
CHIMIE

Classe de Mathématiques Supérieures

Cours de Isabelle Fanton

Notes de Alexis Marchand

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Équilibres Chimiques | 1 |
| I | États physiques | 1 |
| II | Transformations de la matière | 1 |
| III | Systèmes physico-chimiques | 1 |
| IV | Transformations chimiques | 2 |
| V | Relation de Guldberg et Waage | 2 |
| VI | Déplacements d'équilibre | 3 |
| 2 | Cinétique Chimique | 4 |
| I | Généralités | 4 |
| II | Loi de vitesse | 4 |
| III | Loi d'Arrhénius | 5 |
| 3 | Structure Électronique de l'Atome | 6 |
| I | Niveaux d'énergie de l'atome | 6 |
| II | Modèle quantique d'un atome hydrogénoïde | 6 |
| III | Atomes polyélectroniques | 8 |
| IV | Classification périodique | 9 |
| 4 | Molécules et Solvants | 11 |
| I | Description des molécules | 11 |
| II | Les solvants moléculaires | 12 |
| 5 | Organisation de la Matière Condensée | 13 |
| I | Notions de cristallographie | 13 |
| II | Cas des cristaux métalliques | 14 |
| III | Autres structures | 16 |
| 6 | Équilibres Acido-Basiques | 17 |
| 7 | Équilibres de Précipitation | 19 |
| 8 | Oxydoréduction | 20 |
| I | Généralités | 20 |
| II | Potentiel d'électrode | 21 |
| III | Prévision des réactions d'oxydoréduction | 21 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|-----------|
| 9 | Diagrammes Potentiel-pH | 23 |
| I | Principe | 23 |
| II | Exemple du fer | 23 |
| III | Exploitation d'un diagramme potentiel-pH | 24 |

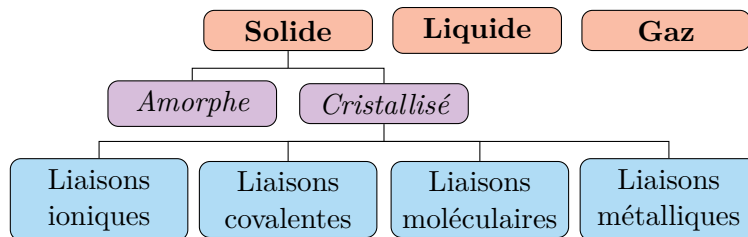
Équilibres Chimiques

I États physiques

Définition 1.1 (Paramètre intensif). *Un paramètre intensif est défini en chaque point du système et est indépendant de la quantité de matière.*

Définition 1.2 (Phase). *On appelle phase un milieu dans lequel les paramètres intensifs varient de manière continue. Un système homogène comprend une seule phase et un système hétérogène en comprend plusieurs.*

Définition 1.3. *La matière se rencontre sous plusieurs formes :*



Définition 1.4 (Variétés allotropiques). *Des variétés allotropiques sont des corps simples solides qui diffèrent au niveau microscopique par l'arrangement des atomes (ex : graphite et diamant).*

II Transformations de la matière

Définition 1.5 (Transformation de la matière). *La transformation de la matière est le passage de cette matière d'une forme physique à une autre. Les transformations de la matière peuvent être classées en trois grandes familles :*

- (i) Transformations physiques,
- (ii) Transformations chimiques,
- (iii) Transformations nucléaires.

III Systèmes physico-chimiques

Définition 1.6 (Système physico-chimique). *On nomme système physico-chimique tout ensemble de constituants de nature chimique et d'état physique définis, pouvant évoluer*

par une ou plusieurs transformations physiques ou chimiques. On distingue trois types de systèmes :

| | <i>Apport de matière</i> | <i>Apport d'énergie</i> |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| Système ouvert | <i>Oui</i> | <i>Oui</i> |
| Système fermé | <i>Non</i> | <i>Oui</i> |
| Système isolé | <i>Non</i> | <i>Non</i> |

Loi 1.7. Dans le modèle du gaz parfait, on a

$$PV = nRT,$$

où P est la pression (Pa), V le volume (m^3), n la quantité de matière (mol), T la température (K), et R est la constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On peut appliquer cette loi à chaque constituant gazeux A_i d'un mélange, en remplaçant P par la pression partielle P_i , et n par la quantité de matière n_i de A_i .

Définition 1.8 (Fraction molaire). La fraction molaire x_i d'un gaz A_i est donnée par

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{P_i}{P_{\text{total}}}.$$

Définition 1.9 (Densité d'un gaz). La densité d d'un gaz est donnée par

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}},$$

avec $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

IV Transformations chimiques

Définition 1.10. Certaines réactions chimiques peuvent être considérées comme totales. On note alors \longrightarrow . De très nombreuses réactions ne sont pas totales. On note alors \rightleftharpoons .

Exemple 1.11. $0=2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2$, ou $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, est une réaction totale. Au contraire, $0=2\text{HI} - \text{H}_2 - \text{I}_2$, ou $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, n'est pas une réaction totale.

V Relation de Guldberg et Waage

Définition 1.12 (Activité). L'activité a_i d'un composé chimique A_i est une grandeur sans dimension.

- (i) Pour un gaz, $a_i = \frac{P_i}{P_0}$, où P_i est la pression partielle et $P_0 = 1 \text{ bar}$.
- (ii) Pour un solvant ou un précipité à l'équilibre en phase liquide ou un corps condensé pur, $a_i = 1$.
- (iii) Pour un soluté à l'équilibre en phase liquide, $a_i = \frac{[A_i]}{c_0}$ avec $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ si $[A_i] \leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Loi 1.13 (Loi d'action de masse). *On considère l'équation chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$, avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i . La constante d'équilibre K est définie par*

$$K = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i},$$

avec $a_{i,eq}$ l'activité chimique de A_i à l'équilibre. Alors K est une grandeur sans dimension qui ne dépend que de la température.

