

Les Mille et Une questions de la chimie en prépa



1^{re} année

MPSI
PTSI
PCSI (SI)



1^{re} année
MPSI - PTSI
PCSI (SI)

Les Mille et Une questions de la chimie en prépa

pour plus de livres gratuits visitez :
www.biblio-scientifique.com

Stéphane RÉDOGLIA

Lionel UHL

Professeurs en classes préparatoires au lycée Thiers à Marseille

sous la coordination de Christian GARING



CE LIVRE EST EN VENTE
à la Librairie Livres Sciences
2007 - 2008
116 037 421-6

Dans la même collection, chez le même éditeur

LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA PHYSIQUE EN PRÉPA, 1re année : MPSI - PCSI - PTSI, Christian Garing, 320 pages, 2005.

LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA CHIMIE EN PRÉPA, 1re année : MPSI, PTSI, PCSI (SI), Stéphane Rédoglia, Lionel Uhl, 208 pages, 2006.

LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA CHIMIE EN PRÉPA, 1re année : PCSI (PC), Stéphane Rédoglia, Lionel Uhl, 304 pages, 2006.

LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA PHYSIQUE-CHIMIE EN PRÉPA, 1re année : BCPST, Christian Garing, Stéphane Rédoglia, Lionel Uhl, 480 pages, 2006.

*LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA PHYSIQUE EN PRÉPA, 2ème année : PC/PC**, Christian Garing, 560 pages, 2006.

LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA PHYSIQUE EN PRÉPA, 2ème année : MP/MP - PT/PT**, Christian Garing, Pierre-Yves Vialatte, 608 pages, 2006.

*LES MILLE ET UNE QUESTIONS DE LA PHYSIQUE EN PRÉPA, 2ème année : PSI/PSI**, Christian Garing, Jean-Paul Bros, 528 pages, 2006.

Du même auteur, chez le même éditeur

ONDES MÉCANIQUES ET DIFFUSION – ONDES 1, 45 exercices et problèmes corrigés et commentés, nouvelle édition, 240 pages, 1998.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS LE VIDE ET LES MILIEUX CONDUCTEURS – ONDES 2, 52 exercices et problèmes corrigés et commentés, nouvelle édition, 288 pages, 1998.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS LES MILIEUX DIÉLECTRIQUES – ONDES 3, 44 exercices et problèmes corrigés et commentés, 240 pages, 1998.

MAGNÉTISME. STATIQUE, INDUCTION ET MILIEUX, 416 pages, 1999.

ÉLECTROMAGNÉTISME DANS LA MATIÈRE – MILIEUX DIÉLECTRIQUES, 52 exercices et problèmes corrigés et commentés, 256 pages, 1995.

ÉLECTROMAGNÉTISME DANS LA MATIÈRE – MILIEUX MAGNÉTIQUES, 46 exercices et problèmes corrigés et commentés, 208 pages, 1995.

ISBN 978-2-7298-2938-4

© Ellipses Édition Marketing S.A., 2006
32, rue Bague 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L.122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (Art. L.122-4). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon.

pour plus de livres gratuits visitez :
www.biblio-scientifique.com

Avant-propos

Ce livre d'une conception originale a été imaginé dans l'unique but d'être utile aux élèves. Sous forme d'une batterie de questions courtes, de conseils et d'exercices, il embrasse la totalité du programme de chimie de la première année de MPSI, PTSI et PCSI (SI).

Il doit permettre de préparer efficacement une colle, de faire le point sur ses connaissances avant un devoir surveillé, et d'entamer sereinement les révisions de fin d'année, qu'il s'agisse du passage de 1ère en 2ème année ou de la préparation à l'écrit et à l'oral des concours en 2ème année. Mais pour éviter de travailler par à-coups, il vaut mieux en faire un « compagnon de route », utile de façon régulière pour un travail de fond tout au long de l'année.

Il regroupe tout ce qui est indispensable pour réussir à l'écrit et à l'oral et sera donc utile à tout ceux qui ont à cœur de travailler la chimie dans l'objectif des concours et de leur formation personnelle.

La présentation sous cette forme est inédite ; l'ouvrage de première année de MPSI, PTSI et PCSI (SI) comporte 5 chapitres, chacun regroupant environ 70 questions réparties en rubriques :

- Les ordres de grandeur utiles
- Le cours d'abord
- Conseils à suivre ; erreurs à éviter
- Applications directes du cours
- Questions de réflexion ; chimie pratique
- Exercices
- Travaux pratiques (selon les cas)

Bien sûr chaque chapitre « questions » est suivi de son chapitre « réponses » entièrement rédigé.

L'esprit de ces rubriques est détaillé ci-après :

Les ordres de grandeur utiles

« Nul ne peut prétendre être chimiste s'il ignore les ordres de grandeur de la nature »

Cette rubrique donne des valeurs utiles :

- des constantes fondamentales : à l'oral, par exemple, il est bon de connaître la masse et la charge de l'électron, le nombre d'Avogadro, la constante des gaz parfaits,...
- mais aussi des grandeurs courantes (et que l'on ne peut pas ignorer) : la masse molaire de l'air, le produit ionique de l'eau,...
- et enfin, une foule de données dont il est bon d'avoir une idée numérique : l'énergie de la liaison C-C, des valeurs de pK_A d'acides courants,...

Toutes ces grandeurs ont une unité à respecter (non, une vitesse de réaction ne s'exprime pas en m.s^{-1} !) et, le cas échéant, à convertir en unité du système international avant de passer à une application numérique (non, une masse volumique ne s'utilise pas en g.cm^{-3}).

Il est conseillé de (re)lire les tableaux au début de chaque chapitre afin de se faire aux ordres de grandeur, dont la mémorisation vient automatiquement avec la pratique et la réflexion.

Le cours d'abord

« Aucune réussite n'est possible sans une parfaite connaissance du cours »

La chimie n'étant pas une « science contemplative », il est illusoire de croire qu'il suffit de lire le cours pour savoir faire ! L'apprentissage du cours suppose au contraire une implication active, stylo à la main et cahier fermé pour refaire les calculs, les schémas, les formules chimiques,...

Une réflexion sur les modèles et les hypothèses s'impose : la signification et la vraisemblance des résultats doivent primer.

Sans ce travail approfondi, pas de miracle : la résolution des exercices et problèmes est vite compromise.

Les questions de cours proposées dans ce livre se posent fréquemment telles quelles aux écrits des concours. Elles n'ont pas vocation à se substituer au cours du professeur, mais elles permettent de « Faire le Point » par l'auto-évaluation des connaissances utiles pour réussir.

Elles sont courtes, précises et sans difficultés et sont regroupées par paragraphes d'intérêt. Il ne s'agit pas d'y répondre par une « formule », mais, comme à l'oral, de conduire un raisonnement à l'aide de phrases étayées par des démonstrations reproduisant une partie du cours. Les résultats essentiels doivent être obligatoirement mémorisés : ils apparaissent encadrés dans la partie « réponses ».

Les quatre premiers chapitres sont communs aux trois filières. En revanche, la chimie organique n'est enseignée qu'en PCSI (première période) ; néanmoins, les notions développées peuvent être utiles aux élèves de MPSI qui choisissent la filière PSI en deuxième année, puisque les épreuves de ce concours y consacrent généralement une partie.

Conseils à suivre ; erreurs à éviter

« La répétition est le moteur de la pédagogie »

Il faut apprendre à être réceptif aux conseils, et non essayer de « réinventer les méthodes ». Car hélas, il est faux de croire que les ordres partiels des réactifs sont systématiquement égaux aux coefficients stoechiométriques...

Alors dissipons d'entrée tout malentendu à propos de cette rubrique : les « conseils à suivre » sont prodigués pour aider sincèrement, pas pour contraindre inutilement ; les « erreurs à éviter » sont signalées afin de pas être commises et non pour induire en erreur.

La connaissance du cours n'est rien si elle n'est pas renforcée par des conseils d'application. Cette rubrique est donc à lire plutôt dix fois qu'une, et surtout à faire sienne, sans hésitation ni état d'âme...

Applications directes du cours

« La pratique progressive au service de l'assimilation maîtrisée »

Tout exercice sur une partie du programme récemment abordée présente une difficulté par sa nouveauté, tant que les bons réflexes ne sont pas installés, alors qu'il paraîtra élémentaire quelque temps après : c'est cette phase d'apprentissage qu'il faut surmonter sans se décourager.

Cette rubrique regroupe de petits exercices au contenu plus modeste et dont la résolution suppose simplement l'application directe d'un résultat de cours ou d'une technique immédiate de calcul, ce qui n'exclut pas la réflexion. En cas de difficulté, ne pas se précipiter sur la solution, mais revoir la partie correspondante du cours.

Questions de réflexion ; chimie pratique

« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme »

Cette rubrique est faite pour les curieux, ceux qui aiment comprendre le monde qui les entoure. Elle plaira à ceux qui aiment réinvestir leurs connaissances fondamentales dans la résolution de problèmes concrets.

Les questions inciteront le jeune scientifique à penser comme un futur ingénieur : quelles applications imaginer pour un résultat ? et quelle notion scientifique mobiliser pour comprendre un phénomène ?

Les calculs y sont limités, et il faut faire preuve de bon sens ; seules certaines questions sont un peu plus difficiles.

Exercices

« C'est en forgeant que l'on devient forgeron »

Aucune intention d'être exhaustif ici. Chaque chapitre propose néanmoins une liste d'une dizaine d'exercices variés, posés à l'oral des concours ou issus de problèmes d'écrit récents, avec pour intention de faire découvrir la diversité du sujet traité dans le chapitre. Certains énoncés sont « classiques », de difficulté moyenne, présentant un intérêt explicite dans le titre ; d'autres, marqués d'un astérisque (*), soit sont plus originaux, soit nécessitent un peu plus de réflexion...

Le but n'est pas de les apprendre en espérant « tomber dessus » le jour de l'écrit ou de l'oral, mais d'acquérir sur ces exercices les réflexes sains permettant d'en aborder d'autres dans de bonnes conditions.

Travaux pratiques

« La main à la pâte »

L'ambition de cette partie reste modeste. Elle conclut un bon nombre de chapitres, ceux qui se prêtent particulièrement aux travaux pratiques, et son but n'est pas de proposer des séances de TP toutes faites. En revanche elle regroupe une série de questions simples sur les dispositifs, les montages, les conditions expérimentales, les fonctionnements d'appareils, le pourquoi de telle observation, les ordres de grandeur classiques...

Ce sont de bons exemples de questions pouvant être abordées à la partie orale de TP des concours, celle-ci jouant un rôle important pour départager les candidats.

Pour conclure nous exprimons le vœu que ce livre soit utile au plus grand nombre, à ceux qui simplement ont à cœur de travailler la chimie parce qu'elle donne lieu à des épreuves de concours et à ceux, heureusement nombreux, qui par curiosité et goût, ont toujours plaisir à étudier cette discipline.

Les auteurs

Sommaire

pour plus de livres gratuits visitez :

www.biblio-scientifique.com

Questions Réponses

Chapitre 1.	Structure de la matière	9	23
Chapitre 2.	Cinétique chimique	47	63
Chapitre 3.	Thermodynamique chimique	91	101
Chapitre 4.	Réactions en solution aqueuse	117	139
Chapitre 5.	Chimie organique – PCSI (SI)	175	187

Moment dipolaire de liaison	quelques Debye ($1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$)
-----------------------------	---

Cristallographie

Compacité	cfc, hc 74% ; cc 68%
c/a (structure hc)	$2\sqrt{2/3} = 1,63$
Rayon métallique, ionique	100 pm
Masses volumiques	Eau liquide 10^3 kg.m^{-3} Métaux 500 à 15000 kg.m^{-3}

Le cours d'abord

Atomes et ions monoatomiques

- Comment définit-on un élément chimique ? Qu'est-ce qu'un isotope ?
- Pourquoi décrit-on les électrons d'un atome par une fonction d'onde ? Quelle est la signification physique de cette fonction d'onde ? Qu'appelle-t-on probabilité de présence ? Probabilité de présence radiale ?
- Quelle est la signification physique des nombres quantiques n , ℓ et m ? Indiquer les règles de quantification les concernant.
- Énoncer les trois règles utilisées pour établir la configuration électronique d'un atome polyélectronique. Application au cas de l'azote ${}_7\text{N}$, du calcium ${}_{20}\text{Ca}$ et du titane ${}_{22}\text{Ti}$. Dans le cas de l'azote donner le diagramme énergétique précisant la position relative des différents niveaux. Qu'appelle-t-on électrons de cœur ? Électrons de valence ?
- Comment établit-on la configuration électronique d'un ion monoatomique ? Application dans le cas de Fe^{2+} et Cl^- ($Z(\text{Fe}) = 26$; $Z(\text{Cl}) = 17$). Quels sont les ions facilement obtenus à partir du fluor ${}_9\text{F}$, du sodium ${}_{11}\text{Na}$, du magnésium ${}_{12}\text{Mg}$?
- Définir l'énergie de première ionisation d'un élément. Comment cette grandeur évolue-t-elle dans la classification périodique ?
- Définir qualitativement l'électronégativité d'un élément, puis quantitativement dans l'échelle de Mulliken. Comment évolue-t-elle dans la classification périodique ? Quel est l'élément le plus électronégatif ?

La liaison chimique

- Énoncer la règle de l'octet. Montrer son application en indiquant le schéma de Lewis des molécules N_2 , H_2O . Expliquer pourquoi cette règle est mise en défaut pour les espèces NO , BH_3 et SF_6 .

- Expliquer brièvement le principe de la mésomérie sur l'exemple de l'ion CO_3^{2-} .
- Quel est le principe de la méthode VSEPR et que signifie cet acronyme ? Rappeler les géométries élémentaires AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 et AX_6 en indiquant les angles de valence. Dans chaque cas donner des exemples de molécules ou d'ions simples ayant cette géométrie. Quelle différence y a-t-il entre figure de répulsion et géométrie d'une espèce ? Illustrer ce propos sur les exemples H_2O , NH_3 et CH_4 .

Cristallographie

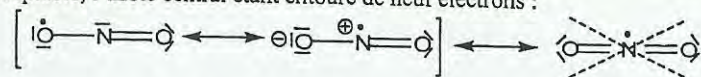
- Décrire brièvement les quatre types d'interaction assurant la cohésion de l'état solide. Citer quelques propriétés physicochimiques des solides illustrant la différence entre ces interactions.
- Quels sont les modes d'empilement compact ? En quoi diffèrent-ils ? À Quelles mailles usuelles conduisent-ils ?
- Quels sont les six paramètres géométriques permettant de décrire une structure cristallographique. Que valent-ils dans les mailles décrites à la question 12.
- Déterminer le contenu de la maille, la compacité et la coordinence dans les structures métalliques compactes.
- Représenter la maille conventionnelle de la structure cubique centrée. Déterminer le contenu de la maille, la compacité de la structure et la coordinence des atomes.
- Déterminer la position, le nombre des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure cubique à faces centrées (cfc). Calculer leurs habitabilités (rayons r_o et r_t maximal de la sphère qui peut s'insérer dans le site sans le déformer) en fonction du paramètre de maille a puis du rayon métallique r . Indiquer le nombre de sites octaédriques et tétraédriques dans la structure hexagonale compacte (hc).
- Comment décrit-on usuellement les structures ioniques (cas de CsCl , NaCl et ZnS) ?
- Décrire la structure des deux formes allotropiques du carbone : graphite et diamant.
- Comment calcule-t-on la densité d'un solide dont on connaît la structure cristallographique ?

Conseils à suivre ; erreurs à éviter

- * La règle de Klechkowsky est à utiliser sous la forme du tableau évoqué dans la question 4.

* Pour établir une formule de Lewis il est souvent pratique de commencer par établir la formule de Lewis des atomes. Il faut systématiquement effectuer un décompte des électrons de valence afin de vérifier la règle de l'octet et les charges partielles en jeu.

* Pour les éléments de la deuxième période, si la règle de l'octet n'est pas vérifiée, c'est toujours par défaut mais jamais par excès. La troisième forme mésomère de NO_2 n'est pas acceptable, l'azote central étant entouré de neuf électrons :



* Pour appliquer la méthode VSEPR, il faut retenir les cas simples AX_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$), les autres cas AX_pE_q s'en déduisant facilement.

* En cristallographie, il faut connaître parfaitement les structures métalliques, toutes les autres en dérivant.

* La coordinence des ions dans les cristaux ioniques est le nombre de plus proche voisins de signes opposés. Pour une structure ionique, le contenu d'une maille doit vérifier l'électronéutralité.

* Lors des calculs de masse volumique de solides, il faut prendre garde aux unités et garder un regard critique sur la valeur obtenue en la comparant à la masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Applications directes du cours

20. Donner la structure électronique de l'oxygène ${}_8\text{O}$. À quelle colonne, quelle période et quel bloc appartient-il ? L'oxygène O , le soufre S , le sélénium Se et le tellure Te constituent la famille des chalcogènes (donnés par ordre de Z croissant). Déterminer le numéro atomique et la structure électronique de Te . Quels sont les ions que donnent facilement les chalcogènes ? Commenter l'évolution des rayons atomiques et de l'électronégativité (dans l'échelle de Pauling) :

Élément	O	S	Se	Te
Rayon (pm)	89	127	140	160
Électronégativité	3,44	2,58	2,55	2,09

21. L'argent naturel existe sous deux formes isotopiques : ${}^{107}_{79}\text{Ag}$ (51,83 %) de masse $m_1 = 106,90 \text{ uma}$ et ${}^{109}_{79}\text{Ag}$ (48,17 %) de masse $m_2 = 108,90 \text{ uma}$. Donner la structure du noyau de ces deux isotopes. Calculer la masse molaire relative à l'argent naturel. Justifier la structure électronique de l'argent $\text{Ag} : (\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^1$. L'argent donne naissance à un ion Ag^{n+} , quelle est sa structure ?

22. La transition d'un électron de l'atome d'hydrogène d'une couche de nombre quantique principal m vers une couche $n < m$ s'accompagne de l'émission d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ . Donner l'expression de λ . Pourquoi observe-t-on un spectre de raies ? La série de Balmer correspond au retour de l'électron sur le niveau de nombre quantique principal $n=2$. Calculer la plus courte longueur d'onde observable et la plus longue. À quel domaine du spectre électromagnétique appartiennent-elles ?

23. Calculer l'énergie d'ionisation de He^+ .

24. L'état $1s$ de l'atome d'hydrogène est décrit par la fonction d'onde $\Psi = N \exp(-r/a_0)$. Quelle est la signification physique de N ? Exprimer la densité de probabilité de présence de l'électron associé ainsi que la densité de probabilité radiale correspondante. Pour quelle valeur de r , cette densité de probabilité radiale est-elle maximale ?

25. Commenter l'évolution générale des énergies de première ionisation (eV) des éléments de la deuxième période ; analyser les paires béryllium/bore d'une part et azote/oxygène d'autre part.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
E_I	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

26. Donner la structure électronique de ${}_{80}\text{Hg}$, Hg^+ , et Hg^{2+} . En réalité l'ion Hg^+ n'existe pas mais l'ion Hg_2^{2+} existe. Expliquer.

27. Expliquer pourquoi dans la molécule d'ozone, on observe une seule longueur de liaison et commenter les valeurs des distances $\text{O}-\text{O}$ pour les espèces suivantes :

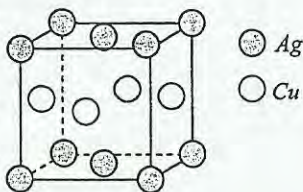
Dioxygène O_2	Ozone O_3	Anion superoxyde O_2^-	Anion peroxyde O_2^{2-}
121 pm	126 pm	132	149

28. L'arsenic As ($Z=33$) donne des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions et prévoir leur géométrie. Dans chacun de ces deux ions, les liaisons $\text{As}-\text{O}$ ont la même longueur mais elles sont de longueurs différentes d'un ion à l'autre. Pourquoi ?

29. Justifier la structure électronique du chrome ${}_{24}\text{Cr} : (\text{Ar})-3d^5 4s^1$ et préciser son nombre d'électrons de valence. Indiquer la formule de Lewis et la géométrie de l'ion chromate CrO_4^{2-} et du trioxyde de chrome CrO_3 , comparer les longueurs de liaisons $\text{Cr}-\text{O}$. Proposer une formule de Lewis de l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (enchaînement $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$) ; toutes les liaisons $\text{Cr}-\text{O}$ de cet ion ont-elles même longueur ?

30. À l'état solide, le pentachlorure de phosphore PCl_5 existe sous la forme d'ions PCl_6^- et PCl_4^+ . Indiquer la géométrie de ces espèces. $Z(\text{P}) = 15$; $Z(\text{Cl}) = 35$.

31. Interpréter l'évolution des angles de valence quand on descend dans une famille.
Angle (HAH) : NH_3 (107°) ; PH_3 (94°) ; AsH_3 (92°) ; SbH_3 (92°).
32. Pour la molécule SO_2 , calculer la valeur du moment dipolaire de la liaison S-O et déterminer le pourcentage de caractère ionique de la liaison S-O. Moment dipolaire de SO_2 : $p = 1,63$ D ; angle de liaison : $(OSO) = 124^\circ$; longueur de liaison : $\ell_{S-O} = 145$ pm. Pourquoi la molécule de CO_2 est-elle apolaire ?
33. Lorsqu'on dissout de l'oxyde de sodium Na_2O dans l'eau, on obtient une solution basique alors que si on dissout du CO_2 dans l'eau, on obtient une solution acide. Comment expliquer la différence de comportement acido-basique des oxydes.
34. Le fer ($M_{Fe} = 55,8$ g.mol $^{-1}$) existe sous plusieurs variétés allotropiques dont le fer α (structure cubique centrée), phase stable du fer au dessous de $906^\circ C$ et le fer γ (structure cubique à faces centrées) phase stable du fer entre $906^\circ C$ et $1401^\circ C$. La masse volumique du fer α est $7,92$ g.cm $^{-3}$. Calculer le rayon métallique du fer r_{Fe} et la densité du fer γ .
35. Le magnésium métallique cristallise dans une structure hexagonale compacte de paramètres $a = 320$ pm et $c = 520$ pm. Cette structure est-elle réellement compacte ? Déterminer la densité du magnésium ($M_{Mg} = 24,3$ g.mol $^{-1}$).
36. L'austénite est un acier (alliage d'insertion fer carbone) dérivé du fer γ (voir la question 34.). Où les atomes de carbone ($r_C = 77$ pm) se positionnent-ils ?



37. Le cuivre ($r_{Cu} = 127,8$ pm ; $M_{Cu} = 63,5$ g.mol $^{-1}$) et l'argent ($r_{Ag} = 144,5$ pm ; $M_{Ag} = 107,9$ g.mol $^{-1}$) donnent, à l'état solide, des alliages de substitution. Pourquoi ne peut-il pas s'agir d'un alliage d'insertion ? Pour une composition particulière, l'alliage peut présenter la structure ordonnée ci-contre (composé défini). Déterminer la composition de l'alliage. Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage sachant que les atomes sont tangents suivant les faces (les atomes Ag occupent les sommets et les centres des bases, les atomes Cu occupent le centre des faces latérales du parallélépipède à base carrée). En déduire la masse volumique de l'alliage.
38. Dans les structures ioniques, il y a « contact » anion (rayon r_-) cation (rayon r_+) et chaque cation tend à s'entourer du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver dans son entourage. Montrer que cela impose une valeur limite du rapport r_+/r_- donnée par l'expression $r_+/r_- = (\cos \theta)^{-1} - 1$ où θ est l'angle compris entre la droite joignant les centres de deux anions et la droite joignant le centre du cation et d'un anion.

39. L'iodure de thallium TlI ($M_{Ti} = 204,4$ g.mol $^{-1}$ et $M_I = 126,9$ g.mol $^{-1}$; $r_{Ti^+} = 173$ pm et $r_{I^-} = 220$ pm) est un solide ionique utilisé pour la détection IR et la thermographie. Les anions forment un réseau cubique simple, les cations occupant les sites cubiques. Calculer la masse volumique de l'iodure de thallium et vérifier que cette structure est compatible avec les rayons ioniques.
40. L'oxyde de magnésium MgO cristallise dans une structure cfc d'anions de paramètre de maille $a = 421,2$ pm, les cations occupant les sites octaédriques. Déterminer la masse volumique de MgO ($M_{MgO} = 40,3$ g.mol $^{-1}$). Connaissant le rayon ionique de l'ion Mg^{2+} (65 pm), déterminer le rayon de l'ion oxyde dans cette structure. Y a-t-il contact anion anion ?
41. Le sulfure de zinc ZnS cristallise dans une structure blende : empilement cfc d'ions S^{2-} , les ions Zn^{2+} occupant la moitié des sites tétraédriques en alternance. La densité de ZnS est $4,08$; en déduire la distance minimale zinc soufre ($M_{Zn} = 65,4$ g.mol $^{-1}$, $M_S = 32,1$ g.mol $^{-1}$). On donne les rayons ioniques $r_{Zn^{2+}} = 74$ pm, $r_{S^{2-}} = 184$ pm et les rayons covalents $r_{Zn} = 131$ pm et $r_S = 104$ pm. Que peut-on en conclure ?
42. Le dioxyde d'uranium UO_2 ($M_{UO_2} = 270$ g.mol $^{-1}$, $r_{U^{4+}} = 114$ pm, $r_{O^{2-}} = 140$ pm) cristallise dans une structure fluorine : cfc d'ions U^{4+} , les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques. Vérifier la stoechiométrie et déterminer la coordinence des ions O^{2-} et U^{4+} . Calculer la densité de UO_2 . À quelle condition sur le rapport des rayons ioniques, ce type de structure peut-il exister ?
43. La structure de l'antifluorine K_2O est de type cfc pour les ions O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 147$ pm), les ions K^+ ($r_{K^+} = 126$ pm) occupant un seul type de sites cristallographiques. Quelle est la coordinence des ions dans cette structure ? Calculer la compacité de K_2O .
44. Dans le diamant ($M_C = 12$ g.mol $^{-1}$), la distance C-C est $d = 154$ pm ; calculer la masse volumique du diamant.
45. Le graphite est la forme allotropique du carbone stable dans les conditions usuelles. Les atomes de carbones s'arrangent sous forme d'hexagones dans des plans. La distance C-C dans un plan est 142 pm, la distance inter plans est 335 pm, calculer la masse volumique du carbone graphite.
46. Le diiode ($M_I = 126,9$ g.mol $^{-1}$) cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille prisme droit à base rectangle sont $a = 725$ pm, $b = 977$ pm et $c = 478$ pm. Connaissant la densité du diiode solide $d = 4,93$, déterminer le nombre de molécules de diiode par maille. Quelle est la nature de la liaison mise en jeu ?

47. Une des variétés allotropiques de la glace est décrite par une maille de type diamant, chaque atome de carbone étant remplacé par un atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 hydrogènes, deux à une distance de 97 pm et deux à plus longue distance d . La masse volumique de la glace étant $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$, déterminer la distance d . Connaissant l'enthalpie de sublimation de la glace (50 kJ.mol^{-1}) estimer l'énergie de la liaison mise en jeu.

