

FICHE DE CHIMIE

Lycée Louis-le-Grand

Antoine Goudey

Juin 2026

Fiche de révision de chimie, pour préparer l'oral de l'X.

Table des matières

1	Atomistique	2
a)	Configuration électronique	2
b)	Schéma de Lewis	3
c)	Polarisation	3
d)	Règle VSEPR	4
e)	Liaisons chimiques	4
f)	Formules identiques	5
2	Cinétique chimique	6
3	Cristallographie	6
a)	Cristaux	6
b)	Caractéristiques	7
c)	Structure cubique face centrée (CFC)	7
4	Chimie des solutions	7
a)	Mesurer la proportion d'un composant	9
5	Réactions chimiques	9
6	Equilibres acido-basiques	9
a)	Généralités	9
b)	Titrages	10
c)	Approximation usuelles	10
7	Oxydoréduction	10
a)	Nombres d'oxydation	10
b)	Piles	11
c)	Courbes intensité-potentiel	11
8	Thermochimie	12
9	Chimie Verte	13
10	Nomenclature	13
11	Compléments	14

1 Atomistique

a) Configuration électronique

Définition 1.1. Les configurations électroniques d'un atome sont décrites par 4 nombres quantiques :

- nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}^*$
- nombre quantique secondaire $0 \leq l \leq n - 1$ (détermine la sous-couche)
- nombre quantique magnétique (ou azimutal) $-l \leq m_l \leq l$
- nombre quantique de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Définition 1.2. (Principe d'exclusion de Pauli) Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir la même configuration électronique (donc uniquement deux électrons par OA)

Définition 1.3. (Règle de Klechkowski) L'énergie des orbitales atomiques (et dont l'ordre de remplissage) fonctionne par diagonales

Exception. Il existe plusieurs exceptions, pour lequel les atomes favorisent le remplissage de toutes les orbitales atomiques d'une couche plus grande, par exemple :

- Chrome : $[\text{Ar}]4s^13d^5$
- Cuivre : $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$
- Argent : $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$
- Molybdène : $[\text{Kr}]5s^14d^5$
- Palladium : $[\text{Kr}]5s^04d^{10}$

Définition 1.4. (Règle de Hund) Les électrons occupent le plus grand nombre d'OA possible avec des spins parallèles

Tableau périodique des éléments chimiques

IA 1 18
II A 2
III B 13
IV B 14
V B 15
VI B 16
VII B 17
VIII 8 9 10
IX 11
X 12
XI 13
XII 14
XIII 15
XIV 16
XV 17
XVI 18

1 Hydrogène 1 H 1,00795
2 Lithium 3 Li 6,9395 Béryllium 4 Be 9,0121831
3 Sodium 11 Na 22,98976928 Magnésium 12 Mg 24,3055
4 Potassium 19 K 39,0983 (1) Calcium 20 Ca 40,078 (4) Scandium 21 Sc 44,955908 (5) Titane 22 Ti 47,867 (1) Vanadium 23 V 50,9415 (1) Chrome 24 Cr 51,9961 (6) Manganèse 25 Mn 54,938044 Fer 26 Fe 55,845 (1) Cobalt 27 Co 58,933194 Nickel 28 Ni 58,6934 (4) Cuivre 29 Cu 63,546 (3) Zinc 30 Zn 65,38 (2) Gallium 31 Ga 69,723 (1) Germanium 32 Ge 72,630 (8) Arsenic 33 As 74,921595 Sélénium 34 Se 78,971 (8) Brome 35 Br 79,904 (1) Krypton 36 Kr 83,798 (1)
5 Rubidium 37 Rb 85,4678 (3) Strontium 38 Sr 87,62 (1) Yttrium 39 Y 88,90584 Zirconium 40 Zr 91,224 (1) Niobium 41 Nb 92,90637 Molybdène 42 Mo 95,95 (1) Technétium 43 Tc [98] Ruthénium 44 Ru 101,07 (1) Rhodium 45 Rh 102,90550 Palladium 46 Pd 106,42 (1) Argent 47 Ag 107,8682 (1) Cadmium 48 Cd 112,414 (4) Indium 49 In 114,818 (1) Étain 50 Sn 118,710 (1) Antimoine 51 Sb 121,760 (1) Tellure 52 Te 127,60 (3) Iode 53 I 126,90447 Xénon 54 Xe 131,293 (6)
6 Césium 55 Cs 132,905452 Baryum 56 Ba 137,327 (7) Lanthanides 57–71 Hafnium 72 Hf 178,49 (1) Tantalum 73 Ta 180,94788 Tungstène 74 W 183,84 (1) Osmium 76 Os 190,23 (3) Iridium 77 Ir 192,217 (3) Platine 78 Pt 195,084 (9) Or 79 Au 196,966569 Mercure 80 Hg 200,592 (3) Thallium 81 Tl 204,3835 Plomb 82 Pb 207,2 (1) Bismuth 83 Bi 208,98040 Polonium 84 Po [209] Astatine 85 At [210] Radon 86 Rn [222]
7 Francium 87 Fr [223] Radium 88 Ra [226] Actinides 89–103 Rutherfordium 104 Rf [267] Dubnium 105 Db [268] Seaborgium 106 Sg [269] Bohrium 107 Bh [270] Hassium 108 Hs [277] Meitnerium 109 Mt [278] Darmstadtium 110 Ds [281] Roentgenium 111 Rg [282] Copernicium 112 Cn [285] Nihonium 113 Nh [286] Flerovium 114 Fl [289] Moscovium 115 Mc [289] Livermorium 116 Lv [293] Tennessine 117 Ts [294] Oganesson 118 Og [294]

