



Bibliothèque Electronique des Classes Préparatoires

Visiter notre Forum : <http://prepa-book.forummaroc.net/>

Visiter notre page :

<https://www.facebook.com/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa>

* © bibliothèque électronique des classes prepa™ ® *

HH Répa

EXERCICES & PROBLÈMES

Chimie

1^{re} année MPSI-PTSI

Collection dirigée par André Durupthy

- ▶ Rappels de cours
- ▶ Plus de 150 exercices et problèmes
- ▶ Corrigés détaillés



HACHETTE
Supérieur



EXERCICES & PROBLÈMES

Chimie

1^{re} année MPSI-PTSI

André DURUPTHY

Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Odile DURUPTHY

Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Jacques ESTIENNE

Maître de conférence à l'université de Provence (Aix-Marseille-I)
Docteur-Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg

Magali GIACINO

Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Alain JAUBERT

Professeur en classes préparatoires au lycée Thiers à Marseille



HACHETTE
Supérieur

Composition et mise en page : *Laser Graphie*

Maquette intérieure : *Laser Graphie*

Maquette de couverture : *Alain Vambacas*

© HACHETTE Livre 2003, 43 quai de Grenelle, 75905 Paris Cedex 15.

www.hachette-education.com

I.S.B.N. 978-2-0118-1760-0

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L. 122-4 et L. 122-5 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 ».

Cette représentation ou reproduction par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Cet ouvrage est principalement destiné aux élèves des Classes Préparatoires aux Grandes Écoles (C.P.G.E.) ; il est conforme aux programmes en vigueur dans les classes de MPSI et de PTSI. Il couvre également une partie des programmes des classes de PCSI option SI. Il pourra aussi être utilisé avec beaucoup de profit par les élèves des filières BCPST, les étudiants de DEUG, de S.T.S. et d'I.U.T., mais aussi par les candidats aux concours de recrutement de l'enseignement secondaire (CAPES, Agrégation, ...).

Cet ouvrage constitue un très utile complément à l'ouvrage de cours *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI PCSI option SI*. Afin d'en faciliter l'utilisation, ce recueil d'exercices et de problèmes a été découpé selon le même plan que le livre de cours à l'exception de la *Classification périodique des éléments* présentée avec la *Structure électronique de l'atome*.

Les neuf chapitres sont construits selon le même plan :

- Des **rappels de cours** permettent de disposer des résultats essentiels à connaître.
- Les **énoncés** des exercices et problèmes viennent ensuite ; la difficulté particulière de certaines questions est indiquée par un astérisque. Ces énoncés sont proposés de telle sorte qu'ils permettent de couvrir l'ensemble du programme et de revoir méthodiquement et de façon progressive l'ensemble des notions à connaître. Ils sont soit originaux soit extraits de concours récents, leur origine étant alors indiquée.

Chaque énoncé est suivi de **conseils** afin de faciliter la recherche des solutions en amenant l'élève à construire son raisonnement de façon logique et réfléchi. Les prérequis éventuels sont signalés ; des renvois au livre de cours où aux annexes en fin d'ouvrage complètent cette rubrique.

- Les **corrigés** de tous les exercices sont regroupés à la fin de chaque chapitre : ils sont complètement rédigés avec le détail des applications numériques. Un soin particulier a été apporté au respect des chiffres significatifs. Des remarques précisent certains résultats et approfondissent certains points abordés.

L'**outil informatique** est utilisé chaque fois que son utilisation facilite l'interprétation des résultats expérimentaux notamment en cinétique chimique et pour l'étude des solutions aqueuses.

Cet ouvrage gagnera à être utilisé en parallèle avec celui de cours. Cependant, afin d'en permettre une utilisation autonome nous avons mis en annexe quelques **données numériques**, les règles de **nomenclature en Chimie inorganique** et les principales **méthodes expérimentales** (spectrophotométrie, conductimétrie, potentiométrie, pH-métrie) utilisées en chimie et régulièrement citées dans l'ouvrage. Un **index** détaillé permet de retrouver très rapidement les principales notions, lois ou règles du programme. La **classification périodique** permet de disposer des numéros atomiques et des masses molaires atomiques nécessaires à la résolution de certains exercices.

Avec cet ouvrage, nous espérons mettre à la disposition des étudiants un ensemble d'exercices et de problèmes d'actualité leur permettant d'acquérir les méthodes et les pratiques qu'ils pourront réinvestir dans d'autres circonstances et préparer ainsi avec succès les concours qu'ils souhaitent présenter.

