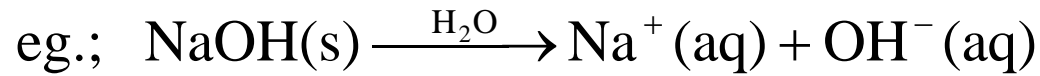
- parmi les acides de Bronsted, on trouve des acides qui peuvent libérer un, deux, ou trois protons, soit les monoacides, diacides, et triacides



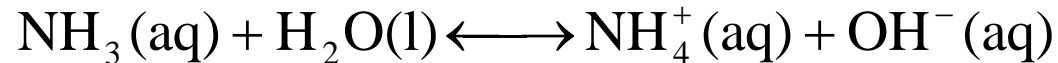
- N.B. la flèche double est utilisée pour indiquer que l'acide est faible et que la dissociation n'est pas complète

Les réactions acido-basiques

- les composés ioniques qui possèdent des anions OH^- sont des bases de Bronsted car l'ion OH^- libéré peut accepter un proton



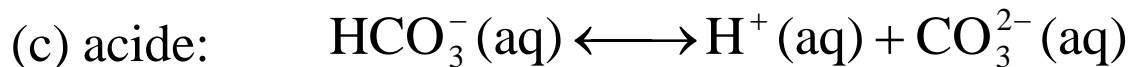
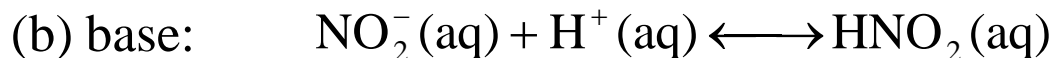
- l'ammoniac (NH_3) est une base de Bronsted faible



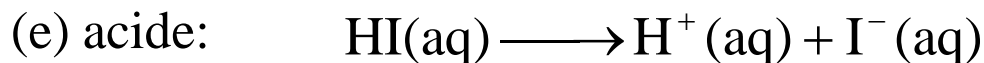
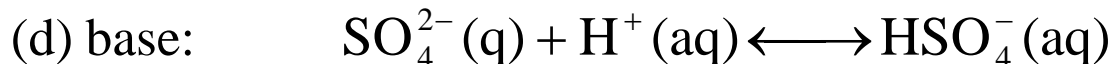
- N.B. l'hydroxyde d'ammoniac, NH_4OH , n'existe pas: en réalité, c'est une solution aqueuse d'ammoniac

Les réactions acido-basiques

- Exemple: Dites si les espèces suivantes sont des bases ou des acides de Bronsted: (a) HBr, (b) NO_2^- , (c) HCO_3^- , (d) SO_4^{2-} , (e) HI

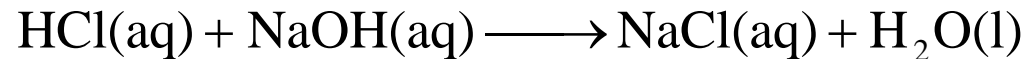


$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est amphotère (acide et base)

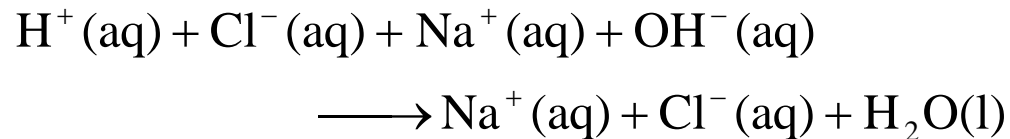


Les réactions de neutralisation

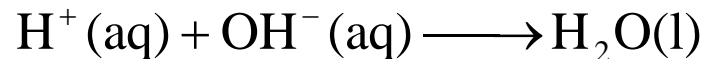
- une réaction de neutralisation, la réaction entre un acide et une base, a la forme générale: acide + base \longrightarrow sel + eau, où le sel est composé d'un cation autre que H^+ et d'un anion autre que OH^- ou O^{2-}
- ex.; équation moléculaire:



équation ionique:



équation ionique nette:



Les réactions d'oxydoréduction

- une réaction d'oxydoréduction implique le transfert d'électrons
- chaque réaction d'oxydoréduction a un réducteur et un oxydant
 - le réducteur donne les électrons
 - l'oxydant reçoit les électrons

ou, vu autrement,

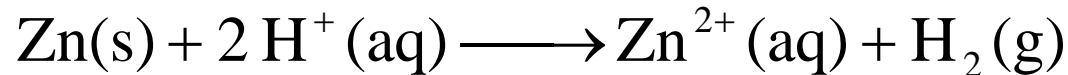
- l'oxydant capte les électrons
- le réducteur perd les électrons