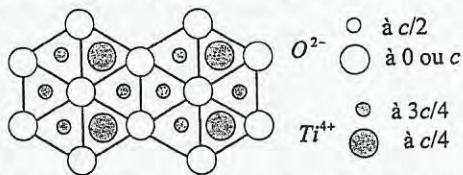
Questions de réflexion ; chimie pratique

48. Un gaz chauffé dans une ampoule scellée passe dans un état excité. Lors de la désexcitation il y a émission d'une onde lumineuse. Dans le cas du néon, l'émission correspond à une transition électronique entre deux niveaux atomiques séparés de 1,75 eV. Calculer la longueur d'onde correspondante ; de quelle gamme du spectre électromagnétique s'agit-il ? Justifier alors pourquoi les tubes fluorescents à usage domestique -dits tubes néon- ne contiennent en réalité pas de néon.
49. L'acidité des oxoacides, de formule générale $O_pX(OH)_n$, dépend de p selon une loi empirique : pour la première acidité $pK_{A1} = 8 - 5p$ et pour les acidités suivantes on ajoute 5 au pK_A précédent. Vérifier cette loi pour l'acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_A = 2,1; 7,4; 12,7$) et préciser sa structure. Que donne cette loi pour l'acide phosphoreux H_3PO_3 (deux acidités de $pK_A = 1,8; 6,8$). Utiliser ce résultat pour préciser la structure de l'acide phosphoreux.
50. Les polyphosphates $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$ sont constitués d'un enchaînement de n entités phosphate PO_4^{3-} (enchaînement $P-O-P$). Le tripolyphosphate (TPP) est un adjuvant de lessive qui permet d'adoucir l'eau. Donner sa formule de Lewis et justifier son rôle. L'hydrolyse du TPP fournit de l'hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et du dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$. Écrire le bilan de cette hydrolyse. Quelle est l'incidence écologique de cette réaction ?
51. Jusqu'à la fin des années 1950, on pensait que les gaz nobles ne pouvaient pas être engagés dans des liaisons chimiques. Par la suite plusieurs composés du xénon comme XeF_2 , XeF_4 et XeF_6 ont été synthétisés. Proposer une formule de Lewis et une géométrie pour XeF_2 et XeF_4 . Expliquer pourquoi XeF_6 n'a pas une géométrie octaédrique.
52. Donner une formule de Lewis et préciser la géométrie du trichlorure d'aluminium $AlCl_3$. En présence d'ions chlorure, $AlCl_3$ conduit au tétrachloroaluminate (III) $AlCl_4^-$. Interpréter la formation de cette espèce, en termes d'acides et bases de Lewis. Le chlorure d'aluminium existe sous forme de monomère dans le diéthyléther $(C_2H_5)_2O$ et sous forme de dimère dans l'hexane (C_6H_{14}) . Interpréter ce résultat en donnant la structure du monomère et du dimère.

53. Le soufre peut conduire à une molécule cyclique S_8 . Proposer une formule de Lewis pour cette espèce. Peut-elle être plane ?
54. Sous quel état physique se trouve le diiode au laboratoire ? Comparer avec le dichlore et le dibrome. Expliquer pourquoi le diiode est peu soluble dans l'eau. Pour augmenter cette solubilité, on dissout le diiode dans des solutions aqueuses d'iodure de potassium : il se forme l'ion I_3^- . Proposer une formule de Lewis pour cet ion dont l'expérience montre qu'il est quasiment linéaire.
55. Cinq éléments V , W , X , Y et Z de la troisième période, consécutifs dans la classification périodique, donnent, avec le chlore, les composés suivants : VCl_2 , linéaire, WCl_3 de géométrie trigonale plane, XCl_4 de géométrie tétraédrique, YCl_3 de géométrie pyramide à base trigonale. Déterminer le nombre d'électrons de valence de V , W , X , Y et Z . Comment distinguer expérimentalement VCl_2 et XCl_4 . Quel serait le composé ZCl_x que l'on pourrait prévoir ? Quelle serait sa géométrie ?
56. L'aluminium (Structure *cfc* de paramètre de maille $a = 404,1 \text{ pm}$; $M_{Al} = 26,98 \text{ g.mol}^{-1}$) et le lithium (structure cubique centrée de paramètre $a' = 351,0 \text{ pm}$; $M_{Li} = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$) forment un alliage $AlLi$ utilisé en aéronautique. Dans un alliage, constituant la coque d'un avion de volume fixé, quelle masse d'aluminium faut-il remplacer par du lithium pour permettre le transport d'un voyageur supplémentaire et de ses bagages soit 100 kg (le poids total en charge de l'avion ne variant pas) ?
57. Montrer que dans la structure cubique centrée, le centre d'une face de la maille cubique constitue un site octaédrique de rayon à déterminer.
58. Certains métaux comme le palladium Pd peuvent être utilisés pour le stockage du dihydrogène sous forme d'hydruure métallique. Le composé $PdH_{0,8}$ cristallise dans une structure *cfc* de Pd de paramètre de maille $a = 408 \text{ pm}$, les hydrogènes occupant des sites tétraédriques. Calculer la masse d'hydrogène contenue dans 1 m^3 de cet hydruure. Comparer à la masse volumique du dihydrogène stocké à 20°C sous 200 bar dans une bouteille en acier. Quel est l'intérêt de cette forme de stockage ?
59. L'étain ($r_{Sn} = 162 \text{ pm}$; $M_{Sn} = 119 \text{ g.mol}^{-1}$) existe sous deux variétés allotropiques l'étain α (structure de type diamant) stable au-dessus de 286 K et l'étain β (structure quadratique centrée $a = b = 0,32 \text{ nm}$, $c = 0,55 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) stable au-dessous. Comment expliquer que des objets en étain fabriqués à $T > 286 \text{ K}$ se désagrègent à $T < 286 \text{ K}$? Ce phénomène appelé peste de l'étain se manifesta sur les boutons d'uniforme de l'armée Napoléonienne lors de la campagne de Russie (1812).
60. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 , sous sa forme γ , cristallise dans une structure cubique à faces centrées d'ions O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$) de paramètre a , les ions Fe^{3+}

($r_{Fe^{2+}} = 64$ pm) étant répartis par moitié entre les sites octaédriques et tétraédriques. Préciser le contenu de la maille et déterminer les taux d'occupation des différents sites. En supposant un contact anionique, calculer les rayons des sites octaédriques et tétraédriques. Cela semble-t-il possible ? La densité de cet oxyde étant $d = 4,94$, calculer le paramètre a de la maille cubique à faces centrées d'anions O^{2-} . $M_{Fe} = 55,8$ g.mol $^{-1}$ et $M_O = 16$ g.mol $^{-1}$.

61. La structure du rutile TiO_2 est constituée d'un arrangement hexagonal (paramètres $a = 296$ pm et $c = 407$ pm) d'ions O^{2-} ($M_O = 16,0$ g.mol $^{-1}$; $r_{O^{2-}} = 136$ pm), les ions Ti^{4+} ($M_{Ti} = 47,9$ g.mol $^{-1}$; $r_{Ti^{4+}} = 60,5$ pm) occupant un site octaédrique sur deux. On représente cette structure en projection dans un plan contenant la base de la maille hexagonale. Calculer la coordinence des ions dans cette structure. L'occupation des sites octaédriques est-elle conforme aux valeurs des rayons ioniques ?



62. L'oxyde de rhénium (VI) cristallise dans une structure cubique. Les coordonnées sont pour Re $(1/2, 1/2, 1/2)$ et pour O $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$. Représenter une maille cubique. Déterminer la formule de l'oxyde de rhénium (VI) et préciser la coordinence des ions.
63. La recherche de conducteurs ioniques solides (électrolytes solides) est un objectif de recherche pour la réalisation d'accumulateurs tout solide. Parmi les électrolytes les plus étudiés : l'iode d'argent AgI qui présente deux variétés allotropiques :
- La variété AgI γ stable à $20^\circ C$ cristallise dans une structure blende (empilement cfc d'anions et cations dans la moitié des sites tétraédriques) de paramètre $a = 649,5$ pm. Quel est le type et le taux d'occupation des sites occupés par les cations argent ? Quel est le rayon de ces sites si on admet le contact entre anions ?
 - La variété AgI α stable à partir de $147^\circ C$ cristallise dans une structure où les anions forment un empilement cubique centré de paramètre $a' = 504,8$ pm et les cations occupent les sites tétraédriques de cet empilement. Dessiner une face de la maille cubique sachant qu'un site tétraédrique a comme coordonnées $(a'/4, a'/2, 0)$. Quel est le rayon de ces sites si on admet le contact entre anions ? Déterminer le taux d'occupation des sites tétraédriques.
 - Interpréter à partir des taux d'occupation et des rayons des sites tétraédriques, la différence de conductivité à $20^\circ C$ ($\sigma = 0,01$ S.m $^{-1}$) et $150^\circ C$ ($\sigma = 131$ S.m $^{-1}$).

64. Quelle est la nature des liaisons mises en jeu dans la structure du carbone graphite ? Expliquer alors pourquoi le graphite est utilisé comme lubrifiant et le principe du crayon à papier. Quelle différence peut-il y avoir entre une mine de crayon gras (B de l'anglais bold) et une mine de crayon sec (H de l'anglais hard).

65. Expliquer pourquoi le diamant est un isolant et le graphite un conducteur électrique. Citer d'autres variétés allotropiques du carbone solide.
66. Que sont l'acier, la fonte, l'acier trempé ?

Exercices

67. Orbitales atomiques ng

La théorie prévoit l'existence de sous-couches ng correspondant à $\ell = 4$. À partir de quel nombre quantique principal n peut-on envisager l'existence de ces sous-couches ? Combien d'électrons peut contenir une sous-couche ng ? Quel est le numéro atomique de l'élément pour lequel on commence à remplir la première sous-couche ng ?

68. Énergies d'ionisation successives

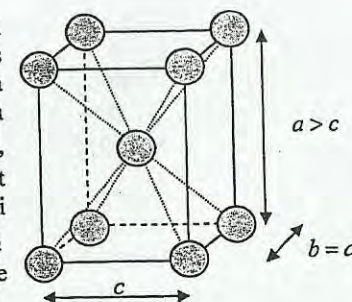
L'énergie de deuxième ionisation d'un atome (transformation $X_{(g)}^+ \rightarrow X_{(g)}^{2+} + e^-$) est plus importante que l'énergie de première ionisation, expliquer. Attribuer à chaque élément le couple de valeurs (en eV) des énergies de première et de deuxième ionisation qui lui correspond : Éléments : ${}_3Li$, ${}_5B$, ${}_9F$, ${}_{10}Ne$, ${}_{11}Na$, ${}_{20}Ca$. Couples de valeurs : (5,1-47,3) (6,1-11,9) (17,4-35,0) (8,3-25,1) (21,5-41,1) (5,4-75,6).

69. Les oxydes d'azote

- Proposer une formule de Lewis et indiquer la géométrie des composés suivants : NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- , N_2O , HNO_2 , HNO_3 et NO_3^- . Commenter les angles de valence (ONO) NO_2^+ 180° ; NO_2 132° ; NO_2^- 115° .
- NO_2 se dimérise très facilement en N_2O_4 . À partir des formes mésomères de NO_2 , interpréter ce résultat et écrire trois formes de Lewis pour le dimère.
- Expliquer l'évolution de l'angle de valence XNO pour les composés FNO (110°), $CINO$ (113°) et $BrNO$ (117°).

70. Étude d'une structure métallique

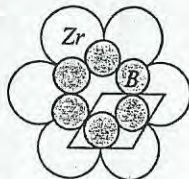
La structure quadratique centrée correspond à un prisme droit à base carrée dont le centre et les sommets sont occupés par un atome. Le réseau a pour paramètres : $a = b > c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, on note z , le rapport $z = c/a$. Dans cette structure, chaque atome (assimilé à une sphère dure) est entouré de quatorze sphères voisines, parmi lesquelles : N_1 sphères à la distance d_1 , N_2 sphères à la distance d_2 , N_3 sphères à la distance d_3 ($N_1 > N_2 > N_3$).



- a) Quelles sont les valeurs de N_1 , N_2 et N_3 ? Donner l'expression (en fonction de a et z) des distances correspondantes d_1 , d_2 et d_3 . Représenter les variations de ces trois distances en fonction de z .
- b) Pour quelle valeur particulière z_0 observe-t-on l'égalité des plus grandes distances ? En déduire la nature du réseau cristallin alors formé, sa coordinence et sa compacité.
- c) Pour quelles valeurs particulières z_1 et z_2 du rapport c/a chaque sphère du réseau est-elle simultanément en contact avec 10 voisins ? avec 12 voisins ? Retrouver dans chaque cas l'expression et la valeur numérique de la compacité. Commenter.
- d) Calculer la masse volumique du protactinium Pa ($M_{Pa} = 231,0 \text{ g.mol}^{-1}$) de structure quadratique centrée ($a = 392,5 \text{ pm}$; $c = 323,8 \text{ pm}$).

71. Alliage bore zirconium

Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de zirconium ($M_{Zr} = 91,2 \text{ g.mol}^{-1}$) où la figure de base est un triangle équilatéral et de plans d'atomes de bore ($M_B = 10,8 \text{ g.mol}^{-1}$) où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers. Chaque atome de bore (rayon R_B) se trouve au contact de 3 atomes de zirconium (rayon R_{Zr}) du plan inférieur et de 3 autres atomes de zirconium du plan supérieur.



- a) Représenter la maille de borure de zirconium (maille prisme droit à base losange ; on appelle a le côté du losange et c la hauteur du prisme). Déterminer la formule du borure de zirconium.
- b) Quelle relation y a-t-il entre R_{Zr} et R_B ? En déduire une relation entre a et c .
- c) Calculer la masse volumique de ce solide avec $a = 330 \text{ pm}$.
- d) Déterminer la compacité de cette structure. Commenter.

72. Étude d'une perovskite

Le titanate de baryum, $BaTiO_3$ cristallise dans une structure de type perovskite : les cations Ba^{2+} ($M_{Ba} = 137 \text{ g.mol}^{-1}$; $r_{Ba^{2+}} = 161 \text{ pm}$) forment un réseau cubique simple, les anions O^{2-} ($M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $r_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$) occupant le centre des faces et les cations Ti^{4+} ($M_{Ti} = 48 \text{ g.mol}^{-1}$; $r_{Ti^{4+}} = 61 \text{ pm}$) le centre du cube.

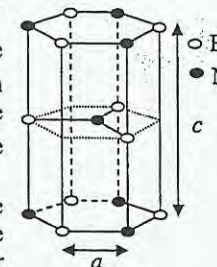
- a) En se limitant à une seule maille du réseau, faire trois schémas indiquant la position du centre des ions : sur un plan correspondant à une face du cube ; sur un plan parallèle au précédent décalé de $a/2$ (a paramètre de la maille cubique) ; sur un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face du cube. Quel est le contenu de la maille ? Quelles sont les coordinences des différents ions ?
- b) Dans une structure idéale, anions et cations sont au contact. Trouver alors une relation de la forme : $r_{Ba^{2+}} + r_{O^{2-}} = k(r_{Ti^{4+}} + r_{O^{2-}})$. Les rayons ioniques indiqués vérifient-ils la condition précédente ? Quels sont les ions réellement au contact ?

Justifier alors que $BaTiO_3$ possède des propriétés ferroélectriques (associé à une non coïncidence du barycentre des charges négatives et positives) contrairement à $CaTiO_3$ ($r_{Ca^{2+}} = 112 \text{ pm}$) qui a la même structure cristalline.

- c) La masse volumique de $BaTiO_3$ est $6,08 \text{ g.cm}^{-3}$. Calculer le paramètre cristallin a à partir de cette donnée. Comparer au cas du modèle ionique parfait. Conclure.

73. Le nitrure de bore

- a) À température ambiante, le nitrure de bore BN ($M_B = 10,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$) présente une structure en feuillets identique à celle du graphite. On mesure une distance $B-N$ $a = 145 \text{ pm}$ et une distance entre feuillets de $c/2 = 334 \text{ pm}$. Justifier l'analogie de structure et calculer la masse volumique du nitrure de bore.
- b) Le nitrure de bore BN chauffé vers 1600°C conduit à une forme allotropique appelée borazone (structure de type diamant). La borazone est extrêmement dure et peut couper le diamant. On mesure une distance $B-N$ $d = 157 \text{ pm}$. Calculer la densité de la borazone.



pour plus de livres gratuits visitez :
www.biblio-scientifique.com

pour plus de livres gratuits visitez :
www.biblio-scientifique.com

Réponses aux questions

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Le cours d'abord

Atomes et ions monoatomiques

1. Un élément chimique est défini par son numéro atomique Z , c'est-à-dire le nombre de protons constituant son noyau. Lorsqu'il est sous forme atomique (neutre) un atome est entouré d'un cortège de Z électrons. Un élément peut exister sous formes de plusieurs isotopes qui diffèrent par leur nombre de masse A (nombre de nucléons neutrons+protons), c'est-à-dire par le nombre de neutrons constituant leur noyau. On utilise la notation ${}_Z^AX$ pour caractériser un isotope (la notation X et Z est redondante puisque la donnée de Z définit l'élément X). On peut citer les isotopes de l'hydrogène (1H isotope le plus courant, le deutérium 2H et le tritium 3H) ou du carbone (${}^{12}C$ isotope le plus courant, ${}^{13}C$ utilisé en RMN, ${}^{14}C$ utilisé pour la datation).
2. La mécanique quantique indique qu'on ne peut connaître simultanément vitesse et position avec une précision suffisante pour des systèmes de petite taille (principe d'incertitude d'Heisenberg). On décrit donc le mouvement des électrons par une fonction d'onde qui dépend des variables d'espace et du temps $\Psi(x, y, z, t)$. Le carré de cette fonction d'onde correspond à la densité de probabilité de présence (c'est-à-dire la probabilité élémentaire dP de trouver l'électron à l'instant t dans le volume élémentaire $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ (coordonnées sphériques) autour du point $M(r, \theta, \varphi)$). Ces fonctions d'onde sont de norme 1 puisque la probabilité de trouver l'électron quelque part est de 1 : $\int_{\text{espace}} \Psi^2 d\tau = 1$.
Cette fonction d'onde peut se décomposer en un produit de la partie angulaire et de la partie radiale : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Ces deux parties sont séparément normées : $\int_0^\infty R^2 r^2 dr = 1$ et $\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^\pi Y^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$. La densité de probabilité de présence radiale $D(r) = R^2 r^2$ est la probabilité de trouver l'électron dans une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr .
3. n , nombre quantique principal, entier naturel positif ($n=1, 2, 3, \dots$) est lié au « volume de la fonction d'onde ». ℓ , nombre quantique secondaire ou azimutal, $0 \leq \ell < n$ ($\ell=0, 1, \dots, n-1$), soit n valeurs, détermine la forme générale de la fonction propre.

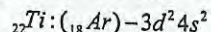
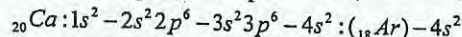
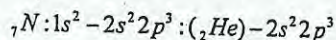
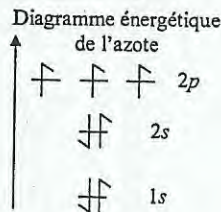
m , nombre quantique magnétique $-\ell \leq m \leq +\ell$ ($m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$), soit $2\ell+1$ valeurs, détermine la direction privilégiée associée à la fonction propre.

4. **Règle de remplissage de Klechkowsky** : Dans les atomes polyélectroniques les sous couches se remplissent par valeurs croissantes de $n+\ell$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche correspondant à la plus faible valeur de n qui se remplit en premier. Les sous niveaux seront remplis dans l'ordre $1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f$



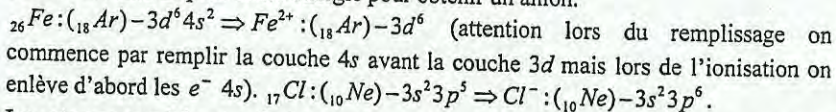
Principe d'exclusion de Pauli : Dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique (n, ℓ, m, m_s). Dans une même OA (n, ℓ, m identiques), les électrons doivent avoir des spins différents, et il y a donc au plus deux électrons à spins antiparallèles par OA.

Règle de Hund : Lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales dégénérées, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal. Dans le cas de N, le niveau $2p$ est occupé par trois électrons à spin parallèles (un dans chaque OA $2p$).



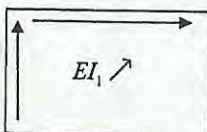
Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal le plus élevé ou qui appartiennent à des sous niveaux en cours de remplissage. N : $5e^-$ de valence ; Ca : $2e^-$ de valence ; Ti : $4e^-$ de valence.

5. Pour établir la configuration d'un ion monoatomique, on établit la configuration de l'atome correspondant et on enlève les e^- de la couche occupée la plus haute en énergie (celle de n le plus grand) pour obtenir un cation et on ajoute des e^- sur la couche vacante de plus basse énergie pour obtenir un anion.



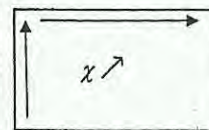
Les atomes conduisent « facilement » aux ions qui ont la structure du gaz noble le plus proche dans la classification périodique. ${}_9\text{F}$, ${}_{11}\text{Na}$ et ${}_{12}\text{Mg}$ conduisent aux ions F^- , Na^+ et Mg^{2+} , isoélectroniques de ${}_{10}\text{Ne}$.

6. L'énergie de première ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un électron. $X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^+ + e^-$ EI_1 (l'énergie d'ionisation est assimilable à l'enthalpie standard de la réaction d'ionisation). Dans une famille, les électrons sont moins liés (car plus éloignés du noyau) quand n augmente EI_1 diminue. Pour une même période la charge du noyau augmente, l'électron est plus



lié au noyau donc EI_1 augmente. Il sera facile d'arracher un électron aux alcalins (faible énergie d'ionisation), mais très difficile de l'arracher à un gaz rare.

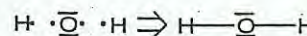
7. L'électronégativité d'un élément, engagé dans une liaison chimique, est son aptitude à attirer les e^- de la liaison. L'électronégativité augmente vers la droite dans une ligne (l'élément tend à acquérir la structure du gaz rare suivant). La définition de Mulliken, fait intervenir l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique EA (cette dernière définie par la transformation : $X_{(g)}^- \rightarrow X_{(g)} + e^-$ $EA = E(X_{(g)}) - E(X_{(g)}^-)$) selon $\chi_M = k[EI_1(X) + EA(X)]$ où k est un facteur de proportionnalité. Plus $EI_1(X)$ est petit, plus l'atome X cède facilement un électron, plus $EA(X)$ est grand, plus l'atome X capte facilement un électron.



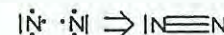
La liaison chimique

8. Les atomes peuvent se combiner par mise en commun d'électrons de valence, pour tendre à acquérir la configuration électronique du gaz noble voisin. La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la deuxième (ou 3^{ème}) période est entouré de 4 paires d'électrons libres ou liées (règle de l'octet).

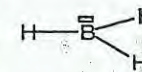
L'atome d'oxygène possède 6 e^- de valence et l'hydrogène 1. Dans la molécule d'eau chaque H est entouré de deux e^- (comme l'hélium) et le O de 8 e^- (deux doublets libres et deux doublets liants).



L'atome d'azote possède 5 e^- de valence. Dans la molécule de diazote chaque N est entouré de 8 e^- (trois doublets liants et un doublet libre).



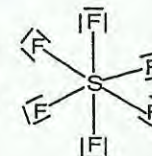
Il est parfois impossible d'entourer chaque atome de 4 paires d'électrons. Lorsqu'il manque sur un atome un doublet d'électrons pour satisfaire l'octet, on dit que l'atome porte une lacune électronique. Le bore de BH_3 est entouré de 6 e^- .



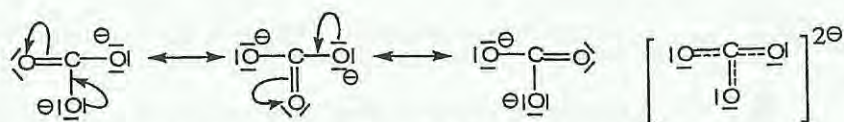
Les composés à nombre impair d'électrons de valence ne peuvent pas vérifier la règle de l'octet et possèdent un électron non apparié.

Pour NO, on peut proposer deux formes de Lewis [$\text{N} \equiv \text{O} \cdot \longleftrightarrow \cdot \text{N} \equiv \text{O}^+$] pour lesquelles un des deux atomes O ou N ne vérifie pas la règle de l'octet.

Les éléments de la troisième période (essentiellement : Si, P, S, Cl) peuvent former des composés dans lesquels ils sont entourés de plus de 4 paires d'électrons (ceci est dû à la présence d'OA d vacantes et proches en énergie). Dans SF_6 , le soufre est entouré de 12 e^- .



9. L'ion carbonate CO_3^{2-} est décrit par la superposition de trois formes mésomères. Aucune des formes mésomères prises individuellement n'a de réalité chimique, mais les trois contribuent à la description de la structure. La construction des formes mésomères s'effectue en répartissant différemment les liaisons multiples et les paires libres, le squelette de la molécule n'étant pas modifié.



On peut résumer par un seul schéma (hybride de résonance) où les pointillés désignent les 4 électrons délocalisés (quand on passe d'une forme mésomère à l'autre on déplace simultanément un doublet liant et un doublet libre) sur les quatre atomes. De l'écriture de ces formes mésomères (identiques par symétrie), on déduit que les trois liaisons C-O ont même longueur, que les trois O portent les mêmes charges partielles. Par ailleurs la mésomérie est un facteur de stabilisation (plus le nombre de formes mésomères est grand, plus la molécule est stable).

10. Autour d'un atome A donné sont disposés n doublets électroniques (liant ou non liant ; une liaison multiple compte pour un doublet ; un électron célibataire compte pour un doublet) qui s'éloignent au maximum les uns des autres de façon à minimiser leur énergie de répulsion. Dans le cas où les n doublets sont liants les géométries moléculaires sont :

Valeur de n	Géométrie	Exemple
2	linéaire	BeH_2
3	triangulaire plane	CO_3^{2-}
4	tétraédrique	CH_4
5	bipyramide trigonale	PCl_5
6	octaédrique	SF_6

CH_4 : AX_4 a une figure de répulsion et une géométrie tétraédrique.

NH_3 : AX_3E a une figure de répulsion tétraédrique (AX_3E dérive de AX_4) et une géométrie pyramide à base triangulaire.

H_2O : AX_2E_2 a une figure de répulsion tétraédrique (AX_2E_2 dérive de AX_4) et une géométrie coudée.

Les angles de valence évoluent dans l'ordre $\text{HCH} (=109,5^\circ) > \text{HNH} (107,3^\circ) > \text{HOH} (104,5^\circ)$, un doublet libre étant « plus encombrant » qu'un doublet liant.

Cristallographie

11. Il existe quatre grandes familles de structures solides classées en fonction de la nature de la liaison chimique assurant la cohésion.

Le solide métallique est constitué d'une structure de cations métalliques (fixe aux vibrations thermiques près) baignant dans un gaz d'électrons délocalisés. Les solides métalliques sont malléables, conducteur électrique et thermique, caractérisés par leur éclat métallique.

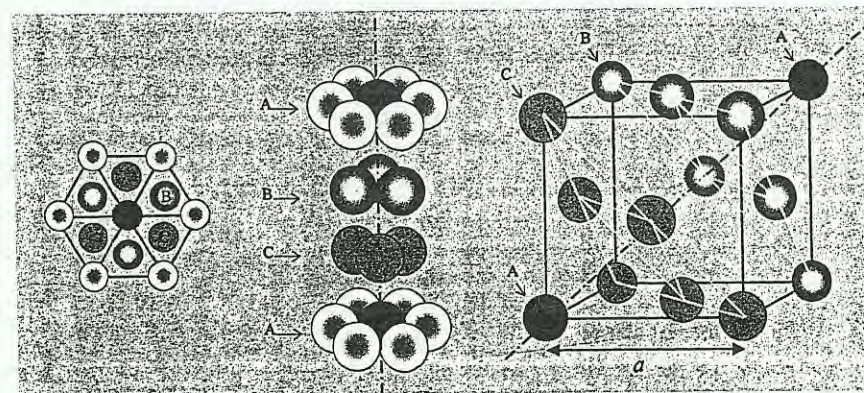
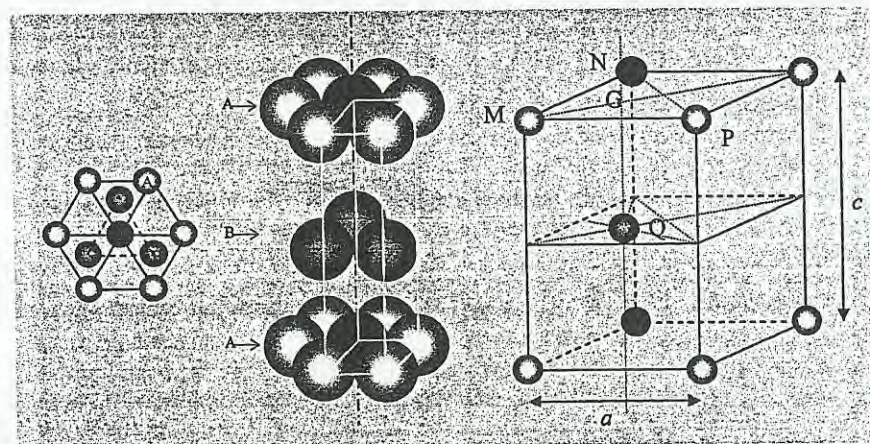
Le solide ionique est constitué d'ions liés par interaction coulombienne. Les solides ioniques sont durs et friables, isolants et caractérisés par des points de fusion élevés.