104 Lanthane 57 La 138,90547 Cérium 58 Ce 140,116 (1) Praseodyme 59 Pr 140,90766 Néodyme 60 Nd 144,242 (3) Prométhée 61 Pm [145] Samarium 62 Sm 150,36 (2) Europium 63 Eu 151,964 (1) Gadolinium 64 Gd 157,25 (3) Terbium 65 Tb 158,92535 Dysprosium 66 Dy 162,500 (1) Holmium 67 Ho 164,93033 Erbium 68 Er 167,259 (3) Thulium 69 Tm 168,93422 Ytterbium 70 Yb 173,045 Lutécium 71 Lu 174,9668
105 Actinium 89 Ac [227] Thorium 90 Th 232,0377 Protactinium 91 Pa 231,03588 Uranium 92 U 238,02891 Néptunium 93 Np [237] Pluton 94 Pu [244] Americium 95 Am [243] Curium 96 Cm [247] Bérkélium 97 Bk [247] Californium 98 Cf [251] Einsteinium 99 Es [252] Fermium 100 Fm [257] Mendelevium 101 Md [258] Nobelium 102 No [259] Lawrencium 103 Lr [266]

Métaux Non métaux

Alcalins Alcalino-terreux Lanthanides Actinides Métaux de transition Métaux pauvres Métalloïdes Autres non-métaux Halogènes Gaz nobles Non classés

primordial désintégration d'autres éléments synthétique

Théorème 1.1. Les dimensions du tableau périodique sont :

- 7 périodes (lignes)
- 18 colonnes

Définition 1.5. À savoir :

- Colonne 1 : Métaux alcalins
- Colonne 2 : Métaux alcalino-terreux
- Colonne 17 : Halogènes
- Colonne 18 : Gaz nobles
- 3-11 : Métaux de transition (couche d incomplète)
- Lignes à part : Lanthanides (terres rares) et Actinides

Remarque 1.1. Lorsque l'on calcule le nombre d'électrons de valence, on compte les électrons de la couche n la plus grande, non remplie

Exemple. Le Brome ($[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$) a 7 électrons de valence.

Exemple. Le Cobalt ($[\text{Ar}]4s^23d^7$) a 9 électrons de valence.

Piège classique 1.1. (Ionisation d'un métal de transition) L'atome de Fer a pour configuration de valence $4s^23d^6$. Lors de l'ionisation, les électrons qui partent en premier sont ceux avec le plus grand n , donc ici $n = 4$. Cela explique la formation de Fe^{2+} . Si le fer perd 3 électrons, sa configuration de valence est alors $3d^5$, ce qui est très stable (plus que Fe^{2+}) grâce à l'énergie d'échange.

Définition 1.6. (Energie d'échange) Phénomène quantique qui tend à favoriser énergétiquement les configurations avec des paires d'électrons qui possèdent un même spin. (Un spin opposé fait baisser cette énergie, ce qui explique que Fe^{3+} soit plus stable que Fe^{2+})

b) Schéma de Lewis

Théorème 1.2. Règle de l'octet Les atomes de la deuxième période ont tendance à se stabiliser en acquérant une configuration de gaz noble, c'est à dire 8 électrons de valence.

Remarque 1.2. En général, on préfère enfreindre la règle de l'octet plutôt qu'introduire des charges formelles.

Théorème 1.3. F, S peuvent faire de l'hypervalence.

Théorème 1.4. Méthode pour faire un schéma de Lewis :

- Compter les électrons de valence : Faire la somme des électrons de valence de tous les atomes, en ajoutant les charges négatives et en soustrayant les charges positives. On divise par 2 pour obtenir le nombre de doublets à placer.
- Les éléments de la deuxième période ne sont pas hypervalents
- A partir de la troisième période, on peut faire de l'hypervalence pour minimiser les charges formelles

c) Polarisation

Définition 1.7. (Polarisation) Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les orbitales atomiques se déforment et un moment dipolaire induit apparaît.

Définition 1.8. (Polarisabilité) C'est le coefficient de proportionnalité entre le moment dipolaire induit et le champ électrique extérieur. Plus un atome est volumineux, plus ses électrons de valence sont éloignés du noyau, et plus il est polarisable. C'est donc l'inverse de l'électronégativité : les atomes les plus polarisables sont en bas à gauche du tableau périodique.