Les réactions d'oxydoréduction

- ex.; la réaction $2 \text{Ca(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{CaO(s)}$ est une réaction d'oxydoréduction
- Ca(s) est le réducteur
- $\text{O}_2\text{(g)}$ est l'oxydant
- il est utile de séparer une réaction d'oxydoréduction en deux demi-réactions
 - réaction d'oxydation (perte d'électrons): $2 \text{Ca} \longrightarrow 2 \text{Ca}^{2+} + 4 \text{e}^-$
 - réaction de réduction (gain d'électrons): $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{O}^{2-}$
- par nécessité, le nombre d'électrons impliqués dans chaque demi-réaction doit être identique

Les réactions d'oxydoréduction

- la réaction d'un métal avec un acide est une réaction d'oxydoréduction: métal + acide \longrightarrow sel + H₂(g)
- ex.; oxydation : Zn \longrightarrow Zn²⁺ + 2 e⁻
réduction : 2H⁺ + 2 e⁻ \longrightarrow H₂
- la somme des demi-réactions est l'équation ionique nette



Les états d'oxydation

- pour des composés ioniques, le concept d'oxydation et de réduction est évident car on a un transfert complet d'électrons
- pour des composés covalents, on a seulement un transfert partiel d'électrons
 - eg.; $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
 - eg.; $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g})$
- on introduit le concept d'état d'oxydation
- l'état d'oxydation d'un atome dans une molécule correspond à la charge qu'il aurait s'il y avait un transfert d'électrons complet de l'atome moins électronégatif à l'atome plus électronégatif

Les états d'oxydation

- ex.; $\overset{0}{\text{H}}_2(\text{g}) + \overset{0}{\text{Cl}}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \overset{+1}{\text{H}} \overset{-1}{\text{Cl}}(\text{g})$
- ex.; $\overset{0}{\text{S}}(\text{s}) + \overset{0}{\text{O}}_2(\text{g}) \longrightarrow \overset{+4}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_2(\text{g})$
- les chiffres qui apparaissent au-dessus des éléments sont les états d'oxydation
- une oxydation est l'augmentation de l'état d'oxydation d'un élément
- une réduction est la diminution de l'état d'oxydation d'un élément
- une réaction d'oxydoréduction est donc n'importe quelle réaction où il y a variation des états d'oxydation

Les états d'oxydation (règles)

1. Pour les éléments libres, chaque atome a un état d'oxydation égal à zéro.
2. Pour les ions monoatomiques, l'état d'oxydation est égal à la charge de l'ion. Tous les métaux alcalins ont un état d'oxydation de +1 et tous les métaux alcalino-terreux ont un état d'oxydation de +2, quel que soit le composé. L'aluminium a un état d'oxydation de +3 dans tous ses composés.
3. L'état d'oxydation de l'oxygène dans la plupart des composés est -2; cependant, dans le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ion peroxyde (O_2^{2-}), son état d'oxydation est -1.

Les états d'oxydation (règles)

4. L'état d'oxydation de l'hydrogène est +1, sauf quand il est lié à un métal dans un composé binaire. Dans ce cas, son état d'oxydation est -1.
5. Le fluor a un état d'oxydation de -1 dans tous ses composés. Les autres halogènes ont des états d'oxydation négatifs lorsqu'ils apparaissent comme un ion halogénure dans le composé. Par contre, quand ils se combinent avec l'oxygène, ils ont des états d'oxydation positifs.
6. Dans une molécule neutre, la somme des états d'oxydation de tous les atomes doit être zéro. Dans un ion polyatomique, la somme des états d'oxydation de tous les éléments doit être égale à la charge nette de l'ion.