Définition 1.14 (Quotient de réaction). *On définit le quotient de réaction Q par*

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

Propriété 1.15. (i) *Si $Q = K$, alors le système est à l'équilibre.*

(ii) *Si $Q < K$, alors le système évoluera dans le sens direct (\longrightarrow) : augmentation de la quantité de produit.*

(iii) *Si $Q > K$, alors le système évoluera dans le sens indirect (\longleftarrow) : diminution de la quantité de produit.*

Définition 1.16. *On pose $pK = -\log K$.*

VI Déplacements d'équilibre

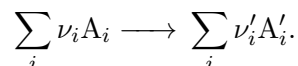
Loi 1.17 (Loi de Le Chatelier). *Si une perturbation est apportée à un système en équilibre, l'équilibre se déplace de façon à s'opposer à la perturbation.*

Chapitre 2

Cinétique Chimique

I Généralités

On considère une réaction chimique dont le bilan s'écrit



Définition 2.1 (Variation du degré d'avancement). *La variation du degré d'avancement $d\xi$ est définie par*

$$d\xi = -\frac{dn_i}{\nu_i} = +\frac{dn'_i}{\nu'_i}.$$

Définition 2.2 (Vitesse de transformation). *La vitesse de transformation w_X (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une substance X est donnée par*

$$w_X = \frac{dn_X}{dt}.$$

Définition 2.3 (Vitesse volumique). *La vitesse volumique de transformation v_X (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une substance X est*

$$v_X = \frac{w_X}{V} = \frac{d[X]}{dt}.$$

C'est une grandeur intensive, contrairement à la vitesse de transformation.

Définition 2.4 (Vitesse de formation, de disparition). *La vitesse de formation d'un produit A'_i est égale à sa vitesse volumique : $v_{f,A'_i} = \frac{d[A'_i]}{dt}$. La vitesse de disparition d'un réactif A_i est l'opposé de sa vitesse volumique : $v_{d,A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt}$.*

II Loi de vitesse

Définition 2.5 (Vitesse de réaction). *La vitesse (volumique) de réaction v est définie par*

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt} = +\frac{1}{\nu'_i} \cdot \frac{d[A'_i]}{dt}.$$

Définition 2.6 (Ordre d'une réaction). *On dit qu'une réaction admet un ordre lorsque sa loi de vitesse peut s'écrire sous la forme*

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i},$$

où α_i est l'ordre partiel du constituant A_i . La somme des ordres partiels est appelée ordre global : $\alpha = \sum_i \alpha_i$. k est la constante cinétique de réaction et s'exprime en $\text{s}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(1-\alpha)}$.

III Loi d'Arrhénius

Loi 2.7 (Loi d'Arrhénius). *Dans la plupart des réactions, k augmente avec la température suivant la loi d'Arrhénius (établie de manière empirique) :*

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{Ma}}{RT}\right),$$

où k_0 est le facteur pré-exponentiel de même dimension que k , $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T est la température (K) et E_{Ma} l'énergie d'activation molaire de la réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), i.e. la barrière énergétique que les réactifs doivent franchir pour que la réaction se produise.

Chapitre 3

Structure Électronique de l'Atome

I Niveaux d'énergie de l'atome

Le *spectre de raies d'émission* et son complémentaire le *spectre d'absorption de raies* d'un gaz font apparaître des raies à des valeurs bien précises, ce qui mène à l'idée que les énergies d'une espèce chimique sont quantifiées.

En 1900, Max Planck postule que l'énergie ne peut s'échanger que par paquets appelés *quanta*. En 1905, Albert Einstein postule que ces quanta d'énergie sont portés par des particules de masse nulle, appelés *photons*, et dont l'énergie est donnée par

$$\mathcal{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Loi 3.1 (Postulats de Bohr).

- (i) *Un atome ne peut subir que des variations quantifiées d'énergie.*
- (ii) *Un atome ne peut exister de façon stable qu'à certains niveaux d'énergie électronique.*
- (iii) *Lorsqu'un atome effectue une transition le conduisant à descendre d'un ou plusieurs niveaux d'énergie, un photon est émis.*
- (iv) *Lorsqu'un photon est absorbé, l'atome effectue une transition le conduisant à monter d'un ou plusieurs niveaux d'énergie.*

II Modèle quantique d'un atome hydrogénoïde

II.1 Spectre de l'atome d'hydrogène

Définition 3.2 (Séries de Balmer, de Lyman et de Paschen). *Plusieurs scientifiques ont étudié les raies spectrales de l'hydrogène.*

- (i) *La série de raies correspondant au domaine de l'ultraviolet est appelée série de Lyman.*
- (ii) *Celle correspondant au domaine du visible est appelée série de Balmer.*
- (iii) *Celle correspondant au domaine de l'infrarouge est appelée série de Paschen.*

Loi 3.3 (Formule de Ritz). *Rydberg et Ritz ont monté expérimentalement que les longueurs d'onde de toutes les raies spectrales de l'hydrogène peuvent s'écrire sous la forme*

$$\frac{1}{\lambda} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right),$$

où n et p sont des entiers et $\mathcal{R}_H = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la constante de Rydberg.

II.2 Modèles de l'atome

Loi 3.4 (Modèle de Rutherford). *Selon le modèle de Rutherford (1911), l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement autour duquel tournent les électrons, tels les planètes autour du Soleil.*

Loi 3.5 (Modèle de Bohr). *Selon le modèle de Bohr (1913), les électrons ne peuvent occuper que certaines orbites quantifiées. Les électrons peuvent passer d'une orbite à une autre en émettant ou en absorbant une certaine longueur d'onde de la lumière.*

II.3 Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Définition 3.6 (Niveaux d'énergie). *L'électron présente une infinité de niveaux d'énergie :*

- (i) *Le niveau d'énergie le plus bas \mathcal{E}_1 est le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène. C'est l'état le plus stable.*
- (ii) *Pour $n \geq 2$, le niveau d'énergie \mathcal{E}_n est le $(n - 1)$ -ième niveau excité.*
- (iii) *Lorsque $n \rightarrow \infty$, on a $\mathcal{E}_\infty = 0$; l'électron est alors libre. L'énergie d'ionisation \mathcal{E}_i est donnée par $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_\infty - \mathcal{E}_1$.*

Ceci permet d'expliquer les séries de raies spectrales de l'hydrogène :

- (i) Lorsque la transition électronique aboutit sur le niveau \mathcal{E}_1 , c'est la série de Lyman.
- (ii) Lorsqu'elle aboutit sur le niveau \mathcal{E}_2 , c'est la série de Balmer.
- (iii) Lorsqu'elle aboutit sur le niveau \mathcal{E}_3 , c'est la série de Paschen.