Le solide covalent est constitué d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Les variétés allotropiques du carbone, graphite et diamant, sont des solides covalents.

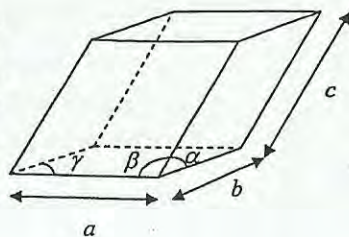
Les solides covalents sont durs, isolants (carbone diamant) ou semiconducteurs (silicium).

Le solide moléculaire est constitué de molécules interagissant par des liaisons faibles (liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène). Le diode, le dioxyde de carbone (carboglase) sont des solides moléculaires associés par des interactions de Van der Waals. La glace est un solide moléculaire associé par liaisons hydrogène. Les solides covalents sont isolants et caractérisés par des points de fusion peu élevés.

12. Les structures compactes correspondent à une occupation maximale de l'espace par des atomes modélisés par des sphères dures de rayon r . Autour d'un atome central (en noir), on place six atomes au contact dans un même plan (couche A). Dans le plan supérieur (couche B), on place trois atomes au contact dans trois des six « creux » laissés par les sphères de la couche A . Dans la couche supérieure, on peut placer les atomes de la même façon que dans la couche A : l'alternance A/B conduit à la structure hexagonale compacte (hc). On peut également placer les atomes à la verticale des trois « creux » délaissés dans la couche B on forme une couche C . L'alternance $A/B/C$ conduit à la structure cubique à faces centrées (cfc).



13. Une maille est définie par 3 paramètres linéaires a , b et c et trois paramètres angulaires α , β et γ . Pour une maille cubique (type structure *cfc*) $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; le volume de cette maille est a^3 . Pour une maille hexagonale (type structure *hc*) $a = b < c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; le volume de cette maille est $a^2 c \sin(120^\circ) = a^2 c \sqrt{3}/2$.



14. La coordinnence (nombre de plus proches voisins) est identique pour les deux structures compactes (6 atomes au contact dans un plan, 3 atomes dans le plan supérieur et 3 dans le plan inférieur) : coordinnence 12.

La maille *hc* contient un atome en propre (dans le plan médian) et 8 aux sommets (communs à 8 mailles) soit $N_{hc} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$ atomes par maille. La maille *cfc* contient 8 atomes aux sommets du cube (communs à 8 mailles) et 6 atomes au centre des faces (communs à 2 mailles) soit $N_{cfc} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomes par maille.

La compacité (rapport du volume occupé par les atomes sur le volume de la maille) s'exprime par : $C = N \frac{4\pi r^3}{3} / V$ où N est le nombre d'atomes par maille, r le rayon d'un atome et V le volume de la maille.

Le volume de la maille *cfc* est $V_{cfc} = a^3$. Les atomes sont au contact selon la diagonale

d'une face : $a\sqrt{2} = 4r$. La compacité est

$$C_{cfc} = \frac{4 \cdot 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Le volume de la maille *hc* est $V_{hc} = 2Sc = a^2 c \sqrt{3}/2$ (S est la surface du triangle équilatéral de côté a : $S = 0,5 \times a \times a \sqrt{3}/2$). Les atomes sont au contact selon une arête du parallélogramme de base $a = 2r$ et le contact de deux atomes d'un plan A et d'un plan B conduit à la relation $c/a = 2\sqrt{2}/3 \approx 1,63$. La compacité est

$$C_{hc} = \frac{2 \times 4\pi r^3 / 3}{a^2 c \sqrt{3}/2} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

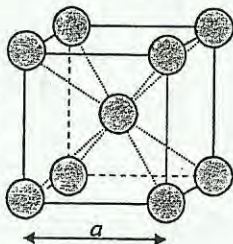
Ces deux structures, « construites » selon le même mode d'empilement ont la même compacité (compacité maximale obtenue en empilant des sphères identiques).

Rq : On détermine le rapport c/a dans le triangle MGQ (voir la question 12.) rectangle

en G : $MQ = 2r = a$ (atomes au contact), $GQ = c/2$, $MG = \frac{2}{3} \times a \frac{\sqrt{3}}{2}$,

$$MG^2 + GQ^2 = MQ^2.$$

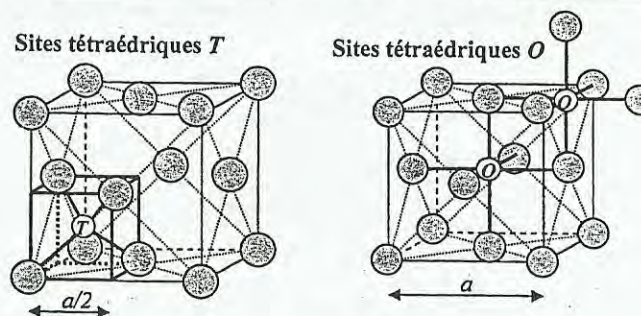
15. La maille de la structure cubique centrée *cc* de paramètre a est constituée de 8 atomes aux sommets du cube (communs à 8 mailles) et un atome au centre du cube (appartenant en propre à la maille) soit au total $N_{cc} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$ atomes par maille. Le contact a lieu selon la diagonale du cube :



$a\sqrt{3} = 4r$ et chaque atome est entouré de 8 voisins (coordinnence 8). La compacité de

la structure est $C_{cc} = \frac{2 \times 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68$

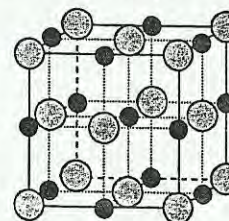
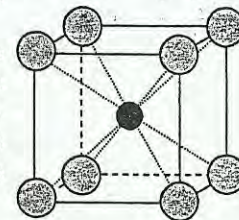
16. Dans la structure *cfc*, les sites tétraédriques sont aux centres des 8 octants (petits cubes d'arêtes $a/2$ partageant la maille cubique en 8) et les sites octaédriques sont au milieu des arêtes du cube (12 communs à 4 mailles) et au centre du cube (appartenant en propre à la maille) : 4 atomes, 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques par maille. Les rayons des sites octaédriques r_o et tétraédriques r_t sont $a = 2(r + r_o) \Rightarrow r_o = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$ et $a\sqrt{3}/4 = r_t + r \Rightarrow r_t = r(\sqrt{3}/2 - 1) = 0,225r$.



Dans les structures compactes, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes par maille et deux fois plus de sites tétraédriques que d'atomes par maille. Dans la maille conventionnelle *hc* (2 atomes), il y a 2 sites octaédriques et 4 sites tétraédriques

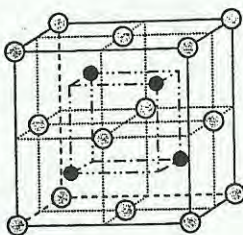
17. Les anions étant plus gros que les cations, on décrit généralement les structures ioniques par l'empilement des anions, les cations se plaçant dans les sites cristallographiques. La stabilité d'une structure ionique est assurée lorsque le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant se trouver à son contact, le nombre d'anions étant limité par des contraintes géométriques.

La structure *CsCl* est constituée d'un empilement cubique simple d'anions, les cations sont en sites cubiques (centre du cube). La maille conventionnelle contient $N = 1$ motif *CsCl*. Le contact anion cation est réalisé selon la diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 2(r_{Cl^-} + r_{Cs^+})$. Cette structure a comme coordinnence 8 pour les anions, 8 pour les cations.

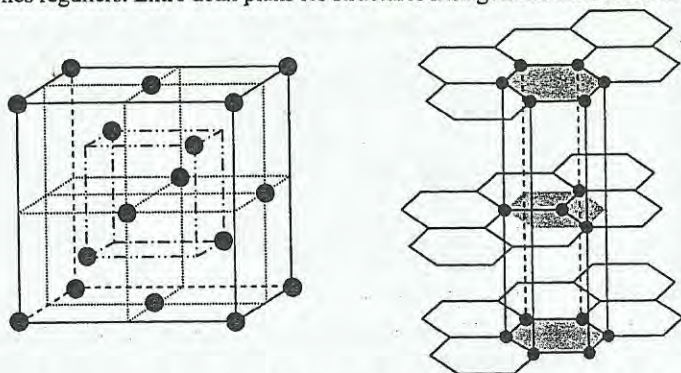


La structure *NaCl* est constituée d'un empilement *cfc* d'anions, les cations sont en sites octaédriques. La maille conventionnelle contient $N = 4$ motifs *NaCl*. Le contact anion-cation est réalisé selon une arête du cube : $a = 2(r_{Na^+} + r_{Cl^-})$. Cette structure a comme coordinnence 6 pour les anions, 6 pour les cations.

La structure ZnS est constituée d'un empilement *cfc* d'anions, les cations occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance. La maille conventionnelle contient $N=4$ motifs ZnS . Le contact anion-cation est réalisé selon un quart de diagonale du cube : $a\sqrt{3}/4 = r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}}$. Cette structure a comme coordination 4 pour les anions, 4 pour les cations.



18. Le carbone diamant est constitué d'un empilement *cfc* d'atomes de carbone avec occupation de la moitié des sites tétraédriques en alternance. Le graphite est une structure feuillet : dans un feuillet les atomes de carbone sont aux sommets d'hexagones réguliers. Entre deux plans les structures hexagonales sont décalées.



19. La densité d d'un solide est déterminée par le rapport de sa masse volumique ρ à celle de l'eau ρ_{eau} : $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{N \cdot M}{\rho_{eau} N_A V}$ où N est le nombre de motifs par maille, M la masse molaire d'un motif, N_A le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille.

Applications directes du cours

20. L'oxygène de structure électronique $O:(He)-2s^2 2p^4$ appartient à la deuxième période (valeur de n la plus grande) et possède 6 électrons de valence et donc appartient à la 16^{ème} colonne. Le tellure Te est dans la colonne 16 et dans la 5^{ème} période, son numéro atomique est 8 (oxygène) + 8 (passage à la 3^{ème} période) + 18 (passage à la 4^{ème} période) + 18 (passage à la 5^{ème} période) soit $Z(Te) = 52$ et $Te:(_{36}Kr)-4d^{10} 5s^2 5p^4$ (structure électronique de valence identique à celle de O puisque ces deux éléments appartiennent à la même famille). Les chalcogènes donnent facilement les ions O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-} , qui ont la structure électronique des gaz nobles Ne , Ar , Kr et Xe . Quand on descend dans une colonne, n augmente, la taille de l'atome (donc son rayon augmente) et son électronégativité diminue (les électrons de valence sont « plus loin du noyau » donc moins retenus).

21. Le noyau d'argent comporte $Z=79$ protons et $107-79=28$ neutrons pour ^{107}Ag et 30 neutrons pour ^{109}Ag . La masse molaire de l'argent naturel est

$$M = (0,5183 \cdot 106,90 + 0,4817 \cdot 108,9) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$$

La règle de Klechkowsky prévoit la structure électronique $Ag: (_{54}Xe) - 4f^{14} 5d^9 6s^2$; la stabilisation apportée par la saturation de la sous-couche $5d$ explique l'exception. Ag conduit facilement au cation $Ag^+ : (_{54}Xe) - 4f^{14} 5d^{10}$, cation stable puisque toutes ses sous-couches sont saturées.

22. L'énergie de la radiation émise est égale à l'écart énergétique entre niveaux :

$$E_m - E_n = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_{m \rightarrow n}}. \text{ On a aussi } \frac{1}{\lambda_{m \rightarrow n}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \text{ Les niveaux}$$

d'énergies étant quantifiés (valeurs entières de m et n), les radiations émises le sont aussi et on observe un spectre de raies. Si $n=2$, les radiations émises sont comprises entre ($m=3$; $\lambda=656 \text{ nm}$) dans le visible et ($m=\infty$; $\lambda=364 \text{ nm}$) dans le proche UV.

23. $He^+ : 1s^1$ est un ion hydrogénoïde ($Z=2, n=1$), son énergie électronique est $E = \frac{-E_0 Z^2}{n^2} = -54,4 \text{ eV}$ et son énergie d'ionisation est $EI = +54,4 \text{ eV}$ (l'énergie électronique de He^{2+} est nulle).

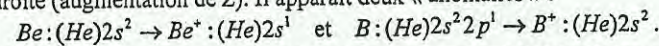
24. N est le coefficient de normalisation de la fonction d'onde. La probabilité de présence de l'électron dans un volume élémentaire dV est $dP = \Psi^2 dV$ soit une densité de probabilité de présence $\frac{dP}{dV} = \Psi^2 = N^2 e^{-2r/a_0}$

Rq : La probabilité de trouver l'électron quelque part dans l'espace étant de 1, on a

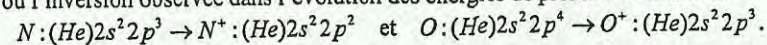
$$\int_{\text{espace}} \frac{dP}{dV} dV = \int_{\text{espace}} \Psi^2 dV = \int_0^\infty N^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = 1.$$

La fonction d'onde est à symétrie sphérique (elle dépend seulement de r) et la densité de probabilité de présence radiale est $D(r) = 4\pi r^2 \Psi^2 = 4\pi N^2 r^2 \exp(-2r/a_0)$. Le maximum de densité de probabilité radiale ($dD/dr=0$) est obtenu pour $r=a_0$. L'électron a une probabilité maximale d'être à la distance a_0 du noyau quand l'hydrogène est dans son état fondamental. Ceci est en accord avec les résultats du modèle de Bohr.

25. Dans une période, on observe une augmentation de l'énergie de première ionisation vers la droite (augmentation de Z). Il apparaît deux « anomalies » :

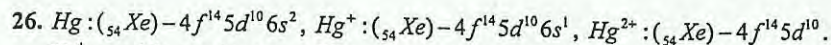


Les espèces isoélectroniques Be et B^+ sont particulièrement stables (sous-couche $2s$ saturée et sous-couche $2p$ vide) donc Be est difficile à ioniser et B facile à ioniser d'où l'inversion observée dans l'évolution des énergies de première ionisation.



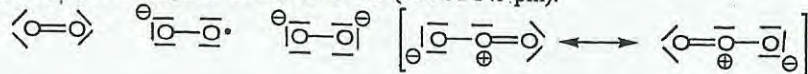
Les espèces isoélectroniques N et O^+ sont particulièrement stables (sous-couche $2s$ saturée et sous-couche $2p$ à demi-remplie) donc N est difficile à ioniser et O facile

à ioniser d'où l'inversion observée dans l'évolution des énergies de première ionisation.

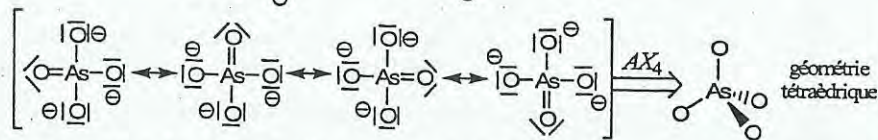
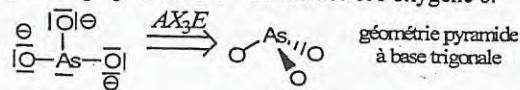


Hg^+ possède un électron célibataire qui va pouvoir s'apparier par formation d'une liaison $Hg-Hg$ et donc de l'ion Hg_2^{2+} .

27. La liaison $O-O$ de O_2 est double, elle est donc la plus courte. Pour O_2^- et O_2^{2-} elle est simple donc plus longue (pour O_2^{2-} la longueur de liaison est augmentée par la répulsion des charges « - »). Les deux formes mésomères symétriques (et donc de même contribution à la représentation de la molécule) de O_3 justifient l'existence d'une seule longueur de liaison $O-O$, cette liaison est intermédiaire entre simple et double et la longueur de liaison est bien comprise entre la longueur de liaison $O=O$ (121 pm) et la longueur de liaison $O-O$ (132 ou 149 pm).

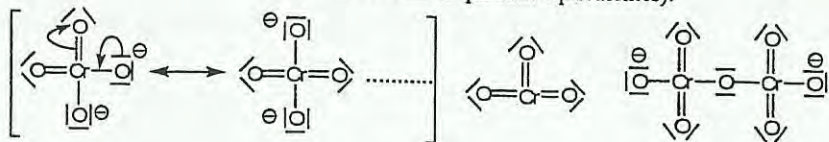


28. $As : ({}_{18}Ar) - 3d^{10}4s^24p^3$ possède 5 e^- de valence et l'oxygène 6.

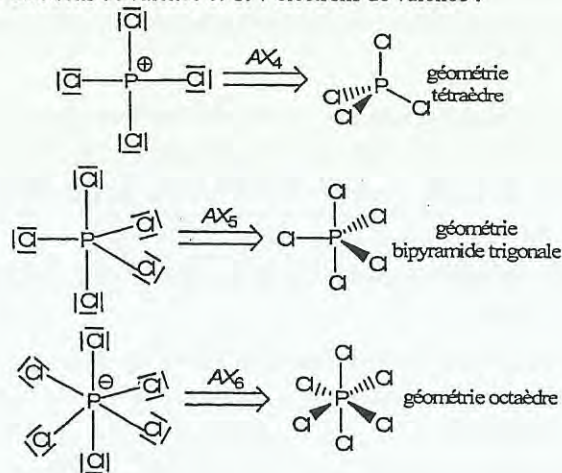


Les liaisons $As-O$ de AsO_3^{3-} sont toutes équivalentes (une seule forme de Lewis) et simples. Les liaisons $As-O$ de AsO_4^{3-} sont toutes équivalentes (quatre formes mésomères de même représentativité) et intermédiaires entre simples et doubles donc plus courtes que celles de AsO_3^{3-} .

29. La structure électronique du chrome $Cr : ({}_{18}Ar) - 3d^54s^1$ (au lieu de $({}_{18}Ar) - 3d^44s^2$) est due à la stabilisation apportée par la sous-couche $3d$ à demi-remplie et indique six électrons de valence. L'ion chromate (AX_4) est tétraédrique et le trioxyde de chrome (AX_3) a une géométrie trigonale plane. Les liaisons $Cr-O$ sont plus longues pour l'ion chromate (4 liaisons $Cr-O$ équivalentes intermédiaires entre simple et double) que pour le trioxyde de chrome (liaisons $Cr-O$ doubles). Dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, on observe deux longueurs de liaisons $Cr-O$ (une simple pour l'oxygène pontant entre les deux chromes et les six autres qui sont équivalentes).

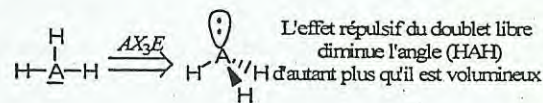


30. P possède 5 électrons de valence et Cl 7 électrons de valence :

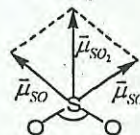


31. Pour les quatre espèces proposées on observe une géométrie pyramide à base triangulaire avec des angles (HAH) voisins de 109°

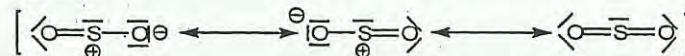
(issue de la géométrie tétraédrique) mais inférieur à 109° puisqu'un doublet libre, « moins localisé », a un effet répulsif plus grand qu'un doublet liant. L'angle de valence (HAH) diminue lorsqu'on descend dans la colonne puisque l'électronégativité de A diminuant, le doublet libre porté par A est plus diffus et son effet répulsif augmente.



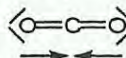
32. La molécule SO_2 (AX_2E) est coudée, en composant vectoriellement les moments dipolaires de liaisons, on obtient le moment dipolaire de la molécule : $\mu_{SO_2} = 2\mu_{SO} \cos(\alpha/2)$ soit $\mu_{SO} = 1,73 \text{ D} = 5,78 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$ Le pourcentage de caractère ionique de la liaison vaut $\delta = \mu_{SO} / \mu_{SO} = 0,25$.



La liaison $S-O$ a donc une ionicité non négligeable et il faut tenir compte des trois formes mésomères :



Le moment dipolaire (grandeur vectorielle) de la molécule linéaire CO_2 est nul.



33. Si la différence d'électronégativité entre l'élément oxydé et l'oxygène est faible (élément dans la partie droite du tableau périodique), la liaison est covalente et l'oxyde acide : c'est le cas de CO_2 . Si la différence d'électronégativité entre l'élément oxydé et l'oxygène est grande (élément dans la partie gauche du tableau périodique),

la liaison est ionique et l'oxyde basique : c'est le cas de Na_2O . Les espèces du milieu du tableau périodique conduisent le plus souvent à des oxydes amphotères : c'est le cas de Al_2O_3 .

34. La maille *cc* de paramètre $a_a = 4r_{Fe}/\sqrt{3}$ contient deux atomes par maille ; la masse volumique de Fe α est $\rho_a = 2M_{Fe}/N_A a_a^3 \Rightarrow a_a = 286 \text{ pm} \Rightarrow r_{Fe} = 124 \text{ pm}$. La maille *cfc* de paramètre $a_\gamma = 4r_{Fe}/\sqrt{2} = 350 \text{ pm}$ contient quatre atomes par maille ; la densité de Fe γ est : $d_\gamma = \rho_\gamma/\rho_{eau} = 4M_{Fe}/N_A a_\gamma^3 = 8,6$

Rq : On vérifie que la structure la plus compacte ($C_{cfc} = 0,74 > C_{cc} = 0,68$) est la plus dense.

35. Le rapport des paramètres de maille $c/a = 1,625$ est très proche de la valeur théorique déterminée dans une structure compacte $c/a = 2\sqrt{2}/3 = 1,63$; la structure est donc bien compacte.

La densité du magnésium est
$$d_{Mg} = \frac{\rho_{Mg}}{\rho_{eau}} = \frac{2M_{Mg}}{\rho_{eau} N_A a^2 c \sqrt{3}/2} = 1,75$$

36. Les sites tétraédriques et octaédriques du Fe γ ont pour rayons $r_T = r(\sqrt{3}/2 - 1) = 27,9 \text{ pm}$ et $r_O = r(\sqrt{2} - 1) = 51,4 \text{ pm}$. Les atomes de C sont dans les sites octaédriques plus grands. Il y a déformation de la structure puisque $r_c > r_O$.

37. Les rayons du cuivre et de l'argent étant du même ordre de grandeur, il ne peut s'agir que d'un alliage de substitution. Dans un alliage d'insertion, des atomes se positionnent dans les sites cristallographiques d'un réseau hôte. Ces sites sont beaucoup plus petit que le rayon de l'atome formant le réseau hôte.

La maille contient 8 atomes d'argent aux sommets du cube (commun à 8 mailles) + 2 atomes d'argent aux centres des faces (communs à 2 mailles) + 4 atomes de cuivre aux centres des faces (commun à 2 mailles) soit $2Ag + 2Cu$ par maille. Dans cette structure il existe deux types de face conduisant aux paramètres suivants :

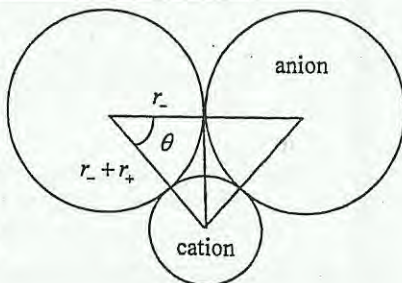
Centre de face avec atome Ag (face carrée de côté a) : $a\sqrt{2} = 4r_{Ag} \Rightarrow a = 408,7 \text{ pm}$

Centre de face avec atome Cu (face rectangulaire de côtés a et b) :

$$\sqrt{a^2 + b^2} = 2r_{Ag} + 2r_{Cu} \Rightarrow b = 359,9 \text{ pm}.$$

La masse volumique de l'alliage est
$$\rho = 2(M_{Ag} + M_{Cu})/N_A a^2 b = 9470 \text{ kg.m}^{-3}$$

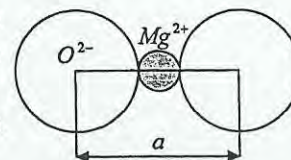
38. On a un « contact » anion cation et on se place à la limite du contact anion anion soit $\cos \theta = \frac{r_+}{r_+ + r_-}$. La coordinence du cation (définie par l'angle θ) dépend donc du rapport $r_+/r_- = (\cos \theta)^{-1} - 1$. Pour une coordinence 4 (structure type ZnS)



$\theta = 35,5^\circ$ soit $r_+/r_- > \sqrt{3}/2 - 1 = 0,22$. Pour une coordinence 6 (structure type $NaCl$) $\theta = 45^\circ$ soit $r_+/r_- > \sqrt{2} - 1 = 0,41$. Pour une coordinence 8 (structure type $CsCl$) $\theta = 54,7^\circ$ soit $r_+/r_- > \sqrt{3} - 1 = 0,73$.

39. Le rapport $r_{I^-}/r_{I^+} = 0,786 \in [\sqrt{3} - 1; 1]$ indique un type structural $CsCl$ de paramètre de maille $a\sqrt{3} = 2(r_{I^+} + r_{I^-}) \Rightarrow a = 453,8 \text{ pm}$. La masse volumique de l'iodure de thallium est
$$\rho = 2M_{Tl}/N_A a^3 = 11,8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

40. La structure de MgO correspond à un empilement *cfc* d'ions O^{2-} (4 O^{2-} par maille) de paramètre a avec occupation des sites octaédriques par les cations Mg^{2+} (4 Mg^{2+} par maille). La masse volumique est
$$\rho = 4M_{MgO}/N_A a^3 = 3,58 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$



Le contact anion cation a lieu selon l'arête de la maille (site octaédrique) soit $r_{O^{2-}} = a/2 - r_{Mg^{2+}} = 145,6 \text{ pm}$. La plus courte distance entre deux oxygènes d_{O-O} est selon la demi-diagonale d'une face : $d_{O-O} = a\sqrt{2}/2 = 297,8 \text{ pm} > 2r_{O^{2-}}$, il n'y a donc pas contact anionique.

41. À partir de la densité, on calcule le paramètre de maille : $\rho = \text{densité} \cdot \rho_{eau} = 4M_{ZnS}/N_A a^3 \Rightarrow a = 541,4 \text{ pm}$. La distance minimale zinc soufre est sur un quart de la diagonale du cube (site tétraédrique) $d_{Zn-S} = a\sqrt{3}/4 = 234,4 \text{ pm}$. On constate que d_{Zn-S} est plus proche de $r_{Zn} + r_S = 235 \text{ pm}$ que de $r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}} = 258 \text{ pm}$. ZnS est donc une structure ionocovalente avec un caractère covalent assez marqué en accord avec la forte polarisabilité de l'ion S^{2-} (La polarisabilité d'un anion est l'aptitude de son nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique externe, ici le champ créé par les autres ions. Elle augmente avec la taille de l'anion).

