

Formules	Remarques, trucs, astuces, ...			Précisions
<p><u>Atomes, ions et molécules :</u></p> <p>L'atome est composé d'un noyau, lui-même constitué de protons et de neutrons ainsi que d'un cortège d'électrons qui évoluent autour de ce noyau (les protons et les neutrons sont des nucléons). Un atome est électriquement neutre.</p> <p>L'atome est caractérisé par son symbole : A_ZX.</p> <p>Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z.</p> <p>Deux isotopes ont même symbole X, même numéro atomique Z (c'est à dire le même nombre de protons dans leur noyau), mais des nombres de masse A différents.</p> <p>En perdant des électrons, les atomes se transforment en entités chargées positivement : on les appelle des cations et on les symbolise par la notation X^{n+} où n est le nombre d'électrons perdus.</p> <p>En gagnant des électrons, les atomes se transforment en entités chargées négativement : on les appelle des anions et on les symbolise par la notation X^{n-} où n est le nombre d'électrons perdus.</p>		Charge (en coulombs)	Masse (en kg)	<p>Z = numéro atomique : nombre de protons contenus dans le noyau.</p> <p>A = nombre de masse : c'est le nombre de nucléons (protons + neutrons) contenus dans le noyau.</p> <p>X représente le symbole de l'atome, par exemple l'hydrogène H.</p> <p>A – Z = nombre de neutrons dans le noyau.</p> <p>Tous les représentants d'un élément (atomes ou ions) possèdent donc un noyau comportant Z protons.</p>
	Proton	+ e = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C	$1,67 \cdot 10^{-27}$ kg	
	Neutron	0 C	$1,67 \cdot 10^{-27}$ kg	
	Electron	- e = $- 1,6 \cdot 10^{-19}$ C	$9,11 \cdot 10^{-31}$ kg	
	<p>La masse des électrons étant très inférieure à celle des protons et des neutrons, la masse d'un atome est donc à peu près égale à la masse de son noyau.</p> <p>Exemple : ${}^{12}_6C$ et ${}^{14}_6C$ sont deux isotopes.</p> <p>Au cours d'une réaction chimique, il y a conservation des différents éléments : tous les éléments présents au départ se retrouvent à la fin.</p>			
<p><u>Quantité de matière :</u></p> <p>1 mole de particules contient N° particules.</p> $n = \frac{N}{N^{\circ}}$ $n = \frac{m}{M}$ $n = \frac{V}{V_m}$				<p>$N^{\circ} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$</p> <p>n : quantité de matière</p> <p>N : nombre de particules</p> <p>m : masse</p> <p>M : masse molaire</p> <p>V : volume</p> <p>V_m : volume molaire</p>
<p><u>Atomistique énergétique :</u></p> <p>Energie de l'atome d'hydrogène : $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$</p> <p>Energie d'un photon : $E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$</p>				<p>n : nombre quantique principal</p>

Les règles de base de remplissage des niveaux électroniques

Règle de Klechkowsky

on remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergie croissante
Cf. ci-contre

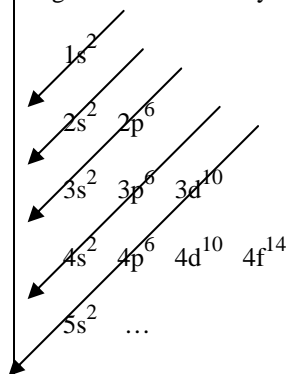
Principe de Pauli

Sur une même orbitale atomique, les deux électrons sont de spin opposés.

Règle de Hund

Lorsque plusieurs orbitales atomiques sont de même niveau énergétique, les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques.

Règle de Klechkowsky :



Les électrons sont répartis sur des niveaux d'énergie bien déterminés que l'on note n.

Un niveau n supporte au maximum $2n^2$ électrons (principe de Pauli).

n = 1 : premier niveau ou niveau K : 2 électrons.

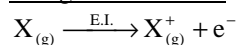
n = 2 : deuxième niveau ou niveau L : 8 électrons.

n = 3 : troisième niveau ou niveau M : 18 électrons

Remarque : les électrons les mieux liés au noyau sont caractérisés par les valeurs de n les plus petites.

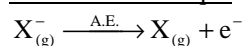
Quelques réactions :

Energie d'ionisation



C'est l'énergie nécessaire à la réaction d'arrachement d'un électron d'un atome sous forme gazeuse. $E.I. > 0$.

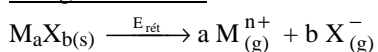
Affinité électronique



C'est l'énergie qu'il faut fournir lors de la réaction de libération d'un électron par un ion sous forme gazeuse. $A.E. > 0$.

