

*Jacques Moutte, Géochimie, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2002*

rédigé et (pdf)isé sous OpenOffice.Org, 1.1

B. Composés, éléments, atomes, .....	3
B-1. Les éléments.....	3
B-2. Métaux et non-métaux .....	3
B-3. Loi des proportions définies.....	4
B-4. La théorie atomique de Dalton.....	4
B-5. Les molécules sont des combinaisons d'atomes.....	5
B-6. Une introduction au système de nomenclature.....	5
B-7. La masse moléculaire d'un composé est la somme des masses atomiques des atomes qui le constituent.....	5
B-8. L'essentiel de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau.....	6
B-9. Les atomes sont constitués de protons, de neutrons, et d'électrons.....	7
B-10. La plupart des éléments sont constitués de mélanges d'isotopes.....	8
B-11. Le spectromètre de masse permet de déterminer les masses isotopiques.....	9
C. La périodicité chimique des éléments et le tableau périodique .....	11
C-1. Les réactions chimiques conduisent à la formation de nouvelles substances.....	11
C-2. Une équation chimique doit être équilibrée.....	11
C-3. Les éléments peuvent être répartis en familles, suivant les similarités entre leurs propriétés chimiques.....	12
C-4. Quand on liste les éléments dans un ordre de numéro atomique croissant, on voit apparaître une périodicité dans l'évolution des propriétés chimiques.....	13
C-5. Les éléments d'une même colonne du tableau périodique ont des propriétés chimiques comparables.....	16
C-6. Les éléments s'ordonnent en Groupes 1 à 8, éléments de transition, lanthanides et actinides.....	17
C-7. Quelques accidents dans la périodicité.....	20
C-8. De nombreux atomes tendent à produire des ions qui présentent la configuration électronique d'un gaz rare.....	22
C-9. Connaître les charges des ions permet d'écrire des formules chimiques correctes.....	23
D. Les réactions chimiques.....	24
D-1. Les réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu un transfert d'électrons entre les espèces.....	24
D-2. Les états d'oxydation peuvent servir à équilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction.....	26

D-3. Dans une réaction de combinaison, deux substances réagissent pour former un seul produit.....	27
D-4. Quand ils sont solubles et qu'on les dissout dans l'eau, les oxydes de métaux donnent des bases, et les oxydes de non métaux donnent des acides.....	30
D-5. Réactions de décomposition: une substance est décomposée en au moins deux substances plus simples.....	32
D-6. Dans une réaction de remplacement simple, un élément d'un composé est remplacé par un autre.....	32
D-7. On peut classer les métaux suivant une échelle de réactivité relative, en utilisant des réactions de remplacement simple.....	33
D-8. L'ordre de réactivité des halogènes est $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ .....	33
D-9 Dans une réaction de remplacement double (= substitution couplée), les anions et cations de deux composés ioniques s'échangent pour former de nouveaux composés.....	34
D-10 Les noms des oxyacides et des anions correspondants sont basés sur les états d'oxydation.....	37

## B. Composés, éléments, atomes, ...

### B-1. Les éléments

Les **éléments** sont les plus simples des substances. La plupart des substances qu'on rencontre dans la nature sont des **mélanges**.

Exemple: l'air est un mélange, constitué essentiellement d'azote (78 %) et d'oxygène (22 %), et de teneurs plus faibles en argon, vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>.

La plupart des substances peuvent être décomposées en substances de composition plus simple.

Toute substance qui ne peut être décomposée en substances plus simples est appelée **élément**.

On pourra ainsi distinguer des substances '**élémentaires**' et des substances '**composées**'.

De nombreuses substances qui étaient considérées, jusqu'au début du dix-neuvième siècle, comme des éléments, du fait qu'on ne disposait pas de techniques pour les décomposer, se sont ensuite révélées être des substances composées.

La présente définition d'un élément est opérationnelle, mais on la remplacera bientôt par une définition plus moderne: un élément est une substance qui comporte uniquement des atomes de même nature chimique, c'est à dire de même charge nucléaire.

On connaît au total 108 éléments chimiques.

Certains éléments sont très rares. Environ 40 éléments constituent 99,99 % de l'ensemble des substances présentes dans la nature. 10 éléments constituent 99 % de la masse totale croûte terrestre + océans + atmosphère.

### B-2. Métaux et non-métaux

Les éléments sont répartis en deux grandes classes: les **métaux** et les **non-métaux**.

Les **métaux** se caractérisent par leur éclat particulier ('éclat métallique'), leur facilité de mise en forme, leur malléabilité; ils sont en général bon conducteurs de l'électricité.

Les trois quarts des éléments sont des métaux. Ils sont tous (à l'exception du mercure) solides à la température ambiante.

Les **non métaux** ont des propriétés plus variées que les métaux. La moitié d'entre eux sont, pris à l'état pur en conditions de pression et température ambiante, des gaz, les autres des solides (à l'exception du brome, qui est liquide à 20°C). Les non métaux sont mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur, et ne sont pas faciles à mettre en forme, en feuille ou en fil, comme les métaux.

Plusieurs non-métaux existent en condition naturelle sous la forme d'une association de deux atomes: ce sont des molécules diatomiques comme H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>.

### B-3. Loi des proportions définies

Dans une substance composée donnée, les proportions entre les masses des différents éléments constitutifs sont constantes, quelle que soit la manière dont a été formée cette substance.

Par exemple, si on prépare du sulfure de calcium en chauffant du calcium métal en présence de soufre, et si on analyse le produit obtenu, on trouvera toujours 55.6 % en poids de calcium et 44.4 % en poids de soufre.

On obtiendra toujours ces proportions, quelles que soient les conditions de préparation (par exemple, beaucoup de Ca et peu de S, ce qui donnera, à la fin de la réaction, du calcium encore présent, ou bien peu de Ca et beaucoup de S, qui donnera le résultat inverse).

#### B-4. La théorie atomique de Dalton

Dalton, instituteur écossais, propose, en 1803, une théorie qu'on peut présenter, en langage actuel, selon les termes suivants:

- a. La matière est composée de petites particules indivisibles, les atomes (in- sécable = a- tome);
- b. Les atomes d'un élément donné ont tous la même masse, ils sont identiques du point de vue de leur comportement chimique.
- c. Inversement, les atomes des différents éléments se distinguent les uns des autres par leur masse et par leur comportement chimique.
- d. Les composés chimiques sont constitués de l'assemblage d'atomes de différents éléments. On appelle molécule une particule constituée de l'assemblage d'atomes différents.
- e. Dans une réaction chimique, les atomes des molécules mises en jeu sont dissociées les uns des autres et se recombinent pour former d'autres molécules. Dans une réaction, aucun atome n'est créé ni détruit, et les atomes eux mêmes ne sont pas modifiés.

Ces principes élémentaires de la théorie atomique restent aujourd'hui encore la base de la chimie.

La théorie atomique de Dalton permet de mettre en place un échelle relative des masses atomiques.

En effet, supposons que, dans le sulfure de calcium, on a un atome de Calcium pour un de Soufre; on en déduit alors que les masses des atomes de Ca et de S sont dans les mêmes proportions que sont Ca et S dans le sulfure de calcium CaS.

$$(\text{Masse d'un atome de Calcium}) / (\text{Masse d'un atome de Soufre}) = 55.6 / 44.4 = 1.25$$

→ Masse d'un atome de Calcium = 1.25 x Masse d'un atome de Soufre

De proche en proche, par l'analyse des proportions des différents éléments dans des composés simples, il est possible d'établir une échelle relative des masses des atomes. Il s'agit d'une échelle relative, en ce sens que la masse même des différents atomes reste inconnue.

On en arrive ainsi à définir la masse atomique d'un élément comme le rapport de la masse de cet atome à celle d'un atome d'un élément particulier choisi comme élément de référence.

Pendant longtemps, cet élément de référence a été l'hydrogène, auquel, du fait que c'est le plus léger des atomes, on attribuait la masse 1.

Actuellement, c'est une certaine forme du carbone (un 'isotope' particulier) qui sert d'élément de référence, et auquel on a attribué la masse 12. Dans cette nouvelle échelle, la masse atomique de l'hydrogène est devenue 1.008, au lieu de 1.000 dans l'ancienne échelle. Ces masses atomiques, du fait que ce sont des rapports de masses, sont en fait des nombres sans dimension; on doit donc parler d'unité de masse atomique (uma) plutôt que de masse atomique.

## B-5. Les molécules sont des combinaisons d'atomes

Dans la version originelle de la théorie de Dalton, un élément est une substance constituée d'atomes identiques entre eux, et un composé une substance constituée de molécules.

En fait, on considère aussi comme éléments des substances apparaissant sous la forme de molécules, quand celles-ci sont constituées d'atomes identiques. C'est le cas des gaz à molécule diatomique déjà mentionnés (hydrogène, oxygène, ...). Les composés, par contre, sont constitués de molécules contenant différents types d'atomes.

La théorie de Dalton propose une manière assez simple de considérer une **réaction chimique**: quand des molécules réagissent entre elles, leurs atomes se séparent les uns des autres pour se recombinaison sous la forme de nouvelles molécules.

## B-6. Une introduction au système de nomenclature

On dispose de règles précises pour nommer les composés chimiques. Pour nommer un composé qui comporte un métal et un non-métal, on forme un **nom en -ure** sur le nom du non-métal, et on nomme ensuite le métal:

Exemples

Arsenic	Arséniure	GaAs = <b>arséniure</b> de gallium
Fluor	Fluorure	CaF <sub>2</sub> = <b>fluorure</b> de calcium
Chlore	Chlorure	NaCl = <b>chlorure</b> de sodium

Dans plusieurs cas, les composés diffèrent uniquement par le nombre d'atomes de non-métaux. On est alors amené à préciser ce nombre à l'aide d'un préfixe grec (mono, di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, ...). C'est le cas par exemple pour

CO	= <b>monoxyde</b> de carbone,	CO <sub>2</sub> = <b>dioxyde</b> de carbone,
SO <sub>2</sub>	= <b>dioxyde</b> de soufre,	SO <sub>3</sub> = <b>trioxyde</b> de soufre,
PCl <sub>3</sub>	= <b>trichlorure</b> de phosphore,	PCl <sub>5</sub> = <b>pentachlorure</b> de phosphore,
...		

## B-7. La masse moléculaire d'un composé est la somme des masses atomiques des atomes qui le constituent

+

## B-8. L'essentiel de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau

Jusqu'à la fin du dix-neuvième siècle, les atomes étaient considérés, comme dans le système de Dalton, comme des particules stables, indivisibles, autrement dit 'élémentaires'. Vers la fin du dix-neuvième siècle, de nouvelles expériences amènent à penser que l'atome est en fait constitué lui-même de particules qu'on appellera subatomiques.

### \* Thomson J.J.

Une des premières expériences qui conduisent à cette idée fut conduite par J.J. Thomson en 1897.

On avait découvert, quelques années plus tôt, comment produire une décharge électrique (un arc) en établissant une différence de potentiel électrique entre deux électrodes placées à l'intérieur d'un tube mis partiellement sous vide. On appelle un tel dispositif un tube à décharge.

Thomson utilise un tube à décharge de ce type pour établir un arc, et montre, en déviant cet arc par des champs électrique et magnétique qu'il dispose sur son trajet, que cet arc est constitué par un flux de particules toutes identiques, chargées négativement, et dont la masse équivaut à  $1/1837$  celle de l'atome d'hydrogène.