42. On vérifie la stoechiométrie $1U$ pour $2O$: empilement *cfc* d'ions U^{4+} (4 par maille) avec occupation de tous les sites tétraédriques par les ions O^{2-} (8 par maille). La coordinence est de 4 pour les ions O^{2-} et de 8 pour les ions U^{4+} . Le contact anion cation impose $a\sqrt{3}/4 = r_{U^{4+}} + r_{O^{2-}} \Rightarrow a = 586,6 \text{ pm}$ et
$$d_{UO_2} = \frac{\rho_{UO_2}}{\rho_{eau}} = \frac{4M_{UO_2}}{\rho_{eau} N_A a^3} = 8,9$$

Cette structure existe s'il y a contact anion cation $a\sqrt{3}/4 = r_{U^{4+}} + r_{O^{2-}}$ et non contact anionique $a/2 > 2r_{O^{2-}}$ soit $r_{U^{4+}}/r_{O^{2-}} > \sqrt{3} - 1$, relation vérifiée par les rayons ioniques fournis.

43. Il y a 4 O^{2-} par maille (structure *cfc* : 4 atomes + 4 sites octaédriques + 8 sites tétraédriques par maille), la stoechiométrie K_2O impose la présence de 8 ions K^+ par maille qui se placeront donc en sites tétraédriques. La coordinence est donc 4 pour les ions K^+ et 8 pour les ions O^{2-} . Le contact anion cation se fait sur un quart de la diagonale du cube (site tétraédrique) $a = 4(r_{K^+} + r_{O^{2-}})/\sqrt{3} = 630,5$ pm. La compacité

de cette structure est $C = \frac{4 \times 4\pi(r_{O^{2-}})^3/3 + 8 \times 4\pi(r_{K^+})^3/3}{a^3} = 0,48$

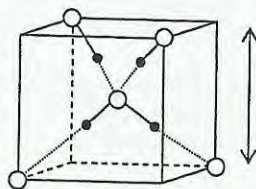
44. La maille du diamant est cubique (*cfc* + la moitié des sites tétraédriques soit $4 + 8/2 = 8C$ par maille) de paramètre de maille $a = 4\ell_{C-C}/\sqrt{3} = 355,6$ pm (site tétraédrique). La masse volumique du diamant est $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,55 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

45. La maille du graphite (voir la question 18.) contient $4C$ par maille (12 aux sommets communs à 6 mailles + 3 sur les arêtes verticales communs à 3 mailles + 1 au centre de la maille) et a pour volume $3a^2c\sqrt{3}/2$ (3 fois le volume de la maille *hc* avec $c = 2 \times 335 = 670$ pm). La masse volumique du graphite est donc :

$$\rho = \frac{4M_C}{N_A 3a^2c\sqrt{3}/2} = 2270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

46. Soit x le nombre de molécules I_2 par maille, la masse volumique de I_2 est $d_{I_2} = \frac{\rho_{I_2}}{\rho_{eau}} = \frac{xM_{I_2}}{\rho_{eau}N_A abc}$ soit $x = 4$. On imagine une maille orthorhombique à faces centrées. Il s'agit d'un cristal moléculaire dont la cohésion est assurée par des interactions de Van der Waals de type dipôle induit-dipôle induit.

47. Un atome d'oxygène en site tétraédrique (cube d'arête $a/2$) est entouré de 4H deux liés de manière covalente à 97 pm et deux en interactions par liaison hydrogène à la distance d .



○ —● liaison covalente
H-O 97 pm
○ - - -● liaison hydrogène
H-O d

À partir de la masse volumique, on détermine le paramètre de maille a :

$$\rho_{H_2O} = \frac{8M_{H_2O}}{N_A a^3} \Rightarrow a = 638 \text{ pm avec } a\sqrt{3}/4 = d + 97 \Rightarrow d = 179 \text{ pm}$$

La liaison hydrogène moins « forte » est plus longue.

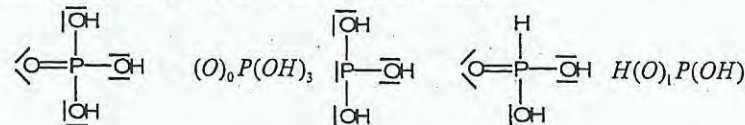
Chaque molécule d'eau est engagée dans quatre liaisons hydrogène, chacune commune à deux molécules d'eau. Il y a donc formation de 2 liaisons hydrogène par molécule d'eau. En supposant que les liaisons hydrogène sont seules responsables de la cohésion de la glace, l'énergie de la liaison hydrogène est donc la moitié de l'enthalpie de sublimation soit $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Questions de réflexion ; chimie pratique

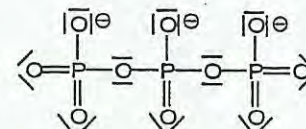
48. Lors de la désexcitation, il y a émission d'une onde lumineuse dont l'énergie est égale à l'écart entre les niveaux atomiques : $\Delta E = hc/\lambda$ soit $\lambda = 709$ nm. La radiation émise appartient au domaine du visible (rouge). Seuls les tubes néons utilisés pour les enseignes lumineuses de coloration rouge contiennent du néon. Les tubes fluorescents d'usage domestique et qui donnent une lumière blanche, eux, contiennent de l'argon.

49. L'acide phosphorique est un triacide $(O)_3P(OH)_3$ dont les pK_A successifs sont $pK_{A1} = 8 - 5 = 3$, $pK_{A2} = 3 + 5 = 8$, $pK_{A3} = 8 + 5 = 13$ conformément aux observations expérimentales.

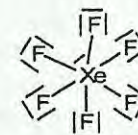
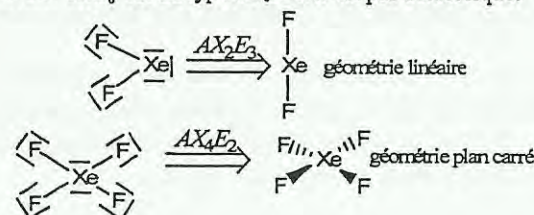
Pour l'acide phosphoreux on prévoit trois acidités $(O)_2P(OH)_3$ de pK_A successifs 8, $8 + 5 = 13$ et $13 + 5 = 18$, ce qui n'est pas conforme aux observations expérimentales. On écrit alors l'acide phosphoreux sous la forme $H(O)_1P(OH)_2$ (on prévoit alors deux acidités de $pK_{A1} = 8 - 5 = 3$ et $pK_{A2} = 3 + 5 = 8$ ce qui se rapproche des observations expérimentales (l'écart vient du fait que H_3PO_3 n'est pas un « vrai » oxacide puisqu'un hydrogène est lié à l'atome central)



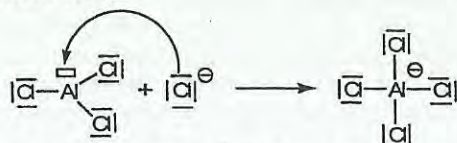
50. Le TPP est utilisé pour diminuer la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau par interaction acide base de Lewis entre le TPP et les cations alcalinoterreux. L'hydrolyse du TPP selon $P_3O_{10}^{5-} + 2H_2O \rightarrow 2HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$ libère des phosphates, nutriments qui favorisent le développement des algues et induit l'eutrophisation des cours d'eau et lacs (accumulation de matière organique pouvant conduire à l'anoxie du milieu).



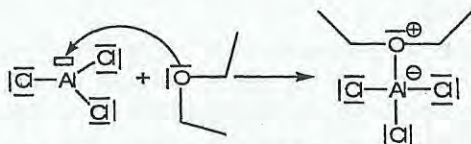
51. La couche de valence saturée des gaz nobles leur confèrent une forte stabilité et donc une faible aptitude à engager des liaisons covalentes. Le xénon possède des OA 5d vacantes et proches en énergie qui vont permettre d'obtenir quelques composés covalents. XeF_6 est du type AX_6E et n'est pas octaédrique.



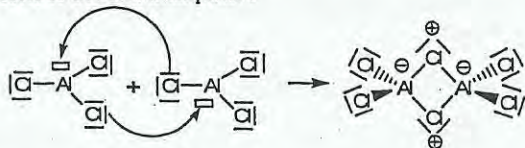
52. Le trichlorure d'aluminium de géométrie trigonal plan (AX_3) est un acide de Lewis (espèce possédant une lacune électronique) et peut réagir avec la base de Lewis (espèce possédant un doublet libre) Cl^- pour donner l'adduit de Lewis $AlCl_4^-$ (Al vérifie alors la règle de l'octet).



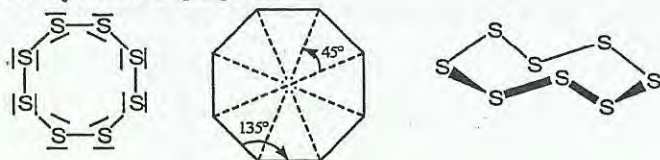
L'éther est un solvant base de Lewis et peut solvater $AlCl_3$ par formation d'un adduit de Lewis.



Dans l'hexane, $AlCl_3$ se dimérise de sorte que Al vérifie la règle de l'octet, le solvant ne pouvant apporter le doublet manquant :

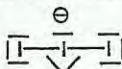


53. Si le cyclooctasoufre S_8 était plan, des considérations élémentaires de géométrie (somme des angles d'un triangle = 180°) conduirait à un angle de valence (SSS) voisin de 135° ce qui est en désaccord avec la théorie VSEPR ($AX_2E_2 \Rightarrow (SSS) \approx 109^\circ$) : la molécule S_8 n'est donc pas plane.



54. Dans les conditions usuelles le diiode est solide. Au sein des dihalogènes, la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals (de type dipôle induit-dipôle induit) qui sont d'autant plus fortes que les atomes mis en jeu sont polarisables. La polarisabilité augmentant avec la taille de l'atome ($I > Br > Cl$), les forces de cohésion sont donc plus fortes pour I_2 que pour Br_2 (liquide) et plus forte pour Br_2 que pour Cl_2 (gazeux).

La solubilité de I_2 dans l'eau est assurée par des interactions dipôles induit (de I_2)-dipôle permanent (de l'eau) de force faible : le diiode est donc peu soluble dans l'eau. En présence de I^- , il se forme l'ion I_3^- (très soluble dans l'eau par interactions ion-dipôle de force élevée) linéaire (AX_2E_3).



55. Les éléments V , W , X , Y et Z ont respectivement 2, 3, 4, 5 et 6 e^- de valence (Mg , Al , Si , P , S). Z pourrait conduire au chlorure ZCl_6 octaédrique (en réalité SCl_6 n'existe pas à cause de l'encombrement stérique des atomes de chlore). Expérimentalement $VC l_2$ est un solide ionique soluble dans l'eau et XCl_4 un liquide moléculaire apolaire non soluble dans l'eau.

56. Les masses volumiques sont $\rho_{Al} = 4M_{Al}/N_A a^3 = 2720 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_{Li} = 2M_{Li}/N_A a^3 = 533 \text{ kg.m}^{-3}$. Le lithium sera donc utile pour la fabrication d'alliages légers. À volume V fixé, on souhaite remplacer une masse m d'aluminium par une masse $m-100$ de lithium : $V = m/\rho_{Al} = (m-100)/\rho_{Li}$ soit $m = 124,4 \text{ kg}$. Il faut donc remplacer 124,4 kg de Al par 24,4 kg de Li .

57. Dans une structure cc , le centre d'une face de la maille cubique constitue un site octaédrique irrégulier : 2 atomes à la distance $a/2$ + 4 atomes à la distance $a\sqrt{2}/2$. La condition la plus contraignante est imposée par les 2 atomes à la distance $a/2$. Le rayon d'un tel site octaédrique r_o est donné par $r + r_o = a/2$, soit $r_o = (2/\sqrt{3} - 1)r = 0,15r$. Les sites octaédriques sont beaucoup plus petits que dans la structure cfc ($0,41r$).

58. La masse d'hydrogène contenue dans une maille de volume a^3 est $4 \times 0,8 \times M_H/N_A$ soit une masse $4 \times 0,8 \times M_H/a^3 N_A = 78,2 \text{ kg}$ dans 1 m^3 de $PdH_{0,8}$. La masse volumique du dihydrogène stocké à 20°C sous 200 bar est :

$$\rho_{H_{2(s)}} = PM_{H_2}/RT = 16,4 \text{ kg.m}^{-3}, \text{ soit seulement } 32,8 \text{ kg d'hydrogène dans } 1 \text{ m}^3.$$

Le stockage sous forme solide est plus sûr (H_2 est un gaz très inflammable).

59. Les masses volumiques des deux variétés de l'étain sont :

$$\rho_\alpha = 8M_{Sn}/N_A \left(\frac{8r_{Sn}}{\sqrt{3}} \right)^3 = 3774 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } \rho_\beta = \frac{2M_{Sn}}{N_A abc} = 7017 \text{ kg.m}^{-3}$$

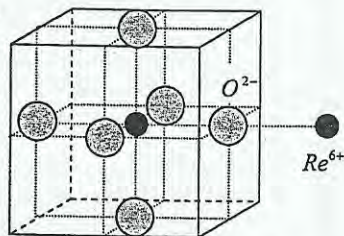
Lors de la fabrication à température ambiante, l'étain est sous forme α . À basse température, il y a transition de phase vers la forme β de plus petit volume massique : le solide « implose » et se désagrége.

60. Il y a quatre O^{2-} par maille (cfc : 4 atomes par maille + 4 sites octaédriques + 8 sites tétraédriques) soit $8/3$ de Fe^{3+} d'après la stoechiométrie Fe_2O_3 dont $4/3$ en sites octaédriques (occupés à $(4/3)/4 = 33,3\%$) et $4/3$ en sites tétraédriques (occupés à $(4/3)/8 = 16,7\%$). En supposant un contact anionique, les rayons des sites sont $r_o = r_{O^{2-}}(\sqrt{2} - 1) = 58 \text{ pm}$ et $r_t = r_{O^{2-}}(\sqrt{3}/2 - 1) = 31,5 \text{ pm}$. La relation $r_t < r_{Fe^{3+}}$ infirme l'hypothèse du contact anionique. Le paramètre de maille se calcule à partir de la densité ($4/3 Fe_2O_3$ par maille) $d_{Fe_2O_3} = \frac{4}{3} M_{Fe_2O_3} / \rho_{Fe_2O_3} N_A a^3 \Rightarrow a = 415 \text{ pm}$ valeur

supérieure à celle que l'on trouve dans l'hypothèse d'un contact anionique $a = 4r_{O^{2-}}/\sqrt{2} = 396 \text{ pm}$.

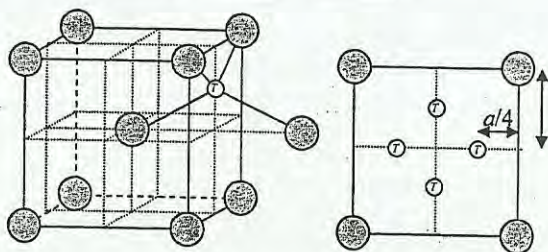
61. Les ions Ti^{4+} sont en sites octaédriques donc entourés de 6 O^{2-} (coordination 6), les ions O^{2-} sont entourés de 3 Ti^{4+} (coordination 3). Le rapport $r_{Ti^{4+}}/r_{O^{2-}} = 0,445$ dans l'intervalle $[\sqrt{2}-1, \sqrt{3}-1]$ est conforme à un environnement octaédrique des ions Ti^{4+} .

62. Les coordonnées indiquent la présence d'un ion Re^{6+} au centre du cube (qui appartient en propre à la maille) et d'ions O^{2-} au centre des faces (6 O^{2-} communs à 2 mailles). La stoechiométrie est donc ReO_3 (conforme à la neutralité électrique du cristal). Chaque ion Re^{6+} est entouré de 6 O^{2-} soit une coordination de 6 et chaque O^{2-} est entouré de 2 O^{2-} soit une coordination de 2.



Rq : La répétition périodique par translation de la maille impose pour un ion O^{2-} en position $(1/2, 1/2, 0)$, la présence d'un ion O^{2-} en position $(1/2, 1/2, 1)$

63. a) Les cations occupent la moitié des sites tétraédriques (taux d'occupation 50%) de rayon $r_t = a(\sqrt{3}-\sqrt{2})/4 = 51,6 \text{ pm}$ dans l'hypothèse d'un contact anionique.
- b) L'empilement cc des anions indique 2 I^- par maille, l'électronéutralité du cristal conduit donc à 2 Ag^+ par maille. Sur une face, il y a quatre sites tétraédriques (communs à 2 mailles) mis en évidence sur le schéma ci-dessous soit un total de $4 \times 6/2 = 12$ sites tétraédriques par maille (taux d'occupation $2/12 = 16,7\%$). Le rayon d'un site est donné $(r_- + r_t)^2 = (a/2)^2 + (a/4)^2$ soit en supposant le contact anionique $a\sqrt{3} = 4r_-$, $r_t = a(\sqrt{5}-\sqrt{3})/4 = 63,6 \text{ pm}$.



- c) Dans la structure de $AgI \alpha$ (forme stable à 150°C), les sites occupés par le cation Ag^+ sont plus gros et moins occupés : les ions Ag^+ sont donc plus mobiles dans cette structure et la conductivité plus importante.

64. Dans le graphite, les liaisons dans un plan sont covalentes et entre plans il s'agit de liaisons faibles (type Van der Waals). Le graphite se clive facilement et peut servir de lubrifiant (glissement des plans de graphite les uns par rapport aux autres). La mine des crayons à papier est en graphite et lorsqu'on appuie la mine sur le papier, on dépose des plans de graphite. On obtient des crayons gras ou sec suivant la façon dont on taille la mine (plans perpendiculaires ou parallèles à l'axe de la mine).

65. Le diamant est un cristal covalent pour lequel toutes les liaisons $C-C$ sont parfaitement localisées : il est donc isolant. La cohésion du graphite est assurée par des liaisons covalentes localisées dans un plan et par des liaisons délocalisées entre plans : il peut donc être conducteur, mais sa conductivité est anisotrope.

Le carbone peut exister, à l'état solide sous forme de fullerènes, (cristal moléculaire constitué de molécules dont le chef de file, le footballène de formule C_{60} ressemble à un ballon de football) espèce dont la découverte valut le prix Nobel de chimie en 1995 à Kroto et ses collaborateurs. Il existe d'autres structures tubulaires dérivant du C_{60} appelées nanotubes de carbone.



66. L'acier est un alliage d'insertion de C (teneur massique inférieure à 2 %) dans Fe . Au-delà de 2 %, la structure cristalline est fragilisée, c'est la fonte. Un acier trempé est obtenu par chauffage (Fe est sous la forme allotropique γ , voir la question 34.) puis par refroidissement rapide (autrefois immersion rapide du solide dans l'eau d'où le nom de trempé) : on a alors un alliage métastable (Fe est sous la forme γ à une température où la forme stable est $Fe \alpha$). L'acier trempé est plus dur.

Exercices

67. Orbitales atomiques ng

Les sous-couches ng ne peuvent exister qu'à partir de $n = 5$ ($0 \leq \ell < 4 = n - 1$). À une sous-couche ng correspond $2\ell + 1 = 9$ OA soit une possibilité de remplissage maximale à 18 électrons (deux électrons à spins antiparallèles par OA). La règle de Klechkowsky indique qu'avant de remplir la sous-couche $5g$ ($n + \ell = 9$), il faut remplir 8 sous-couches ns ($\ell = 0$), 6 sous-couches np ($\ell = 1$), 4 sous-couches nd ($\ell = 2$) et 2 sous-couches nf ($\ell = 3$) soit un total de $2 \times 8 + 6 \times 6 + 3 \times 10 + 2 \times 14 = 120$ électrons à placer avant de placer le premier électron dans une OA $5g$. Le numéro atomique de l'élément pour lequel on commence à remplir la sous-couche $5g$ (dans son état fondamental) est donc $Z = 121$.

68. Énergies d'ionisation successives

L'ion X^+ chargé exerce une interaction électrostatique plus forte que X sur ces électrons périphériques qui sont donc plus difficiles à arracher.

Li et *Na* sont des alcalins et ont tendance à donner facilement les cations Li^+ et Na^+ très stables car isoélectroniques des gaz nobles *He* et *Ne* : leur énergie de première ionisation est donc faible et leur énergie de deuxième ionisation très élevée. Par ailleurs le lithium est au-dessus de *Na* dans la classification périodique et son énergie de première ionisation est plus élevée. On a donc les attributions *Li* : (5,4-75,6) et *Na* : (5,1-47,3)

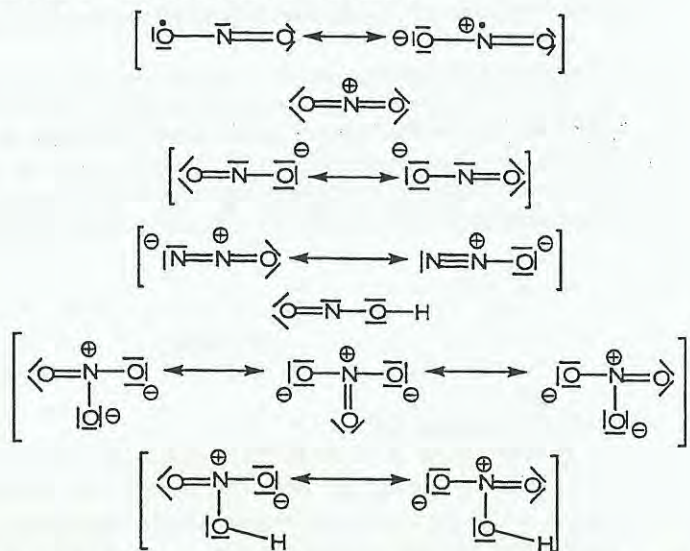
Ca est un alcalinoterreux et a tendance à donner facilement le cation Ca^{2+} stable car isoélectronique de *Ar*. Ses énergies de première et deuxième ionisation sont peu élevées *Ca* : (6,1-11,9).

Ne est un gaz noble, son énergie de première ionisation est très élevée *Ne* : (21,5-41,1).

F et *B* sont dans une même période avec $Z(B) < Z(F)$ l'énergie de première ionisation de *F* est donc plus forte que celle de *B* soit *F* : (17,4-35,0) et *B* : (8,3-25,1).

69. Les oxydes d'azote

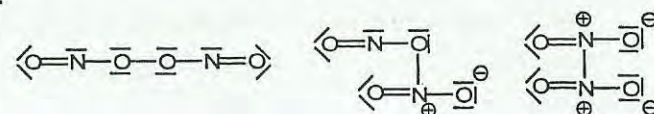
a) *N* possède $5 e^-$ de valence et *O* $6 e^-$ de valence



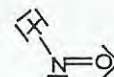
Les géométries sont linéaires (AX_2) pour NO_2^+ et N_2O , trigonales planes (AX_3) pour HNO_3 et NO_3^- , coudées (AX_2E) pour HNO_2 , NO_2 et NO_2^- .

Pour NO_2^+ (AX_2) la VSEPR prévoit un angle de valence de 180° (géométrie linéaire) conforme à l'expérience. Pour NO_2 et NO_2^- (AX_2E) la VSEPR prévoit un angle de valence voisin de 120° (géométrie coudée). L'angle (ONO) est inférieur à 120° pour NO_2^- , un doublet liant ayant un effet plus répulsif qu'un doublet libre. L'angle (ONO) est supérieur à 120° pour NO_2 , un électron célibataire ayant un effet moins répulsif qu'un doublet.

b) NO_2 possède un électron célibataire (non apparié) et va donc tendre à vérifier la règle de l'octet par dimérisation et appariement des électrons célibataires. À partir des formes mésomères de NO_2 , on peut proposer trois formules de Lewis de N_2O_4 :

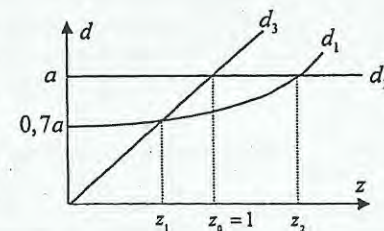


c) La VSEPR (AX_2E) indique un angle (XNO) voisin de 120° pour les molécules coudées XNO . Plus *X* est électronégatif, plus le nuage électronique est concentré autour de *X* et plus le doublet $N-X$ est repoussé par le doublet non liant porté par *N*. L'angle (XNO) diminue donc du fluor au brome.



70. Étude d'une structure métallique

a) L'atome au centre est entouré de $N_1 = 8$ voisins aux sommets à la distance $d_1 = \sqrt{2a^2 + c^2}/2 = a\sqrt{2+z^2}/2$, $N_2 = 4$ voisins aux centres des mailles adjacentes à la distance $d_2 = a$ et de $N_3 = 2$ voisins aux centres des mailles adjacentes à la distance $d_3 = c = za$.

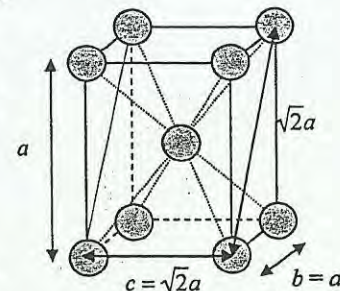


b) $d_2 = d_3$ pour $z_0 = 1$ ($a = c$), on reconnaît une structure cubique centrée (coordination 8, compacité 68%). On retrouve la coordination 8 puisque $d_1 < d_2 = d_3$, il y a donc N_1 plus proches voisins)

c) La coordination vaut 12 ($N_1 + N_2$) lorsque $d_1 = d_2 < d_3$ soit $z_2 = \sqrt{2}$. Le contact des atomes métalliques de rayon r conduit à $2r = d_1 = d_2$. La compacité vaut alors :

$$C = 2 \frac{4}{3} \pi r^3 / a^3 c = 0,74$$

La coordination 12 et la compacité à 74% indique une structure compacte : il s'agit de la structure *cfc* décrite par une maille autre que la maille usuelle : un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face correspond à une face de la maille *cfc* usuelle.



La coordination vaut 10 ($N_1 + N_3$) lorsque $d_1 = d_3 < d_2$ soit $z_1 = \sqrt{2/3}$. Le contact des atomes métalliques de rayon r conduit à $2r = d_1 = d_3$. La compacité vaut

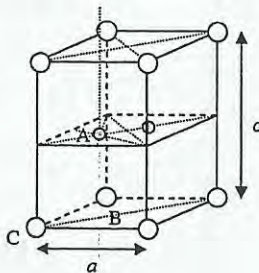
alors $C = 2 \frac{4}{3} \pi r^3 / a^2 c = 0,70$. La coordinence 10, intermédiaire entre structure cc et cfc , conduit à une compacité elle aussi intermédiaire.

d) La masse volumique est $\rho_{Pa} = 2M_{Pa} / N_A a^2 c = 15,4 \text{ tonne.m}^{-3}$

71. Alliage bore zirconium

a) La maille contient 8 Zr aux sommets (communs à 8 mailles) et 2 B appartenant en propre à la maille. La stoechiométrie du borure de zirconium est donc ZrB_2 .

b) La tangence entre deux Zr sur une arête de la maille $a = 2R_{Zr}$ et la tangence entre deux B $a\sqrt{3}/3 = 2R_B$ conduisent à $R_{Zr} = \sqrt{3}R_B$. La tangence entre un B et un Zr s'écrit dans le triangle rectangle ABC $(R_{Zr} + R_B)^2 = (c/2)^2 + (a/\sqrt{3})^2$ d'où $c/a = \sqrt{2/\sqrt{3}}$.



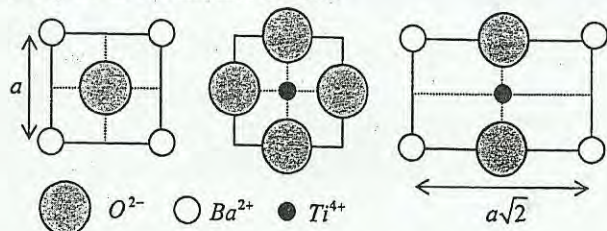
c) La masse volumique est $\rho_{ZrB_2} = \frac{M_{ZrB_2}}{N_A a^2 c \sqrt{3}/2} = 5,6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ($c = 355 \text{ pm}$).
 $R_B = 95,3 \text{ pm}$ et $R_{Zr} = 165 \text{ pm}$.

d) La compacité de cette structure est $C = \frac{4\pi(R_{Zr}^3 + 2R_B^3)/3}{a^2 c \sqrt{3}/2} = 0,78$

Cette valeur est supérieure à la limite 0,74..., mais la limite 0,74 correspond à un empilement de sphères identiques ce qui n'est pas le cas dans cette structure.