Théorème 1.5. La polarisabilité est la cause des interactions de Van Der Waals. On distingue notamment les forces de

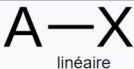
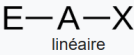
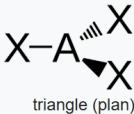
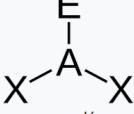
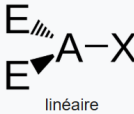
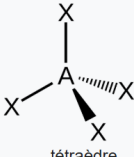
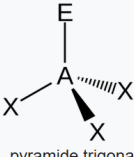
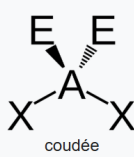
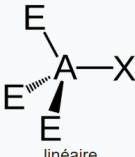
- Keesom : Permanent/Permanent
- Debye : Permanent/Induit
- London : Induit/Induit

d) Règle VSEPR

Définition 1.9. Suivant la méthode AXE :

- Atome central : A
- n liaisons (sans compter les multiplicités) avec un atome X
- m doublets non liants, notés E

Les atomes aux géométries simples sont donc sous la forme : AX_nE_m

Nombre stérique $m+n$	Géométrie de base 0 doublet non-liant $m=0$	1 doublet non-liant $m=1$	2 doublets non-liants $m=2$	3 doublets non-liants $m=3$
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	
4	 tétraèdre	 pyramide trigonale	 coudée	 linéaire

Remarque 1.3. Il suffit de calculer le nombre stérique $p = n + m$, c'est le nombre total de "paquets" d'électrons qui se repoussent. La disposition est ensuite :

- $p = 2$: Linéaire (angle de base 180°)
- $p = 3$: Trigonale plane (angle de base 120°)
- $p = 4$: Tétraédrique (angle de base $109,5^\circ$)

On "cache" ensuite les doublets non liants et on décrit la forme dessinée par les atomes X (coudée, pyramide, ...)

Théorème 1.6. L'angle d'une molécule coudée est :

- 120° pour une molécule avec un doublet non liant
- $\sim 109,5^\circ$ pour une molécule avec deux doublets non liants (les doublets non liants prennent plus de place)
- $104,5^\circ$ pour l'eau

Théorème 1.7. Les liaisons simples sont plus longues que les liaisons doubles, qui sont elles même plus longues que les liaisons triples.

Piège classique 1.2. Il faut faire attention aux formes mésomériques, dans ce cas il faut moyenner les longueurs de liaison, les angles et les charges.

Théorème 1.8. Les doublets non liants prennent plus de place que les doublets liants. En terme de répulsion :

$$E - E > E - X > X - X$$

La présence de doublets non liants écrase les angles.

e) Liaisons chimiques

Piège classique 1.3. Lors d'un changement d'état, il n'y a pas de rupture de liaison covalente (intramoléculaires) - Sinon, c'est une réaction chimique -. L'énergie à fournir sert à vaincre les interactions intermoléculaires.

Définition 1.10. (Liaison covalente)

- Type : Intramoléculaire
- Nature : Mise en commun d'un ou plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes pour stabiliser leurs couches de valence
- OdG : $100 - 1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Exemple : H_2O ou CH_4

Définition 1.11. (Liaison ionique)

- Type : Intramoléculaire
- Nature : Liaison totalement polarisée, cela forme des composés ioniques
- OdG : 100 kJ.mol^{-1}
- Exemple : NaCl

Définition 1.12. (Liaison hydrogène)

- Type : Intermoléculaire
- Nature : Interaction électrostatique qui se forme lorsqu'un hydrogène lié à un atome très électronégatif (typiquement F, O, N) interagit avec le doublet non liant d'un autre atome très électronégatif.
- OdG : 10 kJ.mol^{-1}
- Exemple : Eau, Ammoniac (NH_3)

Définition 1.13. (Liaison Van Der Waals)

- Type : Intermoléculaire
- Nature : Interactions électrostatiques à courte portée entre dipôles (permanent ou induit).
- OdG : $0,1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Exemple : Diode (I_2), solide grâce aux interactions de Van Der Waals

Remarque 1.4. Il y a plusieurs types d'interactions de Van Der Waals :

- Keesom : Permanent/Permanent
- Debye : Permanent/Induit
- London : Induit/Induit

Remarque 1.5. Dans le potentiel de Lennard-Jones, la partie attractive correspond aux forces de Van Der Waals, en $\frac{1}{r^6}$

Piège classique 1.4. Si la molécule est très polarisable (grand rayon atomique, approximativement peu électronégatif), il va y avoir des dipôles induits même sans champ électrique extérieur, car du fait des fluctuations aléatoires, des dipôles instantanés peuvent apparaître spontanément, et induire des dipôles dans les molécules voisines (si la polarisabilité est grande).

f) Formules identiques

Piège classique 1.5. Il ne faut pas confondre mésomérie, isomérie, et stéréoisomérie

Définition 1.14. (Mésomérie) On parle de mésomérie ou de formes mésomères lorsque l'on dessine une seule et même molécule pour laquelle les électrons sont délocalisés.