L'hydrogène étant le plus léger des atomes, Thomson en déduit que ces particules ne peuvent être elles mêmes des atomes; ce sont donc des constituants des atomes. Ces particules, qu'on appelle **électrons**, sont les premières particules subatomiques qu'on ait découvert.

Par ailleurs, comme les atomes sont électriquement neutres, et s'ils contiennent des particules chargées négativement (qu'ils libèrent dans certaines conditions sous la forme d'un arc, ou d'un courant électrique), ils doivent contenir également des particules chargées positivement, et en contenir autant qu'ils contiennent d'électrons.

### \* Rutherford

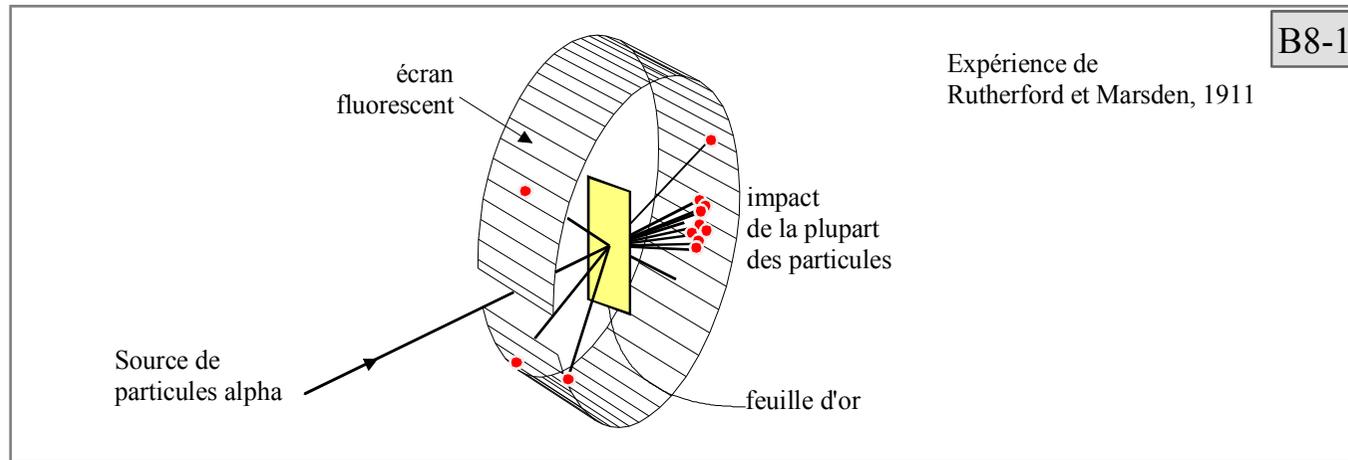
On se pose alors la question de savoir comment ces particules positives et négatives sont organisées dans un atome, et le premier à avoir commencé à répondre à cette question est Ernest **Rutherford**, physicien néo-zélandais.

On doit cependant mentionner d'abord une autre découverte importante des années 1890: la radioactivité.

Antoine-Henri **Becquerel**, à peu près au moment où Thomson découvrait l'électron, découvre que l'uranium est radioactif, c'est à dire que ses atomes se désintègrent spontanément en émettant un rayonnement.

Ce rayonnement comprend trois types d'émissions, appelées alpha, beta, gamma. Le rayonnement alpha est constitué de particules chargées positivement, dont la charge vaut deux fois celle de l'électron, et dont la masse équivaut à celle d'un atome d'hélium (on peut dire que ce sont des noyaux d'hélium  $^4_2\text{He}$ ); les particules beta sont des électrons; le rayonnement gamma peut être décrit comme du rayonnement X de haute énergie (c'est à dire de fréquence encore plus élevée que celle des rayons X).

Ce sont ces particules alpha, produites par de la matière radioactive (on parle de 'source' radioactive), que Rutherford, avec son étudiant Ernest Marsden, eut l'idée d'envoyer comme projectiles pour bombarder une fine feuille d'or, pour étudier les interactions du rayonnement alpha avec les atomes d'or. En disposant autour de la cible un écran fluorescent (figure A8), il est possible de reconstituer les trajets des particules après leur rencontre avec la cible. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, la majeure partie des particules alpha réapparaissaient en fluorescent de l'autre côté de la cible, comme si la feuille d'or était 'transparente' au rayonnement; seule une partie relativement faible du rayonnement incident se trouvait renvoyée par la cible.



Pour **Rutherford**, cela signifie qu'un atome, s'il laisse passer les particules, est essentiellement un espace vide, et que toute sa charge positive, et l'essentiel de sa masse, se trouve concentrée en son centre dans un volume très faible. La plupart des particules alpha passent à travers les atomes; une petite partie de ces particules, de charge positive, entre en collision avec les noyaux des atomes d'or, eux aussi de charge positive, et sont déviées par eux.

En comptant le nombre de particules déviées dans les différentes directions, Rutherford montre que le **diamètre du noyau** (cette partie de l'atome où se concentre l'essentiel de sa masse et de sa charge positive) est d'environ  $1 / 100,000$  fois celui de l'atome.

La charge positive du noyau est due à des particules que Rutherford appelle **protons** (pro = positif).

La **masse d'un proton** est pratiquement celle d'un atome d'hydrogène, et vaut 1836 fois celle de l'électron.

### B-9. Les atomes sont constitués de protons, de neutrons, et d'électrons

Notre description de l'atome est pour l'instant incomplète. Les expériences montrent ensuite que la masse d'un noyau ne peut être attribuée aux seuls protons. James Chadwick vérifie expérimentalement, en 1932, que, conformément à des hypothèses lancées dès les années 1920, le noyau comporte, outre les protons, un autre type de particule, le **neutron**.

La masse du neutron est légèrement supérieure à celle du proton, et sa charge est nulle (d'où son nom).

Le nombre de protons d'un atome est appelé **numéro atomique**, il est noté **Z**.

Un atome comporte autant d'électrons que de protons.

Les différences de comportement chimique entre les éléments viennent de ce que leurs atomes n'ont pas le même numéro atomique.

Autrement dit, chaque élément est caractérisé par une valeur spécifique de Z (1 pour l'hydrogène, 8 pour l'oxygène, ..., 92 pour l'uranium, ...).

Le nombre total de protons + neutrons dans un atome est appelé **nombre de masse**, il est noté **A**.

### B-10. La plupart des éléments sont constitués de mélanges d'isotopes

Les noyaux sont constitués de protons et de neutrons, et chacune de ces particules a une masse très proche de 1 uma (unité de masse atomique). On s'attendrait donc à ce que les masses atomiques des éléments soient proches nombre entiers.

C'est en effet la cas pour un certain nombre d'éléments. Par exemple, le carbone a une masse atomique de 12.0, le fluor de 19.0, ...

Par contre, la masse atomique du chlore ( $Z=17$ ) vaut 35.45, celle du magnésium ( $Z=12$ ) est 24.31, celle du cuivre ( $Z=29$ ) est 63.55, etc.

Ces variations s'expliquent par le fait que la plupart des éléments sont des mélanges de différents isotopes, c'est à dire des atomes qui contiennent le même nombre de protons (et d'électrons) et des nombres de neutrons différents. C'est le nombre atomique ( $Z$ , nombre de protons) qui détermine la chimie de l'élément, mais les noyaux d'un élément donné peuvent ne pas avoir le même nombre de neutrons.

Par exemple, si on considère le plus simple des éléments, l'hydrogène, son isotope le plus courant contient un proton et un électron, et aucun neutron, mais il existe un autre isotope de l'hydrogène qui, comme le premier, contient un proton et un électron, et dont le noyau comprend en plus un neutron. Ces deux isotopes de l'hydrogène ont des comportements semblables vis à vis de la plupart des réactions chimiques. L'isotope le plus lourd, celui qui contient un neutron, et qui est donc pratiquement deux fois plus lourd, est appelé hydrogène lourd, ou, plus communément, deutérium, et il est noté D.

On appelle 'eau lourde' de l'eau qui, au lieu d'être formée d'hydrogène 'commun' et d'oxygène, suivant la formule bien connue  $H_2O$ , est riche en deutérium ( $D_2O$ ). L'eau naturelle contient une infime quantité de  $D_2O$ , et on fabrique l'eau lourde par distillation, pour l'utiliser dans certains types de centrales nucléaires.

On définit un isotope par son nombre atomique ( $Z$ ) et son nombre de masse ( $A$ ); le nombre de neutrons est alors  $A - Z = N$ . On écrit  $Z$  et  $A$  en indice et exposant à gauche du symbole chimique.

#### *Exemples*

L'hydrogène a deux isotopes,  $^1_1H$  et  $^2_1H$ .

L'oxygène a trois isotopes,  $^{16}_8O$ ,  $^{17}_8O$ , et  $^{18}_8O$ .

Le fluor n'a qu'un isotope,  $^{19}_9F$ .

Les isotopes d'un élément donné diffèrent par leur masse, mais tous les atomes d'un isotope donné ont la même masse.

La plupart des éléments, tels qu'on les rencontre dans la nature, sont des mélanges d'isotopes, et on observe que, quel que soit l'endroit dont provient un élément donné, les abondances relatives des différents isotopes qui le constituent sont constantes.

C'est cette répartition qu'on appelle les 'abondances isotopiques naturelles d'un élément'.

### *abondances isotopiques naturelles d'un élément, Exemples*

<> l'oxygène naturel est en moyenne constitué essentiellement, à 99.76 %, de l'isotope  $^{16}_8\text{O}$ .

<> le chlore est constitué pour 75.77 % de Chlore-35, et pour 24.23 % de Chlore-37. La masse atomique du chlore, telle qu'on la trouve dans une table des propriétés des éléments, est la moyenne pondérée des masses des deux isotopes (respectivement 34.97 et 36.97), c'est à dire:

$$(75.77/100) \times 34.97 + (24.23/100) \times 36.97 = 35.45.$$

### **B-11. Le spectromètre de masse permet de déterminer les masses isotopiques**

Les masses et les pourcentages des différents isotopes d'un élément peuvent être mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse.

Quand un gaz, c'est à dire un nuage d'atomes, est bombardé par des électrons produits par une source externe, les électrons 'incidents' (= ceux produits par cette source) expulsent des électrons des atomes du gaz et transforment ces atomes, initialement neutres, en particules chargées, de la taille d'un atome. Ces particules chargées dérivées des atomes par perte ou par gain d'électrons(s) sont appelées des ions.

Les **ions** sont des atomes qui ont

= soit perdu un (ou des) électrons, et ont de ce fait un excès de protons, et donc une charge positive: on les appelle des **cations**

= soit gagné un (ou des) électrons supplémentaires, et ont de ce fait un excès d'électrons par rapport aux protons, et donc une charge négative, on les appelle des **anions**.

Les ions du gaz, de charge positive, ainsi produits par bombardement sont ensuite accélérés par un champ électrique et transformés en un faisceau bien focalisé. Ce faisceau passe ensuite dans un champ magnétique, dans lequel les trajectoires des ions subissent des déviations variables en fonction de leur masse (si tous les ions sont de même charge). Ainsi, à partir d'un faisceau produit à partir d'un gaz pur, contenant un mélange d'ions de masses variées (correspondant aux différents isotopes), on récupère en sortie du champ magnétique autant de faisceaux d'ions qu'il y a d'isotopes dans le gaz étudié. Les intensités relatives de ces différents faisceaux permettent de mesurer les abondances relatives des isotopes.