SOMMAIRE

Chapitre 1 – Vitesses de réaction	9
1 Utilisation de l'avancement de réaction	16
2 Fraction molaire et avancement	16
3 Quantité et fraction molaire	16
4 Décomposition du premier ordre	16
5 Cinétique d'une isomérisation	17
6 Dismutation des ions hypochlorite	17
7 Dissociation du chlorure de sulfuryle	17
8 *Réduction du mercure (II)	18
9 *Addition de HCl sur le cyclohexène	19
10 *Oxydation du propan-2-ol	19
11 *Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine	20
12 Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote	20
13 *Oxydation des alcènes par le permanganate de potassium	21
14 **Pyrolyse du méthoxyméthane	22
15 Étude de désintégrations	23
16 *Absorption et élimination de l'éthanol	23
17 *Validité de l'A.E.Q.S.	24
18 * Époxydations	26
Chapitre 2 – Mécanismes réactionnels en cinétique homogène	41
1 Processus élémentaires ?	44
2 Profils réactionnels	44
3 Cartes d'énergie potentielle	44
4 Cinétique d'une nitration	45
5 Sulfonation des aromatiques	45
6 Cinétique d'une réaction rédox	46
7 Dissociation du chlorure de sulfuryle	47
8 Pyrolyse du diméthyléther	48
9 Catalyse enzymatique	49
10 Oxydation de U^{4+} en cation uranyle UO_2^{2+}	49
11 **Oxydation des hydrocarbures par le dioxygène en phase liquide	50

Chapitre 3 – Réactions chimiques en solution aqueuse	62
1 Activités d'espèces chimiques	66
2 Évolution de système	66
3 Couples acide-base	66
4 Diagramme de distribution	67
5 Constantes de réactions acido-basiques	67
6 Équilibres acido-basiques	67
7 Simulations de dosages de l'éthylènediamine	67
8 Simulation du dosage de l'acide citrique	68
9 Complexes ion aluminium (III) – ion fluorure	69
10 Réactions de complexation	69
11 Dismutation de complexe	69
12 Dosage des ions Mg^{2+} par l'EDTA	70
13 Précipitations compétitives (I)	70
14 Précipitations compétitives (II)	70
15 Précipitation et complexation	71
16 Séparation de cations métalliques par précipitation de sulfures	71
 Chapitre 4 – Équilibres d'oxydoréduction	 81
1 Réactions rédox en milieu acide	86
2 Réactions rédox en milieu basique	86
3 Potentiel d'électrode	86
4 Réactions rédox	87
5 Oxydation du plomb	87
6 Degrés d'oxydation de l'uranium	87
7 Médimutation	88
8 Pile	88
9 Pile de concentration	88
10 Pile à combustible	89
11 Formation d'un complexe	90
12 Détermination d'un produit de solubilité	90
13 Dosage indirect d'une eau de chlore	90
14 Dosage d'excès	91
15 Dosage potentiométrique (1)	91
16 Dosage potentiométrique (2)	92
17 *Propriétés réductrices de la vitamine C	92
 Chapitre 5 – Structure électronique de l'atome et classification périodique des éléments	 108
1 Nombres quantiques et orbitale atomique	113
2 Spectre de l'atome d'hydrogène	113
3 Ion hydrogénoïde	113

4	Excitation par choc	114
5	Spectre de l'hélium ionisé	114
6	Configurations électroniques interdites	114
7	Configuration électronique du tungstène	115
8	Architecture atomique	115
9	Célibat et magnétisme	115
10	Classification périodique	115
11	Configurations électroniques d'ions	115
12	Éléments de transition	116
13	Degrés d'oxydation	116
14	Énergie de première ionisation	116
15	Électronégativité de Mulliken	116
16	Réactivité des dihalogènes	116
17	Abondance relative	117

Chapitre 6 – Structure électronique des molécules..... 124

1	Introduction à la liaison covalente	128
2	Recherche d'une structure de Lewis	128
3	Représentations de Lewis	128
4	Le monoxyde de carbone	129
5	Règle des dix-huit électrons	129
6	Hybrides de résonance	130
7	Résonance dans les ions de transition	130
8	Modèle de Lewis et propriétés de dérivés oxygénés de l'azote	131
9	Liaisons π en chimie minérale	131
10	Théorie V.S.E.P.R. et géométrie des molécules	132
11	Composés de l'azote et modèle V.S.E.P.R.	132
12	Composés du phosphore et modèle V.S.E.P.R.	133
13	Le soufre et ses dérivés oxygénés	133
14	Dérivés halogénés	133
15	Moment dipolaire et architecture moléculaire	134
16	Moment dipolaire et chimie organique	134

Chapitre 7 – Structure et organisation de la matière condensée..... 152

1	Motif, maille	156
2	Notions de nœuds, réseau et sous-réseau	156
3	Cristal liquide	157
4	De la maille à la formule chimique	157
5	Formule, indice et polyèdre de coordination	158
6	Structures cubiques	158
7	Sites cristallographiques dans les structures cubiques	158
8	Or, cuivre et alliages ordonnés	159