Définition 1.15. (Isomérie) On parle d'isomérie lorsque l'on a deux molécules différentes ayant la même formule brute, mais les atomes ne sont pas disposés dans le même ordre.

Définition 1.16. (Stéréoisomérie) On parle de stéréoisomérie lorsque l'on a deux molécules distinctes ayant la même formule brute et la même séquence d'atomes, mais une disposition spatiale différente.

Définition 1.17. (Enantiomérie) On parle d'enantiomérie lorsque les deux stéréoisomères sont des images l'un de l'autre dans un miroir, et ne sont pas superposables.

Définition 1.18. (Diastéréoisomérisation) On parle de diastéréoisomérisation lorsque les deux stéréoisomères ne sont pas superposables, et ne sont pas des images l'un de l'autre dans un miroir. C'est une stéréoisomérisation qui n'est pas énantiomérique.

Exemple. L'acide maléique et l'acide fumarique sont des diastéréoisomères.

Définition 1.19. Un polymère est une macromolécule constituée de la répétition d'une unité de base appelée monomère. Les monomères sont liés entre eux par des liaisons covalentes.

2 Cinétique chimique

Piège classique 2.1. Un catalyseur participe à la réaction chimique. Il va modifier la cinétique, sans changer la thermodynamique (même constante de réaction, même état final). Microscopiquement, il modifie le chemin réactionnel pour proposer un chemin avec une énergie moindre.

Définition 2.1. La vitesse d'une réaction chimique est $v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dv}{dt}$ car $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$. On désigne souvent sous le nom de "vitesse", la vitesse volumique : $v_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_k]}{dt}$

Théorème 2.1. (Loi phénoménologique de Van't Hoff) Pour certaines réactions, à température constante :

$$v_V = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Ordre n	Équation	Loi de vitesse	$t_{1/2}$
0	$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A](t) = [A]_0 - \nu kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k\nu}$
1	$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A](t) = [A]_0 e^{-\nu kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\nu k}$
2	$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \nu kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{\nu k[A]_0}$

TABLE 1 – Tableau des ordres de réaction et leurs caractéristiques.

Définition 2.2. (Méthode différentielle) Si l'on connaît v en fonction de $[A]$, on peut alors tracer $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$, ce qui donne directement k et α . Cela à l'inconvénient d'être peu précis.

Définition 2.3. (Méthode intégrale) On fait une hypothèse sur l'ordre. On vérifie ensuite que $[A]$ en fonction de t est compatible avec l'ordre testé.

Remarque 2.1. Pour expliquer la présence d'une espèce normalement peu stable, il peut y avoir un blocage cinétique dans la réaction qui entraîne la disparition de cette espèce.

3 Cristallographie

a) Cristaux

Définition 3.1. (Cristal covalent)

- Structure : Atomes reliés par des liaisons covalentes
- Propriétés : Grande dureté, faible conductivité, haute température de fusion
- Exemple : Graphite, Silicium

Définition 3.2. (Cristal ionique)

- Structure : Interactions purement électrostatique
- Propriétés : Fragile, faible conductivité, faible température de fusion
- Exemple : NaCl, NaF

Définition 3.3. (Cristal métallique)

- Structure : Electrons de valence délocalisés dans tous le solide, interaction attractive entre cations
- Propriétés : Ductilité, conductivité, brillance
- Exemple : Fer, Cuivre

Définition 3.4. (Cristal moléculaire)

- Structure : Atomes reliés par des liaisons de VdW ou hydrogène
- Propriétés : Faible résistance mécanique, isolant électrique
- Exemple : Glace (H_2O), NH_3

Définition 3.5. (Variétés allotropiques) Une même espèce existe sous différentes formes cristallines.

b) Caractéristiques

Définition 3.6. (Coordinance) Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

Définition 3.7. (Compacité) Rapport du volume occupé par les atomes sur le volume d'une maille

Exemple. Pour un empilement compact, la compacité est $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ est la coordinaire est 12

c) Structure cubique face centrée (CFC)

Théorème 3.1. Les propriétés de la structure CFC sont :

- 4 atomes par maille
- Compacité : $\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$
- Coordinaire : 12
- Tangence : $2r = \sqrt{2}\frac{a}{2}$ (sur une face)

Exemple. Pour le diamant, cristal covalent, la structure est une CFC avec un site tétraédrique sur deux

Exemple. Pour le NaCl, les ions Na^+ forment une CFC et les ions Cl^- occupent les sites octaédriques (ou inversement)

4 Chimie des solutions

Définition 4.1. (Solubilité) Concentration maximale s de soluté que l'on peut dissoudre avant apparition d'un précipité (en $mol.L^{-1}$)

Piège classique 4.1. Si $A_pB_q \rightarrow pA^+ + qB^-$, et s est la solubilité, on ne peut pas toujours écrire

$$K_s = (ps)^p(qs)^q$$

En effet, cela suppose que les ions A^+ et B^+ restent intacts dans l'eau.