Et on retrouve ainsi la formule de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mathcal{E}_i}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right).$$

II.4 Notions de physique quantique

La *physique quantique* permet de justifier la quantification de l'énergie.

Définition 3.7 (Fonction d'onde). *L'état d'un électron est caractérisé par sa fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$, qui est une grandeur complexe. $|\Psi|^2$ représente une densité de probabilité :*

$$|\Psi|^2 = \frac{dP}{dV}.$$

On doit donc avoir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx dy dz = 1.$$

Loi 3.8 (Équation de Schrödinger). *L'évolution de Ψ est régie par l'équation de Schrödinger :*

$$H\Psi = E\Psi,$$

où l'Hamiltonien H est un opérateur et l'énergie E est un scalaire.

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est :

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right)}_{\text{énergie cinétique}} \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}}_{\text{énergie potentielle}} \cdot \Psi = E\Psi.$$

Cette équation traduit la conservation de l'énergie du système.

La résolution de cette équation donne les valeurs de l'énergie du système ; on obtient

$$\mathcal{E}_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

L'entier n est appelé *nombre quantique principal*. Ψ est paramétrée par deux autres entiers : ℓ , le *nombre quantique azimuthal*, et m , le *nombre quantique magnétique*. Les nombres quantiques sont soumis à trois inégalités :

$$\begin{cases} 0 < n \\ 0 \leq \ell < n \\ -\ell \leq m \leq \ell \end{cases} .$$

Chaque triplet (n, ℓ, m) définit un état du système (une fonction d'onde particulière).

II.5 Orbitales atomiques

Une *orbitale atomique* (ou case quantique) est définie par les nombres quantiques (n, ℓ, m) et correspond donc à une solution de l'équation de Schrödinger. La distance moyenne de l'électron par rapport au noyau est donnée par

$$r_n = a_0 n^2,$$

avec $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2}$.

Notation 3.9. Pour désigner plus facilement une orbitale ou un état de l'électron, une notation symbolique est utilisée. n est désigné par un chiffre, ℓ par une lettre (s pour $\ell = 0$ (sharp), p pour $\ell = 1$ (principal), d pour $\ell = 2$ (diffuse), f pour $\ell = 3$, etc.) et la valeur de m est en indice.

Exemple 3.10. On notera par exemple $2p^4$ pour signifier que quatre électrons se situent dans les orbitales $2p$ ($(n, \ell) = (2, 1)$ et $m \in \llbracket -1, 1 \rrbracket$).

III Atomes polyélectroniques

III.1 Équation de Schrödinger

Comme pour l'hydrogène, il est possible de modéliser pour des atomes polyélectroniques le mouvement des électrons en prenant en compte la répulsion électronique dans l'équation de Schrödinger, qui devient alors mathématiquement très compliquée. Un modèle simple consiste à considérer chaque électron comme subissant un effet de répulsion moyen des autres électrons. On peut alors montrer que les orbitales atomiques de l'hydrogène sont aussi valables pour les atomes polyélectroniques, et l'énergie du n -ième niveau est alors donnée par

$$\mathcal{E}_n = Z^2 \cdot \frac{\mathcal{E}_0}{n^2},$$

où Z est le numéro atomique et $\mathcal{E}_0 = -13,6 \text{ eV}$.

III.2 Spin de l'électron

Certains faits expérimentaux montrent que la description des atomes au moyen de (n, ℓ, m) est incomplète, et qu'il est nécessaire de prendre en compte un quatrième nombre quantique, le *spin*, qui peut valoir $\pm\frac{1}{2}$. C'est pourquoi on peut trouver deux électrons dans une même orbitale.

III.3 Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental

Loi 3.11 (Principe de stabilité). *Les électrons vont se placer le plus près possible du noyau, dans les orbitales de plus basses énergies. L'atome sera dans son état fondamental et sa stabilité sera maximale.*

Loi 3.12 (Principe de Pauli). *Dans un atome, chaque électron doit posséder un jeu de quatre nombres quantiques différents. Par conséquent, une orbitale définie par (n, ℓ, m) ne peut contenir que deux électrons au maximum, qui diffèrent par leur spin.*

Loi 3.13 (Règle de Klechkowski). *L'énergie des orbitales atomiques dans un atome polyélectronique croît selon la fonction $(n+\ell)$. Lorsque $(n+\ell)$ est identique pour deux orbitales, l'énergie croît selon n .*

Loi 3.14 (Règle de Hund). *Quand un niveau d'électron est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales.*

Vocabulaire 3.15. *Un électron est dit célibataire lorsqu'il est seul dans une orbitale. Deux électrons sont dits appariés lorsqu'ils appartiennent à une orbitale et ne diffèrent que par leur spin.*

Exemple 3.16. *Pour déterminer la structure électronique d'un atome, on remplit progressivement les différentes couches électroniques par ordre d'énergie croissante.*

- (i) *Pour l'oxygène ($Z = 8$), on obtient $1s^2 2s^2 2p^4$.*
- (ii) *Pour le calcium ($Z = 20$), on obtient $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.*

IV Classification périodique

IV.1 Électrons de cœur, électrons de valence

Définition 3.17 (Électrons de cœurs). *Les électrons occupant les orbitales d'énergies les plus basses sont dits électrons de cœur.*

Définition 3.18 (Électrons de valence). *Les électrons occupant les orbitales d'énergies les plus hautes sont dits électrons de valence ou électrons externes.*

Ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés chimiques des atomes.