72. Étude d'une perovskite

a) Projections : sur un plan correspondant à une face du cube ; sur un plan parallèle au précédent décalé de $a/2$; sur un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face du cube.



La maille contient un ion Ti^{4+} entouré de 6 O^{2-} (coordinence 6 pour Ti^{4+}), 8 Ba^{2+} (commun à 8 mailles soit 1 Ba^{2+} par maille) entourés de 8 O^{2-} (coordi-

nence 6 pour Ba^{2+}) et 6 O^{2-} (commun à 2 mailles soit 3 O^{2-} par maille) entourés de 2 Ti^{4+} à la distance $a/2$ (coordinence 2 pour O^{2-}).

- b) Les contacts anion cation conduisent à $a\sqrt{2} = 2(r_{Ba^{2+}} + r_{O^{2-}})$ et $a = 2(r_{Ti^{4+}} + r_{O^{2-}})$ soit $k = \sqrt{2}$ relation qui n'est pas vérifiée par les rayons expérimentaux. Le contact Ti^{4+}/O^{2-} à $a = 402 \text{ pm}$ et le contact Ba^{2+}/O^{2-} conduit à $a = 426 \text{ pm}$ qui est donc le contact limitant : les ions Ba^{2+} et O^{2-} sont au contact. Dans la structure $CaTiO_3$, il y a contact Ti^{4+}/O^{2-} et l'ion Ti^{4+} au centre du cube est fixe (le contact Ti^{4+}/O^{2-} conduit à $a = 402 \text{ pm}$ et le contact Ca^{2+}/O^{2-} conduit à $a = 356 \text{ pm}$). Dans la structure de $BaTiO_3$, l'ion Ti^{4+} au centre du cube peut se déplacer autour de sa position d'équilibre (contact Ba^{2+}/O^{2-}) : il y a alors non coïncidence du barycentre des charges négatives et positives d'où la ferroélectricité.
- c) $\rho_{BaTiO_3} = M_{BaTiO_3} / N_A a^3 \Rightarrow a = 399 \text{ pm}$. Cette valeur est inférieure à celle prévue par un modèle purement ionique ($a = 426 \text{ pm}$) : les liaisons sont ionocovalentes.

73. Le nitrure de bore

a) Le nitrure de bore est isoélectronique du carbone, il est donc normal de trouver des structures identiques. La maille représentée contient 2 BN par maille et a pour volume $3a^2 c \sqrt{3}/2$.

La masse volumique de BN est donc

$$\rho_{BN} = 2M_{BN} / (N_A 3a^2 c \sqrt{3}/2) = 2260 \text{ kg.m}^{-3}$$

b) La maille de la borazone contient 4 BN et a comme paramètre $a\sqrt{3}/4 = d_{BN}$. La densité de la borazone est $d = 4M_{BN} / \rho_{eau} N_A a^3 = 3460 \text{ kg.m}^{-3}$

pour plus de livres gratuits visitez :
www.biblio-scientifique.com

Chapitre 2

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Les ordres de grandeur utiles

Constantes de vitesse

Durée de demi-vie d'une désintégration radioactive (1 ^{er} ordre)	De la nanoseconde à l'âge de l'univers $^{238}\text{U} : t_{1/2} = 4,5$ milliards d'année $^{14}\text{C} : t_{1/2} = 5700$ ans
--	--

Énergies

Énergie d'activation	$E_a = 20$ à 800 kJ.mol^{-1}
Énergies de liaison	$E_{\text{C-C}} = 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{\text{Cl-Cl}} = 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Manométrie

Pression atmosphérique	$P_{\text{atm}} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg}$
Masse molaire de l'air	$M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Conductimétrie

Conductivité de l'eau pure	$\sigma = 5,5.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$
Conductivités ioniques molaires limites	$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = 35 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$
	$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 20 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$
	$\lambda_{\text{ion}}^0 = z_{\text{ion}} \lambda_{\text{eq,ion}}^0 = 4 \text{ à } 9 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$

Spectrophotométrie UV-visible

Longueur d'onde du visible	$\lambda = 400$ à 800 nm
Coefficient d'absorption molaire	$\epsilon = 0$ à $10^6 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$

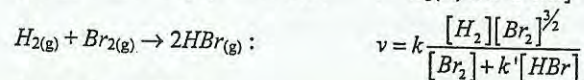
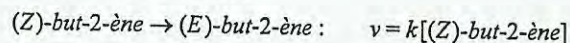
Le cours d'abord

Système physico-chimique

1. À partir d'une réaction modèle (la combustion du propane) et de concentrations initiales, définir l'avancement d'une réaction puis le taux de conversion par rapport à un réactif. Dans quels cas est-il intéressant de définir un taux de conversion ?
2. Préciser les relations qui existent entre la pression partielle d'un constituant, sa concentration, sa fraction molaire et la pression totale, pour un système fermé en phase gazeuse considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits.
3. Donner un exemple de quatre grandeurs intensives définissant un système physico-chimique, puis faire de même avec quatre grandeurs extensives. Rappeler la définition de ces termes.
4. Définir la masse molaire moyenne d'un mélange gazeux, retrouver la valeur de la masse molaire de l'air à partir de sa composition (approximativement 20 % de O_2 et 80 % de N_2). Quelle est la masse molaire d'un gaz dont la densité est 3 ?

Lois de vitesse et constante de vitesse

5. Au cours de la réaction : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant donnée, $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$; en déduire la vitesse globale de la réaction ainsi que les vitesses d'apparition des deux produits.
6. Comment est-il possible de déterminer graphiquement la vitesse globale d'une réaction à un instant t_0 ?
7. Rappeler la définition des expressions suivantes : constante de vitesse, ordre global et ordre partiel. Existe-t-il des réactions sans ordre ? Dans les exemples ci-dessous, quels sont les ordres courants et initiaux ?



8. Quelle loi permet de préciser l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction ? Proposer une méthode de détermination graphique permettant de calculer les grandeurs introduites dans cette loi.

Actes élémentaires

9. Définir un acte élémentaire. Donner un exemple.

10. Une réaction qui admet un ordre est-elle forcément un acte élémentaire ? Un acte élémentaire admet-il forcément un ordre global ? Évoquer la loi de Van't Hoff.

Cinétique formelle

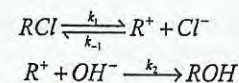
11. On étudie la réaction : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. Connaissant l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps, proposer une méthode graphique pour déterminer si l'ordre de la réaction est 0, 1 ou 2. Préciser la dépendance du temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale.
12. Quel est le principe (et l'intérêt) de la méthode de dégénérescence de l'ordre ?
13. On considère deux processus élémentaires $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. Écrire la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction en fonction des constantes de vitesse, puis déterminer l'évolution des concentrations de A et B. Représenter graphiquement leur évolution.
14. On s'intéresse à deux actes élémentaires se produisant en phase homogène : $A \xrightarrow{k_1} B$ et $A \xrightarrow{k_2} C$. Déterminer l'évolution des concentrations de A, B et C (A est le seul composé initialement présent).

Méthodes expérimentales

15. Rappeler les lois de Biot, Beer-Lambert et Kholrausch. Préciser les unités des grandeurs employées dans ces différentes lois.

Mécanismes

16. À partir de l'exemple $R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} I_R \xrightarrow{k_2} P$, illustrer les termes suivants : énergie d'activation, état de transition et intermédiaire réactionnel à l'aide d'une représentation $E_p = f(C.R.)$, énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction. Quelles sont les différences fondamentales entre « état de transition » et « intermédiaire réactionnel » ?
17. Préciser les différences entre mécanisme par stades (ou en séquence ouverte) et mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée). Donner un exemple de chaque.
18. Dans le cas d'un mécanisme en chaîne, qu'appelle-t-on « maillon » ? Comment retrouver l'équation chimique de la réaction ?
19. Qu'est-ce que l'AEQS (ou principe de Bodenstein) ? Préciser les conditions de validité. Illustrer cette notion en étudiant la réaction $RCI + HO^- \rightarrow ROH + Cl^-$ dont le mécanisme est le suivant :



$10^5 \cdot t$ (s)	0	1	4	9	19	∞
$[Fe^{3+}]$ (mol.L ⁻¹)	0	0,05	0,08	0,09	0,095	0,1

Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

27. On étudie une substitution nucléophile $CH_3CH_2Cl + OH^- \xrightarrow{k} CH_3CH_2OH + Cl^-$.

Expérience n°1 : $[CH_3CH_2Cl] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[OH^-] = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

t (min)	0	10	20	30	40
$10^3 \cdot [CH_3CH_2Cl]$ (mol.L ⁻¹)	10	5,0	2,5	1,2	0,6

Expérience n°2 : $[CH_3CH_2Cl] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[OH^-] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

t (min)	0	10	20	30	40
$10^3 \cdot [CH_3CH_2Cl]$ (mol.L ⁻¹)	10	7,1	5,0	3,5	2,5

En déterminant les temps de demi-réaction à différentes origines, déterminer l'ordre partiel par rapport à CH_3CH_2Cl . Déterminer ensuite l'ordre partiel par rapport à OH^- et la constante de vitesse k .

28. Calculer l'énergie d'activation de la décomposition de l'éthanal à partir des données ci contre :

T (°C)	427	487	537	727
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,105	0,789	145

À l'aide d'une analyse dimensionnelle, déterminer l'ordre de la réaction.

29. La vitesse de décomposition de l'oxyde de méthyle $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ est d'ordre 1. L'oxyde étant initialement seul, on mesure la densité du mélange $d = 0,56$ après une demi-heure. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
30. On étudie la décomposition du protoxyde d'azote (gaz hilarant) dont la cinétique est d'ordre 1 : $N_2O_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$. Partant de N_2O pur sous $P_0 = 760 \text{ mm Hg}$, la pression totale P vaut 765 mm Hg une heure après. Déterminer la constante de vitesse de la réaction sachant que la réaction a lieu dans un récipient fermé.
31. On considère la réaction auto-catalysée suivante $A \xrightarrow{k} P$ d'ordre partiel 1 par rapport à A et P . Déterminer l'évolution de la concentration du produit en considérant initialement la concentration de A égale à a et celle de P égale à p .
32. On considère la désintégration de la famille radioactive suivante :
- $$^{239}\text{U} \xrightarrow{23,5 \text{ min}} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{2,35 \text{ jours}} ^{239}\text{Pu}$$
- On suppose U seul à $t = 0$. Les durées indiquées correspondent aux temps de demi-vie. Dans le passage de l'Uranium au Plutonium, peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) au Neptunium ? Justifier la réponse. Au bout de combien de temps la teneur en Np est-elle maximale ?
33. La renaturation d'une double hélice ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :

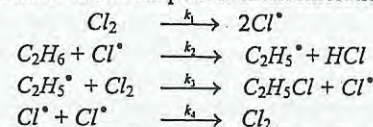


Donner l'expression de la vitesse globale de réaction dans le cas où l'on applique l'AEQS à l'hélice instable, puis dans l'hypothèse où l'on considère l'équilibre comme très rapide (ou que l'étape 2 est cinétiquement déterminante).

34. Les réactions suivantes peuvent-elles constituer des actes élémentaires ?

- a) $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2O_4$;
 b) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$;
 c) $H_2C=NH + H_2O \rightarrow H_2C=O + NH_3$.

35. On propose le mécanisme suivant pour la monochloration de l'éthane :



Écrire l'équation bilan de la réaction, préciser le rôle des différentes étapes. Donner l'expression de la vitesse globale de réaction. Déterminer l'énergie d'activation de la transformation globale en fonction des actes élémentaires des différentes étapes. Comment provoquer la première étape ? Que manque-t-il dans la dernière ?

Questions de réflexion ; chimie pratique

36. Comment détermine-t-on les dates de consommation limite d'un aliment ? Pour une boîte de conserve, est-il nécessaire d'attendre 5 ans, et de vérifier régulièrement la quantité de bactéries indésirables, ou peut-on le prévoir à l'aide d'analyses effectuées sur des durées plus courtes ?
37. Un homme boit $\frac{1}{2}$ litre de vin rouge à 12°, peut-il prendre sa voiture (sachant que la limite légale est de 0,5 g.L⁻¹ d'alcool dans le sang), et sinon combien de temps doit-il attendre ? On considère que l'étape cinétiquement déterminante est l'oxydation de l'alcool dans le sang. Cette réaction d'ordre nul montre qu'il faut une heure pour passer de 1 g.L⁻¹ à 0,8 g.L⁻¹. 12° correspondent à 12 % d'éthanol en masse et on considère que le volume de tous les fluides corporels représente 40 L.
(L'abus d'alcool est dangereux pour la santé, à consommer avec modération).
38. La théophylline est un médicament utilisé dans le traitement de l'asthme. On mesure sa concentration dans le sang en fonction du temps écoulé après injection. Le tableau ci-contre a été obtenu pour un patient dont la température corporelle est 37,2 °C. Les mêmes mesures effectuées sur d'autres patients fiévreux montrent que l'élimination du médicament est deux fois plus rapide à 40,5 °C. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction ? Quelle est la constante de vitesse à 40,5 °C ?

temps après l'injection (heures)	théophylline (mg.L ⁻¹)
1	16,4
2	13,4
3	11,0
4	8,99
5	7,36

39. Après la catastrophe de Tchernobyl dont le principal élément radioactif combustible était ^{235}U (de durée de demi-vie 700 millions d'années), combien de temps faudra-t-il attendre avant que 99 % d'uranium n'ait disparu ?
40. Aux origines du système solaire, l'abondance des deux isotopes de l'uranium (^{238}U et ^{235}U) était similaire. Mais actuellement, l'uranium naturel est constitué de seulement 0,7 % de ^{235}U (durée de demi-vie 700 millions d'années) contre 99,3 % d'uranium ^{238}U (durée de demi-vie 4,5 milliards d'années). Quel est l'âge du système solaire ?
41. La datation au carbone 14 (élément radioactif de durée de demi-vie 5 730 ans) est utilisée pour dater un fragment d'os ancien contenant 12 g de carbone (essentiellement du carbone 12). Calculer le nombre d'atomes de carbone 12 présents dans l'échantillon. Ce fragment a une activité de 0,1 Bq c'est-à-dire que l'on observe 0,1 désintégration radioactive par seconde. Calculer le nombre d'atomes de ^{14}C qu'il contient. Quel est l'âge de ce fragment d'os ?
On admet que la proportion des deux isotopes du carbone (^{12}C et ^{14}C) est constante dans l'atmosphère et dans les êtres vivants et qu'il en a toujours été ainsi. Cette proportion est de $x = 1,3 \cdot 10^{-12}$ atome de ^{14}C pour un atome de ^{12}C .
42. Sachant que les appareils de comptage actuels peuvent difficilement faire mieux que 0,02 impulsions par minute et par gramme de carbone, déterminer l'âge limite pour la méthode de datation au ^{14}C (durée de demi-vie 5 730 ans et rapport isotopique $1,3 \cdot 10^{-10}$ %, voir la question 41.).
43. Quel est le millésime d'un vin qui contient 18 % du tritium (isotope radioactif de durée de demi-vie 12 ans) normalement présent dans l'eau ?
44. L'isopropénilycyclobutane (noté A) suit deux modes de décomposition parallèles :
- $$A \xrightarrow{k_1} \text{isoprène} + \text{C}_2\text{H}_4$$
- $$A \xrightarrow{k_2} 1\text{-méthylcyclohexène}$$
- À partir des données expérimentales ci-contre, déterminer les énergies d'activation de chaque étape puis l'énergie d'activation de la transformation globale.
- | $T(^{\circ}\text{C})$ | $10^4 k_1 (\text{s}^{-1})$ | $10^4 k_2 (\text{s}^{-1})$ |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 311,4 | 0,4430 | 0,2800 |
| 325,9 | 1,306 | 0,7850 |
| 332,9 | 2,269 | 1,269 |
| 338,6 | 3,305 | 1,992 |
| 350,9 | 7,447 | 4,115 |
45. Les fluorohalogénométhanés, et en particulier CFCl_3 , sont des composés très stables. Toutefois CFCl_3 se dissocie, à l'altitude de la couche d'ozone, suivant la réaction :
- $$\text{CFCl}_3 \rightarrow \text{CFCl}_2^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet}$$
- Proposer un mécanisme expliquant la destruction de l'ozone O_3 en dioxygène en présence de CFCl_3 , en admettant que :
- l'amorçage de la réaction en chaîne est dû aux seuls atomes de chlore,
 - dans la phase de propagation, les seuls radicaux chlorés qui apparaissent sont $\text{Cl}^{\bullet}$ et $\text{ClO}^{\bullet}$,
 - le radical $\text{CFCl}_2^{\bullet}$ ne joue aucun rôle.
46. À haute température (T entre 520 et 720 K), l'éthane C_2H_6 se décompose pour donner un mélange constitué principalement de H_2 , C_2H_4 , CH_4 et C_4H_{10} . On a proposé le mécanisme suivant :

- (1) $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_1} 2\text{CH}_3^{\bullet}$
- (2) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^{\bullet} \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} + \text{CH}_4$
- (3) $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} \xrightarrow{k_3} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^{\bullet}$
- (4) $\text{H}^{\bullet} + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} + \text{H}_2$
- (5) $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} + \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} \xrightarrow{k_5} \text{C}_4\text{H}_{10}$
- (6) $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} + \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet} \xrightarrow{k_6} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$

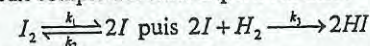
Montrer que, dans l'hypothèse d'état stationnaire pour tous les radicaux libres, la production de méthane CH_4 suit une loi de vitesse du premier ordre, tandis que la production d'hydrogène H_2 suit une loi de vitesse d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à C_2H_6 .

47. Le mécanisme exact de la synthèse de l'eau : $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ reste encore indéterminé. On peut néanmoins proposer dans le désordre le mécanisme réactionnel suivant :

- (1) $\text{H}^{\bullet} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HO}^{\bullet} + \text{O}^{\bullet}$
- (2) $\text{HO}^{\bullet} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{H}_2\text{O} + \text{H}^{\bullet}$
- (3) $\text{H}^{\bullet} \xrightarrow{k_3} \text{H}_{\text{adsorbé}}$
- (4) $\text{H}_2 \xrightarrow{k_4} 2\text{H}^{\bullet}$
- (5) $\text{O}^{\bullet} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_5} \text{HO}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}$

Identifier les différentes étapes du mécanisme. Écrire l'AEQS pour les trois intermédiaires $\text{O}^{\bullet}$, $\text{H}^{\bullet}$ et $\text{HO}^{\bullet}$. En déduire la vitesse de formation de l'eau en fonction des $k_1, k_3, k_4, [\text{H}_2]$ et $[\text{O}_2]$. Que se passe-t-il pour $[\text{O}_2] = \frac{k_3}{2k_1}$?

48. Il est encore couramment admis que la réaction $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ en phase gazeuse est un processus élémentaire, en fait Sullivan (*J. Chem phys.* 46, 73, 1967) a proposé un mécanisme rendant mieux compte des faits expérimentaux :



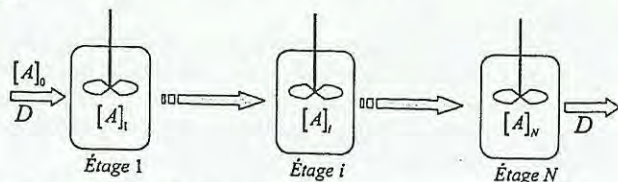
Déterminer la vitesse globale de réaction. À quelles conditions retrouve-t-on l'idée initiale d'un mécanisme bimoléculaire ?

49. Pourquoi parle-t-on parfois de réactions faciles (resp. difficiles) et non de réactions rapides (resp. lentes) ?
50. On fait tomber une goutte d'eau oxygénée sur le sol propre, rien ne se passe. En revanche il y a apparition de bulles si l'eau oxygénée est mise en contact d'une plaque ou d'un morceau de platine. Expliquer.

51. Réacteur ouvert

On considère la réaction suivante $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ d'ordre 1. Cette réaction a lieu dans un réacteur isotherme constitué de N étages identiques, de volume V et parfaitement agité. Le réacteur est alimenté en permanence à débit constant D par une solution de A de concentration $[A]_0$. En régime permanent, on constate que les

concentrations $[A]_1 \dots [A]_i \dots [A]_N$ en A dans les étages 1, ..., i , ..., N sont constantes dans le temps.

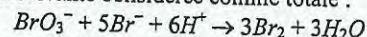


- À partir d'un bilan de matière, trouver la relation reliant $[A]_i$ et $[A]_{i-1}$.
On pose $V/D = \tau$. Quelle est la signification physique de ce paramètre ?
 - Calculer le nombre d'étages à utiliser pour que le taux de conversion de A soit supérieur ou égal à 0,8 à la sortie du réacteur.
 - Quel serait le volume V' d'un réacteur à un seul étage réalisant le même taux de conversion ?
- Données : $V = 50 \text{ L}$, $D = 10 \text{ L.min}^{-1}$; pour $[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 13 \text{ min}$.

Exercices

52. Détermination de 3 ordres partiels

On considère la réaction suivante considérée comme totale :



On suppose que la réaction est d'ordre α par rapport à BrO_3^- , β par rapport à Br^- et γ par rapport à H^+ et de constante de vitesse k . Une expérience menée à 0°C , à partir des conditions initiales : $[\text{BrO}_3^-]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 0,143 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}^+]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ a donné les résultats suivants :

$t \text{ (s)}$	0	100	200	500	1000	2000	3000	5000
$[\text{BrO}_3^-] \cdot 10^4 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10	9,61	9,24	8,20	6,73	4,53	3,05	1,38

- Déterminer l'ordre α . Calculer le temps de demi-réaction dans ces conditions.

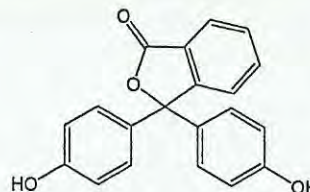
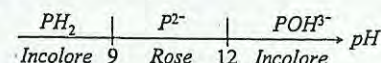
Dans une autre série d'expériences, faites à la même température, pour différentes concentrations initiales on chronomètre le temps t_1 au bout duquel la concentration en BrO_3^- diminue de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

	(I)	(II)	(III)
$[\text{BrO}_3^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,111	0,111	0,111
$[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,100	0,100	0,200
$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,200	0,100	0,100
$t_1 \text{ (s)}$	8,1	32,4	16,2

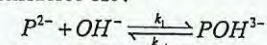
- Expliquer pourquoi on peut considérer que l'ordre apparent de la réaction est nul dans ces conditions.
- Déterminer les ordres β et γ . En déduire la constante de vitesse k à 0°C .

53. Suivi par spectrophotométrie d'une réaction renversible (*)

La phénolphthaléine (ci-dessous) notée PH_2 possède trois formes acido-basiques de couleurs différentes :



La décoloration de P^{2-} en PH_2 est très rapide (indicateur coloré acido-basique) alors que celle de P^{2-} en POH^{3-} est bien plus lente. On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction par spectrophotométrie. L'équation chimique de la réaction considérée est :



Au temps $t=0$, on introduit 12 gouttes de phénolphthaléine P^{2-} dans une solution de soude de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration en POH^{3-} est nulle à l'instant initial. On appelle x la concentration en POH^{3-} à l'instant t , et x_∞ la concentration en POH^{3-} à l'équilibre.

- Exprimer la vitesse de disparition de P^{2-} en fonction de x . Montrer que l'on peut se ramener à un schéma cinétique simple du premier ordre de constante de vitesse $k = k'_1 + k_{-1}$, ($k'_1 = k_1 [\text{OH}^-]_0$) et en déduire l'expression de x en fonction du temps, de x_∞ et de la constante k .
- La cinétique est suivie par spectrophotométrie. Dans les conditions choisies ($\lambda = 550 \text{ nm}$) seule la phénolphthaléine absorbe. Donner la relation entre $A(t)$, A_0 , A_∞ (respectivement absorbance à l'instant t , à l'instant initial et à l'équilibre) et t .
- Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. En déduire k , k'_1 , et k_{-1} .

$t \text{ (s)}$	20	90	180	270	360	480	600	720	810	930	∞
A	1,44	1,29	1,12	0,98	0,86	0,73	0,62	0,54	0,48	0,43	0,20

Comment trouver k_1 ?

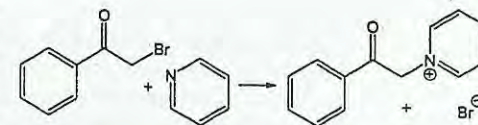
54. Conductimétrie

On étudie la réaction de substitution nucléophile de la pyridine sur un dérivé halogéné (le bromure de phénacyle) par conductimétrie.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 1,56 g de pyridine et on complète à 100 mL avec du méthanol. Puis on pèse 0,20 g de bromure de phénacyle dans un erlenmeyer de 250 mL. On y verse alors les 100 mL de la solution de méthanol et on déclenche le chronomètre. On enregistre la conductivité σ de la solution en fonction du temps, et on obtient les données suivantes :

$t \text{ (min)}$	1	10	15	20	25	30	40	50	∞
$\sigma \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	0,56	5,5	8,2	10,8	13,3	15,8	20,7	25,4	140

- Calculer les concentrations initiales en réactifs.
- Déterminer l'ordre partiel par rapport au bromure de phénacyle.



55. Polarimétrie

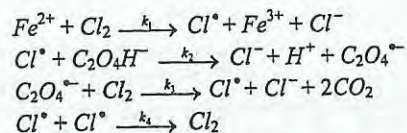
En solution aqueuse acide, le saccharose S s'hydrolyse totalement en donnant du glucose G et du fructose F selon la réaction : $S + H_2O \longrightarrow G + F$. On suit la réaction d'hydrolyse à un pH donné et à température constante en mesurant à différentes dates t l'angle de rotation α du plan de polarisation de la lumière. On note $[\alpha_{0S}]$, $[\alpha_{0G}]$ et $[\alpha_{0F}]$ les pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs du saccharose, du glucose et du fructose. À la date $t=0$ on a : $[S]_0 = a_0$ et $[F] = [G] = 0$. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

t (s)	0	400	1000	2000	4000	∞
α_t (°)	$\alpha_0 = 22,74$	18,10	12,51	5,72	-1,61	$\alpha_\infty = -7,20$

- a) Intégrer la loi de vitesse sur l'intervalle de temps $(0, t)$, en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S .
- b) En déduire la relation : $\ln \left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right) = -kt$, vérifier l'ordre 1 puis déterminer la constante de vitesse.

56. Mécanisme en chaîne

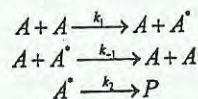
On étudie l'oxydation de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par le dichlore, accélérée par les ions Fe^{2+} :



- a) Écrire l'équation bilan et identifier les différentes étapes.
- b) Déterminer la vitesse globale de la réaction en fonction des concentrations des réactifs.
- c) L'ion Fe^{2+} est-il un catalyseur ?
- d) On définit la longueur de chaîne ℓ comme le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'initiation. Déterminer son expression. Commenter.

57. Mécanisme de Lindemann

Il arrive souvent que des réactions en phase gazeuse, à volume constant, suivent des lois cinétiques complexes mais tendant vers le premier ordre par élévation de pression et vers le second ordre par diminution de pression. On peut proposer un mécanisme simplifié selon :

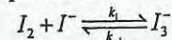


- a) Commenter ce mécanisme. Que représente $A^\bullet$? Quel est le bilan de la réaction ? Appliquer l'AEQS à $A^\bullet$ et en déduire la loi de vitesse.
- b) Que devient la loi de vitesse à haute pression ? à basse pression ?
- c) Dans les deux cas, relier l'énergie d'activation de la réaction E_A aux énergies d'activation des étapes élémentaires E_1 , E_{-1} et E_2 .