Exemple. $Ag_3PO_4 \longrightarrow 3Ag^+ + PO_4^{3-}$ On note $h = [H_3O^+] = 10^{-pH}$. Pour l'argent $[Ag^+] = 3s$, et pour le phosphore, on a par conservation de la matière :

$$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = s$$

- $K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot h}{[HPO_4^{2-}]}$, donc $[HPO_4^{2-}] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot h}{K_{a3}}$
- $K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot h}{[H_2PO_4^-]}$, donc $[H_2PO_4^-] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot h^2}{K_{a2}K_{a3}}$
- $K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot h}{[H_3PO_4]}$, donc $[H_3PO_4] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot h^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$

On pose

$$f(h) = 1 + \frac{h}{K_{a3}} + \frac{h^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{h^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

On a alors : $s = [\text{PO}_4^{3-}]f(h)$ Alors,

$$K_s = (3s)^3 \frac{s}{f(h)}$$

Finalement : $s(h) = \left(\frac{K_s}{27} \cdot f(h)\right)^{1/4}$

Théorème 4.1. Méthode pour calculer la solubilité :

- On écrit le produit de solubilité K_s .
- On écrit la conservation de la matière (s) sur l'élément qui subit la réaction acide-base.
- On utilise K_a (éventuellement plusieurs K_a si l'élément est un polyacide ou polybase) pour exprimer la concentration de chaque espèce acido-basique en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Cela donne alors $s = f(h)$

Définition 4.2. (Dissolution) La dissolution d'un composé moléculaire se fait en 3 étapes :

- Dissociation : Les forces moléculaires entre les molécules de soluté sont rompues
- Solvatation : Le solvant forme de nouvelles interactions avec les molécules de soluté
- Dispersion : Les molécules de soluté sont dispersées dans le solvant

Définition 4.3. (Hydratation) Dans le cas de l'eau, la solvatation est appelée hydratation.

Exemple. L'eau solvate le Na^+ (cation) avec des interactions ions-dipôles (l'oxygène est chargé négativement et interagit avec le Na^+). L'eau solvate (hydrate dans ce cas) les ions en entourant les cations d'oxygènes, et les anions d'hydrogènes.

Exemple. L'eau solvate le Cl^- (anion) avec des liaisons hydrogène (et des interactions ions-dipôles).

Exemple. L'eau solvate un alcool avec des liaisons hydrogènes.

Théorème 4.2. (Non-miscibilité de l'eau et de l'huile) L'huile pure est apolaire, et moins dense que l'eau. Elle va donc former une phase séparée au dessus de l'eau.

Théorème 4.3. En général, deux phases vont être miscibles si elles sont toutes les deux polaires ou toutes les deux apolaires. Au contraire, une phase polaire et une phase apolaire sont non-miscibles.

Théorème 4.4. (Molécules amphiphiles) Ces molécules sont composées d'un groupe carboxyle, polaire et très bien solvate dans l'eau (hydrophile), et d'une longue chaîne carbonée, apolaire (hydrophobe). Ces chaînes apolaires interagissent entre elles via des forces de Van der Waals. Pour minimiser le contact de ces chaînes carbonées avec l'eau, cela forme des micelles.

Remarque 4.1. Pour un alcool, c'est comme pour l'huile, le groupe OH est hydrophile, et la chaîne carbonée est hydrophobe. Si celle-ci est relativement petite (méthanol, éthanol, propanol), l'alcool est miscible mais ensuite (à partir du butanol), la chaîne carbonée est trop longue et la formation de liaisons hydrogènes ne compense plus.

Piège classique 4.2. Si l'on dissout une masse m de A_pB_q , pour connaître la concentration de A^+ , il faut calculer $M(A_pB_q)$, et calculer $n = \frac{m}{M(A_pB_q)}$. Ensuite, on trouve $[A^+] = \frac{pn}{V}$.

Définition 4.4. (Pourcentage massique) C'est le rapport de la masse du soluté sur la masse totale de la solution.

Piège classique 4.3. Les masses volumiques sont en kg.m^{-3} , les concentrations en mol.L^{-1} , et les masses molaires en g.mol^{-1} .

a) Mesurer la proportion d'un composant

Définition 4.5. (Barbotage) On fait passer un flux gazeux à travers un liquide (grâce à du verre fritté pour maximiser la surface de contact). Le gaz est dissout. Pour éviter de saturer rapidement, on ajoute souvent dans le solvant un réactif antagoniste afin de consommer le gaz instantanément.