### *Notation des ions*

En perdant n électrons, un atome produit un ion de charge +n; en gagnant n électrons, il produit un ion de charge -n.

Les ions sont notés de la manière suivante: le symbole chimique est suivi du nombre de charges écrit en exposant.

Par exemple,  $\text{Mg}^{2+}$  désigne un ion Magnésium de charge +2, c'est à dire un atome de Mg auquel deux électrons ont été enlevés;  $\text{S}^{2-}$  désigne un ion **sulfure** de charge -2, un atome de soufre qui a gagné deux électrons. De même,  $\text{K}^+$  désigne l'ion **potassium**, de charge +1;  $\text{Cl}^-$  désigne l'ion **chlorure** de charge -1.

## C. La périodicité chimique des éléments et le tableau périodique

### C-1. Les réactions chimiques conduisent à la formation de nouvelles substances

Commençons par une réaction des plus simples, celle d'un métal avec un non-métal, par exemple celle du sodium avec du chlore.

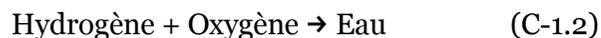
Le sodium, à l'état élémentaire, est un métal très réactif, qui réagit spontanément avec l'oxygène ou la vapeur d'eau de l'air et qui est donc en général stocké immergé dans du kérosène, liquide gras avec lequel il ne réagit pas. Le chlore, de son côté, est un gaz toxique, de couleur jaune-vert, également très réactif, et qui attaque, entre autres, la plupart des métaux.

Quand un morceau de sodium pur est mis en contact de chlore, il y a une réaction spontanée et violente, dont le produit est un solide blanc, à l'aspect cristallin, qui est tout simplement du sel de table, le chlorure de sodium. On peut représenter cette réaction ainsi:

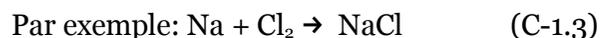


On voit sur cet exemple, il est vrai extrême, que le produit d'une réaction chimique est une substance qui n'a aucun caractère physique apparent en commun avec les caractères des réactifs. Une substance entièrement nouvelle est ainsi créée.

Un autre exemple des différences entre produits et réactifs d'une réaction est celui de la réaction de deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène, pour former un liquide, l'eau.



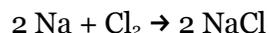
Pour des raisons pratiques, on écrit les réactions chimiques d'une manière plus condensée, en utilisant les symboles des substances en jeu, et sous la forme d'une **équation**, le membre gauche décrivant les **réactifs**, et celui de droite les **produits**.



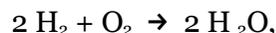
### C-2. Une équation chimique doit être équilibrée

La Loi (Lavoisier) de conservation des masses dans les réactions chimiques, traduite dans le cadre de la théorie atomique de Dalton, impose la conservation des nombres des différents atomes mis en jeu dans une réaction. Dans une réaction chimique, de nouvelles substances se forment, mais aucun atome n'est ni détruit ni produit par la réaction.

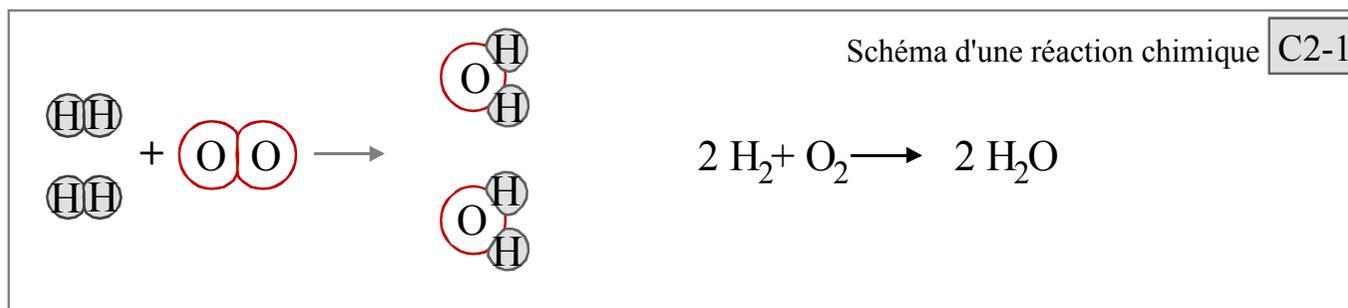
En conséquence, une équation chimique doit toujours être équilibrée, c'est à dire qu'on doit retrouver le même nombre de chaque type d'atome de part et d'autre de l'équation. Ainsi, pour l'équation B-3, la forme diatomique du chlore impose de produire 2 NaCl à partir des deux Cl de la molécule diatomique du chlore. On a alors  $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl}$ , mais cette équation n'est pas équilibrée, cette fois pour Na. On obtient enfin une équation équilibrée en écrivant



De même, pour l'équation B-2, la forme brute de l'équation est  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , et cela donnera, après équilibrage du bilan des atomes de O et H de part et d'autre de l'équation,



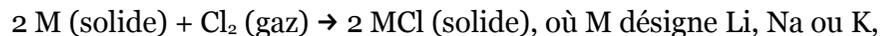
ce qui signifie, en toutes lettres: 'deux molécules d'hydrogène réagissent avec deux molécules d'oxygène pour donner deux molécules d'eau'



### C-3. Les éléments peuvent être répartis en familles, suivant les similarités entre leurs propriétés chimiques

Dans les années 1860, plus de 60 éléments avaient été 'découverts', et de nombreux chimistes avaient commencé à noter certaines similarités entre les propriétés chimiques de certains éléments.

Si on considère par exemple trois métaux comme **le Lithium, le Sodium et le Potassium**, tous trois sont plus légers que l'eau, assez mous pour être coupés au couteau, ils ont des points de fusion peu élevés (en dessous de 200°C). Ils sont également, tous trois, très réactifs, réagissant spontanément avec l'oxygène et avec l'eau. En présence de chlore, ils réagissent vigoureusement suivant des réactions du type



en donnant, dans les trois cas, un solide blanc, cristallin, inerte, qui, quand on le met dans l'eau, se dissout rapidement.

Au contact de l'eau, ces métaux réagissent violemment, suivant une réaction (écrite ici pour le cas de Na)



en produisant un solide (ici NaOH) et en dégageant de l'hydrogène. Ces produits (LiOH, NaOH, KOH), appelés hydroxydes, ont la propriété d'être alcalins, c'est à dire que, mis dans l'eau, ils produisent des solutions dites alcalines (comparables à une eau savonneuse, et neutralisant les acides). Aussi ces métaux (Li, Na, K, auxquels on peut ajouter les éléments plus lourds, et plus rares, Rubidium et Césium), sont ils appelés les métaux **alcalins**.

**Un deuxième groupe d'éléments** chimiquement très proches les uns des autres est celui des **Alcalino-Terreux** (anglais: 'alkaline earths'), qui comprend le **magnésium** Mg, le **calcium** Ca, le **strontium** Sr, et le **baryum** Ba.

Ces éléments pris à l'état pur, c'est à dire métallique, et chauffés en présence d'oxygène, brûlent avec une flamme brillante, et forment des oxydes suivant une réaction du type

$2 \text{Mg (solide)} + \text{O}_2 \text{ (gaz)} \rightarrow 2 \text{MgO (solide)}$  (idem pour Ca, Sr, Ba)

Mis dans l'eau, ces métaux réagissent, suivant une réaction du type

$\text{Ca (solide)} + 2 \text{H}_2\text{O (liquide)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \text{ (solide)} + \text{H}_2 \text{ (gaz)}$

c'est à dire qu'ils produisent des hydroxydes de formule  $\text{M(OH)}_2$  ( $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ).

Un autre groupe d'éléments aux propriétés mutuellement très proches est celui des **halogènes**, Fluor, Chlore, Brome, Iode.

A la différence des deux familles mentionnées jusqu'ici, ce sont des non-métaux, et ils sont présents, en, condition ambiante, sous forme de gaz (sauf le brome, qui est liquide) constitués de molécules diatomiques.

Ces quatre éléments, Fluor, Chlore, Brome, Iode, réagissent avec la plupart des éléments, métaux et non-métaux. Leur réaction avec les métaux alcalins donnent, comme on l'a vu dans le cas du chlore, des solides blancs cristallisés, communément appelés **sels**. De là vient le nom de leur groupe: les **halogènes** (hal- = sel, gène = former). Les sels formés sont ainsi des fluorures, chlorures, bromures, ou iodures, de sodium (NaF, NaCl, ...), de potassium (KF, KCl, KBr, KI), de lithium, etc. Les halogènes forment également des sels avec les alcalino-terreux, comme  $\text{CaF}_2$ , fluorure de calcium,  $\text{CaCl}_2$ , ...,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , ...

C-4. Quand on liste les éléments dans un ordre de numéro atomique croissant, on voit apparaître une périodicité dans l'évolution des propriétés chimiques

A la suite de la théorie atomique qui se développe à partir de la fin du dix huitième siècle, le concept de masse atomique prend une importance croissante, et certains chimistes se lancent dans une détermination systématique des masses atomiques des éléments.

En 1869, le chimiste russe Dmitri **Mendeleieff** observe que, en rangeant les éléments par ordre de masse atomique croissante, on met en évidence une variation périodique des propriétés chimiques des éléments.

Pour illustrer l'idée de Mendeleieff, on peut commencer au Lithium et lister quelques propriétés significatives des éléments par ordre croissant de masse atomique.

Tableau C-4-1

Masse	Élément	propriétés	Composé halogéné
6.9	Lithium	Métal très réactif	Li X
9	Béryllium	Métal réactif	Be X <sub>2</sub>
10.8	Bore	Semi métal	B X <sub>3</sub>
12	Carbone	Solide non métallique	C X <sub>4</sub>
14	Azote	Gaz diatomique	N X <sub>3</sub>
16	Oxygène	Gaz diatomique	O X <sub>2</sub>
19	Fluor	Gaz diatomique, très réactif	F X
20.2	Néon	Gaz monoatomique, inerte	n'existe pas
23	Sodium	Métal très réactif	Na X
24.3	Magnésium	Métal réactif	Mg X <sub>2</sub>
27	Aluminium	Métal	Al X <sub>3</sub>
28.1	Silicium	Semi métal	Si X <sub>4</sub>
31	Phosphore	Solide non métallique	P X <sub>3</sub>
32.1	Soufre	Solide non métallique	S X <sub>2</sub>
35.5	Chlore	Gaz diatomique, très réactif	Cl X
39.9	Argon	Gaz monoatomique, inerte	n'existe pas

	Masse	Élément	propriétés	Composé halogéné
1 <sup>ère</sup> période	6.9	Lithium	Métal très réactif	Li X
	9	Beryllium	Métal réactif	Be X <sub>2</sub>
	10.8	Bore	Semi métal	B X <sub>3</sub>
	12	Carbone	Solide non métallique	C X <sub>4</sub>
	14	Azote	Gaz diatomique	N X <sub>3</sub>
	16	Oxygène	Gaz diatomique	O X <sub>2</sub>
	19	Fluor	Gaz diatomique, très réactif	F X
	20.2	Néon	Gaz monoatomique, inerte	n'existe pas
2 <sup>ème</sup> période	23	Sodium	Métal très réactif	Na X
	24.3	Magnésium	Métal réactif	Mg X <sub>2</sub>
	27	Aluminium	Métal	Al X <sub>3</sub>
	28.1	Silicium	Semi métal	Si X <sub>4</sub>
	31	Phosphore	Solide non métallique	P X <sub>3</sub>
	32.1	Soufre	Solide non métallique	S X <sub>2</sub>
	35.5	Chlore	Gaz diatomique, très réactif	Cl X
	39.9	Argon	Gaz monoatomique, inerte	n'existe pas

Si on examine ce tableau, on voit assez clairement que l'évolution des propriétés du Lithium au Néon se répète de manière assez identique du Sodium à l'Argon. Cette périodicité se voit mieux encore si on arrange la suite des éléments en deux lignes, qu'on peut appeler, en référence à ce caractère périodique, des **périodes**.