- d) Déterminer la loi de vitesse si l'étape 2 est l'étape cinétiquement déterminante, en supposant que les réactions (1) et (-1) forment un équilibre rapide.

58. Méthode de relaxation

Les méthodes de *relaxation*, développées vers 1950 par Eigen (prix Nobel 1967), permettent d'étudier des réactions dont les temps caractéristiques sont très faibles (inférieurs aux durées de mélange). La méthode consiste à étudier un système réactif déjà mélangé puis légèrement écarté de sa position d'équilibre. On s'intéresse ici à la réaction de complexation dont l'équation est :



On note k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse des deux réactions, supposées élémentaires. Le système en équilibre est écarté de sa position d'équilibre par une brusque variation de température sous illumination par un laser. Le retour à l'équilibre est caractérisé par un *temps de relaxation* τ dont la valeur dépend des concentrations initiales de I_2 et I^- .

$[I_2]$ (mol.L ⁻¹)	0,57	1,58	2,39	2,68	3,45
$[I^-]$ (mol.L ⁻¹)	0,36	0,24	0,39	0,16	0,14
τ (ns)	70,7	50,0	39,0	37,2	32,4

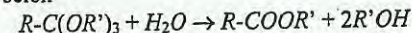
- a) On note a , b , c les concentrations (dans l'état final d'équilibre) respectivement de I^- , I_2 et I_3^- . Les concentrations effectives au temps t de ces espèces sont notées respectivement $(a+x)$, $(b+x)$ et $(c-x)$. Écrire l'équation donnant la vitesse de formation de l'ion I_3^- . On suppose la perturbation suffisamment faible pour pouvoir négliger les termes du second ordre.
- b) Sachant que a , b , c sont les concentrations à l'équilibre, déterminer la relation qui les lie à k_1 et k_{-1} .
- c) Montrer que l'équation différentielle en x se met sous la forme suivante :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{x}{\tau}$$

- d) Exprimer τ à l'aide de a , b , c , k_1 et k_{-1} . En déduire la valeur des constantes de vitesse.

59. Catalyse acido-basique généralisée ou spécifique

L'hydrolyse d'une mole d'orthoester conduit à l'obtention d'une mole d'ester et de deux moles d'alcool selon



En l'absence d'une catalyse acide, la réaction est très lente. On étudie la cinétique de la catalyse du triméthylorthoéthanoate (R et R' sont des groupements méthyle).

- a) La réaction est réalisée dans un solvant approprié, en présence d'un excès d'eau et en présence d'un acide fort en grand excès. On cherche à déterminer les ordres partiels par rapport à $R-C(OR')_3$ et à H^+ , la vitesse de réaction v s'écrivant :

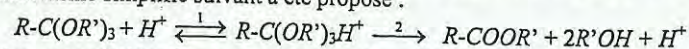
$$v = k_H [R-C(OR')_3]^p [H^+]^q$$

On mesure le temps de demi-réaction pour différentes valeurs de la concentration initiale d'orthoester $[R-C(OR')_3]_0$: la valeur du temps de demi-réaction est

indépendante de $[R-C(OR')_3]_0$. Quel est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'orthoester ?

On détermine la valeur de la constante apparente k_{app} de la réaction, réalisée dans les conditions précédentes, pour différentes valeurs de la concentration en acide fort : la courbe $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln([H^+])$ est une droite de pente égale à 1. Montrer que l'on peut en déduire l'ordre partiel par rapport à H^+ et la valeur de k_H .

b) Le mécanisme simplifié suivant a été proposé :



Montrer que si l'équilibre 1 s'installe très rapidement, alors que l'étape 2 est beaucoup plus difficile, cela conduit à la loi de vitesse déterminée dans la question a).

c) On réalise la catalyse au moyen d'un acide faible HA de constante d'acidité K_A . Il y a alors coexistence de deux mécanismes de catalyse : la catalyse par les ions H^+ et la catalyse par l'acide faible. Dans ce dernier cas, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k_{HA} [R-C(OR')_3]^{p'} [HA]^{q'}$$

$$\text{avec } p' = p \text{ et } q' = q.$$

On étudie la réaction avec une concentration d'acide faible $[HA]$ constante. Montrer que $d[R-C(OR')_3]/dt = -k_{obs} [R-C(OR')_3]$ et exprimer k_{obs} .

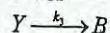
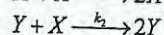
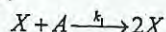
L'expérience donne les résultats suivants, pour $[HA] = 0,034 \text{ mol.L}^{-1}$.

$k_{obs} (\text{min}^{-1})$	0,00904	0,0130	0,0204	0,0255	0,0328
$10^6 [H^+] (\text{mol.L}^{-1})$	4,38	8,79	17,5	26,1	34,8

Déterminer graphiquement les valeurs des constantes de vitesse k_H et k_{HA} .

60. États stationnaires hors d'équilibre : réactions oscillantes (*)

Le modèle le plus simple de réactions oscillantes a été élaboré dès 1920 par le biomathématicien Alfred Lotka avec le schéma cinétique et les hypothèses suivantes. On considère un réacteur chimique ouvert, continuellement alimenté en espèce A de façon à maintenir sa concentration constante. Cet apport de matière maintient le système éloigné d'un état d'équilibre. Au sein de ce réacteur se produisent les réactions élémentaires chimiques suivantes entre l'espèce A , et les espèces X et Y dont les concentrations sont variables :



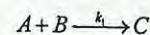
a) Les deux premières réactions sont dites autocatalytiques, justifier.

b) Exprimer $\frac{d[X]}{dt}$ et $\frac{d[Y]}{dt}$. Montrer qu'il existe un état stationnaire (X_s, Y_s).

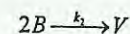
c) On se place au voisinage de l'état stationnaire $[X] = X_s + x$ et $[Y] = Y_s + y$ avec $x \ll X_s$ et $y \ll Y_s$. Établir et résoudre les équations différentielles en x et y en négligeant les termes du second ordre. En déduire la période des oscillations.

61. Réactions jumelles (*)

L'addition du propène (A) au buta-1,3-diène (B) conduit au cyclohex-3-ène carbaldéhyde (C) selon une réaction de Diels Alder. Cette réaction est toujours accompagnée de la dimérisation du butadiène (V) selon :



$$v_1 = k_1 xy$$



$$v_2 = k_2 y^2$$

En note x et y les concentrations en A et B . À 591,1 K, les constantes valent (unités SI) $k_1 = 70,6 \cdot 10^{-6}$ et $k_2 = 8,02 \cdot 10^{-6}$.

a) Soit $z = y/x$, établir l'équation différentielle $dz/dx = f(x, z)$. Montrer qu'il existe une solution stationnaire z_1 .

Un mélange équimolaire des deux réactifs, confiné en enceinte isochore sous une pression initiale de 1100 mbar, est porté à 591 K.

b) Établir l'expression de la solution $z = h(x)$ en utilisant $x_0 = x(t=0)$, z_0 et z_1 .

Déterminer les pressions partielles des divers constituants (A , B , C et V) lorsque A a réagi à 80 %.

c) Quelle est la proportion de A subsistant au bout d'un temps infini ?

Travaux Pratiques

62. Rappeler le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible. Quelle gamme de longueurs d'onde est accessible par ce dernier ? Pourquoi est-il parfois nécessaire d'utiliser des cellules de quartz lors d'une mesure de spectrophotométrie ?

63. Quelles sont les limites expérimentales d'application de la loi de Beer-Lambert ?

64. Lorsqu'on étudie la cinétique d'une réaction à l'aide d'un spectrophotomètre, pourquoi se place-t-on en général à la longueur d'onde où le composé présente un maximum d'absorbance ?

65. Qu'appelle-t-on « faire le zéro » lors d'une expérience de spectrophotométrie ?

66. En milieu basique, la phénophtaléine est de couleur rouge-violet, quelle est la longueur d'onde pour laquelle on observe un maximum de l'absorbance ?

67. Rappeler le principe de fonctionnement d'un conductimètre.

68. Comment étalonne-t-on un conductimètre ? Est-ce que cette opération est nécessaire pour le suivi d'une cinétique de réaction ?

69. Pourquoi le conductimètre est-il alimenté par la tension alternative du secteur, et non pas par une simple pile ?

70. Lors d'un suivi cinétique, on souhaite déterminer la concentration d'un réactif à un instant donné, à l'aide d'un dosage pHmétrique. On prélève un échantillon de la

solution ; pourquoi est-il préférable de le refroidir ou de le diluer ? Peut-on ajouter directement des glaçons à l'échantillon ?

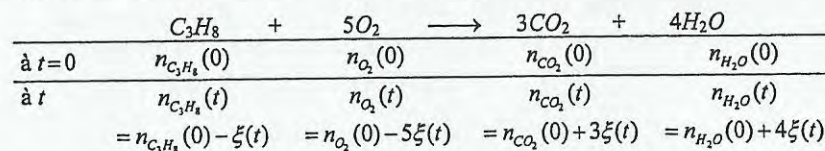
Réponses aux questions

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Le cours d'abord

Système physico-chimique

1. On considère la réaction ci-dessous et on note $\xi(t)$ son avancement :



On pose généralement à l'instant initial $\xi(t=0)=0$, donc : $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ où ν_i

est le coefficient stoechiométrique algébrisé : -1 pour C_3H_8 ; -5 pour O_2 ; $+3$ pour CO_2 et $+4$ pour H_2O . La définition de ξ est indépendante du composé choisi.

La grandeur ξ est extensive (mole), on préfère parfois introduire des grandeurs intensives associées, dans ce cas on définit le taux (ou degré) d'avancement (ou de conversion) par rapport au réactif limitant (noté A):

$$\tau_A = \frac{\text{quantité de } A \text{ ayant réagi}}{\text{quantité de } A \text{ initiale}} = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)} \text{ alors : } \tau_A = \frac{|\nu_A| \xi}{n_A(0)}$$

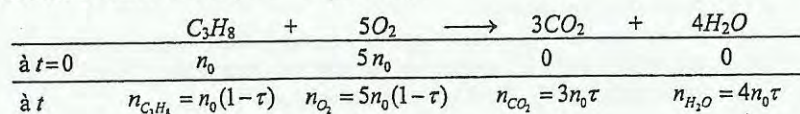
Par exemple :

$$\tau_{C_3H_8} = \frac{|\nu_{C_3H_8}| \xi}{n_{C_3H_8}(0)} = \frac{\xi}{n_{C_3H_8}(0)} \text{ ou } \tau_{O_2} = \frac{|\nu_{O_2}| \xi}{n_{O_2}(0)} = \frac{5\xi}{n_{O_2}(0)} \text{ (selon le réactif limitant).}$$

Il est plus intéressant d'introduire le taux d'avancement dans le cas où les réactifs sont introduits en quantités stoechiométriques (sans produit). En effet, dans notre exemple, si $n_{O_2}(0) = 5 n_{C_3H_8}(0) = n_0$ et $n_{CO_2}(0) = n_{H_2O}(0) = 0$, on écrit :

$$\tau_{C_3H_8} = \frac{\xi}{n_0} = \tau_{O_2} = \tau \text{ ainsi la définition de } \tau \text{ est univoque. Il en est de même pour les}$$

réactions de dissociation ($A \longrightarrow$ produits).



2. On considère un mélange idéal de N gaz parfaits noté A_i de pression partielle P_i , de quantité de matière n_i dans un volume V à la température T . On pose n la quantité totale de matière gazeuse $n_{\text{ig}} = \sum_i n_i$, alors la fraction molaire du constituant A_i est

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ig}}}. \text{ D'après la loi des gaz parfaits, la pression partielle est } P_i = n_i \frac{RT}{V}, \text{ la}$$

pression qu'aurait le gaz s'il était seul à la même température et dans le même volume. On peut écrire $P_i = x_i \frac{nRT}{V} = x_i P$ (car $n_i = x_i n_{\text{ig}}$) où P est la pression totale

du mélange. On vérifie alors $\sum_{i=1}^N P_i = P \sum_{i=1}^N x_i = P$ car $\sum_{i=1}^N x_i = 1$.

3. Une variable extensive est proportionnelle à la quantité de matière ; elle est définie pour l'ensemble du système homogène, par exemple le volume, la masse, la quantité de matière, la charge électrique, l'énergie interne, l'enthalpie ou l'entropie. Une variable intensive est indépendante de la quantité de matière du système ; elle est définie en chaque point du système, par exemple la pression, la température, la concentration molaire, la masse volumique ou l'indice de réfraction.

4. On considère un mélange idéal de N gaz parfaits noté A_i de fraction molaire x_i et de masse molaire M_i . La masse molaire moyenne $\bar{M}$ est définie par $\bar{M} = \sum_{i=1}^N x_i M_i$.

Dans le cas de l'air $M_{\text{air}} = x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} = 0,2 \times 32 + 0,8 \times 28 \approx 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

La densité d'un gaz étant $d = \frac{\bar{M}}{M_{\text{air}}}$, pour $d = 3$, on a $\bar{M} = 87 \text{ g.mol}^{-1}$.

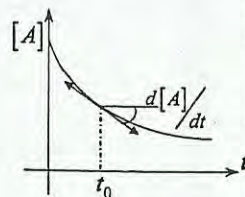
Lois de vitesse et constante de vitesse

5. La vitesse de disparition de N_2O_5 vaut $v_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La

vitesse globale de la réaction est définie par : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$,

ou $v = \frac{v_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2} = \frac{v_{\text{NO}_2}}{4} = v_{\text{O}_2}$ donc $v = v_{\text{O}_2} = 1,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $v_{\text{NO}_2} = 5,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

6. On considère une réaction du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ pour laquelle on connaît l'évolution temporelle de $[A]$. On détermine graphiquement la pente de la tangente à la courbe à l'instant t_0 : $\frac{d[A]}{dt}$. La vitesse globale est alors $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$.



7. Une réaction du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ admet un ordre si l'expérience montre que la vitesse (à température constante) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d : k \text{ est appelée constante de vitesse de la réaction.}$$

a, b, c et d sont les ordres partiels par rapport aux composés A, B, C et D ; ces derniers n'ont *a priori* aucun lien avec les coefficients stœchiométriques.

Les ordres partiels par rapport aux produits sont souvent nuls.

L'ordre global n est donné par la somme des ordres partiels : $n = a + b + c + d$.

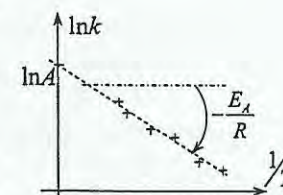
- Si $v = k[Z\text{-but-2-ène}]$: l'ordre courant (et donc initial) de la réaction est 1.

- Si $v = k \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$: la réaction n'admet pas d'ordre courant, mais en début de réaction $[HBr] \approx 0$ (peu de produit apparu) donc la loi de vitesse devient : $v_0 \approx k[H_2]_0[Br_2]_0^{3/2}$: la réaction admet un ordre initial $3/2$.

- Si $v = k[H_2][I_2]$: l'ordre courant (et donc initial) de la réaction est 2.

8. L'effet de la température sur la vitesse de la réaction est donné par la relation d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$



où E_A (J.mol^{-1}) est l'énergie d'activation de la réaction, c'est-à-dire la barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs pour réaliser la réaction. (T est la température absolue et R la constante des gaz parfaits).

Dans le cas (général) où E_A est indépendant de la température cette relation s'intègre pour donner :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad \text{ou} \quad k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

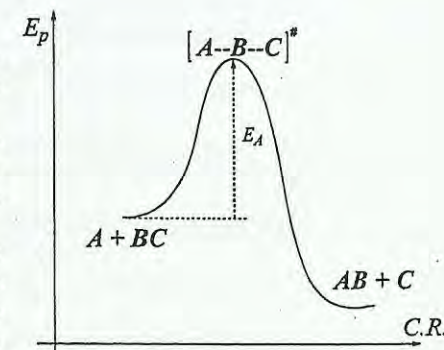
où A est appelé facteur de fréquence (ou facteur préexponentiel). A a la même dimension que k .

La relation $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$ montre alors que la courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite

de pente $-E_A/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$.

Actes élémentaires

9. Un acte élémentaire correspond à une réaction se produisant en une seule étape microscopique (au niveau moléculaire). C'est pourquoi, une réaction est un acte élémentaire si son équation bilan (macroscopique) décrit correctement les phénomènes microscopiques mis en jeu. Un acte élémentaire suppose donc une faible molécularité (pas plus de trois réactifs en collision), un faible réarrangement des structures et des



coefficients stoechiométriques entiers (voir la question 34.).

10. D'après la loi de Van't Hoff, l'ordre global d'un acte élémentaire est égal à sa molécularité, c'est-à-dire aux nombres de réactifs participant à la réaction ; l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est alors égal à son coefficient stoechiométrique. Attention, la réciproque n'est *a priori* pas vraie : une réaction qui admet un ordre (même égal à sa molécularité) n'est pas forcément un acte élémentaire.

Cinétique formelle

11. On étudie la réaction : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ de constante de vitesse k .
1^{ère} hypothèse : l'ordre de la réaction est nul.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]^0 = k \text{ donc : } d[N_2O_5] = -2k \cdot dt.$$

On intègre cette relation entre $[N_2O_5]_0$ à $t = 0$ et $[N_2O_5]$ à t pour obtenir :

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]} d[N_2O_5] = -2k \cdot \int_0^t dt \text{ c'est-à-dire : } [N_2O_5] - [N_2O_5]_0 = -2k \cdot t$$

On retient : $[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 - 2kt$, dans ce cas la courbe $[N_2O_5] = f(t)$ est une droite de pente $-2k$.

À $t = t_{1/2}$, la moitié du réactif a disparu, il reste : $[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$.

$$\text{Donc } [N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2} = [N_2O_5]_0 - 2k \cdot t_{1/2} \text{ on trouve } t_{1/2} = \frac{[N_2O_5]_0}{4k}$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale.

2^{ème} hypothèse : l'ordre de la réaction est un.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]^1 \text{ donc : } \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -2k \cdot dt.$$

On intègre cette relation entre $[N_2O_5]_0$ à $t = 0$ et $[N_2O_5]$ à t pour obtenir :

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -2k \cdot \int_0^t dt \text{ c'est-à-dire } \ln[N_2O_5] - \ln[N_2O_5]_0 = -2k \cdot t.$$

On retient : $\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - 2kt$, dans ce cas la courbe $\ln[N_2O_5] = f(t)$ est une droite de pente $-2k$.

$$\text{À } t = t_{1/2}, \ln[N_2O_5] = \ln\left(\frac{[N_2O_5]_0}{2}\right) = \ln[N_2O_5]_0 - 2k \cdot t_{1/2} \text{ on trouve } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale : cette remarque est très pertinente pour confirmer que l'ordre de la réaction est 1.

3^{ème} hypothèse : l'ordre de la réaction est deux.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]^2 \text{ donc : } \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]^2} = -2k \cdot dt.$$

On intègre cette relation entre $[N_2O_5]_0$ à $t = 0$ et $[N_2O_5]$ à t pour obtenir :

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]^2} = -2k \cdot \int_0^t dt \text{ c'est-à-dire } -\frac{1}{[N_2O_5]} + \frac{1}{[N_2O_5]_0} = -2k \cdot t.$$

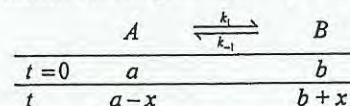
On retient : $\frac{1}{[N_2O_5]} = \frac{1}{[N_2O_5]_0} + 2k \cdot t$, dans ce cas la courbe $\frac{1}{[N_2O_5]} = f(t)$ est une droite de pente $2k$.

$$\text{À } t = t_{1/2}, \frac{1}{[N_2O_5]} = \frac{2}{[N_2O_5]_0} = \frac{1}{[N_2O_5]_0} + 2k \cdot t_{1/2} \text{ on trouve : } t_{1/2} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{1}{[N_2O_5]_0}$$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

12. La méthode précédente ne s'applique que pour 1 réactif (ce qui est loin d'être le cas pour toutes les réactions). Dans le cas d'une réaction du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$ qui admet un ordre, la vitesse s'écrit : $v = k[A]^a[B]^b$. Si la concentration en A reste constante au cours du temps, la vitesse s'écrit $v = k_{app}[B]^b$ (en posant $k_{app} = k[A]^a$). L'ordre de A n'intervient plus dans la loi de vitesse, on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif A . On peut alors appliquer les méthodes d'intégration précédentes puisque seule la concentration de B varie. La concentration d'un réactif peut être considérée comme constante si ce dernier est en excès par rapport aux autres. En effet, pour une réaction totale du type $A + B \rightarrow \text{produits}$ où $[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, en fin de réaction $[A]_{\infty} = [A]_0 = 0,99 \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit une variation de 1 %) et $[B]_{\infty} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit une variation de 100 %). Dans le cas d'un milieu tamponné, la concentration des ions H^+ et OH^- reste constante, on peut donc leur appliquer la dégénérescence de l'ordre.

13. On s'intéresse à une réaction dont l'équation chimique est :



Les équations différentielles vérifiées par le système sont :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] = -\frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{or } [A] = a - x \text{ et } [B] = b + x \text{ donc : } \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1a - k_{-1}b$$

On peut l'écrire sous la forme : $\frac{dx}{dt} + \frac{x}{\tau} = \frac{x_{eq}}{\tau}$ où $\tau = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})}$ (temps caractéristique)

et $x_{eq} = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}}$ avec la condition initiale $x_{(t=0)} = 0$. La solution de cette équation

différentielle est : $x = x_{eq} \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$ ou $x = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}\right)$.

On en déduit les concentrations : $[A] = \frac{k_{-1}(a+b)}{k_1+k_{-1}} + \frac{k_1a-k_{-1}b}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t}$

$$[B] = \frac{k_1(a+b)}{k_1+k_{-1}} - \frac{k_1a-k_{-1}b}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

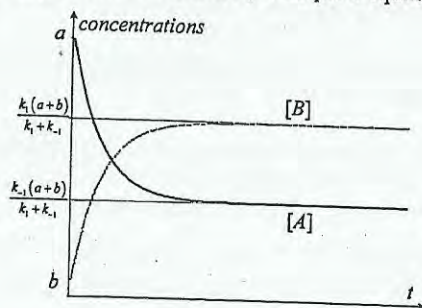
On trouve ainsi les concentrations à l'équilibre au bout d'un temps infini :

$$[A] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} [A]_{eq} = a - x_{eq} = \frac{k_{-1}(a+b)}{k_1+k_{-1}} \text{ et } [B] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} [B]_{eq} = b + x_{eq} = \frac{k_1(a+b)}{k_1+k_{-1}}$$

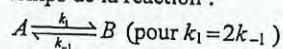
À l'équilibre les concentrations n'évoluent plus donc :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A]_{eq} + k_{-1}[B]_{eq} = 0, \text{ soit } \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^0$$

où K^0 est la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction.



Composition du mélange réactionnel en fonction du temps de la réaction :



14. Il n'y a initialement que le réactif A de concentration a.

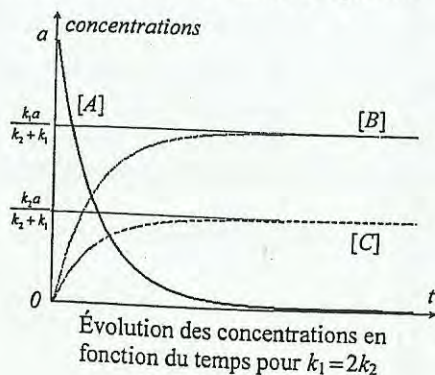
Les équations différentielles vérifiées par le système sont :

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -(k_1+k_2)[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \end{cases}$$

La résolution de ce système de trois équations différentielles linéaires du premier ordre conduit aux solutions suivantes :

$$\begin{cases} [A] = a.e^{-(k_1+k_2)t} \\ [B] = \frac{k_1a}{k_2+k_1} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \\ [C] = \frac{k_2a}{k_2+k_1} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \end{cases}$$

On remarque qu'à tout instant $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$.



Le produit majoritaire est celui qui se forme le plus vite, on parle de « contrôle cinétique ».

Méthodes expérimentales

15. Loi de Biot : $\alpha = \sum_{i=1}^N [\alpha_0]_i \ell c_i$.

- α est l'angle de déviation de la direction de polarisation de la lumière (en °)
- ℓ est la longueur de la cuve (en dm),
- c_i est la concentration de la $i^{\text{ème}}$ substance (en g.mL⁻¹),
- $[\alpha_0]$ est le pouvoir rotatoire spécifique (en °mL.g⁻¹.dm⁻¹).

Loi de Kholrausch : $\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i^0 c_i$ (voir la question 68. pour le principe)

- σ est la conductivité de la solution (en S.m⁻¹),
- $\lambda_i^0 = \lambda_{eq}^0 |z_i|$ est la conductivité molaire de l'ion i (en S.m².mol⁻¹) ; λ_{eq}^0 est la conductivité molaire équivalente de l'ion i donc rapportée à la charge $|z_i|$ de l'ion.

Par exemple : $\lambda_{Ca^{2+}}^0 = 2\lambda_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^0 = 12 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$,

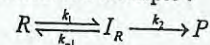
- c_i est la concentration de l'ion i (en mol.m⁻³).

Loi de Beer-Lambert : $A = \sum_{i=1}^N \ell \varepsilon_i c_i$ (voir la question 62. pour le principe)

- A est l'absorbance de la solution (sans dimension),
- ℓ est la longueur de la cuve (en cm),
- ε est le coefficient d'absorption molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹),
- c_i est la concentration de la $i^{\text{ème}}$ substance (en mol.L⁻¹).

Mécanismes

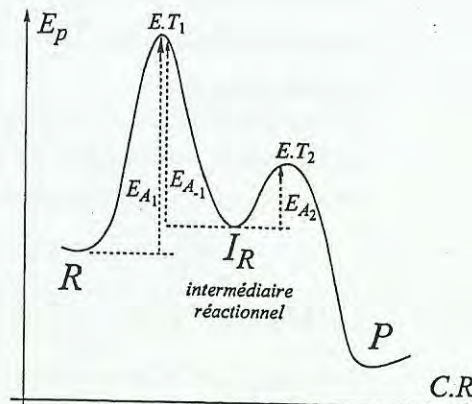
16. On considère l'exemple :



(mécanisme en deux étapes)

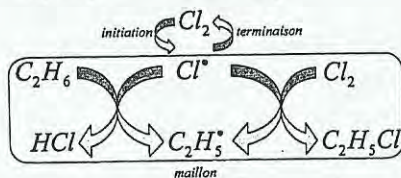
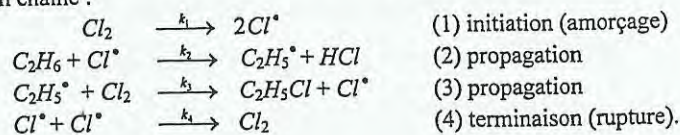
Un intermédiaire réactionnel correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle (cf. I_R), bien que généralement instable et très réactif, il est théoriquement possible de l'isoler. Ce composé ne figure pas dans le bilan de la réaction mais dans l'écriture du mécanisme réactionnel.

Un état de transition correspond, en revanche, à un maximum relatif d'énergie potentielle (cf. $E.T_1$ et $E.T_2$), il est donc impossible de l'isoler mais avec l'utilisation récente de laser femtoseconde, on peut l'observer. Il n'apparaît ni dans le bilan ni dans le mécanisme réactionnel.