Attention : parfois cette énergie est de signe négatif : cela signifie que l'on prend la réaction dans le sens inverse ; on parle alors normalement d'enthalpie standard d'attachement électronique.

Energie réticulaire



C'est l'énergie qu'il faut fournir pour ioniser un solide (en ions gazeux). $E_{rét} > 0$.

Attention : parfois, cette énergie est de signe négatif : cela signifie que l'on prend la réaction dans le sens inverse.

Périodicité des propriétés chimiques :

1^{ère} colonne : famille des alcalins

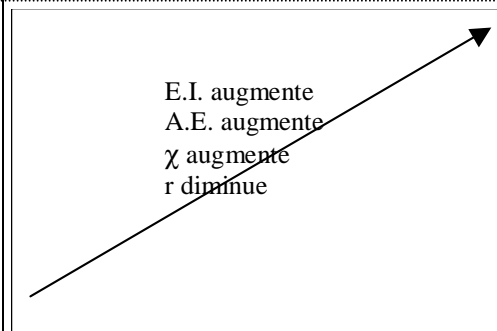
2^{ème} colonne : famille des alcalino-terreux

dernière colonne : famille des gaz rares ou gaz nobles (très stables)

avant-dernière colonne : famille des halogènes

éléments des deux premières couches d (3d et 4d) : éléments ou métaux de transition

Les métaux se situent plutôt à gauche dans la classification périodique des éléments.



E.I. est l'énergie d'ionisation

A.E. est l'affinité électronique (elle varie cependant très peu en montant dans une colonne)

χ est l'électronégativité

r est le rayon de l'élément (covalent pour l'atome ou ionique pour les ions)

Liaison chimique :**Règle de l'octet :**

Dans une molécule ou un ion, les atomes s'associent de telle façon que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons au maximum à l'exception des voisins de l'hélium (2 électrons appelés duet d'électrons)

Valence des atomes :

C est tétravalent

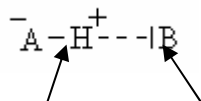
N est trivalent

O est divalent

Cle et H sont monovalents

Moment dipolaire :

$$\vec{P} = \delta \vec{NP}$$

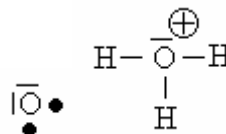
Liaison hydrogène :

1 liaison polarisée 1 doublet libre

Attention : la règle peut ne pas être satisfaite pour les éléments de la 3^{ème} période (et au-delà)

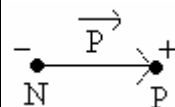
Charge formelle :

$$n = n_i - n_e$$



Exemple O :

$n_i = 6$; $n_e = 5$ dans la molécule ci-dessus d'où une charge formelle +1.



Remarque : ci à gauche et ci-dessus, les charges ne sont pas - et + mais - δ et + δ .

Les électrons de valence sont les électrons de la couche de valence (les plus faiblement liés au noyau)

n_i : nombre d'électrons dans l'atome isolé

n_e : nombre d'électrons dans l'atome lié

P en Debye de symbole D

XI – Cristallographie**Formules**

Maille Cubique Simple (CS) : 1 entité occupe chaque sommet du cube.

Maille Cubique Centré (CC): 1 entité occupe chaque sommet du cube et 1 entité occupe le centre du cube.

Maille Cubique à Faces Centrées (CFC) : 1 entité occupe chaque sommet du cube et 1 entité occupe le centre de chaque face.

Cristal de chlorure de césium (CsCl) : 2 réseaux Cubique Simple décalés d'une demi-diagonale de cube.

Cristal de chlorure de sodium (NaCl) : 2 réseaux Cubique à Faces Centrées décalés d'une demi-arête de cube.

Remarques, trucs, astuces, ...

Faites des schémas avec des couleurs ...

Précisions

XII – Thermochimie

Formules

Potentiel chimique

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS (= F + PV)$$

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \text{ pour les systèmes ouverts}$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$\text{Gibbs - Duhem (Hors Programme)} : \sum_i n_i d\mu_i = V dP - S dT$$

Potentiel chimique :

$$\mu_i (T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

Grandeurs standard

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i X_i$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Relations de Kirchhoff :

$$\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_p^0 \text{ et } \frac{d(\Delta_r S^0)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

Relations de Gibbs – Helmholtz

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \text{ et } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Remarques, trucs, astuces, ...

$dG = V dP - S dT$ se retrouve avec l'identité thermodynamique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} : \text{potentiel chimique}$$

se retrouve avec les deux expressions de dG .