La première période comporte les éléments suivants:

Li Be B C N O F Ne

La seconde période:

Na Mg Al Si P S Cl Ar

On place Na en dessous de Li pour démarrer une deuxième période, car Na et Li ont des propriétés comparables, et on retrouve alors Mg en dessous de Be (les deux éléments ont des propriétés comparables: métaux réactifs, donnant tous deux des composés halogénés de formule MX<sub>2</sub>), et on retrouve aussi les halogènes (Cl et F) situés au même rang dans leur période respective.

A l'époque de Mendeleïeff, les gaz rares (ici Ne et Ar) n'étaient pas connus. Aussi Mendeleïeff commençait il, après Cl, une nouvelle période qui commence avec K, métal alcalin qui se place au dessous de Na, également alcalin.

A noter également qu'à l'époque de Mendeleïeff la notion de numéro atomique n'avait pas encore été développée. Mendeleïeff utilisait les masses atomiques comme critère d'ordre, tandis que les tables actuelles utilisent, pour des raisons que l'on va voir, le numéro atomique. Il se trouve que, à quelques exceptions près, utiliser la masse ou le numéro atomique ne modifie pas l'ordre des éléments.

### C-5. Les éléments d'une même colonne du tableau périodique ont des propriétés chimiques comparables

**Li**, **Na** et **K** occupent la première colonne du tableau, et l'on a vu que ces éléments, appelés métaux alcalins, ont des propriétés chimiques similaires. Les éléments plus lourds de la même colonne, **Rubidium** et **Césium**, sont également des métaux très réactifs avec les halogènes, l'eau, etc. Le **Francium** appartient au même groupe mais il s'agit d'un élément radiogénique d'origine artificielle.

Les éléments d'une colonne donnée sont dits appartenir à une même **famille**, ou un même **groupe**. Les éléments de la colonne d'extrême gauche sont les alcalins, ou '**métaux du groupe 1**'; vient ensuite le groupe 2, qui correspond aux **alcalino terreux**.

A l'autre extrême du tableau, la colonne de droite (Hélium, Néon, Argon, ...) correspond aux **gaz rares** (anglais: noble gas), qui se caractérisent avant tout par leur très faible réactivité. Jusque dans les années 1960, on les appelle aussi '**gaz inertes**', car on ne connaît alors aucun composé de tels gaz. En 1962, on montre que le xénon forme des composés avec le fluor ou l'oxygène. On connaît aussi des fluorures de krypton, mais aucun composé d'hélium, néon ou argon.

Du fait que les éléments d'un même groupe ont des propriétés chimiques comparables, les composés simples des éléments d'une colonne ont des formules comparables. Si on prend le cas des hydrures, dont la formule générale est  $X_nH_m$ , on a, pour les principaux groupes, les hydrures:

groupe 1:	XH	LiH, NaH, KH,...
groupe 2:		<b>XH<sub>2</sub></b> MgH <sub>2</sub> , ...
groupe 3:		<b>XH<sub>3</sub></b> BH <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> , ...
groupe 4:		<b>XH<sub>4</sub></b> CH <sub>4</sub> , SiH <sub>4</sub> , ...
groupe 5:	<b>XH<sub>3</sub></b>	NH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , ...
groupe 6:	<b>H<sub>2</sub>X</b>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te
groupe 7:	HX	HF, HCl, HBr, HI

Mendeleïeff laisse des cases vides dans sa classification périodique, comme pour prévoir l'existence d'éléments encore inconnus.

C5.1

1	2	3	4	5	6	7	8
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

ALCALINS (Group 1), ALCALINO-TERREUX (Group 2), HALOGENES (Group 7), GAZ RARES (Group 8)

périodes (rows): 1 (red), 2 (orange), 3 (green)

Par exemple, l'élément qui, parmi les éléments connus en 1869, vient juste après le zinc dans l'ordre des masses atomiques est l'arsenic. Pourtant, Mendeleïeff, fidèle à son principe de périodicité, place l'Arsenic dans le Groupe 5, plutôt que dans le Groupe 3 ou 4, car cet élément lui paraît proche chimiquement du Phosphore. Mendeleïeff suggère qu'il existe, entre zinc et arsenic, deux éléments qui n'ont pas encore été découverts, et dont il prédit assez précisément les principales caractéristiques chimiques. En effet, les deux éléments 'manquants' furent découverts plus tard, le Gallium en 1875 par un Français, Lecoq, le Germanium en 1886 par un Allemand, Winkler (c'est l'époque, entre la guerre de 70 et celle de 14, d'une compétition gallo-germanique).

### C-6. Les éléments s'ordonnent en Groupes 1 à 8, éléments de transition, lanthanides et actinides

Dans le tableau périodique, **métaux** et **non-métaux** apparaissent dans deux zones distinctes, les métaux à gauche, les non-métaux dans le haut de la partie droite (figure B6-1).

Les éléments situés en position intermédiaire (B, Si, Ge - As, Sb - Te, Po – At), qui ont des propriétés intermédiaires entre métaux et non-métaux, sont qualifiés de **semi-métaux** (ou **métalloïdes**, mais le terme est considéré comme 'désuet'). Comme les semi-métaux sont moins bons conducteurs d'électricité et de chaleur que les métaux, on les qualifie aussi de semi-conducteurs. Silicium et Germanium sont d'ailleurs largement utilisés pour la fabrication de transistors et autres semi-conducteurs.

H																	C6-1	He					
Li	Be	métaux										semi-métaux			non-métaux			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	<i>Ln</i>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	<i>Ac</i>																					
<i>Lanthanides</i>			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
<i>Actinides</i>			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

Quelques propriétés comparées des métaux, semi-métaux et non-métaux

**Métaux**

Conduisent la chaleur et l'électricité

Résistance électrique  
Augmente avec la température

Malléable et ductile

Oxydes, halogénures et hydrures  
sont **non volatiles**  
et fondent à haute temp°

**Métalloïdes**

Semi - conducteurs

Résistance électrique  
Décroit avec la température

Cassant

Halogénures et hydrures  
sont **volatiles**  
et fondent à basse temp°

**Non métaux**

isolants

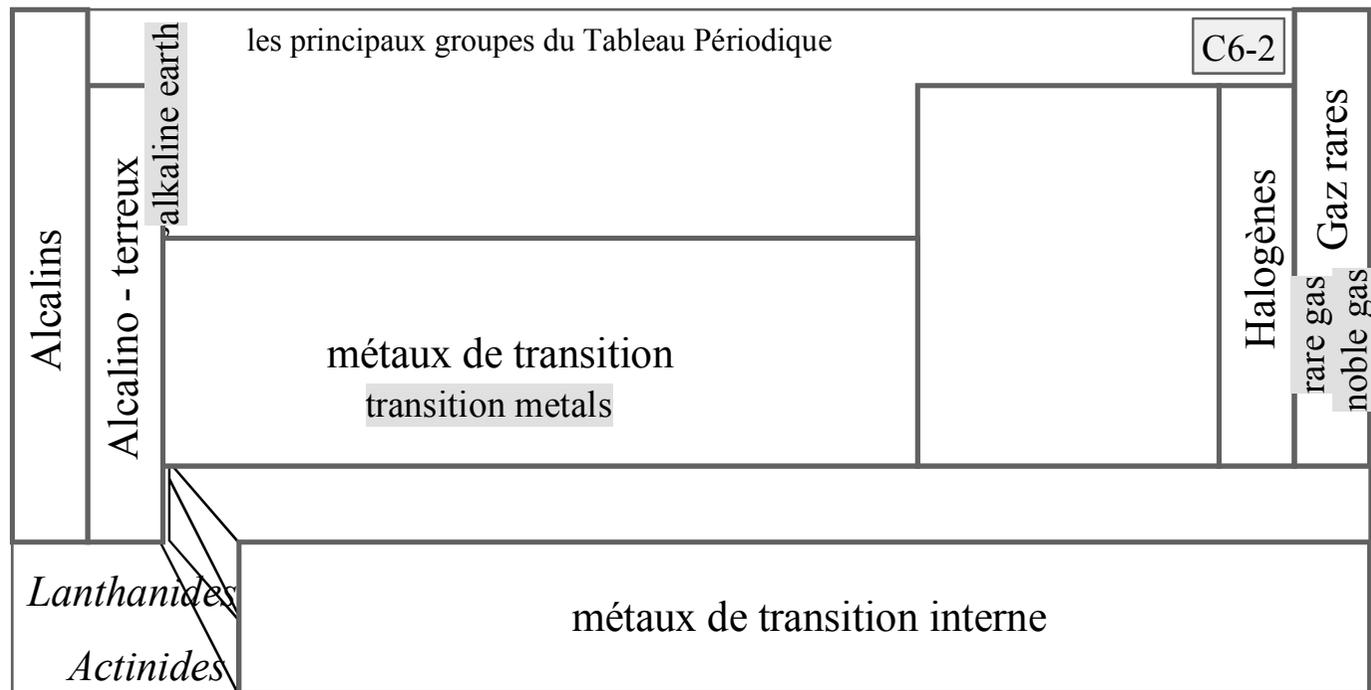
Résistance électrique  
Insensible à la température

Ni malléable ni ductile

Oxydes, halogénures et hydrures  
sont **volatiles** et fondent à basse temp°

Le caractère métallique d'un élément, au sens de sa réactivité vis à vis des non métaux, augmente de haut en bas suivant une colonne, et de gauche à droite suivant une ligne. Ainsi, le Fluor est le moins métallique des éléments, le Francium le plus métallique. On met de côté les gaz rares (appelé aussi Groupe 8 dans les numérotations anglaises du tableau) qui, sauf exception, ne forment pas de composés.

Les éléments en position centrale dans le tableau, dont les colonnes ne portent pas de numéro (ou des suffixes B en numérotation 'romaine'), sont appelés **métaux de transition**, car ils correspondent à la transition entre métaux et non métaux.



### C-7. Quelques accidents dans la périodicité

Bien que le tableau périodique soit le guide essentiel pour la compréhension globale des propriétés des éléments, certains éléments montrent des comportements particuliers.

### \* *L'hydrogène*

L'hydrogène présente la particularité de ne s'intégrer clairement dans aucun groupe: on le place en général dans le groupe 1, avec les alcalins (Groupe 1), mais on peut aussi parfois le considérer comme un halogène (Groupe 7).

D'une part, de nombreux composés d'hydrogène ont une formule comparable avec des composés alcalins:

Par exemple,

Avec Cl:	HCl	NaCl
Avec S:	H <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S

Mais NaCl et Na<sub>2</sub>S sont des solides cristallisés, alors que HCl et H<sub>2</sub>S sont des gaz toxiques.