IV.2 Structure de la classification

Dans la classification périodique, les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant. Les lignes horizontales sont appelées *périodes*; les colonnes verticales correspondent à des *familles*. Les éléments d'une même famille possèdent une configuration électronique identique de leur couche externe.

CHAPITRE 3. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|--------------|---------------|-------------|------------|------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|---------|--------|-------|--|--|--|--|----------|
| | 1 IA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 VIIIA |
| 1 | 1.0079 | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 4.0026 | | | | | | | | | | |
| | H | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | |
| | Hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | Hélium | | | | | | | | | | | |
| 2 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | |
| | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | |
| | Lithium | Béryllium | | | | | | | | | | | | | | | Bore | Carbone | Azote | Oxygène | Fluor | Neon | | | | | |
| 3 | 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | |
| | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | |
| | Sodium | Magnésium | | | | | | | | | | | | | | | Aluminium | Silicium | Phosphore | Soufre | Chlore | Argon | | | | | |
| 4 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | | | | | | | | | |
| | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | |
| | Potassium | Calcium | Scandium | Titane | Vanadium | Chrome | Manganèse | Fer | Cobalt | Nickel | Cuivre | Zinc | Gallium | Germanium | Arsenic | Sélénium | Brome | Krypton | | | | | | | | | |
| 5 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | | | | | | | | | |
| | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | |
| | Rubidium | Strontium | Yttrium | Zirconium | Niobium | Molybdène | Technétium | Ruthénium | Rhodium | Palladium | Argent | Cadmium | Indium | Étain | Antimoine | Tellure | Iode | Xénon | | | | | | | | | |
| 6 | 55 | 56 | 57-71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | | | | | | | | | |
| | Cs | Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | |
| | Césium | Baryum | Lanthanides | Hafnium | Tantalum | Tungstène | Rhénium | Osmium | Iridium | Platine | Or | Mercure | Thallium | Plomb | Bismuth | Polonium | Astate | Radon | | | | | | | | | |
| 7 | 87 | 88 | 89-103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | | | | | | | | | |
| | Fr | Ra | Ac-Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo | | | | | | | | | |
| | Francium | Radium | Actinides | Rutherfordium | Dubnium | Seaborgium | Bohrium | Hassium | Meitnerium | Darmstadtium | Roentgenium | Copernicium | Ununtrium | Flerovium | Ununpentium | Livermorium | Ununseptium | Ununoctium | | | | | | | | | |
| | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | | | | | | | | | | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | | | | | | | | |
| | Lanthane | Cérium | Praseodyme | Néodyme | Prométhéeum | Samarium | Europium | Gadolinium | Terbium | Dysprosium | Holmium | Érèneum | Thulium | Ytterbium | Lutécium | | | | | | | | | | | | |
| | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | | | | | | | | | | | | |
| | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | | | |
| | Actinium | Thorium | Protactinium | Uranium | Neptunium | Plutonium | Américium | Curium | Berkélium | Californium | Einsteinium | Fermium | Mendélévium | Nobelium | Lawrencium | | | | | | | | | | | | |

La classification périodique des éléments

IV.3 Périodicité des propriétés atomiques

Propriété 3.19. Le rayon atomique R_M diminue en traversant une période de gauche à droite et augmente en descendant dans un groupe.

Propriété 3.20. L'énergie d'ionisation augmente en traversant une période de gauche à droite et diminue en descendant dans un groupe.

Propriété 3.21. L'électronégativité χ (i.e. la tendance que possède un élément à attirer un électron) augmente en traversant une période de gauche à droite et diminue en descendant dans un groupe.

Molécules et Solvants

I Description des molécules

I.1 Liaison covalente

Définition 4.1 (Liaison covalente). *Une liaison covalente est le partage d'une paire d'électrons par deux atomes. Il existe deux types de liaisons covalentes :*

- (i) Covalence proprement dite. $A-B$. *Cela signifie que A et B apportent chacun un électron de valence.*
- (ii) Covalence par coordination (*liaison dative*). $A\leftarrow B$. *Cela signifie que A a une case vide, et B apporte deux électrons de valence.*

Remarque 4.2. *Il existe d'autres liaisons chimiques, par exemple la liaison métallique ou la liaison ionique.*

I.2 Règle de l'octet

Loi 4.3 (Règle de l'octet). *Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il est nécessaire pour que leur couche externe ait huit électrons.*

Remarque 4.4. *Cette règle n'est valable que pour les périodes 2 et 3 et, même pour ces périodes, il y a des exceptions.*

I.3 Notation de Lewis

Loi 4.5. *Le nombre de liaisons covalentes qu'un atome peut former est lié au nombre d'électrons qui sont nécessaires à la réalisation de l'octet.*

En notation de Lewis, on représente, en plus des liaisons covalentes, les doublets non liants par des barres autour des atomes.

Exemple 4.6. (i) N_2 . $|N\equiv N|$.

(ii) $HClO$. $H-\overline{O}-\overline{Cl}$.

I.4 Polarisisation des molécules

Lorsque les atomes A et B qui participent à une liaison A–B présentent des *électronégativités* différentes, le doublet d'électrons sera plus attiré vers l'élément le plus électronégatif et la liaison sera dite *polarisée*.

Définition 4.7 (Moment dipolaire). *On appelle O_- et O_+ les barycentres respectifs des charges négatives et positives, Q_+ la charge totale positive, et*

$$\delta = \begin{cases} e & \text{pour une liaison dative} \\ 0 & \text{pour une liaison non polarisée } (\chi_A = \chi_B) \end{cases} .$$

Le moment dipolaire \vec{p} est alors défini par

$$\vec{p} = Q_+ \overrightarrow{O_- O_+} = \delta \overrightarrow{BA}.$$

p s'exprime en $\text{C} \cdot \text{m}$ ou en Debye (D), avec $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Remarque 4.8. *Le moment dipolaire est parfois noté $\vec{\mu}$ plutôt que \vec{p} .*

I.5 Forces intermoléculaires

La polarisation des molécules engendre des interactions, dites *forces de Van der Waals*.