17. Les réactions complexes sont constituées d'une suite d'actes élémentaires. On distingue les mécanismes par stades et les mécanismes en chaîne. Un mécanisme par stades correspond à une succession d'actes élémentaires où les intermédiaires créés dans une étape sont systématiquement détruits dans l'étape suivante, c'est pourquoi l'étape $i + 1$ ne peut pas avoir lieu si l'étape i n'a pas lieu avant. Au contraire, dans un mécanisme en chaîne certains intermédiaires sont régénérés et certaines étapes du mécanisme peuvent se reproduire indépendamment de celles qui les précèdent (le maillon). Les intermédiaires responsables de la propagation d'une réaction en chaîne sont appelés porteurs de chaîne.

La monochloration de l'éthane $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$ est un exemple de réaction en chaîne :



18. Dans l'exemple précédent $Cl^\bullet$ permet d'obtenir un second porteur de chaîne (étape 2) $C_2H_5^\bullet$ qui fournit à nouveau $Cl^\bullet$ (étape 3). Ces deux réactions (2 et 3) constituent un maillon de chaîne. Pour trouver l'équation chimique de la réaction il suffit de sommer les étapes du maillon.

19. L'AEQS ou approximation de l'état quasi stationnaire consiste à considérer la concentration d'un intermédiaire réactionnel I_R comme constante (après un temps d'induction court) dans l'hypothèse où ce dernier est formé difficilement mais disparaît facilement ; alors $\frac{d[I_R]}{dt} \approx 0$. En d'autres termes I_R ne s'accumule pas dans le milieu réactionnel.

On considère le mécanisme de la réaction : $RCl + OH^- \rightarrow ROH + Cl^-$ (où R est un radical alkyle) : $RCl \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R^\bullet + Cl^-$ puis $R^\bullet + OH^- \xrightarrow{k_2} ROH$

En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel $R^\bullet$ (très réactif), on obtient :

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 = k_1[RCl] - k_{-1}[R^\bullet][Cl^-] - k_2[R^\bullet][OH^-] + k_1[RCl]$$

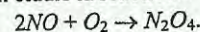
$$\text{On trouve alors } [R^\bullet] = \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

Puis on exprime la vitesse par rapport à ROH :

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_2[R^\bullet][OH^-], \text{ donc } v = \frac{k_1 k_2 [RCl][OH^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

Applications directes du cours

20. On étudie la réaction :



NO est le réactif limitant, quand $\xi = 0,5/2 = 0,25$ mole, il n'y a plus de NO , mais encore 0,45 mole de dioxygène.

À l'instant t , $0,5 - 2\xi = 0,3$ donc $\xi = 0,1$ mol ; on trouve alors 0,6 mole de O_2 et 0,3 mole de N_2O_4 .

Le taux de conversion α de NO est $\alpha = \frac{(n_{NO})_{init} - (n_{NO})_t}{(n_{NO})_{init}} = \frac{0,5 - 0,3}{0,5} = 40\%$.

Quand $\alpha = 90\%$, on a $\alpha = 2\xi/0,5$ soit $\xi = 0,225$ mole. On en déduit les quantités de chaque réactif (cf. tableau).

	$2NO$	+	O_2	$\rightarrow$	N_2O_4
$t = 0$	0,5		0,7		0,2
t	$0,5 - 2\xi$		$0,7 - \xi$		$0,2 + \xi$
$t_{40\%}$	0,3		0,6		0,3
$t_{90\%}$	0,05		0,475		0,425

21. Le volume d'air dans la bouteille est 900 mL soit 180 mL ($0,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) de dioxygène (l'air est composé d'environ un cinquième d' O_2 pour quatre cinquième de N_2). D'après la loi des gaz parfaits $n_{O_2} = PV_{O_2} / RT = 10^5 \times 0,18 \cdot 10^{-3} / (8,31 \times 298) = 7,3 \text{ mmol}$.

Quant à la quantité d'alcool, il y a : $n_{EtOH} = m_{EtOH} / M_{EtOH} = 12/46 = 26 \text{ mmol}$, son oxydation n'est donc pas complète : il restera 18,7 mmol d'alcool.

22. On s'intéresse à la réaction $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ en phase gazeuse :

	$2N_2O_5$	$\rightarrow$	$4NO_2$	+	O_2	n_{totale}
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
t	$n_0 - 2\xi$		4ξ		ξ	$n_0 + 3\xi$
t	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0(2\alpha)$		$n_0\alpha/2$	$n_0(1 + 3\alpha/2)$

$$P = n_{total} \frac{RT}{V} = \left(1 + 3\alpha/2\right) n_0 \frac{RT}{V} \text{ donc } P = \left(1 + 3\alpha/2\right) P_0$$

23. On cherche la vitesse sous la forme $v = k [Fe^{3+}]^\alpha [Sn^{2+}]^\beta$.

À $t = 0$: $[Fe^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Sn^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on applique la dégénérescence de l'ordre aux ions Fe^{3+} ainsi : $v = k_{app} [Sn^{2+}]^\beta$ avec $k_{app} = k [Fe^{3+}]^\alpha$. Comme le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, on sait que l'ordre β vaut 1. On trouve ensuite que $\alpha = 2$, (dégénérescence de l'ordre et temps de demi-réaction, voir la question 11.) donc l'ordre global de la réaction est 3.

24. On cherche la vitesse initiale sous la forme $v = k [NO]^\alpha [O_2]^\beta$.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{8}{2} = \left(\frac{[NO]_2}{[NO]_1}\right)^\alpha = \left(\frac{2}{1}\right)^\alpha \text{ c'est-à-dire } 2^\alpha = 4 \text{ donc } \alpha = 2.$$

Puis : $\frac{v_3}{v_2} = \frac{16}{8} = \left(\frac{[O_2]_3}{[O_2]_2} \right)^\beta = \left(\frac{2}{1} \right)^\beta$ c'est-à-dire $2^\beta = 2$ donc $\beta = 1$.

Donc l'ordre global de la réaction est 3 et on trouve $k = \frac{v_0}{[NO]_0^2 [O_2]_0}$.

$$k = 2.10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

25. Pour une cinétique d'ordre 1, on vérifie que : $\ln([H_2O_2]) = \ln([H_2O_2]_0) - kt$ (voir la question 11.). Une régression linéaire de $\ln([H_2O_2])$ en fonction du temps t fournit un coefficient de corrélation $r = -0,99973$ (très proche de -1) donc l'hypothèse sur l'ordre est bonne et le coefficient directeur donne $k = 8,9.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

26. On étudie la réaction : $2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} \xrightarrow{k} Hg_2^{2+} + 2Fe^{3+}$.

	$2Fe^{2+}$	+	$2Hg^{2+}$	$\rightarrow$	Hg_2^{2+}	+	$2Fe^{3+}$
$t = 0$	$c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		c_0		0		0
t	$c_0 - 2x$		$c_0 - 2x$		x		$2x$

On cherche la loi de vitesse : $v = \frac{1}{2} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]^\alpha [Hg^{2+}]^\beta$

Or comme les réactifs sont introduits en quantités stoechiométriques, leurs concentrations restent égales au cours du temps $[Fe^{2+}] = [Hg^{2+}]$, on écrit alors :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]^{\alpha+\beta}. \text{ On suppose que l'ordre de la réaction est égal à 2.}$$

Après intégration, on obtient : $\frac{1}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{[Fe^{2+}]_0} + 2kt$. Or $[Fe^{2+}] = c_0 - [Fe^{3+}]$, puis

une régression linéaire de l'inverse de $[Fe^{2+}]$ en fonction du temps t fournit un coefficient de corrélation $r = 1$, donc l'hypothèse sur l'ordre est bonne et le coefficient directeur donne $2k = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $k = 5.10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

27. Dans les deux expériences on applique la dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions HO^- (largement en excès par rapport au dérivé halogéné). La loi de vitesse s'écrit donc : $v = k[OH^-]^\alpha [CH_3CH_2Cl]^\beta = k_{app} [CH_3CH_2Cl]^\beta$ avec $k[OH^-]^\alpha = k_{app}$.

Dans la première expérience la concentration en CH_3CH_2Cl est divisée par 2 de 0 à 10 minutes mais également de 10 à 20 min, etc.... Le temps de demi-réaction est donc indépendant de la concentration initiale, l'ordre de la réaction est 1 par rapport à CH_3CH_2Cl .

Pour la première expérience : $k_{app1} = k[OH^-]_1^\alpha = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 6,93.10^{-2} \text{ min}^{-1}$, de même

pour la seconde $k_{app2} = k[OH^-]_2^\alpha = 3,46.10^{-2} \text{ min}^{-1}$. En fait, on vérifie $k_{app2} = \frac{k_{app1}}{2}$.

Donc $\frac{[OH^-]_1^\alpha}{[OH^-]_2^\alpha} = (2)^\alpha = 2$, c'est-à-dire $2^\alpha = 2$ soit $\alpha = 1$, puis $k = \frac{k_{app1}}{[OH^-]_1}$ permet

de trouver $k = 6,93.10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

28. D'après la loi d'Arrhénius : $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$, une régression linéaire de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (attention T en K) fournit un coefficient de corrélation $r = -0,99961$ (proche de -1) avec un coefficient directeur $-\frac{E_A}{R} = -22,3.10^3 \text{ K}$ soit une énergie d'activation $E_A = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
D'après la dimension de la constante l'ordre de la réaction est 2.

29. On étudie la réaction $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ à l'aide du taux de décomposition α de l'oxyde de méthyle :

	$(CH_3)_2O$	$\rightarrow$	CH_4	+	CO	+	H_2	n_{total}
$t = 0$	n_0		0		0		0	n_0
t	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$	$n_0(1+2\alpha)$
Fraction molaire	$\frac{1-\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$	1

La densité du mélange est donnée par $d = \frac{\bar{M}}{M_{air}} = \frac{\bar{M}}{29} = \frac{1}{29} \sum x_i M_i$ où x_i est la fraction molaire des différents composés et M_i leur masse molaire. On obtient alors :

$$d = \frac{1}{29} \cdot \frac{1}{1+2\alpha} [(1-\alpha)M_{(CH_3)_2O} + \alpha(M_{CH_4} + M_{CO} + M_{H_2})] = \frac{M_{(CH_3)_2O}}{29} \cdot \frac{1}{1+2\alpha} = \frac{d_0}{1+2\alpha}.$$

Où $d_0 = M_{(CH_3)_2O}/29 = 46/29 = 1,59$ est la densité initiale du mélange, c'est-à-dire celle de l'oxyde.

La cinétique étant d'ordre 1, on a après intégration de la loi de vitesse :

$$\ln \left(\frac{[(CH_3)_2O]}{[(CH_3)_2O]_0} \right) = -kt \text{ soit } \ln(1-\alpha) = -kt ; \text{ or } d = \frac{d_0}{1+2\alpha} \text{ soit } \alpha = \frac{d_0}{2d} - \frac{1}{2}.$$

Finalement $k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{3}{2} - \frac{d_0}{2d} \right) = 5,04 \text{ h}^{-1}$

30. On suit la décomposition du protoxyde d'azote $N_2O_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ à l'aide du taux de décomposition α .

	$N_2O_{(g)}$	$\rightarrow$	$N_{2(g)}$	+	$\frac{1}{2} O_{2(g)}$	n_{total}
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
t	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$		$\frac{1}{2} n_0\alpha$	$n_0(1+\frac{1}{2}\alpha)$

La pression totale P du mélange est donnée par $P = \frac{n_0 RT}{V} (1 + \frac{1}{2}\alpha) = P_0 (1 + \frac{1}{2}\alpha)$.

On en déduit $\alpha = \frac{2P}{P_0} - 2$. De plus la cinétique est d'ordre 1, donc après intégration on

a la relation : $\ln \left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0} \right) = -kt$ c'est-à-dire $\ln(1-\alpha) = -kt$. En remplaçant α , il

vient $\ln \left(3 - \frac{2P}{P_0} \right) = -kt$ et finalement : $k = -\frac{1}{t} \ln \left(3 - \frac{2P}{P_0} \right) = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Rq : On peut laisser les pressions en mm Hg car le rapport P/P_0 n'a pas de dimension.

31. Soit x l'avancement volumique de la réaction, alors $[P] = p + x$ et $[A] = a - x$ et :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(p+x)$$

On sépare les variables, $\frac{dx}{(a-x)(p+x)} = kdt$,

et en développant la fraction rationnelle : $\frac{dx}{a-x} + \frac{dx}{p+x} = k \cdot (a+p) \cdot dt$

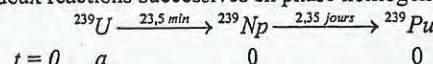
Après intégration, $\ln \frac{a}{a-x} + \ln \frac{p+x}{p} = k(a+p)t$,

on a alors $\frac{p+x}{a-x} = \frac{p}{a} e^{k(a+p)t}$

$$\text{Finalement } x = a \frac{pe^{k(a+p)t} - p}{pe^{k(a+p)t} + a}$$

32. L'AEQS n'est pas applicable car l'intermédiaire (Np) se forme facilement et disparaît difficilement, ce qui est le contraire des hypothèses de l'AEQS.

On s'intéresse à deux réactions successives en phase homogène :



$t = 0 \quad a \quad 0 \quad 0$

Pour des réactions de désintégration nucléaire, les ordres des réactions sont 1.

Les équations différentielles vérifiées par le système sont :

$$\begin{cases} \frac{d[U]}{dt} = -k_1[U] \\ \frac{d[Np]}{dt} = -k_2[Np] + k_1[U] \\ \frac{d[Pu]}{dt} = k_2[Np] \end{cases} \quad \text{La résolution de ce système de trois équations différentielles linéaires du premier ordre conduit aux solutions suivantes.}$$

$$[U] = a \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{résolution évidente})$$

$$[Np] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

(s'obtient en cherchant la solution particulière sous la forme $\lambda e^{-k_1 t}$)

$$[Pu] = a \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

(s'obtient en écrivant : $[U] + [Np] + [Pu] = a$)

On cherche le maximum de $[Np]$ c'est-à-dire :

$$\frac{d[Np]}{dt} = 0 = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

Donc $k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$ puis $\frac{k_1}{k_2} = e^{-(k_2 - k_1)t}$. L'étude de la concentration $[Np]$ montre

ainsi qu'elle passe par un maximum pour un temps $t = t_M$ tel que $t_M = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$.

Dans ce cas : $k_1 = \frac{\ln 2}{T_1}$ et $k_2 = \frac{\ln 2}{T_2}$, d'où : $t_M = 170 \text{ min}$.

33. 1^{ère} hypothèse : on peut appliquer l'AEQS à ADN^* donc l'étape 1 est plus difficile que les étapes 2 et -1.

$$\frac{d[ADN^*]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad \text{c'est-à-dire} \quad k_1[A][B] - (k_{-1} + k_2)[ADN^*] = 0$$

$$\text{On trouve } [ADN^*] = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} [A][B].$$

On peut choisir d'exprimer la vitesse globale à partir de $v = \frac{d[ADN]}{dt} = k_2[ADN^*]$,

$$\text{on obtient alors } v = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} [A][B]$$

2^{ème} hypothèse : on suppose que l'équilibre 1 est très rapide et par conséquent toujours atteint donc $v_1 = v_{-1}$ soit $k_1[A][B] = k_{-1}[ADN^*]$

$$\text{alors : } \frac{[ADN^*]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1^0 \quad (\text{constante thermodynamique d'équilibre}).$$

La vitesse est donnée par l'étape 2 cinétiquement déterminante :

$$v = \frac{d[ADN]}{dt} = k_2[ADN^*] \quad \text{d'où} \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B] = k_2 K_1^0 [A][B]$$

34. Un acte élémentaire traduit une réalité microscopique : il s'agit donc de décrire la décomposition ou l'isomérisation d'un composé, ou de traduire la collision entre deux (voire trois) molécules.

a) $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 O_4$ n'est pas un processus élémentaire car une demi-molécule n'a pas de sens.

b) $Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$ n'est pas un acte élémentaire car la collision simultanée d'autant de molécules est impossible.

c) $H_2C=NH + H_2O \rightarrow H_2C=O + NH_3$ ne peut certainement pas décrire un acte élémentaire car cette réaction suppose un nombre de réarrangements de structure bien trop important.

35. Pour la monochloration de l'éthane, les différentes étapes du mécanisme sont :
 (1) : initiation ; (2) et (3) propagation (maillon) et (4) : terminaison ou rupture.
 La première étape peut être initiée par un rayonnement photonique et dans la dernière étape, il manque un partenaire de choc (par exemple une molécule de la paroi) capable d'absorber l'énergie excédentaire.
 On écrit l'AEQS aux radicaux : $C_2H_5^\bullet$ et $Cl^\bullet$.

$$\frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 \quad \text{et} \quad \frac{d[C_2H_5^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$$

On sommant ces deux équations, il vient : $v_1 = v_4$ soit $k_1[Cl_2] = k_4[Cl^\bullet]^2$.

$$\text{On trouve ainsi : } [Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{1/2}$$

Il suffit ensuite d'écrire la vitesse globale de la réaction à partir de $v = \frac{d[HCl]}{dt} = v_2$

$$\text{soit } v = k_2[C_2H_6][Cl^\bullet] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[C_2H_6][Cl_2]^{1/2}$$

Cette réaction admet un ordre global $3/2$ puisque $v = k[C_2H_6][Cl_2]^{1/2}$ où $k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$.

En écrivant la loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ où E_A est l'énergie d'activation moyenne et pour $i = \{1, 2, 4\}$: $k_i = Ae^{-\frac{E_i}{RT}}$ où E_i sont les énergie d'activation des différents

actes élémentaires du mécanisme, on obtient $k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}} = A_2\sqrt{\frac{A_1}{A_4}}e^{-\frac{E_2}{RT}}e^{-\frac{E_1}{2RT}}e^{-\frac{E_4}{RT}}$

$$\text{soit } k = A_2\sqrt{\frac{A_1}{A_4}}e^{-\frac{E_2 + (E_1 - E_4)/2}{RT}} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{par identification} \quad E_A = E_2 + \frac{(E_1 - E_4)}{2}$$

Questions de réflexion ; chimie pratique

36. Pour déterminer les DLC, on se donne un taux limite de bactéries indésirables et on étudie la cinétique de leur formation (qui admet généralement un ordre). Il n'est pas nécessaire d'attendre 5 ans puisqu'à partir des vitesses initiales on obtient la constante de vitesse. On connaît alors parfaitement les concentrations en fonction du temps.

37. On considère que le passage de l'alcool dans le sang est immédiat ; ainsi l'homme concentre 60 g d'alcool (12 % de 500 g) pour 40 L, soit $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'alcool dans le sang. L'oxydation de l'alcool dans le sang suit une cinétique d'ordre nul donc :

$$\frac{d[\text{alcool}]}{dt} = -k, \text{ après intégration } [\text{alcool}] = [\text{alcool}]_0 - kt$$

Or il faut 1 heure pour passer de 1 g.L^{-1} à $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ donc $k = 0,2 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; ainsi pour passer de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, il faudra $t = (1,5 - 0,5)/0,2 = 5 \text{ heures}$.

38. D'après Arrhénius : $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}$ et $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$, on isole alors E_A pour

$$\text{obtenir } E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = 170 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{car } k_2 = 2k_1).$$

La théophylline (noté T) suit une cinétique de dégradation d'ordre 1, c'est pourquoi $\ln[T] = \ln[T]_0 - kt$. Une régression linéaire de $\ln[T]$ en fonction de t donne ($r = -0,9999947$) $k_1 = 0,20 \text{ h}^{-1}$ à $T_1 = 37,2^\circ\text{C}$. Donc à $T_2 = 40,5^\circ\text{C}$: $k_2 = 0,40 \text{ h}^{-1}$ puisque la vitesse est doublée.

39. Les cinétiques de décompositions radioactives sont d'ordre 1 donc $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ où $N(t)$ correspond à la quantité d'Uranium présent à l'instant t , et N_0 est la quantité initialement présente. λ est la constante radioactive du nucléide, elle correspond à la constante de vitesse de la réaction. La durée de demi-vie (ou période radioactive) est $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ (cf. cinétique d'ordre 1), donc $\lambda = 9,9 \cdot 10^{-10} \text{ année}^{-1}$.

99 % de l'uranium aura disparu, soit $N = 0,01N_0$, à la date $t = \frac{1}{\lambda} \ln 100$, c'est-à-dire dans 4,65 milliards d'années.

40. On appelle ^{238}N et ^{235}N les quantités respectives de ^{238}U et ^{235}U .
 Alors $^{235}\text{N} = ^{235}\text{N}_0 e^{-\lambda_{235}t}$ et $^{238}\text{N} = ^{238}\text{N}_0 e^{-\lambda_{238}t}$ (voir la question 39. pour les notations).

Les quantités initiales étant similaires : $^{235}\text{N}_0 = ^{238}\text{N}_0 = N_0$ donc $\frac{^{238}\text{N}}{^{235}\text{N}} = e^{-(\lambda_{238} - \lambda_{235})t}$.

$$\text{Or à } t = \text{« âge du système »}, \quad \frac{^{238}\text{N}}{^{235}\text{N}} = \frac{99,3}{0,7} \quad \text{d'où } t = -\frac{1}{\lambda_{238} - \lambda_{235}} \ln\left(\frac{^{238}\text{N}}{^{235}\text{N}}\right).$$

Sachant que $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ pour les deux isotopes radioactifs, on trouve $t = 5,9$ milliards d'années. En fait, on l'estime plutôt à 4,5 milliards d'années ; l'ordre de grandeur de la réponse est correct, la différence vient du fait que la période radioactive de l'uranium 238 a varié durant les ères.

41. Les rayons cosmiques de haute énergie produisent une grande quantité de neutrons qui bombardent l'azote de l'air pour le transformer en carbone 14. Le carbone est assimilé par les organismes vivants ; sa proportion y est constante du fait des échanges. Quand un organisme meurt, le carbone 14 qui se désintègre n'est plus remplacé et sa quantité de matière diminue au cours du temps.
 On appelle N_0 la quantité de noyaux de carbone 14 contenus dans un organisme au moment de sa mort et N la quantité lors de la mesure. Dans l'exemple proposé, 12 g de carbone correspondent à 1 mole soit $N(^{12}\text{C}) = N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes de carbone 12 ; donc l'échantillon compte $N_0 = xN_A = 7,83 \cdot 10^{11}$ atomes de ^{14}C .

La loi de désintégration étant du premier ordre : $N = N_0 e^{-\lambda t}$.

Comme l'activité de l'échantillon est $A = -\frac{dN}{dt}$, on a $A = -\frac{dN_0 e^{-\lambda t}}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N$, donc $N = \frac{A}{\lambda}$. Sachant que $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$, on trouve $N = \frac{A t_{1/2}}{\ln 2} = 2,60 \cdot 10^{10}$ ($t_{1/2} = 5\,730$ ans $= 1,8 \cdot 10^{11}$ s). L'âge de l'échantillon est donc : $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = 28\,000$ ans.

42. On reprend l'exercice précédent avec 1 g de carbone.

Dans ce cas $N_0 = x N_A m / M = 6,52 \cdot 10^{10}$ atomes de ^{14}C dans l'échantillon avant sa mort et on trouve $N = \frac{A t_{1/2}}{\ln 2} = 8,66 \cdot 10^7$ atomes de carbone 14 encore présents lors de la mesure ($A = 0,02/60$ Bq).

L'âge limite détecté est donc : $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = 55\,000$ ans environ.

43. La désintégration du tritium suit une cinétique d'ordre 1 : $N = N_0 e^{-\lambda t}$ avec $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 12$ ans, donc l'âge du vin est $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = 30$ ans (car $N/N_0 = 0,18$).

44. D'après la loi d'Arrhénius $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$, une régression linéaire de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (attention T en K) fournit :

pour la réaction 1 : ($r = -0,99976$) un coefficient directeur $-\frac{E_A}{R} = -26,1 \cdot 10^3$ K soit

une énergie d'activation $E_{A_1} = 217 \text{ kJ.mol}^{-1}$

pour la réaction 2 : ($r = -0,99952$) $E_{A_2} = 208 \text{ kJ.mol}^{-1}$

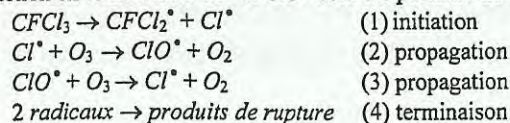
On étudie la cinétique de la décomposition de A : $\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]$ (réaction d'ordre 1 cf. dimension de k) donc la constante globale de vitesse est $k = k_1 + k_2$.

Or la loi d'Arrhénius s'écrit aussi $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{k} \frac{dk}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$ (version différentielle) soit

$\frac{dk}{dT} = \frac{k E_A}{RT^2}$, de plus $\frac{dk}{dT} = \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT}$ donc $\frac{k E_A}{RT^2} = \frac{k_1 E_{A_1}}{RT^2} + \frac{k_2 E_{A_2}}{RT^2}$.

$$\text{Finalement } E_A = \frac{k_1 E_{A_1} + k_2 E_{A_2}}{k_1 + k_2} = 214 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

45. On étudie une réaction en chaîne dont $\text{Cl}^\bullet$ et $\text{ClO}^\bullet$ sont les porteurs de chaîne.



En sommant les étapes du maillon ((2)+(3)) on trouve l'équation bilan : $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$.

46. En appliquant l'AEQS aux différents radicaux, on peut écrire :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 \Rightarrow 2v_1 = v_2$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0 = v_3 - v_4 \Rightarrow v_3 = v_4$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 - 2v_6 \Rightarrow 2v_1 = 2v_5 - 2v_6 \text{ (en sommant les 3 AEQS)}$$

Cette dernière égalité nous donne : $k_1[\text{C}_2\text{H}_6] = (k_5 + k_6)[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2$

C'est-à-dire : $[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5 + k_6}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$

$$\text{Or } \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_4 = v_3 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] \text{ donc } \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5 + k_6}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

$$\text{et } \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_2 = 2v_1 \text{ d'où } \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6]$$

Nous observons un ordre différent par rapport à deux produits de la réaction, cela vient du fait que la réaction possède une équation dite « majeure » obtenue en sommant les étapes du maillon (3) et (4) : $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ (où interviennent H_2 et C_2H_4 produits majeurs) et une équation « mineure » : $5\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 4\text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$ (où interviennent CH_4 et C_4H_{10} produits mineurs).

Rq : L'étape (2) est une étape de propagation et n'appartient pas au maillon. On parle d'étape de transfert.

47. L'étape (3) correspond à l'étape d'initiation puisque c'est là qu'apparaît le premier radical. L'acte (4) correspond à la terminaison : on fait disparaître les radicaux. Les étapes (1), (2) et (5) sont des processus de propagation.

On parle de réaction en chaîne divergente car il se forme plus d'intermédiaires réactionnels qu'il n'en est consommé (cf. étape 5 : $1 \text{ IR} \rightarrow 2 \text{ IR}$). Ce type de réaction peut alors s'emballer et provoquer une explosion ($v \rightarrow \infty$).

Pour déterminer la loi de vitesse, on applique l'AEQS pour les trois intermédiaires : $\text{O}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ et $\text{HO}^\bullet$.

$$\frac{d[\text{O}^\bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_5 ; \quad \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 ; \quad \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0 = -v_1 + v_2 - v_3 + 2v_4 + v_5$$

On décide d'écrire la vitesse à partir de $v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{HO}^\bullet][\text{H}_2]$. Il faut

donc déterminer $[\text{HO}^\bullet]$, or d'après les AEQS, on a $v_2 = 2v_5 = 2v_1$ et $v_3 = 2v_4 + v_5$

c'est-à-dire $k_3[\text{H}^\bullet] = 2k_4[\text{H}_2] + k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2]$ et $k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2] = 2k_1[\text{H}^\bullet][\text{O}_2]$

donc $[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2]}{2k_1[\text{O}_2]}$, puis en remplaçant $[\text{H}^\bullet]$, on obtient :

$$k_3 \frac{k_2 [OH^*][H_2]}{2k_1 [O_2]} = 2k_4 [H_2] + k_2 [OH^*][H_2] \text{ soit } [OH^*] = \frac{2k_4 [H_2]}{k_3 \frac{k_2 [H_2]}{2k_1 [O_2]} - k_2 [H_2]}$$

On trouve finalement

$$v = k_2 [OH^*][H_2] = \frac{2k_4 [H_2]}{\frac{k_3}{2k_1 [O_2]} - 1}$$

Cette vitesse diverge pour $[O_2] = \frac{k_3}{2k_1}$: il y a explosion.