Théorème 4.5. Lorsque l'on cherche à mesurer la proportion d'un composant dans un mélange, on dispose de plusieurs méthodes :

- Mélange gazeux avec un acide/base : on fait barboter un volume connu dans un récipient contenant de l'eau. On réalise ensuite un titrage acido-basique (avec de la soude par exemple), avec un suivi pH-métrique. (On a souvent formé une espèce lors du barbotage, et l'on peut faire le titrage retour)
- Molécule avec une liaison caractéristique : on peut faire un spectre d'absorption infrarouge, et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique de la liaison.
- Molécule colorée : on peut faire de la spectrophotométrie, et remonter à la concentration grâce à la loi de Beer-Lambert.

5 Réactions chimiques

Théorème 5.1. (Réaction avec un solide) Méthode :

1. On suppose que tous les équilibres coexistent (tous les solides sont présents)
2. On utilise les constantes d'équilibres K° pour déterminer les concentrations et pression partielles des liquides et gaz.
3. Avec la loi des gaz parfaits, et le volume, on en déduit les quantités de matière.
4. En résolvant un système linéaire, on trouve les avancements des différentes réactions.
5. Si tous les ξ_i sont compatibles on a fini.
6. Sinon, on identifie le solide qui crée une rupture d'équilibre, on raye l'équilibre associé et on recommence.

Piège classique 5.1. Si on trouve $\xi_i < 0$ pour une réaction, cela signifie que la réaction cherche à se produire dans le sens indirect. Or, s'il n'y a pas de produits à l'état initial, c'est impossible et la réaction ne se produit simplement pas.

6 Equilibres acido-basiques

a) Généralités

Piège classique 6.1. Attention à la différence entre solvant protique et réaction acido-basique.

Définition 6.1. (Solvant protique) Un solvant est protique s'il possède dans sa structure un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif. Un solvant protique va solvater plus facilement des anions grâce aux liaisons hydrogènes

Remarque 6.1. Cet hydrogène porte alors une charge partielle positive δ^+

Définition 6.2. (Réaction acido-basique) Réaction au cours de laquelle un ou plusieurs protons H^+ sont échangés.

Remarque 6.2. Une réaction acido-basique est en général rapide.

b) Titrages

Piège classique 6.2. Le pH est égal au pK_A à la demi-équivalence.

Définition 6.3. (Courbe de titrage) On trace $pH = f(V)$. Si l'on titre un acide faible par une base forte, la courbe est croissante, avec un saut lorsque $V = V_{eq}$.

Définition 6.4. (Solution tampon) Une solution tampon est une solution qui maintient la pH approximativement constant, malgré l'ajout d'un acide ou d'une base (en faible quantité).

c) Approximation usuelles

Théorème 6.1. On néglige :

- L'autoprotolyse de l'eau si $pH < 6$ ou $pH > 8$
- La dissociation de l'acide (resp. de la base) si $pH < pK_A - 1$ (resp. $pH > pK_A + 1$), la base est ε (resp. l'acide).

Remarque 6.3. Si l'on étudie une réaction quasi-totale avec $pH < pK_A - 1$ ou $pH > pK_A + 1$, on réalise l'approximation ci-dessus, et on trouve l'espèce prédominante avec un tableau d'avancement en supposant la réaction totale, l'espèce epsilon en résolvant la LAM.

Remarque 6.4. Si l'on est dans le cas $pH \in [pK_A - 1; pK_A + 1]$, il faut résoudre la LAM explicitement.

Théorème 6.2. Il y a deux possibilités pour les conditions initiales :

- On impose le pH ou la concentration d'un réactif (via une solution tampon ou une autre réaction)

7 Oxydoréduction

Théorème 7.1. (Electronégativité) Les atomes les plus électronégatifs sont en haut à droite du tableau périodique (hors gaz nobles), car ce sont les atomes qui ont un rayon faible, et de nombreux protons, ce qui attire les électrons.

Définition 7.1. Une réaction de dismutation est une réaction au cours de laquelle une même espèce est oxydée et réduite.

Exemple. $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

a) Nombres d'oxydation

Définition 7.2. Le nombre d'oxydation (n.o.) d'un atome dans une molécule est la charge qui serait présente sur cet atome si chaque électron de chaque liaison aboutissant à cet atome était attribué à l'atome le plus électronégatif. Il est noté en chiffres romains.

Exemple. Degrés d'oxydation du Fer :

- Fer métallique : 0
- Ions ferreux : +II
- Ions ferriques : +III

Remarque 7.1. Très souvent, l'oxygène a un n.o. de $-II$ et l'hydrogène de $+I$.

Remarque 7.2. Un n.o. peut être fractionnaire (c'est dans ce cas une moyenne sur les différents atomes de la molécule)

Piège classique 7.1. Pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction, il faut compter les nombres d'oxydations de chaque molécule, multiplier par le nombre d'atomes dans la molécule, et équilibrer avec des e^-

b) Piles

Piège classique 7.2. On ajoute parfois un élément qui ne réagit pas dans une pile (comme de la poudre de carbone) pour assurer la conductivité électrique (si jamais une des espèces est un isolant).