II Les solvants moléculaires

II.1 Caractérisation

Un solvant est caractérisé par plusieurs propriétés :

- (i) Le *moment dipolaire* p a un effet ionisant sur le soluté.
- (ii) La *permittivité relative* ε_r a un effet dispersant sur le soluté. En effet, les forces électrostatiques dans le solvant et dans le vide sont reliées par $\vec{F}_{\text{solvant}} = \frac{1}{\varepsilon_r} \vec{F}_{\text{vide}}$, avec $\varepsilon_r > 1$.
- (iii) Le *caractère protique* favorise les liaisons hydrogènes.

II.2 Applications

Exemple 4.9. *L'eau est un solvant caractérisé par $p = 1,85 \text{ D}$, $\varepsilon_r = 80$ et un caractère protique important.*

Définition 4.10 (Miscibilité). *On dit que deux solvants sont miscibles si leur mélange constitue une phase homogène. Deux liquides peuvent être totalement miscibles, partiellement miscibles ou non miscibles.*

Plusieurs critères permettent de choisir un solvant :

- (i) Les espèces chimiques *polaires* sont très solubles dans les solvants polaires (ex :HCl dans H_2O).
- (ii) Au contraire, les espèces chimiques *apolaires* sont peu solubles dans l'eau.
- (iii) Les espèces chimiques *protiques* sont très solubles dans les solvants protiques.
- (iv) Les espèces chimiques *apolaires* se dissolvent bien dans les solvants apolaires.

Organisation de la Matière Condensée

I Notions de cristallographie

I.1 Définitions

Définition 5.1 (Cristal). *Un cristal est un arrangement d'ions, d'atomes ou de molécules périodique dans les trois dimensions de l'espace.*

Vocabulaire 5.2 (Maille). *Un cristal peut être décrit par translation suivant trois directions de référence d'une partie appelée maille. La plus petite partie est appelée maille simple par opposition à maille multiple.*

Remarque 5.3. *À trois dimensions, une maille peut être représentée par un parallélépipède décrit par six paramètres (trois longueurs et trois angles).*

Vocabulaire 5.4 (Réseau). *On appelle réseau une infinité de points se déduisant les uns des autres par translation du type $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, avec $(u, v, w) \in \mathbb{Z}^3$.*

Vocabulaire 5.5 (Nœud). *On appelle nœud tout point appartenant au réseau.*

I.2 Caractéristiques d'un cristal

Définition 5.6 (Coordinance). *La coordinance d'un cristal est le nombre de plus proches voisins de chaque nœud. Elle se note entre crochets.*

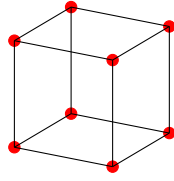
Définition 5.7 (Masse volumique). *La masse volumique ρ d'un cristal est donnée par*

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{\text{masse d'un motif} \times \text{nombre de motifs par maille}}{\text{volume d'une maille}}.$$

I.3 Exemple du cubique simple

En notant a la longueur d'une arête, les caractéristiques du *cubique simple* sont les suivantes :

- (i) Volume de la maille élémentaire : a^3 .
- (ii) Nombre de motifs par maille : 1.
- (iii) Coordinance : [6].
- (iv) Distance entre plus proches voisins : a .



Cubique simple

(v) Nombre de seconds voisins : 12.

(vi) Distance entre seconds voisins : $a\sqrt{2}$.

Remarque 5.8. *Pour compter les voisins, on peut raisonner en termes de coordonnées. Trouver un plus proche voisin correspond à ajouter $\pm a$ à une coordonnée, donc le nombre de plus proches voisins dans le cas du cubique simple est $2^1 \cdot \binom{3}{1} = 6$. Trouver un second voisin correspond de même à changer deux coordonnées, donc le nombre de seconds voisins est $2^2 \cdot \binom{3}{2} = 12$.*

II Cas des cristaux métalliques

II.1 Description générale

Un *cristal métallique* est composé d'une succession de noyaux d'atomes métalliques positifs entourés d'électrons. La cohésion est assurée par l'attraction entre les noyaux positifs et les électrons environnants. Dans un solide ou composé métallique, chaque atome cède ses électrons de valence à tous les atomes du cristal métallique.

On assimile les atomes métalliques à des sphères dures de rayon R : c'est le *modèle des sphères dures*.

Définition 5.9 (Compacité). *La compacité C d'un cristal métallique est définie par*

$$C = \frac{\text{volume des sphères}}{\text{volume total}} = \frac{\text{volume d'une sphère} \times \text{nombre de motifs par maille}}{\text{volume d'une maille}}.$$

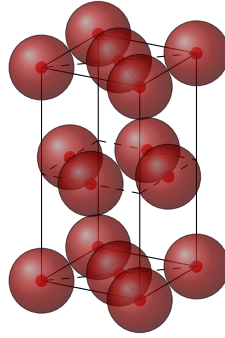
La compacité maximale est celle du CFC (cubique à faces centrées), pour lequel on a $C = 0,74$.

II.2 Empilement CFC (cubique à faces centrées)

On note a la longueur d'une arête, R le rayon d'une sphère dure ; on a ici $4R = a\sqrt{2}$. Les caractéristiques du *cubique à faces centrées* sont alors les suivantes :

- (i) Volume de la maille élémentaire : a^3 .
- (ii) Nombre de motifs par maille : 4.
- (iii) Coordinence : [12].
- (iv) Distance entre plus proches voisins : $2R = \frac{a}{\sqrt{2}}$.
- (v) Compacité : $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,74$.