$a_i = 1$ pour un solvant, pour un liquide seul dans sa phase, pour un solide seul dans sa phase,

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \text{ pour un gaz, } a_i = \frac{c_i}{c^0} \text{ pour un soluté}$$

Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0$$

Le 0 en exposant signifie que l'on fixe
 $P = P^\circ = 1 \text{ bar} !!!$

Relations de Gibbs – Helmholtz (facilement retrouvables grâce au cas de l'approximation d'Ellingham)

Précisions

T : température (en K)

H : enthalpie (en J)

F : énergie libre (en J)

G : enthalpie libre (en J)

S : entropie (en $J.K^{-1}$)

Les activités sont des grandeurs sans dimension.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$\Delta_f H_i^0 = \Delta_f G_i^0 = 0$ pour un corps pur simple dans son état standard

Chaleurs de réaction (à pression ou à volume constants) :

$$Q_p = \Delta_r H^\circ \xi$$

$$Q_v = \Delta_r U^\circ \xi$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \left(\sum_i \nu_{ig} \right) RT = \Delta_r U^\circ + RT \Delta \nu_g$$

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} ;$$

$$\text{à } T \text{ et } P \text{ fixés, } dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G = T \frac{\delta S^i}{d\xi} = \underline{\text{Affinité chimique}}$$

$$A = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q} \right)$$

Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique

Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique

Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique

Ceci vient du fait que $H = U + PV$

A l'équilibre $dG = 0$

Sens d'évolution d'une réaction : $A d\xi > 0$ ou $dG < 0$ ou $\delta S^i > 0$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \text{ et } K^0 = \prod_i a_{ie}^{\nu_i}$$

L'affinité chimique s'exprime bien sûr en joules (J).

Q est le produit de la réaction
 K^0 est la constante d'équilibre

K^0 et Q sont sans dimension ! !

Influence de facteurs physiques

➤ Si on augmente T (à P, x_i constants), il y a déplacement dans

le sens endothermique ($\Delta H > 0$) $\boxed{\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}}$

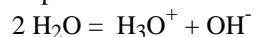
➤ Si on augmente P (à T, x_i constants), il y a déplacement dans le sens d'une diminution de quantité de matière gazeuse.

Il y a déplacement dans le sens tel que $dA \cdot d\xi > 0$.

→ cf. Loi de Van't Hoff

XIII – Solutions aqueuses**Formules****Réactions acido – basiques**Définition du pH : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Expression de la constante d'autoprotolyse (ou ionisation) de l'eau :



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$



$$K_a = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}].c^0}$$

pH d'un acide fort : $\text{pH} = -\log c$ pH d'un acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c)$ pH d'une base forte : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log c = 14 + \log c$ à 25 °CpH d'une base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c)$
 $= 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log c)$ à 25 °CDosage acido – basique : à la demi-équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte ou d'une base faible par un acide fort,

$$\text{pH} = \text{p}K_a.$$

Remarques, trucs, astuces, ...

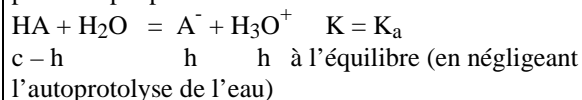
$$\text{pX} = -\log X$$

Attention, cette expression n'est valable qu'en milieux dilués

HA est l'acide, A⁻ la base conjuguée.On note leur concentration [HA] et [A⁻].

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

par exemple pour le monoacide faible :



$$K = K_a = \frac{h^2}{c - h} \text{ est égal à } \frac{h^2}{c} \text{ si on considère que}$$

l'acide est peu dissocié ($h \ll c$), c'est-à-dire que l'on est dans le domaine de l'acide, d'où $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$

$$K_a = \frac{h^2}{c} \text{ donne } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c)$$

Précisions

Le pH est sans dimension (en fait, l'expression exacte

$$\text{est : } \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} \right) \text{ avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1})$$

$$K_e \text{ est sans dimension (en fait, } K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}).$$

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

Toutes ces relations sont démontrées en négligeant la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c) \text{ valable pour un acide faible si}$$

$$\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 \text{ et si } \text{pH} \leq \frac{\text{p}K_e}{2} - 1$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c) \text{ valable pour une base}$$

$$\text{faible si } \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1 \text{ et si } \text{pH} \geq \frac{\text{p}K_e}{2} + 1$$

Autour de ce point, existe la zone tampon : le pH varie peu par dilution ou par addition d'acide ou de base en petite quantité

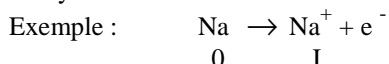
Un oxydant est une espèce chimique (atome, molécule ou ion) pouvant capter un ou plusieurs électrons au cours d'une réaction chimique.

Un réducteur est une espèce chimique pouvant libérer un ou plusieurs électrons au cours d'une réaction chimique.

Une oxydation est une perte d'électrons.

Une réduction est un gain d'électrons.

Oxyder un élément, c'est augmenter son nombre d'oxydation.