Les états d'oxydation

- Exemple: Déterminez les états d'oxydation de tous les éléments des composés et des ions suivants: (a) Li_2O , (b) Na_2O_2 , (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, (d) BaH_2 , (e) OCl^- .
- Solution: (a) selon règle 2, Li est +1
selon règle 6 (ou 3), O est -2
(b) selon règle 2, Na est +1
selon règle 6 (ou 3), O est -1
(c) selon règle 3, O est -2
selon règle 4, H est +1
selon règle 6, C est 0
(d) selon règle 2, Ba est +2
selon règle 6 (ou 4), H est -1
(e) selon règle 3, O est -2
selon règle 6, Cl est +1

Les états d'oxydation

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Oxidation Numbers of Elements
in Their Compounds**

1 1A 1 H +1 -1																	18 8A 2 He
3 Li +1	2 2A 4 Be +2											13 3A 5 B +3	14 4A 6 C +4 -4	15 5A 7 N +5 +4 +3 +2 +1 -3	16 6A 8 O +2 -1 -2	17 7A 9 F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +1 -1	18 Ar
19 K +1	20 Ca +2	3 3B 21 Sc +3	4 4B 22 Ti +4 +3 +2	5 5B 23 V +5 +4 +3 +2	6 6B 24 Cr +6 +5 +4 +3 +2	7 7B 25 Mn +7 +6 +4 +3 +2	8 8B 26 Fe +3 +2	9 8B 27 Co +3 +2	10 8B 28 Ni +2	11 1B 29 Cu +2 +1	12 2B 30 Zn +2	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +4	42 Mo +6 +4 +3	43 Tc +7 +6 +4	44 Ru +8 +6 +4 +3	45 Rh +4 +3 +2	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4 +2	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

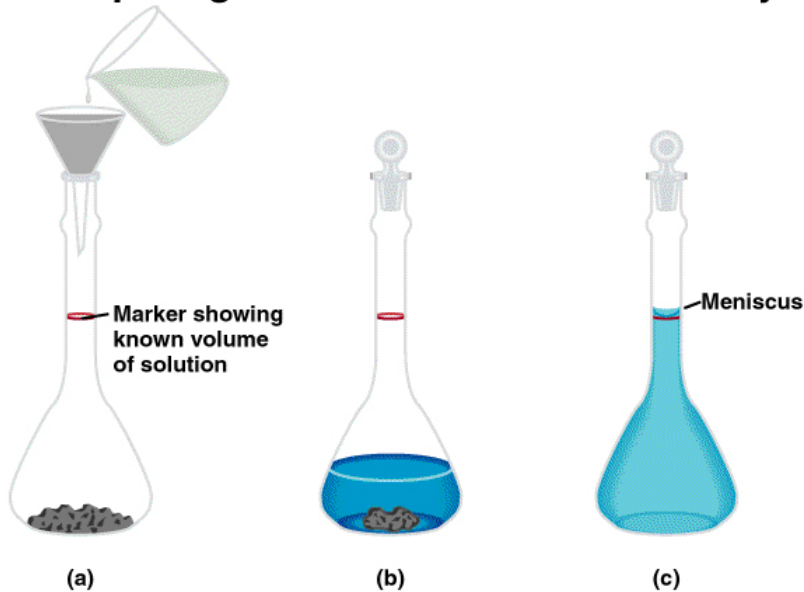
Les états d'oxydation

- les éléments métalliques ont seulement des états d'oxydation positifs
 - les éléments non-métalliques peuvent avoir des états d'oxydation négatifs ou positifs
- les éléments représentatifs (groupes IA à VIIA) ne peuvent pas avoir un états d'oxydation supérieur au numéro de leur groupe
- les métaux de transition ont habituellement plusieurs états d'oxydation possibles

La concentration des solutions

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Preparing a Solution of Known Molarity



- la concentration d'une solution est la quantité de soluté présente dans une quantité de solution donnée
- la molarité est le nombre de moles de soluté contenu par unité de volume de solution (en litres)

$C = \text{molarité}$

$$C = \frac{\text{moles de soluté}}{\text{volume de solution (L)}}$$

- la molarité est une propriété intensive

La concentration des solutions

- Exemple: Quelle est la concentration molaire d'une solution aqueuse contenant 1.77 g d'éthanol (C_2H_5OH) dans un volume de 85.0 mL?
- Solution:

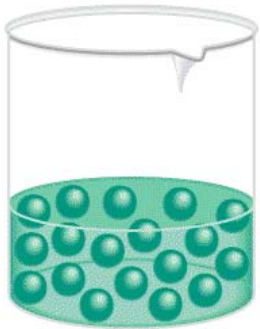
$$\text{moles d'éthanol} = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}} = \frac{1.77 \text{ g}}{46.068 \text{ g/mol}} = 0.03842 \text{ mol}$$

$$C = \frac{\text{moles d'éthanol}}{\text{volume de solution}} = \frac{0.03842 \text{ mol}}{0.0850 \text{ L}} = 0.452 \text{ mol/L} = 0.452 \text{ M}$$