Remarque 5.10. *Pour déterminer le nombre de motifs par maille, on remarque que les huit sommets du cube sont chacun partagés entre huit mailles ; les six autres motifs sont chacun partagés entre deux mailles. Le nombre de motifs par maille est alors $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$.*



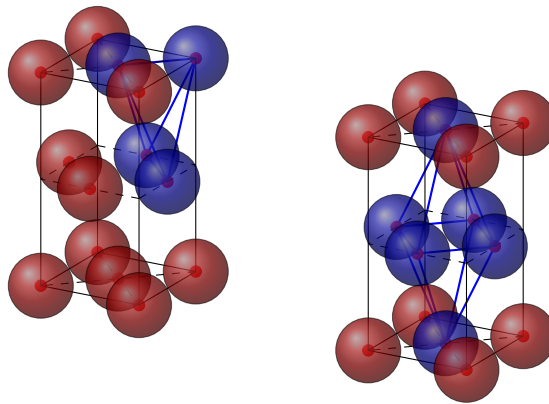
Cubique à faces centrées (verticalement, les longueurs ont été doublées)

II.3 Sites cristallographiques du CFC

L'empilement des atomes laisse apparaître des zones non occupées, dites *sites interstitiels*.

Définition 5.11 (Site tétraédrique ou octaédrique). *On appelle site tétraédrique un site interstitiel placé au centre d'un tétraèdre de sphères. De même, un site octaédrique est un site placé au centre d'un octaèdre de sphères.*

Définition 5.12 (Rayon d'un site interstitiel). *On appelle rayon d'un site interstitiel le rayon de la plus grosse sphère que l'on puisse placer dans ce site sans déformer l'empilement.*



CFC avec mise en évidence d'un tétraèdre de sphères (à gauche) et d'un octaèdre de sphères (à droite)

Les sites tétraédrique et octaédrique ont les caractéristiques suivantes :

| | Site tétraédrique | Site octaédrique |
|----------------------------|---|---|
| Nombre de sites par maille | 8 | 4 |
| Rayon d'un site | $R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,22R$ | $R \left(\sqrt{2} - 1 \right) = 0,41R$ |

III Autres structures

III.1 Les cristaux ioniques

Un *cristal ionique* est composé d'une succession d'ions positifs et négatifs formant un réseau. Le cristal est électriquement neutre. Les ions les plus petits viennent occuper les *sites interstitiels* du *réseau hôte* constitué par les ions les plus gros. Le réseau hôte n'est jamais compact (contrairement aux cristaux métalliques).

Exemple 5.13. *Le cristal de chlorure de sodium NaCl est composé d'un réseau d'ions Cl^- formant une structure CFC ; les ions Na^+ sont situés dans les sites octaédriques.*

III.2 Les cristaux covalents

Un *cristal covalent* est un cristal dans lequel des atomes sont unis par des liaisons covalentes : un tel cristal constitue une *macromolécule*.

Exemple 5.14. *Le diamant est un cristal covalent : les atomes de carbones forment une structure CFC où la moitié des sites tétraédriques sont occupés par d'autres atomes de carbone.*

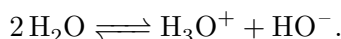
III.3 Les cristaux moléculaires

Dans un *cristal moléculaire*, la cohésion provient d'interactions électrostatiques dipôle-dipôle.

Exemple 5.15. *La glace est un cristal moléculaire.*

Équilibres Acido-Basiques

L'eau pure conduit légèrement le courant électrique par suite de l'*autoprotolyse de l'eau* :



Définition 6.1 (Produit ionique de l'eau). *On associe à la réaction d'autoprotolyse de l'eau une constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau :*

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

On note de plus $\text{p}K_e = -\log K_e$. À 25 °C, on a $\text{p}K_e = 14$.

Définition 6.2 (pH). *On définit le pH par $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$, où $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ est l'activité de H_3O^+ . Pour $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.*

Vocabulaire 6.3. *On distingue plusieurs types de solutions :*

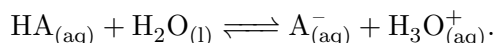
- (i) Acides si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, donc $\text{pH} < 7$ pour $\Theta = 25$ °C,
- (ii) Neutres si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, donc $\text{pH} = 7$ pour $\Theta = 25$ °C,
- (iii) Basiques si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$, donc $\text{pH} > 7$ pour $\Theta = 25$ °C.

Selon la *théorie de Brønsted*, une espèce chimique HA est *acide* si elle peut céder un proton H^+ ; une espèce chimique A^- est *basique* si elle peut capter un proton H^+ . On a alors : $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$. On peut alors définir le *couple acide-base* HA/ A^- .

Remarque 6.4. *Certaines substances, comme H_2O , peuvent se comporter comme un acide ou comme une base. De telles substances sont dites amphotères.*

Si A^- réagit totalement dans l'eau, on dit que A^- est une *base forte* (dans l'eau). De même, si HA réagit totalement dans l'eau, on dit que HA est un *acide fort*. Si par contre HA et A^- ont des réactions limitées avec l'eau, on dit que HA est un *acide faible* et A^- une *base faible*.

Définition 6.5 (Constante d'acidité). *On considère un équilibre chimique entre un acide faible HA et l'eau :*



À cet équilibre est associée une constante d'équilibre, appelée constante d'acidité :

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

On note de plus $\text{p}K_a = -\log K_a$.

On a donc

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

Ainsi, HA prédomine lorsque $\text{pH} < \text{pK}_a$; et A^- prédomine lorsque $\text{pH} > \text{pK}_a$.

On remarque de plus que plus la valeur de K_a est élevée, plus l'acide est fort et plus sa base conjuguée est faible.