Cas général : $\alpha \text{ Ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{ Red}$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \quad \text{Formule de Nernst}$$

où E est appelé potentiel d'oxydoréduction.

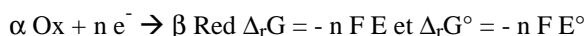
à T = 298 K,
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}$$
 et c'est sous cette forme qu'elle est le plus souvent utilisée.

(en fait $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$ si Ox et Red sont

en solution)

Pour une pile, $e = E^+ - E^-$

Dans le sens de la réduction :



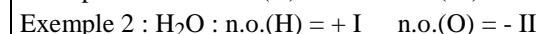
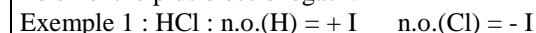
Il faut connaître (ou savoir faire) en plus :

- Calculer les nombres d'oxydation.
- Equilibrer une demi-équation rédox
1 : nombres d'oxydation
2 : électrons
3 : protons H^+ pour les charges
4 : molécules d'eau pour les atomes H
5 : vérification avec les atomes O
- La « règle » du gamma : l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort.
- Calculer la constante d'une réaction rédox.
(par l'égalité des potentiels)
- Calculer le potentiel pris par une électrode plongée dans une solution.
(par combinaison linéaire des potentiels)
- Le fonctionnement des piles : connaître la polarité, la réaction et le nom des électrodes.
MAO : Moins, Anode, Oxydation !
(le reste pour le Plus)
- Lors d'une électrolyse, seules les polarités changent.

- Pour les ions simples, le nombre d'oxydation est égale à la charge.

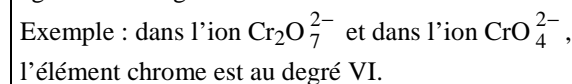


- Pour les molécules et ions plus complexes
On attribue de façon fictive le doublet de la liaison à l'élément le plus électronégatif.



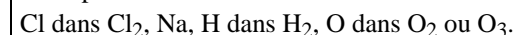
Pour une molécule, la somme des nombres d'oxydation est nulle.

Pour un ion, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion.



- Pour les corps purs simples, le nombre d'oxydation des atomes est égal à 0.

Exemple :



$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, T en K.

$F = 1 \text{ faraday} = \text{quantité d'électricité d'une mole d'électrons} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

E° = valeur du potentiel quand $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$.

E° est une fonction de T seulement et est appelée potentiel standard.

A T = 298 K,
$$\frac{RT}{F} \ln x = 2,3 \frac{RT}{F} \log x = 0,059 \log x \approx 0,06 \log x$$

Précipitation

Définition : la solubilité d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

Si on part du solide et qu'on en dissout jusqu'à saturation, on a l'équilibre $S_{(s)} = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2$

$$K_s = [A_1]_{\text{eq}}^{\nu_1} \cdot [A_2]_{\text{eq}}^{\nu_2}$$

Si $\Pi = [A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2} < K_s$, il n'y a pas de solide,

Sinon $\Pi = [A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2} = K_s$ et le solide est en équilibre avec les ions ; on dit que la solution est saturée.

A connaître par cœur et à comprendre



Et.Init. n 0 0

Et.Fin. n- ζ $\nu_1 \zeta$ $\nu_2 \zeta$

Soit $[A_1]_{\text{eq}} = \nu_1 s$ et $[A_2]_{\text{eq}} = \nu_2 s$

K_s est la constante de cette réaction de dissolution.

De la même façon que d'habitude, Π et K_s sont sans dimension, il faut donc tenir compte des activités réelles (1 pour le solide) et diviser leur expression par $(c^\circ)^{(\nu_1 + \nu_2)}$.

Contrairement aux acides-bases et aux oxydo-réducteurs, on ne parle plus de domaines de prédominance mais de domaines d'existence (pour le solide).

XIV – Diagrammes

Formules

Ellingham

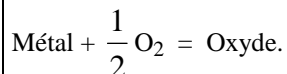
Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T en dehors de tout changement de phase.

Les courbes $\Delta_r G^\circ(T)$ sont donc des droites (ou des segments de droite).

Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe au-dessous de la sienne.

Remarques, trucs, astuces, ...

Sur les droites, on a l'équilibre :



Au-dessus, c'est le domaine de l'oxyde.

En-dessous, c'est celui du métal.

Précisions

On peut aussi considérer une mole de dioxygène O_2 , à condition que toutes les courbes du diagramme soient tracées pour la même quantité de O_2 .

Potentiel – pH

L'oxydant est au-dessus, le réducteur en-dessous (logique).

Deux espèces ne peuvent pas coexister si elles ont des domaines disjoints : dans ce cas, elles réagissent ensemble.

Ne pas oublier de vérifier la continuité des diagrammes !