Théorème 7.2. Pour une demi-pile, $\Delta_r G = -nFE$

Définition 7.3. La force électromotrice d'une pile est $e = E_+ - E_-$ (cathode - anode), par convention E est pris à vide ($i = 0$).

Théorème 7.3. Ainsi pour la pile en entier, par la loi de Hess :

$$\Delta_r G = -nFe$$

Remarque 7.3. Si la force électromotrice réelle est plus faible que la force électromotrice calculée, il y a possiblement une surtension au niveau des électrodes (diagramme $i - E$).

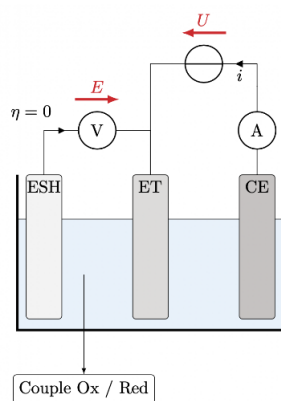
Théorème 7.4. Pour une réaction d'oxydoréduction, par la loi de Nernst,

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1 - E_2)}$$

c) Courbes intensité-potentiel

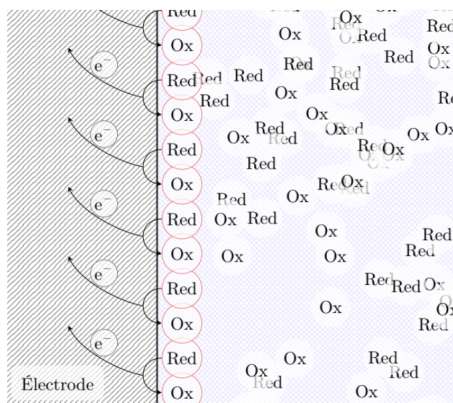
Piège classique 7.3. Pour observer une vague d'oxydation ou de réduction sur la courbe intensité-potentiel, l'espèce doit être présente en solution. Il est donc bien de faire un bilan des espèces présentes dans le bécher avec de démarrer.

Théorème 7.5. (Intérêt du montage à 3 électrodes) Si l'on veut tracer la courbe $i - E$ d'une électrode (ET), on doit faire un montage à 3 électrodes. En effet, on va mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, et on doit avoir $i = 0$ dans l'électrode de référence (sinon E_{ref} est modifié suivant la courbe $i - E$ de l'électrode de référence). On a donc besoin d'une contre-électrode pour faire circuler le courant.



Remarque 7.4. On peut mettre les 3 électrodes dans le même bécher (comme pour une électrolyse), car on force la réaction (pas de réaction spontanément donc pas de court-circuit chimique).

Définition 7.4. (Palier de diffusion) La réaction ne peut avoir lieu qu'à la surface de l'électrode (pour pouvoir libérer ou récupérer les électrons), il faut donc que les espèces réagissantes soient transportées jusqu'à la surface de l'électrode. Si la réaction est suffisamment rapide, c'est le transport de matière par diffusion qui limite la cinétique. Il y a apparition d'un palier (dit de diffusion) sur la courbe $i - E$. La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de l'espèce consommée.



Théorème 7.6. (Loi de Fick) Le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration

Corollaire 7.1. Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de l'espèce.

Théorème 7.7. Méthode pour un exercice avec une courbe I-E :

1. Faire l'inventaire des espèces présentes dans le bécher
2. Calculer les E_{eq} de tous les couples, en fonction du pH et des concentrations données avec la loi de Nernst. (On peut prendre pour le dioxygène de l'air $P_{O_2} = P^\circ$ si rien n'est précisé, de toute façon son influence est souvent négligeable)
3. Tracer les vagues sur la courbe $i - E$
4. Identifier les réactions, l'électrolyse démarre avec la vague anodique la plus à gauche, et la vague cathodique la plus à droite.

8 Thermochimie

Définition 8.1. (État standard) L'état standard d'un constituant est ce constituant pur sous la pression $P^\circ = 1\text{bar}$

Définition 8.2. (État standard de référence) L'état standard d'un constituant à une température donnée est ce constituant dans son état physique et allotropique le plus stable.

Théorème 8.1. $\Delta_r H^\circ \approx \sum E_{\text{liaisons formées}} - \sum E_{\text{liaisons cassées}}$

Démonstration. On suit un chemin thermodynamique fictif dans lequel on casse d'abord toutes les liaisons des réactifs, puis on forme toutes les liaisons des produits. On utilise ensuite la loi de Hess. $\square$

Remarque 8.1. C'est une approximation, car les énergies de liaison sont des énergies moyennes, et on ne prend pas en compte les autres énergies (Van der Waals, Hydrogène)

Théorème 8.2. $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$

Théorème 8.3. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

Théorème 8.4. (Loi de Van't Hoff) $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Définition 8.3. (Variance) La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs que l'expérimentateur peut modifier et qui ont une influence sur l'état d'équilibre du système.

Piège classique 8.1. Si la réaction est athermane, T ne compte pas dans la variance (pas d'influence). De même, s'il n'y a pas de gaz, P ne compte pas dans la variance.