48. La vitesse peut être définie par rapport à HI : $v = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = v_3 = k_3 [H_2][I]^2$. On cherche à déterminer $[I]$, en lui appliquant l'AEQS :

$$\frac{1}{2} \frac{d[I]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 - v_3 = k_1 [I_2] - (k_2 + k_3 [H_2])[I] \text{ donc } [I] = \frac{k_1 [I_2]}{k_2 + k_3 [H_2]}$$

On trouve $v = \frac{k_3 k_1 [I_2][H_2]}{k_2 + k_3 [H_2]}$ qui redonne une vitesse d'ordre 2 pour $k_2 \gg k_3 [H_2]$,

alors $v \approx \frac{k_3 k_1}{k_2} [I_2][H_2]$.

49. Considérons le mécanisme suivant : $A \xrightarrow[\text{difficile}]{k_1} B \xrightarrow[\text{facile}]{k_2} C$; on définit la vitesse de

la réaction par $v = \frac{d[C]}{dt} = v_2$. De plus, dans ce cas l'AEQS est applicable à

l'intermédiaire B et donne $\frac{d[B]}{dt} = 0 = v_1 - v_2$ donc $v = v_1 = v_2$. La deuxième réaction

est plus facile que la première, mais elle n'est pas plus rapide.

Prenons l'exemple d'un mince filet d'eau qui s'écoule dans un premier tuyau de faible section avant de rejoindre un deuxième tuyau de section bien supérieure. La circulation dans le gros tuyau est plus facile mais pas plus rapide.

50. L'eau oxygénée est thermodynamiquement instable et se décompose selon la réaction : $H_2O_{2(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ ($\Delta_r H^\circ(300 K) = -94,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette réaction est très lente (on n'observe rien lorsque H_2O_2 tombe sur le sol), mais la catalyse enzymatique (*catalase* présente sur la plaie) ou hétérogène (*Pt*) accélère la décomposition et le dégagement de dioxygène observé sur la plaie ou le platine.

51. Réacteur ouvert

a) Au niveau de l'étage i :

$$dn_{Ai} = dn_{entrant} - dn_{sortant} + dn_{transformé} = 0 \text{ (nul en régime permanent),}$$

$$\text{or } n_{entrant} = D[A]_{i-1} dt \text{ et } n_{sortant} = D[A]_i dt,$$

$$\text{de plus } dn_{transformé} = -k[A]_i V dt \text{ (car la réaction chimique est d'ordre 1).}$$

On trouve finalement :

$$[A]_{i-1} = [A]_i + k \frac{V}{D} [A]_i \text{ ou } [A]_{i-1} = (1 + k\tau)[A]_i$$

τ représente le temps nécessaire pour remplir un étage vide (temps de résidence).

b) $[A]_i = \frac{1}{(1 + k\tau)} [A]_{i-1}$ est une suite géométrique de raison $q = \frac{1}{(1 + k\tau)}$

donc $[A]_N = [A]_0 q^N$ c'est-à-dire : $N = \frac{1}{\ln q} \ln \frac{[A]_N}{[A]_0}$

Or à la limite : $\frac{[A]_N}{[A]_0} = 0,2$, de plus $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,053 \text{ min}^{-1}$

et $\tau = \frac{V}{D} = 5 \text{ min}$ d'où $N = 6,8$. Il faut donc au moins 7 étages.

c) Avec un seul étage $[A]_0 = [A]_1 + k \frac{V'}{D} [A]_1$ d'où $V' = \left(\frac{[A]_0}{[A]_1} - 1 \right) \frac{D}{k} = 750 \text{ L}$, soit

l'équivalent de 15 étages de 50 L. Les réacteurs ouverts présentent une efficacité plus grande, c'est pourquoi ils sont utilisés dans l'industrie chimique.

Exercices

52. Détermination de 3 ordres partiels

a) Comme $[Br^-]_0/5, [H^+]_0/6 \gg [BrO_3^-]_0$, on applique la dégénérescence de l'ordre à Br^- et H^+ , puis on postule une cinétique d'ordre 1, on vérifie que :

$$\ln([BrO_3^-]) = \ln([BrO_3^-]_0) - k_{app} t \text{ (voir le cours d'abord : question 11.) où}$$

$k_{app} = k [Br^-]_0^\beta [H^+]_0^\gamma$. Une régression linéaire de $\ln([BrO_3^-])$ en fonction du temps t fournit un coefficient de corrélation $r = -0,99999987$ (très proche de -1) donc l'hypothèse sur l'ordre est bonne et le coefficient directeur donne :

$$k_{app} = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

b) Aux temps courts, on peut considérer que les concentrations en réactifs restent très proches des concentrations initiales (variations inférieures à 1 %), aussi $[Br^-] \approx [Br^-]_0$; $[H^+] \approx [H^+]_0$ et $[BrO_3^-] \approx [BrO_3^-]_0$ la vitesse de la réaction

est donc : $v = k [BrO_3^-]_0 [H^+]_0^\beta [Br^-]_0^\gamma = \text{cste} = k'$. L'ordre de la réaction est nul :

$$v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k'. \text{ En intégrant, on a } [BrO_3^-] = [BrO_3^-]_0 - k't$$

$$\text{donc } k' = \frac{[BrO_3^-]_0 - [BrO_3^-]}{t_1} = \frac{10^{-3}}{t_1}$$

On obtient ensuite les ordres partiels :

$$\frac{k'_{(I)}}{k'_{(II)}} = \frac{t_{(II)}}{t_{(I)}} = \frac{32,4}{8,1} = 4 = \left(\frac{[H^+]_{0(I)}}{[H^+]_{0(II)}} \right)^{\gamma} = 2^{\gamma} \Rightarrow \boxed{\gamma = 2}$$

$$\frac{k'_{(III)}}{k'_{(II)}} = \frac{t_{(II)}}{t_{(III)}} = \frac{32,4}{16,2} = 2 = \left(\frac{[Br^-]_{0(III)}}{[Br^-]_{0(II)}} \right)^{\beta} = 2^{\beta} \Rightarrow \boxed{\beta = 1}$$

Comme $k' = \frac{10^{-3}}{t_1} = k [BrO_3^-]_0 [H^+]_0^2 [Br^-]_0$, on trouve $\boxed{k = 0,278 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}}$

53. Suivi par spectrophotométrie d'une réaction renversible (*)

	P^{2-}	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} POH^{3-}$	
$t = 0$	a	0	$A_0 = \varepsilon \ell a$
t	$a - x$	x	$A = \varepsilon \ell (a - x)$
$t \rightarrow \infty$	$a - x_{\infty}$	x_{∞}	$A_{\infty} = \varepsilon \ell (a - x_{\infty})$

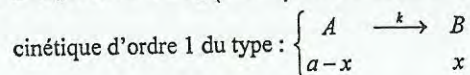
P^{2-} est la seule espèce qui absorbe. OH^- est en excès, on lui applique la dégénérescence de l'ordre et on pose $k_1 [OH^-] = k'_1$.

a) Par ailleurs : $\frac{d[P^{2-}]}{dt} = -k'_1 [P^{2-}] + k_{-1} [POH^{3-}] = -\frac{d[POH^{3-}]}{dt}$

$$\frac{dx}{dt} + (k'_1 + k_{-1})x = k'_1 a \text{ donc, après résolution : } x = \frac{k'_1 a}{k'_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k'_1 + k_{-1})t})$$

On a $x_{\infty} = \frac{k'_1 a}{k'_1 + k_{-1}}$ donc $x = x_{\infty} (1 - e^{-kt})$ ou $\ln \left(\frac{x_{\infty} - x}{x_{\infty}} \right) = -kt$

Rq : L'expression $x = x_{\infty} (1 - e^{-kt})$ est identique à celle obtenue pour un schéma



b) Or $A - A_{\infty} = (x_{\infty} - x)\varepsilon \ell$ et $A_0 - A_{\infty} = x_{\infty}\varepsilon \ell$, on en déduit : $\ln \left(\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} \right) = -kt$.

c) On effectue une régression linéaire : $\ln(A - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - kt$
 ($r = 0,9999939$). On en déduit $\boxed{k = 1,866 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$ et $\ln(A_0 - A_{\infty}) = 0,2519$ (donc $A_0 - A_{\infty} = 1,286$ et $A_0 = 1,486$).

Or $x_{\infty} = \frac{k'_1 a}{k'_1 + k_{-1}}$ donc $\frac{x_{\infty}}{a} = \frac{k'_1}{k}$ c'est-à-dire $\frac{k'_1}{k} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_0} \approx 0,86$

D'où $k'_1 = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\boxed{k_{-1} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$ et $k'_1 = k_1 [OH^-]_0$

donc $\boxed{k_1 = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$

54. Conductimétrie

a) $[RBr]_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Py]_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [RBr]_0$. On peut donc appliquer la dégénérescence de l'ordre pour la pyridine.

b) On a :

	RBr	+	Py	$\rightarrow$	RPy^+	+	Br^-	
$t = 0$	$c_0 - x$		excès		x		x	$\sigma = (\lambda_+ + \lambda_-)x$
$t \rightarrow \infty$	0				c_0		c_0	$\sigma_{\infty} = (\lambda_+ + \lambda_-)c_0$

$$v = -\frac{d[RBr]}{dt} = k[RBr][Py]^{\alpha} = k_{app}[RBr], \text{ en intégrant :}$$

$$\ln \left(\frac{[RBr]}{[RBr]_0} \right) = \ln \left(\frac{c_0 - x}{c_0} \right) = -kt \text{ donc } \ln \left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} \right) = -k_{app}t.$$

Une régression linéaire donne ($r = -0,9999945$) $k_{app} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Il s'agit d'un ordre partiel un par rapport au bromure de phénacyle.

55. Polarimétrie

S	+	H_2O	$\rightarrow$	G	+	F
a_0		excès		0		0
$a_0 - x$				x		x
0				a_0		a_0

$$\alpha_0 = [\alpha_{0S}]a_0 \ell$$

$$\alpha_i = [\alpha_{0S}](a_0 - x)\ell + [\alpha_{0G}]x\ell + [\alpha_{0F}]x\ell$$

$$\alpha_{\infty} = [\alpha_{0G}]a_0 \ell + [\alpha_{0F}]a_0 \ell$$

donc : $\frac{[S]}{[S]_0} = \frac{a_0 - x}{a_0} = \frac{\alpha_{\infty} - \alpha_i}{\alpha_{\infty} - \alpha_0}$

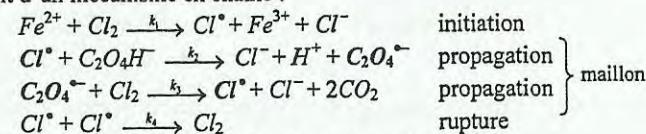
On a une cinétique du premier ordre d'où $\ln \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right) = -kt$ et $\ln \left(\frac{\alpha_{\infty} - \alpha_i}{\alpha_{\infty} - \alpha_0} \right) = -kt$.

Une régression linéaire : $\ln(\alpha_{\infty} - \alpha_i) = \ln(\alpha_{\infty} - \alpha_0) - kt$ donne ($r = 0,9999988$) :

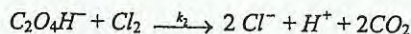
$\boxed{k = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1650 \text{ s}$.

56. Mécanisme en chaîne

a) Il s'agit d'un mécanisme en chaîne :



Le bilan est obtenu en sommant les étapes du maillon :



b) Vitesse de la réaction :

On applique l'AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[Cl^*]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 \quad \text{et} \quad \frac{d[C_2O_4^{*-}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$$

$$\text{soit } 0 = v_1 - 2v_4 \quad \text{à savoir} \quad k_1[Cl_2][Fe^{2+}] = 2k_4[Cl^*]^2$$

$$\text{donc } [Cl^*] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [Cl_2]^{1/2} [Fe^{2+}]^{1/2}$$

$$\text{or : } v = \frac{d[H^+]}{dt} = v_2 = k_2[Cl^*][C_2O_4H^-] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [Cl_2]^{1/2} [Fe^{2+}]^{1/2} [C_2O_4H^-]$$

c) Fe^{2+} n'est pas un catalyseur, il sert à initier la réaction mais il n'est pas régénéré.

$$\text{d) La longueur de chaîne : } \ell = \frac{v}{v_1} = k_2 \sqrt{\frac{1}{2k_1k_4}} \frac{[C_2O_4H^-]}{[Cl_2]^{1/2} [Fe^{2+}]^{1/2}}$$

Elle est d'autant plus longue que la concentration en initiateur Fe^{2+} est faible. En d'autres termes, plus il y a de Fe^{2+} et plus les concentrations des porteurs de chaîne (Cl^* et $C_2O_4^{*-}$) croissent, augmentant du même coup la probabilité de la réaction de rupture de chaîne. En conséquence, un initiateur n'est pas nécessairement d'autant plus efficace que sa concentration est grande.

57. Mécanisme de Lindemann

a) Le mécanisme de la réaction : $A \longrightarrow P$

$A + A \xrightarrow{k_1} A + A^*$: Une molécule de A passe dans un état excité par collision avec une autre molécule de A ,

$A + A^* \xrightarrow{k_{-1}} A + A$: La molécule excitée peut reperdre son énergie par collision,

$A^* \xrightarrow{k_2} P$: La molécule excitée peut aussi se décomposer et donner le produit P .

$$\text{On applique l'AEQS à } A^* : \frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0.$$

$$\text{On trouve } [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}, \text{ or la vitesse de la réaction est } v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$$

$$\text{Donc } v = \frac{k_2k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

b) À basse pression ($[A]$ faible : $k_{-1}[A] \ll k_2$) on peut approcher la vitesse :

$$v = k_1[A]^2, \text{ en effet, l'étape (1) bimoléculaire devient difficile (donc déterminante) car la probabilité des collisions est faible.}$$

$$\text{À pression élevée, on aura } k_{-1}[A] \gg k_2 \text{ donc } v = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[A]$$

c) Dans le premier cas $k = k_1$, donc $E_A = E_1$, et dans le second cas $k = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}$ donc $E_A = E_1 + E_2 - E_{-1}$ (voir la question 35. pour la méthode).

d) Dans le cas où les réactions (1) et (-1) forment un équilibre rapide : $v_1 = v_{-1}$ donc $k_1[A]^2 = k_{-1}[A^*][A]$ d'où $[A^*] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$, et comme la vitesse est donnée par

$$\text{l'étape cinétiquement déterminante : } v = v_2 = k_2[A^*], \text{ on trouve } v = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[A]$$

58. Méthode de relaxation

$$\text{a) } \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_1[I_2][I^-] - k_{-1}[I_3^-] \quad \text{soit} \quad -\frac{dx}{dt} = k_1(a+x)(b+x) - k_{-1}(c-x) \quad \text{puis}$$

$$-\frac{dx}{dt} \approx k_1ab - k_{-1}c + (k_1(a+b) + k_{-1})x \quad \text{en négligeant } k_1x^2 \text{ devant les autres termes.}$$

$$\text{b) À l'équilibre } \frac{d[I_3^-]}{dt} = 0 = k_1[I_2]_{eq}[I^-]_{eq} - k_{-1}[I_3^-]_{eq} \quad \text{donc } k_1ab - k_{-1}c = 0.$$

$$\text{c) L'équation différentielle précédente devient } \frac{dx}{dt} = -(k_1(a+b) + k_{-1})x.$$

$$\text{d) } \frac{1}{\tau} = k_1(a+b) + k_{-1}, \text{ une régression linéaire de } \frac{1}{\tau} \text{ en fonction de } (a+b) \text{ donne le}$$

coefficient directeur $k_1 = 8,4.10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, et l'ordonnée à l'origine indique $k_{-1} = 6,3.10^6 \text{ s}^{-1}$ (avec $r = 0,9986$).

59. Catalyse acido-basique généralisée ou spécifique

a) La vitesse de réaction v s'écrit $v = k_H[R-C(OR')_3]^p \cdot [H^+]^q$. Comme il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à H^+ : $v = k_{app} \cdot [R-C(OR')_3]^p$ avec $k_{app} = k[H^+]^q$.

Or la valeur du temps de demi-réaction est indépendante de $[R-C(OR')_3]_0$ donc l'ordre partielle par rapport à ce dernier est $p = 1$.

Enfin $\ln k_{app} = \ln k + q \ln [H^+]$ d'après l'énoncé, $q = 1$ et $\ln k$ est égal à l'ordonnée à l'origine de la droite.

b) L'équilibre 1 étant toujours réalisé (car très rapide) on peut écrire :

$$K_1^0 = \frac{[RC(OR)_3H^+]}{[RC(OR)_3][H^+]}$$

De plus la vitesse de la réaction est déterminée par l'étape limitante :

$$v = v_2 = k_2 [RC(OR)_3H^+] \text{ soit } v = k_2 K_1^0 [RC(OR)_3][H^+]$$

c) Les deux mécanismes coexistent, on parle de catalyse acide généralisée (opposée à spécifique lorsque seulement les ions H^+ interviennent) alors :

$$v = (k_H [H^+] + k_{AH} [AH]) [RC(OR)_3] \text{ donc } \underbrace{k_{obs}}_y = \underbrace{k_{AH}}_b [AH] + \underbrace{k_H}_a \underbrace{[H^+]_x}_x$$

Une régression linéaire donne :

$$k_H = 765 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } k_{AH} [AH] = 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} (r = 0,9981) \\ \text{soit } k_{AH} = 0,180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

60. États stationnaires hors d'équilibre : réactions oscillantes (*)

a) Les deux premières étapes sont autocatalytiques car la concentration du produit augmente d'autant plus vite qu'il se forme. Par exemple, pour $v_1 = k_1 [A][X]$, v_1 augmente si $[X]$ augmente. Du point de vue du bilan, on aurait pu écrire $A \rightarrow X$, mais pas du point de vue du mécanisme.

b) Les lois de vitesse s'écrivent :

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A] \cdot [X] - k_2 [X] \cdot [Y] \text{ et } \frac{d[Y]}{dt} = k_2 [X] \cdot [Y] - k_3 [Y]$$

Il existe un état stationnaire (X_s, Y_s) pour $\frac{d[X]}{dt} = 0 = k_1 [A] \cdot X_s - k_2 X_s Y_s$ et

$$\frac{d[Y]}{dt} = 0 = k_2 X_s Y_s - k_3 Y_s$$

$$\text{soit } X_s = \frac{k_3}{k_2} \text{ et } Y_s = \frac{k_1 [A]}{k_2}$$

c) Au voisinage de l'état stationnaire $[X] = X_s + x$ et $[Y] = Y_s + y$ avec $x \ll X_s$ et $y \ll Y_s$, on développe les équations différentielles précédentes en tenant compte de l'état stationnaire et en négligeant les termes du second ordre :

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 [A] \cdot (X_s + x) - k_2 (X_s + x)(Y_s + y)$$

$$\frac{dx}{dt} = \underbrace{k_1 [A] X_s - k_2 X_s Y_s}_0 + k_1 [A] x - k_2 (X_s y + Y_s x) - \underbrace{k_2 xy}_{\text{second ordre}} = (k_1 [A] - k_2 Y_s) x - k_2 X_s y$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 X_s y$$

$$\text{et } \frac{d[Y]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2 (X_s + x)(Y_s + y) - k_3 (Y_s + y)$$

$$\text{donc } \frac{dy}{dt} = \underbrace{k_2 X_s Y_s - k_3 Y_s}_0 + (k_2 X_s - k_3) y + k_2 Y_s x + \underbrace{k_2 xy}_{\text{second ordre}} = (k_2 X_s - k_3) y + k_2 Y_s x$$

$$\frac{dy}{dt} = +k_2 Y_s x$$

On résout en obtenant une équation du second ordre :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -k_2 X_s \frac{dy}{dt} = -k_2^2 X_s Y_s x \text{ de solution } x = \lambda \cos \omega t + \mu \sin \omega t$$

$$\text{avec } \omega^2 = k_2^2 X_s Y_s = k_1 k_3 [A]$$

$$\text{et } y = -\frac{1}{k_2 X_s} \frac{dx}{dt} = \frac{\lambda \omega}{k_2 X_s} \sin \omega t - \frac{\mu \omega}{k_2 X_s} \cos \omega t$$

$$\text{donc } y = \sqrt{\frac{Y_s}{X_s}} (\lambda \sin(\omega t) - \mu \cos(\omega t))$$

où λ et μ sont des constantes qui dépendent des conditions initiales. La période des oscillations est $T = \frac{2\pi}{\omega}$.

61. Réactions jumelles (*)

a) Les lois de vitesse s'écrivent : $-\frac{dx}{dt} = v_1 = k_1 xy$ et $-\frac{dy}{dt} = v_1 + 2v_2 = k_1 xy + 2k_2 y^2$

Avec $z = \frac{y}{x}$ et donc $\frac{dz}{z} = \frac{dy}{y} - \frac{dx}{x}$, il vient : $\frac{x dz}{z dx} = \frac{x dy}{y dx} - 1$ c'est-à-dire :

$$\frac{x dz}{z dx} = \frac{x dy/dt}{y dx/dt} - 1.$$

$$\text{d'où } \frac{dz}{dx} - \left(2 \frac{k_2}{k_1} - 1\right) \frac{z}{x} = \frac{1}{x}.$$

Il existe une solution stationnaire (obtenue pour $\frac{dz}{dx} = 0$) : $z_1 = \frac{k_1}{k_1 - 2k_2} = 1,294$.

b) L'équation différentielle s'écrit alors : $\frac{dz}{dx} = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{z}{z_1}\right]$. Cette équation différentielle

à variables séparables s'intègre, compte tenu des conditions initiales (x_0, z_0) :

$$z = (z_0 - z_1) \left(\frac{x}{x_0}\right)^{-\frac{1}{z_1}} + z_1$$

Initialement on a un mélange équimolaire des deux réactifs ($z_0 = 1$), confiné en enceinte isochore sous une pression initiale de 1100 mbar et porté à 591,1 K, soit à $t = 0$, $x_0 = P_0 / 2RT = 11,2 \text{ mol.m}^{-3}$.

Quand $x = 0,2x_0 = 2,24 \text{ mol.m}^{-3}$, $z = 0,274$ et $y = 0,614 \text{ mol.m}^{-3}$; de plus $[C] = 0,8x_0 = 8,96 \text{ mol.m}^{-3}$ d'où les pressions partielles :

$$P_A = xRT = 110 \text{ mbar}, P_B = 30 \text{ mbar} \text{ et } P_C = 44 \text{ mbar}.$$

En écrivant la conservation de l'entité B : $[B]_0 = [B] + 2[V] + [C]$ soit

$$[V] = \frac{[B]_0 - [B] - [C]}{2}, [V] = \frac{x_0 - y - 0,8x_0}{2} = 0,813 \text{ mol.m}^{-3} \text{ et } P_V = 40 \text{ mbar}.$$

c) Quand $t \rightarrow \infty$, $y \rightarrow 0$ (B est le réactif limitant) donc $z = (z_0 - z_1) \left(\frac{x}{x_0} \right)^{-1/z_1} + z_1 \rightarrow 0$

$$\text{et } \frac{x}{x_0} = \left(\frac{z_1}{z_1 - z_0} \right)^{-z_1} = 14,7 \text{ \%.}$$

Travaux Pratiques

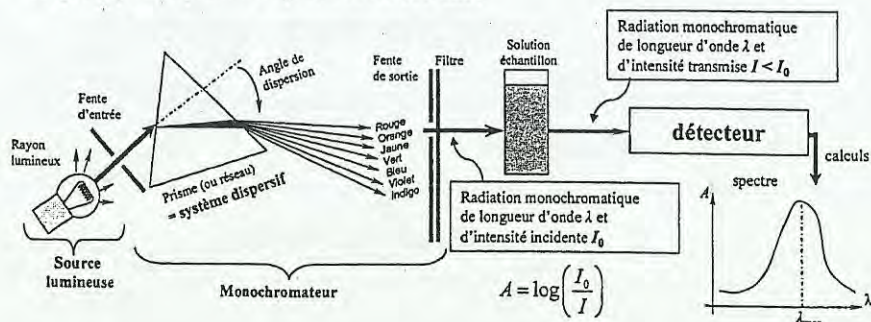
62. La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la matière et la lumière qui, suite à la traversée d'une substance, se retrouve partiellement absorbée et transmise. Une substance colorée absorbe la lumière dans le domaine visible du spectre des radiations électromagnétiques.

Globalement un spectrophotomètre est composé de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur.

La source lumineuse est généralement constituée de deux lampes :

- la lampe à incandescence avec filament de tungstène et enveloppe de verre de silice pour la partie visible du spectre (350 à 800 nm);
- la lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie ultraviolette (UV < 350 nm)

Le principe du système dispersif est le suivant :



Les radiations émises par la source sont dispersées par un prisme (ou un réseau) qui fait partie d'un montage appelé monochromateur (le principe est le même que lors de la dispersion par un prisme ou par les gouttes de pluie pendant un arc en ciel). Ce dispositif permet d'extraire, de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission. La longueur d'onde sélectionnée par la fente varie progressivement au cours du temps par pivotement du réseau.

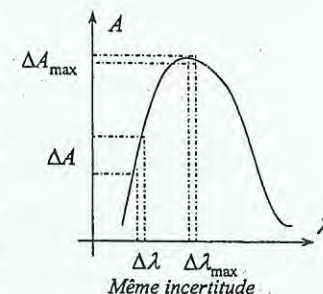
Enfin, le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur de type photodiode au silicium.

Étant donné que le verre absorbe les rayonnements émis dans l'UV (< 350 nm), pour l'étude de composés absorbant dans ce domaine, il est nécessaire d'utiliser des cuves en quartz qui sont transparentes à ces longueurs d'onde.

63. La loi de Beer Lambert, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique,
- les concentrations doivent être faibles ($< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$),
- la solution doit être homogène.

64. La spectrophotométrie est très souvent utilisée pour réaliser des dosages ; en effet, à longueur d'onde fixée, l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration. Lors de mesures d'absorbance, on prend l'habitude de se placer à λ_{max} (longueur d'onde du maximum d'absorbance) principalement pour deux raisons. D'abord l'absorbance est plus grande ce qui assure une meilleure sensibilité sur les mesures. Ensuite la longueur d'onde donnée par l'appareil présente une certaine incertitude $\Delta\lambda$ qui entraîne une incertitude sur l'absorbance ΔA qui est plus faible à λ_{max} .

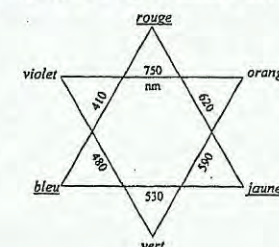


65. Lors de l'étude d'une substance colorée seule, il faut soustraire au spectre de cette dernière les contributions du solvant et de la cuve. Ainsi, pour réaliser une mesure, il faut d'abord faire le réglage du zéro de l'appareil.

- On choisit la longueur d'onde d'étude et les filtres appropriés.
- On réalise la mesure uniquement avec le solvant, et on initialise l'absorbance à zéro.
- On fait ensuite la mesure avec la solution à étudier.

L'absorbance du solvant dépendant de la longueur d'onde, ces opérations sont à renouveler à chaque changement de longueur d'onde.

66. En milieu basique, la phénophtaléine est de couleur rouge-violet, en effet cette dernière absorbe principalement les longueurs d'onde proches de 550 nm (vert), elle réémet donc principalement dans la couleur complémentaire observée expérimentalement.



www.biblio-scientifique.com