Si l'hydrogène présente des analogies apparentes avec les alcalins, il en présente aussi avec les halogènes: il forme, comme les halogènes, un gaz diatomique, et donne des composés dont les formules ressemblent à celles des composés d'halogènes.

Par exemple,

Avec Na:	NaH	NaCl
Avec N:	NH <sub>3</sub>	NCl <sub>3</sub>

Mais il n'existe aucune analogie entre les propriétés physiques des composés respectifs.

### \* *Le premier élément*

Il apparaît généralement une différence assez grande, du point de vue chimique, entre le premier élément d'une colonne et les suivants.

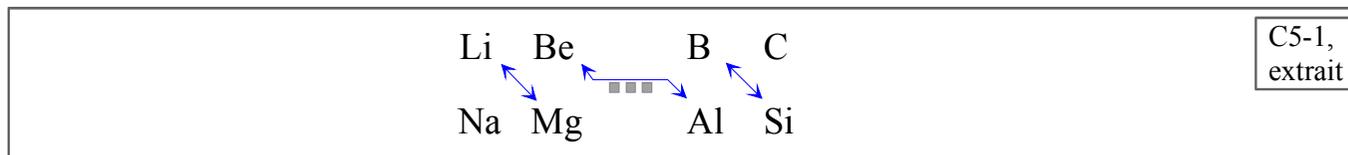
Même dans le cas des alcalins, qui forment un groupe assez homogène, le Lithium se distingue assez nettement de Na, K, Rb, etc. Par exemple, la plupart des sels de Na – K – Rb – Cs sont très solubles, alors que de nombreux sels de Lithium sont peu solubles. Le lithium réagit directement avec l'azote à la température ambiante alors que les autres alcalins ne réagiront pas à moins de 500°C.

De même, les propriétés du Béryllium sont assez différentes de celles du Magnésium; celles du Bore différentes de celles de l'Aluminium.

Le contraste le plus net entre le 'premier' élément d'un groupe (= le plus léger) et les suivants apparaît dans le groupe 4, entre le Carbone et les autres éléments de ce groupe. Le carbone, avec ses milliers de composés, a une chimie tellement riche qu'elle a donné naissance à une discipline particulière, la 'chimie organique'.

### \* *La diagonale*

Il existe de grandes similarités entre le premier élément d'un groupe et le deuxième élément du groupe suivant, par exemple entre Li (n° 1 du groupe 1) et Mg (n° 2 du groupe 2), entre Be et Al, entre B et Si. Ce type de similarité est parfois appelé une 'relation diagonale', du fait des positions relatives des deux éléments dans le tableau, comme illustré sur l'extrait, reproduit ci-dessous, de la figure B5-1. Comme on le verra plus loin, cette similarité s'explique en partie par les similarités entre les rayons ioniques des ions correspondants (entre les rayons de Li<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, entre Be<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>).



### C-8. De nombreux atomes tendent à produire des ions qui présentent la configuration électronique d'un gaz rare

Quand Mendeleïeff présente sa classification périodique, la notion d'atome n'a pas encore été acceptée par tous les chimistes. Il faut attendre la découverte de l'électron par Thomson (1907) et le modèle nucléaire de Rutherford (1911) pour que l'idée d'atome soit complètement acceptée. Les chimistes cherchent alors à expliquer la périodicité des éléments à la lumière de ce modèle d'un atome constitué d'un noyau entouré d'électrons. Quand deux atomes entrent en collision et réagissent l'un avec l'autre, ce sont d'abord les électrons les plus externes des deux atomes qui interagissent. On verra plus loin que, dans un atome donné, les électrons sont organisés suivant un schéma précis, une **configuration électronique**, qui est spécifique de l'atome. C'est en fait cette configuration électronique de l'atome qui est à l'origine de ses propriétés chimiques.

La réactivité nulle, ou très faible, des gaz rares suggère que leur configuration électronique est particulièrement stable. Si on prend comme hypothèse cette **stabilité de configuration électronique des gaz rares**, on peut expliquer un certain nombre des propriétés chimiques décrites jusqu'ici.

Considérons le cas du Sodium, qui est un métal très réactif. Son nombre atomique est 11, celui du Néon, un gaz rare, est 10: un atome de sodium a un électron de plus qu'un atome de néon. Si un atome de sodium perd un électron, il devient un ion sodium  $\text{Na}^+$ , qui a le même nombre d'électrons qu'un atome de néon, et par conséquent, suivant notre hypothèse, une configuration électronique stable. On peut alors considérer qu'il existe une tendance des atomes de sodium à perdre un électron pour acquérir une telle configuration stable. Ce que nous décrivons ici pour le sodium s'applique également aux autres alcalins: par exemple, un atome de Potassium ( $Z=19$ ), quand il perd un électron, donne un ion dont la configuration électronique est analogue à celle du gaz rare qui le précède dans le tableau, l'Argon ( $Z = 18$ ).

Considérons maintenant le cas des halogènes, qui précèdent immédiatement les gaz rares dans la classification périodique. Le fluor ( $Z=9$ ), par exemple, précède directement le Néon ( $Z = 10$ ), et il suffit qu'il 'capture' un électron, en devenant un ion  $\text{F}^-$ , pour acquérir la même configuration électronique que le Néon. On peut prédire alors qu'un halogène a tendance à former un ion halogénure, de charge -1, dont la configuration électronique est similaire à celle du gaz rare qui suit l'halogène dans la classification.

De même, l'oxygène, qui a deux électrons de moins que le néon, peut acquérir une configuration de gaz rare en captant deux électrons, donnant ainsi un ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ .

### C-9. Connaître les charges des ions permet d'écrire des formules chimiques correctes

On note donc que les métaux perdent des électrons pour former des cations (ions à charge positive), et que les non métaux gagnent des électrons pour former des anions (ions à charge négative). Cette observation explique les rapport entre nombres d'atomes dans les formules des composés simples formés par réaction entre un métal réactif et un non métal réactif.

Les composés étant électriquement neutres, le nombre total de charge positives doit être égal au nombre total de charges négatives dans le composé et dans sa formule. Ainsi la formule du bromure de potassium est KBr, elle ne peut être  $K_2Br$ , ni  $KBr_2$ , ni autre chose que KBr. En effet, si un atome de K perd facilement un électron, et un seul, et si un atome de Br tend à en gagner un, et un seul, alors la combinaison chimique qui en résulte naturellement est KBr. Un tel composé est appelé composé ionique, parce qu'il est constitué d'ions  $K^+$  et  $Br^-$ . On pourrait d'ailleurs l'écrire de manière plus claire  $K^+Br^-$ , mais il est d'usage d'écrire simplement KBr. Cela ne veut pas dire qu'il est constitué de molécules KBr, qui n'existent pas, en tant que telles, dans le KBr solide. KBr est simplement la formule chimique, qui signifie qu'il y a autant d'atomes de K que d'atomes de Br dans le composé.

On peut ainsi déterminer très directement les formules des composés ioniques binaires d'ions à configuration de gaz rare. Il suffit d'affecter à chaque élément, en fonction de sa position dans le tableau périodique, un nombre, positif ou négatif, qu'on appelle sa **charge ionique**. On affecte ainsi aux alcalins (colonne 1) une charge +1, aux alcalino-terreux (colonne 2) une charge +2, aux halogènes (colonne 7) une charge -1, aux éléments de la colonne 6 (O et S) une charge -2, aux éléments de la colonne 5 (N et P) une charge -3. Il suffit alors, pour déterminer la formule d'un composé binaire, de mettre autant de cations et d'anions qu'il faut pour que les charges ioniques s'équilibrent. Par exemple, le fluorure de calcium aura pour formule  $CaF_2$ , de manière à ce que la charge d'un Ca (+2) équilibre la charge de deux F (2 fois -1).

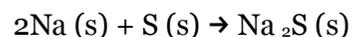
## D. Les réactions chimiques

On peut distinguer deux grandes classes de réactions chimiques, celles dans lesquelles des électrons sont transférés d'une **espèce** chimique (espèce: un élément, un composé, ou un ion) à une autre, celles dans lesquelles il n'y a pas de transferts d'électrons. On appelle les premières des réactions d'oxydo-réduction, ou réactions de transfert d'électrons. Pour comprendre comment fonctionnent ces réactions d'oxydo-réduction, on doit comprendre ce que c'est que l'état d'oxydation d'une espèce chimique. Dans une réaction d'oxydo-réduction, le transfert d'électrons a pour effet de faire varier l'état d'oxydation d'un au moins des éléments mis en jeu. C'est donc l'état d'oxydation des différents éléments, déterminé à l'aide d'un ensemble de règles définies, qui permet d'identifier les réactions d'oxydo-réduction et de les équilibrer d'une manière systématique.

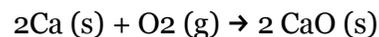
Une autre manière assez utile de classer les réactions chimiques est de distinguer les quatre types suivants: (1) combinaison, (2) décomposition, (3) remplacement simple, (4) remplacement double.

### D-1. Les réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu un transfert d'électrons entre les espèces

L'exemple le plus simple d'une réaction d'oxydo-réduction est la réaction entre un métal et un non-métal. C'est le cas, par exemple, de la réaction du sodium métal avec le soufre, qui produit un composé ionique, le sulfure de sodium,  $\text{Na}_2\text{S}$ .



De même, le Calcium métal réagit avec l'Oxygène (gaz) pour produire l'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  suivant la réaction:



Dans ces deux cas, des électrons sont cédés par les atomes du métal, Na ou Ca, vers les atomes de non-métal, S ou O. Il y donc un transfert d'électrons d'un élément à l'autre, qui produit un composé ionique dans lequel chacun des ions a une configuration de gaz rare.

Un transfert d'électrons induit nécessairement un changement de la charge de chaque espèce. Par exemple, dans le cas de la réaction entre sodium et soufre, le sodium passe d'une charge 0, quand il est à l'état métal, à une charge +1 quand il est dans le composé ionique  $\text{Na}_2\text{S}$ . De même, le soufre passe d'une charge 0 à une charge -2. Chaque atome de sodium perd un électron quand il passe de Na à  $\text{Na}^+$ ; les deux Na en jeu dans la réaction perdent donc deux électrons, et dans le même temps, chaque atome de soufre gagne deux électrons quand il passe de S à  $\text{S}^{2-}$ . Comme le montre cet exemple, le transfert d'électrons entre espèces doit être équilibré; autrement dit, le nombre d'électrons cédés dans une réaction est toujours égal au nombre d'électrons gagnés.

On peut utiliser ce principe de conservation des électrons pour déterminer les coefficients de l'équation chimique d'une réaction d'oxydo-réduction. On a vu, en C9, comment l'équilibre des charges ioniques permet d'écrire les formules des composés ioniques d'un métal et d'un non métal. Ce concept de charge ionique d'un élément dans un composé polyatomique est très utile pour équilibrer les réaction redox et cela conduit à généraliser cette notion, sous le nom de **nombre d'oxydation**, ou état d'oxydation.