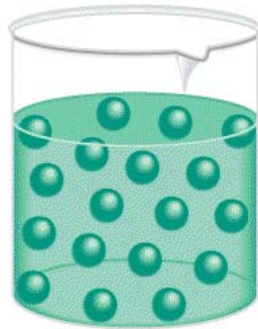
La dilution des solutions

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Dilution



(a)



(b)

- une dilution est le procédé qui diminue la concentration d'une solution
- lors d'une dilution, le nombre de moles d'un soluté ne change pas
- i.e., moles de soluté avant dilution = moles de soluté après dilution
- i.e., $C_{\text{initiale}} V_{\text{initial}} = C_{\text{finale}} V_{\text{final}}$

L'analyse gravimétrique

- l'analyse gravimétrique est une méthode analytique basée sur la mesure de la masse d'un précipité qu'on forme
- pour être précis, la réaction de précipitation doit être complète, i.e., le précipité qu'on forme doit être très peu soluble
- par exemple, pour savoir la quantité de Cl^- en solution, on ajouterait un excès de AgNO_3 à la solution pour produire le précipité AgCl(s)



- si on pèse la quantité de AgCl(s) produit, on peut calculer la quantité de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ qui était en solution

L'analyse gravimétrique

- Exemple: Un échantillon de 0.3220 g d'un composé ionique contenant des ions bromure (Br^-) est dissout dans de l'eau et mis en présence de AgNO_3 en excès. Si la masse du précipité de $\text{AgBr}(s)$ formé est de 0.6964 g, quel est le pourcentage massique de Br dans le composé initial?
- Solution: On a formé 0.6964 g de AgBr , soit

$$\frac{\text{masse AgBr}}{\text{masse molaire AgBr}} = \frac{0.6964 \text{ g}}{(107.9 + 79.90) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.003708 \text{ mol}$$

On avait donc 0.003708 mol de Br^- en solution, soit $(0.003708 \text{ mol})(79.90 \text{ g/mol}) = 0.2963 \text{ g}$. Le pourcentage massique du Br dans le composé initial est donc

$$\frac{0.2963 \text{ g}}{0.3220 \text{ g}} \times 100\% = 92.02 \%$$

Les titrages acido-basiques

- dans un titrage, une solution d'une concentration précise (la solution standard) est graduellement ajoutée à une solution de concentration inconnue jusqu'à ce que la réaction chimique entre les deux solutions soit complétée, i.e., on a atteint le point d'équivalence
 - déterminé à l'aide d'un indicateur
- si on connaît les volumes exacts de solution standard et inconnue, on peut déterminer la concentration de la solution inconnue

$$C_{\text{standard}} V_{\text{standard}} = C_{\text{inconnu}} V_{\text{inconnu}}$$

$$C_{\text{inconnu}} = C_{\text{standard}} \bullet \frac{V_{\text{standard}}}{V_{\text{inconnu}}}$$

Les titrages acido-basiques

- Exemple: Quelle est la concentration d'une solution d'acide acétique (CH_3COOH) si son volume est 50.0 mL et qu'on a besoin de 27.2 mL d'une solution standard de NaOH à 0.245 mol/L pour la neutraliser?

- Solution:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \left(0.245 \text{ mol/L}\right) \cdot \frac{27.2 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.133 \text{ mol/L} = 0.133 \text{ M}$$

Les titrages acido-basiques

- Exemple: Combien de millilitres d'une solution de H_2SO_4 à 1.28 mol/L sont nécessaires pour neutraliser 60.2 mL d'une solution de KOH à 0.427 mol/L?
- Solution: N.B. H_2SO_4 est un diacide, donc 2 moles de KOH sont stoechiométriquement équivalentes à 1 mole de H_2SO_4 .

$$\text{moles de OH}^- = \text{moles de H}^+$$

$$(1) C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} = (2) C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(1)}{(2)} \cdot \frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot V_{\text{KOH}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(1)}{(2)} \cdot \frac{0.427 \text{ mol/L}}{1.28 \text{ mol/L}} \cdot 60.2 \text{ mL} = 10.0 \text{ mL}$$