Méthode 6.6 (Règle du gamma). *On considère la réaction acido-basique $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}$, de constante de réaction $K = \frac{[\text{A}^-][\text{HB}]}{[\text{HA}][\text{B}^-]} = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}}$, d'où $\text{pK} = \text{pK}_{a,B} - \text{pK}_{a,A}$. Pour déterminer l'avancement de la réaction, on utilise la règle du gamma : on trace un axe vertical de pH, sur lequel on place $\text{pK}_{a,A}$ et $\text{pK}_{a,B}$, et on note chaque espèce chimique dans sa zone de prédominance. On entoure les espèces introduites dans le bécher ; si elles ne sont pas dans la même zone de prédominance, on peut tracer un gamma partant des espèces introduites vers les produits donc $\text{pK} > 0$, sinon on ne peut pas tracer de gamma donc $\text{pK} < 0$.*

Définition 6.7 (Polyacide). *Un polyacide est un acide qui a plus d'un proton H^+ par molécule.*

Les polyacides possèdent donc plusieurs constantes d'acidité. On remarque que la constante d'acidité de la première ionisation est beaucoup plus grande que celle de la deuxième ionisation.

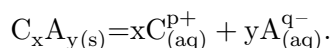
Définition 6.8 (Réaction prépondérante). *Une réaction est dite prépondérante quand ses produits sont majoritaires devant ceux des autres réactions possibles.*

Méthode 6.9 (Méthode de la réaction prépondérante). *La méthode suivante permet de déterminer facilement la composition d'un mélange acido-basique :*

- (i) *Faire la liste de toutes les espèces présentes.*
- (ii) *Faire un diagramme de pH, écrire les couples présents et entourer les espèces présentes.*
- (iii) *Écrire la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte et calculer sa constante ; c'est la réaction prépondérante.*
- (iv) *Déterminer les concentrations des produits et des réactifs en ne tenant compte que de cette réaction.*
- (v) *Faire un nouveau bilan des espèces et éventuellement reprendre les deux dernières étapes.*
- (vi) *Afin de valider le résultat, vérifier les approximations faites.*

Équilibres de Précipitation

Par dissolution progressive d'un composé ionique dans l'eau, on finit par atteindre l'état de saturation de l'eau par ce composé. Avant saturation, le composé se dissout intégralement. Après saturation, toute adjonction du composé à la solution ne conduit plus à sa dissolution mais à son accumulation à l'état solide au fond du récipient. Nous sommes alors dans un état d'équilibre entre une phase solide et une phase dissoute :



Définition 7.1 (Produit de solubilité). *La constante de cet équilibre s'appelle produit de solubilité :*

$$K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y.$$

Avant saturation, on a $[C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y \leq K_s$; à saturation, on a $[C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y = K_s$.

Remarque 7.2. *La notion de prédominance n'existe pas dans les réactions de précipitation : le précipité existe ou n'existe pas.*

Définition 7.3 (Solubilité). *La solubilité (molaire) d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre par litre de solution ; elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.*

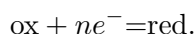
Définition 7.4 (Solubilité massique). *La solubilité massique d'un solide est la masse maximale de ce solide que l'on peut dissoudre par litre de solution ; elle s'exprime en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.*

Pour obtenir la solubilité s d'un solide, on exprime les concentrations des différentes espèces à l'équilibre en fonction de s , puis on écrit la relation $K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$, et on en déduit une relation entre s et K_s .

Oxydoréduction

I Généralités

Vocabulaire 8.1 (Demi-équation électronique). *On appelle demi-équation électronique une équation de la forme*



- Exemple 8.2.**
- (i) $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$,
 - (ii) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$,
 - (iii) $2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2$.

Vocabulaire 8.3 (Dismutation). *On appelle dismutation une réaction au cours de laquelle un élément est à la fois oxydé et réduit.*

Définition 8.4 (Nombre d'oxydation). *Le nombre d'oxydation no est défini par :*

- (i) *Pour les ions simples, le nombre d'oxydation est la charge algébrique portée par l'ion.*
- (ii) *Pour les corps simples, le nombre d'oxydation est égal à 0.*
- (iii) *Pour les molécules et ions complexes, on attribue fictivement le doublet de liaison à l'élément le plus électronégatif de la liaison. La charge portée par chacun des ions fictifs est le nombre d'oxydation.*

Conventionnellement, le nombre d'oxydation est noté en chiffres romains.

Remarque 8.5. *Pour une molécule, la somme des nombres d'oxydation est nulle ; pour un ion, elle est égale à la charge de l'ion.*

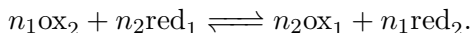
- Exemple 8.6.**
- (i) *Dans la plupart des composés oxygénés, no(O) = -II.*
 - (ii) *Dans la plupart des composés hydrogénés, no(H) = +I.*

Ainsi, une *réaction d'oxydoréduction* est une réaction au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie. Lorsqu'un élément est *oxydé*, son nombre d'oxydation augmente ; lorsqu'il est *réduit*, son nombre d'oxydation diminue.

Remarque 8.7. *Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des nombres d'oxydation des réactifs affectés de leurs coefficients stœchiométriques est égale à la somme des nombres d'oxydation des produits affectés de leurs coefficients stœchiométriques.*

II Potentiel d'électrode

On réalise une *pile électrochimique*. Dans une demi-pile, on place l'oxydant ox_2 , dans l'autre, on place le réducteur red_1 . Les deux demi-équations électroniques sont $\text{ox}_2 + n_2e^- = \text{red}_2$ et $\text{red}_1 = \text{ox}_1 + n_1e^-$. L'équation bilan provenant de la connexion des deux demi-piles par un pont ionique est donc



On observe alors un *courant électrique*. Les électrodes sont des conducteurs : l'*anode* est l'électrode où se produit l'*oxydation*, la *cathode* est l'électrode où se produit la *réduction*.

On peut mesurer la *force électromotrice* de cette pile, i.e. la différence de potentiel entre les deux électrodes. Cependant, les potentiels ne sont définis qu'à une constante additive près, il faut donc définir un potentiel de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'*électrode standard à hydrogène* (ESH), qui met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. Elle est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution infiniment diluée à $\text{pH} = 0$ et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux à 1 bar.