On peut, sur la base de règles précises, affecter un état d'oxydation à chaque atome d'un composé chimique. Ces règles viennent de la comparaison entre le nombre d'électrons dans l'atome neutre d'un élément et le nombre d'électrons qu'on peut assigner à cet élément quand il est incorporé dans une molécule ou un ion. Dans le cas d'ions monoatomiques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ , ...), le nombre d'oxydation est simplement la charge portée par l'ion. Pour les espèces chimiques comportant plus d'un ion, les états d'oxydation ne sont pas, en général, égaux aux charges réelles sur les atomes.

Pour affecter un nombre d'oxydation à un élément dans un composé, on applique, dans un ordre précis, les règles suivantes.

- :1. Les éléments libres ont un degré d'oxydation nul.
- :2. La somme des états d'oxydation de tous les éléments d'un composé est égal à la charge nette de ce composé.
- :3. L'état d'oxydation des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) est +1.
- :4. L'état d'oxydation du fluor est -1.
- :5. L'état d'oxydation des métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), ainsi que de Zn et Cd, vaut +2.
- :6. L'état d'oxydation de l'hydrogène dans les composés est +1.
- :7. L'état d'oxydation de l'oxygène dans les composés est -2.

*Exemples de calcul des nombre d'oxydation (NO) des éléments d'un composé:*

<1> CsF

Cs a, d'après la règle 3, un NO de (+1);

F, d'après la règle 4, un NO de (-1).

Au total, on vérifie que la règle 2 est satisfaite:  $(+1) + (-1) = 0$

<2> NO<sub>2</sub>

L'oxygène a un NO de (-2).

Soit x le NO de l'azote.

Au total on doit avoir  $x + 2(-2) = 0$ , ce qui donne  $x = 4$ .

L'azote a ainsi un NO de (+4) dans NO<sub>2</sub>.

<3> HClO<sub>4</sub>

NO vaut (+1) pour H, et (-2) pour O.

Si x désigne le NO de Cl, on obtient, en faisant la somme de tous les NO du composé, l'équation

$(+1) + x + 4(-2) = 0$ ,

qui donne  $x = (+5)$ , le N.O. de Cl dans HClO<sub>4</sub>.

<4> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, eau oxygénée, ou **peroxyde** d'hydrogène

Si x désigne le NO de l'oxygène, on a

$2(+1) + 2x = 0$

ce qui donne  $x = -1$

On voit qu'ici le NO de l'Oxygène ne vaut pas (-2) comme le dit la règle 7, mais (-1), comme c'est le cas dans tous les peroxydes. Cela n'est pas une contradiction avec les règles, car celles-ci doivent être appliquées dans l'ordre, et les règles 2 et 6 doivent donc être satisfaites avant la règle 7.

<5> NaH, hydrure de sodium.

Soit x le NO de H.

Appliquant les règles 2 et 3, on obtient  $(+1) + x = 0$ , soit  $x = (-1)$ .

Dans les hydrures, le NO de l'hydrogène vaut  $(-1)$ , contrairement à la règle 6, mais les règles 2 et 3 ont priorité.

Un élément donné peut avoir un nombre d'oxydation variable suivant les composés dans lesquels il entre. Quand l'état d'oxydation d'un élément augmente, on dit qu'il est oxydé. L'oxydation correspond à une perte d'électrons. Inversement, quand l'état d'oxydation d'un élément diminue, on dit qu'il est réduit. La réduction est un gain d'électrons.

oxydation : perte d'électrons [ex:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ ]

réduction : gain d'électrons [ex:  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ]

Par exemple, dans la réaction  $2\text{Na} (s) + \text{S} (s) \rightarrow \text{Na}_2\text{S} (s)$ , le Sodium perd un électrons, il est Oxydé, et le Soufre gagne deux électrons, il est Réduit.

Dans une réaction d'oxydo - réduction, l'espèce qui perd des électrons est l'agent réducteur, et l'espèce qui gagne des électrons est l'agent oxydant.

Dans l'exemple ci-dessus, Na est l'agent réducteur, et S est l'agent oxydant.

Dans la réaction, l'agent réducteur est oxydé et l'agent oxydant est réduit.

Exemple: Combustion du Magnésium dans l'Oxygène.



Le NO de Mg passe de 0 à  $(+2)$ , le NO de O passe de 0 à  $(-2)$ .

**Mg** perd deux électrons : il est **oxydé**.

**O** gagne deux électrons : il est **réduit**.

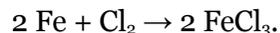
Mg est l'agent réducteur, il réduit l'oxygène de O en  $\text{O}^{2-}$ .

O est l'agent oxydant, il oxyde le magnésium de Mg en  $\text{Mg}^{2+}$ .

## D-2. Les états d'oxydation peuvent servir à équilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction

Dans tout réaction d'oxydo-réduction, le nombre total d'électrons perdus (ou 'donnés') par l'agent réducteur est égal au nombre total d'électrons gagnés (ou 'acceptés') par l'agent oxydant. Ce principe de conservation des électrons permet d'équilibrer une réaction, suivant la méthode dite 'des états d'oxydation'.

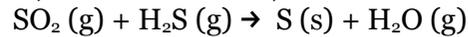
Par exemple, on considère la réaction  $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$ , il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction puisque Fe passe de Fe à  $\text{Fe}^{3+}$  (perte = oxydation), et Cl de Cl à  $\text{Cl}^-$  (gain = réduction). Un atome de Fer donne trois électrons, et une molécule diatomique de Chlore en accepte 2. Pour que l'échange d'électrons entre Fe et Cl soit équilibré, il faut que 2 fois 3 électrons soient cédés par 2 Fe et acceptés par 3 fois 2 molécules de  $\text{Cl}_2$ . La réaction produira alors  $2 \text{FeCl}_3$ .



Il est évident que, dans le cas présent, on aurait pu procéder par une méthode plus directe, mais la méthode des états d'oxydation est plus systématique et permet de résoudre des cas plus complexes.

<Exemple 1> Formation de soufre par réduction de SO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>S

globalement, la réaction s'écrit,



elle correspond au 'couplage' des deux réactions suivantes:



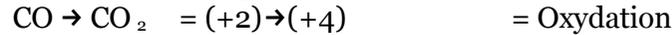
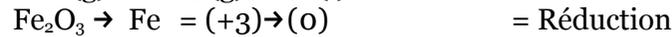
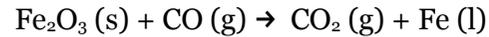
Pour que l'échange d'électrons soit équilibré, il faut mettre en jeu 2 H<sub>2</sub>S (bilan 2.(-2)=-4) pour 1 SO<sub>2</sub> (bilan +4).



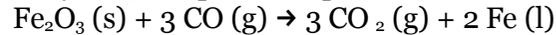
On équilibre les produits en conséquence:



<Exemple 2> Réduction de l'oxyde de fer par le monoxyde de carbone



Il faut donc oxyder 3 CO pour accepter les 6 électrons fournis par Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis on équilibre les produits



### D-3. Dans une réaction de combinaison, deux substances réagissent pour former un seul produit

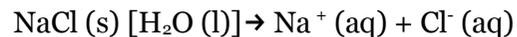
Dans une réaction de combinaison, deux réactifs réagissent pour former un seul produit. Elle peut se produire entre deux éléments, entre un élément et un composé, ou entre deux composés.

<Exemple> Oxydation de l'Aluminium:  $2 \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$

#### *Réactions entre un métal et un non métal*

Quand les réactifs d'une réaction de combinaison sont un métal et un non métal, le produit est en général un composé ionique. Comme les composés ioniques ont presque toujours un point de fusion élevé (NaCl (s) fond à 800°C, CaO (s) fond à 2850°C), on supposera que les produits ioniques de la réaction sont des solides, à moins que la température de la réaction soit très élevée, ou qu'un solvant dans lequel le produit ionique est soluble soit présent. Le point de fusion élevé des composés ioniques est une conséquence des forces électrostatiques très élevées qui lient entre eux les ions de charges opposées dans le solide.

Quand on dissout un composé ionique dans l'eau, les espèces produites en solution sont en général les ions individuels (provenant du solide cristallin) entourés par des molécules d'eau. Les ions existant dans le cristal se séparent et deviennent **solvatés**. Le processus de dissolution peut être représenté par une équation du type

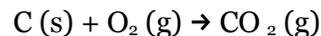


Le signe [H<sub>2</sub>O (l)] indique que l'eau joue le rôle de solvant pour les produits de la réaction. Les symboles Na<sup>+</sup> (aq) et Cl<sup>-</sup> (aq) indiquent que les ions sont en **solution aqueuse**. La notation (aq) représente une espèce en solution aqueuse.

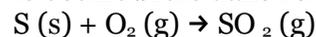
### *Des réactions de combinaison se produisent également entre non-métaux.*

Exemples:

le carbone brûle dans l'oxygène pour donner du dioxyde de carbone:



le Soufre brûle dans l'oxygène pour donner du dioxyde de soufre:



Dioxyde de carbone et dioxyde de soufre sont des **composés moléculaires**, et non des composés ioniques. Les composés moléculaires sont composés de molécules, plutôt que d'ions, et sont en général beaucoup plus volatiles que les composés ioniques. Ainsi, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> sont des gaz à 25°C, alors que NaCl et CaO restent solides même à plusieurs centaines de degrés.

### *Réactions de combustion*

Une réaction de combinaison dans laquelle une substance est brûlée dans l'oxygène ou par un autre agent oxydant est une **réaction de combustion**. Toutes les réactions de combustion mettent en jeu un réactif qui est oxydé par un agent oxydant, qui est souvent l'oxygène O<sub>2</sub> (g), mais qui peut être aussi, par exemple, le fluor. Toutes les réactions de combustion sont des réactions d'oxydo-réduction.

Exemples:

Combustion du soufre:  $\text{S (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (g)}$

S: (0) → (+4) = Perte = S est Oxydé

O: (0) → (-2) = Gain = O est Réduit

Combustion de l'eau avec le Fluor:  $\text{H}_2\text{O (g)} + \text{F}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{OF}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ HF (g)}$  [Note: il ne s'agit pas ici d'une réaction de combinaison]

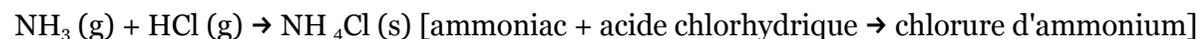
F: (0) → (-1) = F est réduit, c'est l'agent oxydant

O: (-2) → (+2) = O est oxydé

H: (+1) → (+1) = pas de changement

### *Réactions de combinaison entre composés*

On a vu jusqu'ici des réactions entre éléments, on peut aussi avoir des réactions de combinaison entre composés. Par exemple,



Ces réactions mettent en jeu des ions polyatomiques. Par exemple, quand le sulfate de magnésium,  $\text{MgSO}_4$ , est dissout dans l'eau, cela ne conduit pas à une dissociation en éléments, mais cela ne produit que deux ions en solution, les ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  et sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ :



L'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  est conservé en solution en tant qu'entité polyatomique.