Piège classique 8.2. Dans le calcul de la variance, chaque solide compte pour une phase (ils sont non miscibles).

Théorème 8.5. (Méthode de calcul de la variance)

- On compte le nombre de constituants C (espèces chimiques différentes)
- On compte le nombre de phases P (espèces chimiques différentes qui sont non miscibles)
- On compte le nombre de réactions indépendantes R (nombre de réactions chimiques différentes qui peuvent se produire)
- La variance est alors $V = C - P + 2 - R$

En effet, on a comme paramètres intensifs, T et P , et les fractions molaires de chaque constituant, soit $C + 2$ paramètres intensifs. Ces paramètres sont reliés par P équations de la forme $\sum x_i = 1$ (une par phase), et R équations de la forme $Q(P, x_i) = K^\circ(T)$ à l'équilibre, soit $P + R$ équations.

9 Chimie Verte

Définition 9.1. (Rendement) Le rendement est le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue et la quantité de matière maximale de produit théoriquement formable (si la réaction était totale).

Piège classique 9.1. Si des réactifs sont initialement présents dans le bécher, on ne les prends pas en compte dans le calcul du rendement.

Piège classique 9.2. Si l'on prend le dioxygène de l'air pour faire une réaction, on introduit alors de l'azote, inerte, ce qui modifie $n_{\text{tot,gaz}}$.

Théorème 9.1. (Principes de la chimie verte)

- Économie d'atomes : Faire en sorte que le maximum d'atomes des réactifs soient présents dans les produits
- Utilisation de produits moins dangereux pour la santé et moins nocifs pour l'environnement.
- Utilisation de produits renouvelables, de déchets biodégradables.
- Utilisation de catalyseurs plutôt qu'une augmentation des quantités initiales de réactifs.

10 Nomenclature

Théorème 10.1. (Méthode)

1. Identifier la chaîne carbonée la plus longue qui contient le groupe fonctionnel
2. Numéroté de telle sorte que l'atome portant le groupe fonctionnel ait le numéro le plus petit possible
3. Nommer la molécule : préfixe-racine-suffixe
4. La racine correspond à la chaîne carbonnée la plus longue suivant le tableau 2
5. Nommer le suffixe en fonction du groupe fonctionnel présent, selon le tableau 3
6. Nommer le préfixe, en indiquant les groupes alkyles (ajouter -yl au rableau 2), précédé du numéro du carbone auquel il est attaché. S'il y en a plusieurs, on les ordonne par ordre alphabétique. S'il y a plusieurs groupes alkyles identiques, on ajoute un préfixe multiplicateur (di-, tri-, tétra-, etc.) et on indique les numéros de tous les carbones auxquels ils sont attachés (séparés par une virgule).

n	Racine
1	méth-
2	éth-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	hex-
7	hept-
8	oct-
9	non-
10	déc-

TABLE 2 – Racines en fonction du nombre de carbones dans la chaîne principale

Groupe	Famille	Suffixe
Aucun	Alcane	-e
Hydroxyle ($-OH$)	Alcool	n -ol
Carbonyle ($-C=O$)	Aldéhyde (bout de chaîne)	-al
Carbonyle ($-C=O$)	Cétone (dans la chaîne)	n -one
Carboxyle ($-COOH$)	Acide carboxylique	-oïque
Amines (N)	Amine	n -amine

TABLE 3 – Groupes fonctionnels et leurs noms

Remarque 10.1. Pour les amines, si les ramifications partent de l'azote (amine secondaire ou tertiaire), on les nomme avec le préfixe N- plutôt que le numéro du carbone.

11 Compléments

Définition 11.1. (Carbonate de calcium) La formule du carbonate de calcium est CaCO_3 . On le nomme souvent "calcaire" ou "tartre" (dans le cas de la formation de dépôts dans les tuyaux). C'est le composant majeur de la craie, du marbre, et des coquilles d'animaux.

Définition 11.2. (Oxyde de calcium) La formule de l'oxyde de calcium est CaO . On le nomme aussi "chaux".

Définition 11.3. (Lessivage des sols) Dans les sols, les nutriments sont retenus par des argiles et de la matière organique. L'association de ces éléments forme le complexe argilo-humique (CAH). La surface de ces particules est chargée négativement. Les anions vont donc être repoussés, sous l'effet de la gravité et de la pluie, les anions vont donc être emporté vers les nappes phréatiques, c'est le lessivage des sols.

Théorème 11.1. Le dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est un oxydant puissant, qui est utilisé dans les éthylotests (passage du jaune au vert).

Piège classique 11.1. La densité d'un gaz n'est pas mesurée par rapport à la masse volumique de l'eau, mais par rapport à la masse volumique de l'air (sous même température et même pression).

Remarque 11.1. $\rho_{\text{air}} = 1.2 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 20°C et 1 bar)

Définition 11.4. L'hypochlorite de sodium (NaClO) est plus souvent appelé "eau de javel".