Loi 8.8 (Formule de Nernst). *On considère le couple ox/red de demi-équation électronique $\alpha\text{ox} + ne^- = \beta\text{red}$. La formule de Nernst donne le potentiel E d'une solution électrochimique en fonction des activités (ox) et (red) des espèces chimiques :*

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})^\alpha}{(\text{red})^\beta},$$

où E^0 est le potentiel d'électrode standard qui ne dépend que de la température. Si on se place à 25 °C et qu'on exprime les potentiels en V, on a

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{ox})^\alpha}{(\text{red})^\beta}.$$

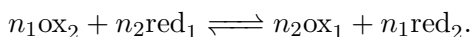
Remarque 8.9. *Si d'autres espèces chimiques interviennent dans la demi-équation électronique, leurs activités apparaissent également dans la formule de Nernst.*

Vocabulaire 8.10. *Les électrodes peuvent se classer en trois grandes catégories :*

- (i) *Les électrodes de première espèce (ex : électrodes à hydrogène),*
- (ii) *Les électrodes de deuxième espèce (ex : électrodes au calomel),*
- (iii) *Les électrodes de troisième espèce (ex : fil de platine plongeant dans une solution contenant Fe^{2+} et Fe^{3+}).*

III Prédiction des réactions d'oxydoréduction

On considère deux couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 , de demi-équations électroniques $\text{ox}_1 + n_1e^- = \text{red}_1$ et $\text{ox}_2 + n_2e^- = \text{red}_2$. On note $E_1^0 = E^0(\text{ox}_1/\text{red}_1)$ et $E_2^0 = E^0(\text{ox}_2/\text{red}_2)$. L'équation bilan est



Par égalité des potentiels, on a

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{(\text{ox}_1)}{(\text{red}_1)} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{(\text{ox}_2)}{(\text{red}_2)},$$

d'où $n_1 n_2 E_1^0 + 0,06 \log \frac{(\text{ox}_1)^{n_2}}{(\text{red}_1)^{n_2}} = n_1 n_2 E_2^0 + 0,06 \log \frac{(\text{ox}_2)^{n_1}}{(\text{red}_2)^{n_1}}$. Comme $K = \frac{(\text{red}_2)^{n_1} (\text{ox}_1)^{n_2}}{(\text{red}_1)^{n_2} (\text{ox}_2)^{n_1}}$, il vient

$$\log K = \frac{n_1 n_2}{0,06} (E_2^0 - E_1^0).$$

La formule de Nernst permet par ailleurs de déterminer l'espèce prédominante dans une solution. En effet, si on a par exemple $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^\alpha}{[\text{red}]^\beta}$, on en déduit que le signe de $([\text{ox}] - [\text{red}])$ est celui de $(E - E^0)$.

Diagrammes Potentiel-pH

I Principe

On cherche à tracer des *zones d'existence et de prédominance* dans un diagramme représentant le *potentiel E* d'une solution en fonction du pH.

Pour cela, on liste les espèces présentes. Ensuite, pour un élément, on note les nombres d'oxydation dans chaque espèce. On choisit par convention des concentrations limites. Une fois un tableau tracé, on cherche avec précision les équations des frontières.

II Exemple du fer

Espèces présentes : Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃.

Données :

- (i) $pK_{s1} = pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$.
- (ii) $pK_{s2} = pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,0$.
- (iii) $E_1^0 = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.
- (iv) $E_2^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- (v) $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À partir des nombres d'oxydation de Fe dans chaque espèce, on obtient le tableau suivant :

| no | pH ₂ | pH ₁ |
|------|------------------|---------------------|
| +III | Fe ³⁺ | Fe(OH) ₃ |
| +II | Fe ²⁺ | Fe(OH) ₂ |
| 0 | Fe | |

Calculons pH₁ (limite entre Fe²⁺ et Fe(OH)₂) et pH₂ (limite entre Fe³⁺ et Fe(OH)₃). Écrivons l'équation de précipitation Fe(OH)₂=Fe²⁺ + 2 HO⁻. On a donc $[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}$.

Or, à la frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$, d'où $[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{c_0}}$, et $\text{pH}_1 = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-] = 7,45$.

En écrivant $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^-$, on obtient de même $[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{c_0}}$, puis $\text{pH}_2 = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-] = 2,0$.

Reste à déterminer les frontières entre les nombres d'oxydation +II et +III, et entre les nombres d'oxydation 0 et +II.

Frontière $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($\text{pH} < \text{pH}_2$). On a $E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$. À la frontière, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ donc $E = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

Frontière $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pH}_2 < \text{pH} < \text{pH}_1$). On écrit la demi-équation électronique $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$. On a donc $E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+} \right) + 0,06 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$. Il faut déterminer $E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+} \right)$. On imagine pour cela une solution contenant Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$. On a alors

$$\begin{aligned} E &= E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^-]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]^3} \\ &= E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+} \right) + 0,06 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned}$$

Il vient ainsi $E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+} \right) = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{[\text{HO}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]^3} = E_2^0 - 0,06 \text{p}K_{s2} + 0,18 \text{p}K_e = 1,01 \text{ V}$. On en déduit l'équation de la frontière : comme on y a $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$, il vient $E = 1,13 - 0,18 \text{pH}$ (en V).

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} > \text{pH}_1$). Avec le même raisonnement que précédemment, on obtient $E = 0,24 - 0,06 \text{pH}$ (en V).

Frontière Fe/Fe^{2+} ($\text{pH} < \text{pH}_1$). On obtient $E = -0,50 \text{ V}$.

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ ($\text{pH} > \text{pH}_1$). On obtient $E = -0,05 \text{ V} - 0,06 \text{pH}$.

III Exploitation d'un diagramme potentiel-pH

Les diagrammes potentiel-pH permettent de prévoir les réactions d'oxydoréduction. En effet, en superposant les diagrammes potentiel-pH de deux couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 , on peut déterminer, en fonction du pH et du potentiel, la stabilité des différentes espèces.