Un **ion polyatomique** est un ion qui comprend plus d'un atome. Les ions polyatomiques les plus courants sont

Ammonium	$\text{NH}_4^+$	
Mercure	$\text{Hg}_2^{2+}$	
Acétate	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ ou $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
Carbonate	$\text{CO}_3^{2-}$	
Chlorate	$\text{ClO}_3^-$	
Chromate	$\text{CrO}_4^{2-}$	
Cyanure	$\text{CN}^-$	
Dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	
Bicarbonate	$\text{HCO}_3^-$	
Bisulfate	$\text{HSO}_4^-$	
Hydroxyde	$\text{OH}^-$	
Hypochlorite	$\text{ClO}^-$	
Nitrate	$\text{NO}_3^-$	
Nitrite	$\text{NO}_2^-$	
Perchlorate	$\text{ClO}_4^-$	
Permanganate	$\text{MnO}_4^-$	
Phosphate	$\text{PO}_4^{3-}$	
Sulfate	$\text{SO}_4^{2-}$	
Sulfite	$\text{SO}_3^{2-}$	
Thiosulfate		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

**Important:** Quand des sels solubles comportant de tels ions polyatomiques sont dissous dans l'eau, ces ions polyatomiques existeront dans l'eau en tant qu'unités qui restent cohérentes, c'est à dire que, si on dissout du permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  dans l'eau, on obtiendra des ions  $\text{K}^+$  (aq) et des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq), et cet ion permanganate ne se dissocie pas en ses constituants (Mn(VII) et 4  $\text{O}^{2-}$ ).

Exemples



dissolution du thiosulfate d'ammonium  
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \xrightarrow{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]} 2 \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

#### D-4. Quand ils sont solubles et qu'on les dissout dans l'eau, les oxydes de métaux donnent des bases, et les oxydes de non métaux donnent des acides

Parmi les réactions de combinaison, on doit mentionner en particulier la combinaison des oxydes de métaux ou de non métaux avec l'eau.

##### *Bases*

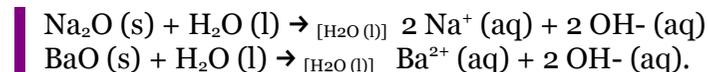
Si, par exemple, on dissout de l'oxyde de sodium,  $\text{Na}_2\text{O}$ , dans l'eau, l'eau agit à la fois comme réactif et comme solvant:



Autre exemple, avec l'oxyde de baryum,



En solution,  $\text{NaOH}(\text{aq})$  existe sous la forme d'ions  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$  sous la forme de  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{OH}^-(\text{aq})$ . Aussi les équations ci-dessus sont écrites:



Un composé qui fournit des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  en solution dans l'eau est appelé une base.

L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de baryum sont des bases. Un oxyde comme  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{BaO}$ , qui fournit une base quand il est dissout dans l'eau, est appelé un **anhydride basique**.

De nombreux oxydes de métaux sont insolubles dans l'eau, de sorte qu'il n'y a pas de réaction quand l'oxyde entre au contact de l'eau. C'est le cas par exemple de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les seuls oxydes métalliques solubles dans l'eau sont ceux des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) et de certains alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba).

##### *Acides*

De nombreux oxydes de non métaux produisent des acides quand ils sont dissous dans l'eau.

On peut définir un acide comme un composé qui, en solution dans l'eau, fournit des ions hydrogène  $\text{H}^+$ .

En fait, on sait par l'expérience que, en solution aqueuse,  $\text{H}^+$  existe essentiellement sous des formes hydratées, telles que  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui correspond à l'association d'un ion  $\text{H}^+$  et d'une molécule d'eau, et qu'on appelle **ion hydronium**, est la forme dominante.

On est souvent amené, pour simplifier, à noter l'ion hydrogène en solution sous la forme  $\text{H}^+(\text{aq})$  au lieu de  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , la notation (aq) permettant de souligner le fait que l'ion est solvato avec une ou plusieurs molécules d'eau. [solvatation: association étroite avec les molécules du solvant]

Un anhydride acide est un oxyde qui, en solution dans l'eau, fournira un acide. Par exemple, l'anhydride acide qui fournira l'acide nitrique est le pentoxyde de dinitrogène, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



HNO<sub>3</sub> est en effet un acide, puisqu'il fournit des ions H<sup>+</sup>: HNO<sub>3</sub> (l) →<sub>[H<sub>2</sub>O (l)]</sub> H<sup>+</sup> (aq) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (aq)

Pour obtenir la formule de l'anhydride acide correspondant à un acide donné, il suffit de soustraire une molécule d'eau à la formule de l'acide. Par exemple, pour l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'anhydride acide est H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O = SO<sub>3</sub>.

Dans le cas de HNO<sub>3</sub>, c'est le même principe, si ce n'est qu'il faut partir de 2 HNO<sub>3</sub> pour pouvoir soustraire H<sub>2</sub>O. On retrouve bien ainsi : N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2 HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O.

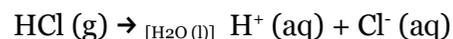
Dans la plupart des cas, il n'est pas possible de savoir si un composé est un acide simplement d'après sa formule. Il ne suffit pas que le composé comporte des hydrogènes pour qu'il fournisse des ions H<sup>+</sup> quand il se trouve en solution. H<sub>2</sub>, par exemple, n'est pas un acide, CH<sub>4</sub> non plus. Les protons H<sup>+</sup> qui fournissent des ions H<sup>+</sup> (aq) quand un acide est dissous dans l'eau sont appelés '**protons acides**'. Ainsi, l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub>, a un proton acide, l'acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a deux protons acides.

Les acides polyatomiques les plus communs, et les anions correspondants, sont les suivants:

Acétique	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Acétate	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Carbonique	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Nitrique	HNO <sub>3</sub>	Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Perchlorique	HClO <sub>4</sub>	Perchlorate	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Ces acides sont appelés **oxyacides**, car ils comportent à la fois des atomes d'oxygène, d'hydrogène, ainsi qu'un autre élément, appelé 'élément central' (C, N, Cl, P, S, ...).

Un autre groupe d'acides est constitué par les acides binaires, qui ne comportent que deux éléments, dont l'un est nécessairement l'hydrogène. Le plus important est l'acide chlorhydrique, qu'on obtient en dissolvant du chlorure d'hydrogène gaz dans l'eau:



Les acides binaires courants sont HBr, HCl, HF, HI, H<sub>2</sub>S.

## D-5. Réactions de décomposition: une substance est décomposée en au moins deux substances plus simples

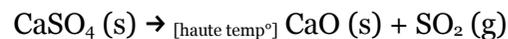
Une réaction de décomposition est l'opposée d'une réaction de combinaison. On les reconnaît au fait qu'il y a un réactif et deux ou plusieurs produits. Par exemple, quand on chauffe un oxyde métallique, il se décompose en libérant de l'oxygène.



De même, les carbonates de nombreux métaux se décomposent quand on les chauffe, en produisant un oxyde et du CO<sub>2</sub>.



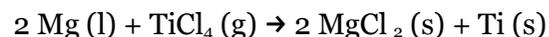
De même pour les sulfates:



On notera que ces réactions de décomposition thermique ne sont pas des réactions d'oxydo-réduction.

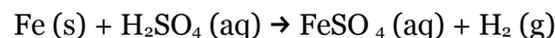
#### D-6. Dans une réaction de remplacement simple, un élément d'un composé est remplacé par un autre

Le titane métal peut être produit par la réaction du tétrachlorure de titane avec du magnésium fondu:



Dans cette réaction, le magnésium prend la place du titane dans le chlorure. On appelle ce type de réaction une réaction de remplacement simple, ou encore de **substitution**. On notera que, dans ce cas précis, il s'agit d'une oxydo-réduction.

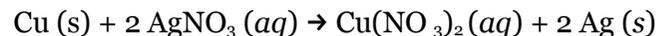
Un type important de réaction de substitution est la réaction d'un métal réactif, comme le fer, et d'une solution diluée d'un acide, comme l'acide sulfurique. Quand on plonge un morceau de fer dans la solution acide, la réaction se marque par la formation de bulles d'hydrogène à la surface du métal. Cette réaction redox de substitution s'écrit



Le métal se dissout, car il est oxydé par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et il passe en solution sous la forme du composé FeSO<sub>4</sub>, qui existe sous la forme d'ions Fe<sup>2+</sup> (aq) et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq). Dans cette réaction, le fer remplace l'hydrogène dans le composé sulfate. C'est une propriété essentielle des acides que d'attaquer les métaux réactifs en dégageant de l'hydrogène. IL s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction, puisque le métal est oxydé et H<sup>+</sup> (aq) est réduit en H<sub>2</sub>.

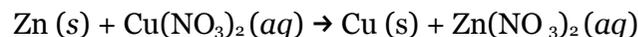
#### D-7. On peut classer les métaux suivant une échelle de réactivité relative, en utilisant des réactions de remplacement simple

Le nitrate d'argent, AgNO<sub>3</sub>, se dissout dans l'eau et produit une solution limpide et incolore. Si on place un fil de cuivre dans cette solution d'AgNO<sub>3</sub> (aq), on verra celle-ci devenir graduellement bleue, et des cristaux d'argent se former sur le fil de cuivre. L'équation de cette réaction est:



La couleur bleue de la solution est le signe de la présence d'ions Cu(II) en solution. L'équation de la réaction montre que le cuivre remplace l'argent dans le composé nitrate, en réduisant l'argent de Ag<sup>+</sup> (aq) en Ag (s). Cette réaction montre que le cuivre métal est plus réactif que l'argent métal, puisqu'il prend la place de l'argent dans la solution (on dit que 'Cu déplace Ag').

Si on fait le même genre d'expérience avec du zinc métal plongé dans une solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aq), on observe que le Zinc 'déplace' le Cuivre de la solution, c'est à dire qu'on a une réaction



Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) sont ici réduits par le Zinc en Cu (métal), et le Zinc (métal) est oxydé en  $\text{Zn}^{2+}$  (aq).

On peut dire que le Zinc est plus réactif que le Cuivre.

On peut classer ainsi ces trois métaux par ordre de réactivité: le Zinc est plus réactif que le Cuivre, lui-même plus réactif que l'Argent.

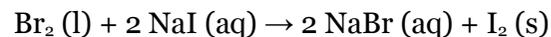
Les métaux peuvent être ainsi classés en réactivité décroissante:

Na	réagissent directement avec l'eau à froid
Ca	et violemment avec l'acide dilué
Al	ne réagissent pas
Zn	avec l'eau à froid,
Fe	réagissent avec
Pb	l'acide dilué
Cu	ne réagissent ni
Hg	avec l'eau à froid
Ag	ni avec l'acide dilué

#### D-8. L'ordre de réactivité des halogènes est $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ .

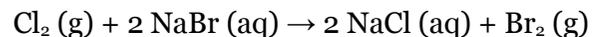
La réactivité des non-métaux est trop complexe pour être présentée suivant une échelle aussi simple que de celle qu'on vient de donner pour les métaux, mais les réactivités relatives des halogènes peuvent être classées à l'aide de réactions de remplacement simple.

Par exemple, si on met du brome dans une solution de NaI, on observe la formation d'iode, qui traduit la réaction suivante:



On en déduit que le brome est plus réactif que l'iode. L'iode apparaît sous forme solide parce qu'il est assez peu soluble dans l'eau.

De même, si on fait buller du chlore gazeux dans une solution de NaBr, on observe un dégagement de brome:



ce qui implique que le chlore est plus réactif que le brome. Enfin, le fluor est non seulement plus réactif que le chlore, mais aussi le plus réactif des éléments. Le fluor déplace le chlore des chlorures:  $\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{KCl} (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{KF} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

#### Application: la production du Brome

On obtient le brome, à l'échelle industrielle, en faisant passer du chlore sous forme gazeuse dans des saumures contenant du brome (saumure = solution aqueuse concentrée).

La réaction peut s'écrire  $2 \text{Br}^- (\text{aq}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{Br}_2 (\text{g})$ .

Il s'agit d'une réaction **redox** dans laquelle  $\text{Br}^-$  (aq) est oxydé (perte d'électrons) en  $\text{Br}_2$ , et  $\text{Cl}_2$  (g) est réduit en  $\text{Cl}^-$  (aq).

Les halogènes se classent donc par réactivité décroissante suivant l'ordre  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ . En général, la réactivité des non métaux, dans un groupe donné (= une colonne du tableau périodique) augmente en remontant dans la colonne vers les Z décroissants, tandis que, dans les métaux, la réactivité croît en descendant dans une colonne donnée.

D-9 Dans une réaction de remplacement double (= substitution couplée), les anions et cations de deux composés ioniques s'échangent pour former de nouveaux composés.

Un exemple assez démonstratif de remplacement double est la réaction entre une solution aqueuse de NaCl et une solution aqueuse de AgNO<sub>3</sub>. Les deux solutions sont à l'origine limpides, mais, quand on les mélange, un précipité blanc se forme immédiatement.

On désigne par **précipité** le produit insoluble d'une réaction opérant en solution.

La réaction  $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$  représente la formation du précipité AgCl (s), le chlorure d'argent. On peut parler ici de remplacement double, puisque, dans cette réaction, les deux cations Na<sup>+</sup> et Ag<sup>+</sup> échangent leurs places.

Une réaction de remplacement double dans laquelle se forme un **précipité** est appelée **réaction de précipitation**.

Il est instructif d'analyser ce qui se passe au niveau des ions dans la réaction de précipitation du chlorure d'argent. Le chlorure de sodium et le nitrate d'argent étant des composés ioniques solubles, il consistent, en solution aqueuse, en ions Na<sup>+</sup>(aq), Cl<sup>-</sup>(aq), Ag<sup>+</sup>(aq), et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq). A l'instant même où l'on mélange les deux solutions, ces quatre types d'ions se retrouvent dans une même solution. On sait que les ions en solution sont constamment en mouvement et rentrent en collision les uns avec les autres et avec les molécules d'eau. Si un ion Na<sup>+</sup>(aq) entre en collision avec un Cl<sup>-</sup>(aq), les deux ions s'écartent, puisque NaCl est un composé soluble. De même quand un ion Ag<sup>+</sup>(aq) rencontre un ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), puisque AgNO<sub>3</sub> aussi est soluble. Par contre, quand un ion Ag<sup>+</sup>(aq) rencontre un ion Cl<sup>-</sup>(aq), les deux ions s'associent pour former AgCl, composé non soluble qui 'sort' de la solution et donne un précipité. On peut dire que la **force motrice** de la réaction entre NaCl et AgNO<sub>3</sub> est la formation du précipité AgCl.

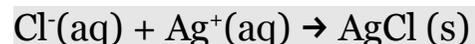
On peut écrire ce type de réactions sous une forme ionique complète. Dans la réaction entre NaCl et AgNO<sub>3</sub>, les ions Na<sup>+</sup>(aq) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) ne participent pas directement à la réaction, qui est en fait la réaction entre Cl<sup>-</sup>(aq) et Ag<sup>+</sup>(aq) pour former un composé AgCl solide. Ces ions Na<sup>+</sup>(aq) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) qui, tout en étant présents en solution, se trouvent inchangés après la réaction, peuvent être appelés '**ions spectateurs**' de la réaction. Si on écrit la réaction de manière complète,



on voit que les 'ions spectateurs', Na<sup>+</sup>(aq) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), apparaissent de chaque côté de la réaction. On peut donc simplifier l'équation



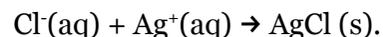
Cela donne comme bilan net de la réaction



L'utilisation de réactions ioniques nettes permet de mettre en évidence les ions clés qui sont réellement mis en jeu dans une réaction. Par exemple, on peut voir que la réaction ionique nette correspondant à la réaction entre  $\text{KCl (aq)}$  et  $\text{AgClO}_4 \text{ (aq)}$  est la même que celle mise en jeu dans la réaction entre  $\text{NaCl (aq)}$  et  $\text{AgNO}_3 \text{ (aq)}$ :

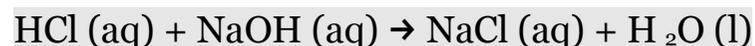


se simplifie en

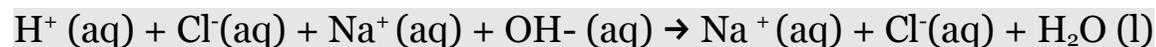


On retrouve ici la même réaction nette de précipitation de  $\text{AgCl}$  que dans le cas précédent.

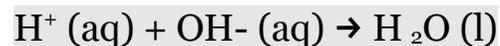
On a vu que la force motrice d'une réaction de double remplacement peut être la formation d'un précipité. Un autre genre de force motrice pour de telles réactions peut être la formation d'un composé non ionique (= moléculaire) à partir de réactifs ioniques. L'exemple le plus important de ce type de réaction est celui de la **réaction entre un acide et une base**. Par exemple, la réaction



peut être écrite, de manière complète,



et l'élimination des 'ions spectateurs' donne, comme bilan,



Cette réaction entre  $\text{HCl}$  et  $\text{NaOH}$  est particulièrement intéressante. En effet, on sait que tant  $\text{HCl}$  que  $\text{NaOH}$  sont, pris séparément, des produits très corrosifs. Les acides réagissent avec les métaux, acides et bases causent des brûlures, etc. La réaction entre  $\text{HCl (aq)}$  et  $\text{NaOH (aq)}$ , qui met en jeu deux substances réactives et dangereuses, produit pourtant du chlorure de sodium et de l'eau, c'est à dire de l'eau salée. Aussi dit on que dans cette réaction l'acide  $\text{HCl}$  et la base  $\text{NaOH}$  se sont mutuellement neutralisés, et on appelle une réaction entre un acide et une base une **réaction de neutralisation**. Le composé ionique qui, avec  $\text{H}_2\text{O}$ , se forme dans une réaction de neutralisation, est appelé **sel**.

Une réaction acide - base peut s'écrire de manière générale



### *Propriétés générales des acides et des bases*

#### **Acide**

- \_ Solution au goût acide (ne pas goûter)
- \_ Produit des ions hydrogène en solution dans l'eau
- \_ Neutralise les bases, en produisant sel + eau

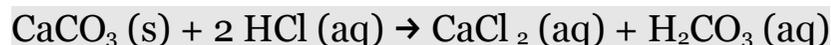
#### **Base**

- \_ Solution au goût amer (ne pas goûter), au toucher savonneux
- \_ Produit des ions hydroxydes en solution dans l'eau
- \_ Neutralise les acides, en produisant sel + eau

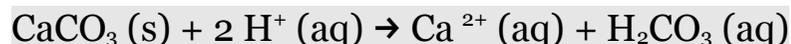
- \_ Fait virer au Rouge le papier de tournesol
- \_ Réagit avec les métaux en produisant H<sub>2</sub>

\_ Fait virer au Bleu le papier de tournesol

On a vu que la 'force motrice' d'une réaction de double remplacement peut être la formation, à partir des ions en solution, d'un composé précipité, ou d'un composé moléculaire neutre, comme l'eau. La 'force motrice' de telles réactions peut être également la formation d'un produit gazeux, donc moléculaire. La réaction du calcaire (roche composée de calcite, CaCO<sub>3</sub>) ou de la dolomite (roche composée de dolomie, CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) avec un acide dilué en donne un exemple:



La réaction ionique nette correspondante s'écrit



L'acide carbonique, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq), produit par cette réaction est instable et se décompose en dioxyde de carbone et eau:



Le CO<sub>2</sub> ainsi formé n'est pas très soluble dans l'eau et s'en échappe sous forme de gaz. Pratiquement, cette réaction permet de tester facilement si une roche contient du carbonate (calcite ou dolomie). La présence de carbonate se traduira par une réaction effervescente quand on verse de l'acide diluée sur la roche.

#### D-10 Les noms des oxyacides et des anions correspondants sont basés sur les états d'oxydation

On a déjà vu comment nommer les composés binaires formés d'un métal et d'un non-métal: il suffit de changer en -ure la fin du nom du non métal (Exemple: CaCl<sub>2</sub> : chlorure de calcium). On a vu également comment nommer des composés binaires comprenant des ions métalliques qui ont plus d'un état d'oxydation possible: on utilise un chiffre romain entre parenthèses pour préciser l'état d'oxydation d'un métal de transition, comme dans Sulfure de Cuivre (II) pour CuS (s) et Sulfure de Cuivre (I) pour Cu<sub>2</sub>S (s).

Nous allons voir maintenant comment nommer les **oxyacides**, acides contenant H, O, et un troisième élément, dit central. De même, les anions dérivés de ces acides sont appelés **oxyanions**.

Plusieurs éléments, en particulier le chlore, l'azote, le phosphore, le soufre, ... forment plus d'un type d'oxyacide, qui seront distingués de l'oxyacide de base par un système de préfixes et suffixes. L'oxyacide de base a un nom qui se termine en **-ique** (ex: acide chlor**ique**), et l'oxyanion dérivé en **-ate** (chlor**ate**).

Acide	Formule	Anion	Formule	État d'oxydation de l'ion central	
Chlorique	HClO <sub>3</sub>	chlorate	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5	
Nitrique		HNO <sub>3</sub> nitrate		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5
Phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+5	
Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	

Le brome et l'iode (mais pas le fluor) forment des oxyacides et oxyanions dont les formules sont comparables à ceux formés par le chlore.

Le tableau ci-dessus donne également le nombre d'oxydation de l'élément central dans chacun des oxyacides de base. Si ce degré d'oxydation est abaissé de 2 unités, l'oxyacide correspondant contiendra un atome d'oxygène de moins dans sa formule. Alors, le suffixe **-ique** est remplacé par le suffixe **-eux**. Et le suffixe **-ate** de l'anion est changé en **-ite**. Par exemple,  $\text{HClO}_3$  étant l'acide chlorique,  $\text{HClO}_2$  sera l'acide **chloreux**, et on **chlorite**. Les halogènes et quelques autres éléments forment des oxyacides où le degré d'oxydation est augmenté de 2 unités par rapport à l'oxyacide de base, et dont la formule contient donc un atome d'oxygène de plus. Dans ce cas là, on ajoutera le préfixe **per-** au nom de l'acide et de l'anion dérivé; on a ainsi l'acide **perchlorique**  $\text{HClO}_4$  et l'ion **perchlorate**  $\text{ClO}_4^-$ . Inversement, si le degré d'oxydation est diminué de 4 unités par rapport à l'oxyacide de base, la formule contenant alors deux atomes d'oxygène de moins, on ajoutera le préfixe **hypo-** (= en dessous) et on utilisera le suffixe **-eux** pour l'acide et **-ite** pour l'anion, comme dans l'acide **hypochloreux**  $\text{HClO}$  et l'ion **hypochlorite**  $\text{HClO}^-$ .

Formule	Oxygènes	Préfixe	Suffixe	Nom
$\text{HClO}$	1	hypo-	-eux	hypochloreux
$\text{HClO}_2$	2		-eux	chloreux
$\text{HClO}_3$	3		-ique	chlorique
$\text{HClO}_4$	4	per-	-ique	perchlorique