9	Sites cristallographiques et formule chimique	159
10	Aluminium	159
11	Structures hexagonales compactes	160
12	Titane et alliage ternaire $Al_xNi_yTi_z$	160
13	Magnésium	161
14	La peste de l'étain	161
15	Niobium	162
16	Polymorphisme du carbonate de calcium	162
17	Structure du composé intermétallique Li_xAl_y	163
18	De la formule chimique à la structure, $TiAlF_4$	163
19	Structure de $Na_xK_y[Co(NO_2)_6]_z$	164
20	Le cérium	164
21	Américium	164
22	Comparaison des structures de K_2PtCl_6 et K_2PtCl_4	165
23	Structure du Bleu de Prusse insoluble, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$	166
24	Filiation du « Vert de Berlin » au « Blanc de Prusse » via le « Bleu de Prusse soluble »	166

Chapitre 8 – Les principaux types de cristaux

1	Structure des métaux : potassium, calcium et cadmium	186
2	Structure de l'argent massif	186
3	Le nickel et ses alliages	186
4	Métaux dans un empilement hexagonal	187
5	Modèles ioniques de type CsCl, NaCl et ZnS	187
6	Cristaux ioniques AB et rapport des rayons	188
7	Iodure cuivreux : composé ionique ou covalent	188
8	L'arséniure de gallium, GaAs, matériau semi-conducteur	189
9	Étude structurale d'une phase de Laves, composé défini	189
10	Borazon et « graphite blanc »	189
11	Du silicium Si à la silice SiO_2	190
12	Le modèle cuprite Cu_2O	191
13	Ag_2O et la glace (VII)	191
14	Oxyde et titanate de baryum	192
15	De K_2PtCl_6 à $(NH_4)_2SnCl_6$	192
16	Analogie structurale entre un « buckide » K_3C_{60} et Fe_3Al	193
17	**La neige carbonique ou carboglace : CO_2 à l'état solide	193
18	Polymorphisme du dioxygène	194

Chapitre 9 – Applications du premier principe à la chimie

1	Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction	219
2	Obtention du molybdène	219
3	Préparation d'un semi-conducteur	219

4	Propulsion spatiale	220
5	Consommation d'énergie d'une cimenterie	220
6	Utilisation des enthalpies de combustion	221
7	Réaction de formation ?	221
8	Utilisation des enthalpies standard de formation	221
9	Variation de l'enthalpie d'un corps pur avec la température	222
10	Changement d'état et enthalpie de réaction	222
11	Enthalpie de liaison P/P	222
12	Étude d'une cyclisation	223
13	Enthalpie de liaison CS	223
14	Détermination d'une énergie réticulaire	223
15	Chimie de l'ionosphère	224
16	**Préparation industrielle du chrome	224
17	Poudre noire	225
18	Synthèse du propan-2-ol	225
19	Un explosif militaire : le PETN	226
20	Énergie de résonance de la pyridine	226
21	Grillage de la galène	227
Annexes		239
Classification périodique		255
Index		256

1

Vitesses de réaction

RAPPELS DE COURS

► QUELQUES DÉFINITIONS

• Échanges d'un système avec le milieu extérieur

Soit un système Σ constitué des quantités n_1 de corps B_1 , n_2 de corps B_2 , ..., n_i de corps B_i . Il est délimité par une surface fermée \mathcal{S} qui détermine les échanges du système Σ avec le milieu extérieur.

- Si \mathcal{S} interdit tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système Σ et l'extérieur, Σ est dit **isolé**.
- Si \mathcal{S} interdit les échanges de matière entre le système Σ et l'extérieur, mais permet les échanges d'énergie, Σ est dit **fermé**. L'absence d'échange de matière avec le milieu extérieur ne signifie pas que la quantité de matière de Σ reste constante ; celle-ci peut en effet varier par suite de processus internes : les réactions chimiques.
- Si \mathcal{S} permet tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système Σ et l'extérieur, Σ est dit **ouvert**.

• Paramètres d'un système

Les paramètres physiques sont la température T et la pression p , considérées comme uniformes dans le système.

Soit un mélange **homogène** des constituants B_1, B_2, \dots, B_n , occupant un volume V ; par définition :

– la fraction molaire x_i du constituant B_i est le quotient de sa quantité par la quantité totale de matière :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_k n_k} ;$$

– la concentration molaire c_i ou $[B_i]$ de B_i est le quotient de sa quantité par le volume total V :

$$c_i = \frac{n_i}{V} .$$

Dans le cas d'une phase gazeuse, on peut également utiliser les pressions partielles.

Soit un mélange des constituants gazeux B_1, B_2, \dots, B_n , occupant le volume total V à la température T . Par définition, la pression partielle p_i du constituant gazeux B_i dans un récipient de

volume V est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul. Si le gaz est décrit par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}.$$

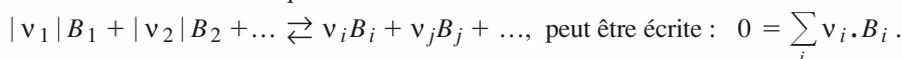
Loi de Dalton :

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad \text{et} \quad p_i = x_i \cdot p.$$

► ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME FERMÉ

L'équation d'une réaction chimique :



Dans cette expression, ν_i est le nombre stœchiométrique algébrique du constituant B_i ; ν_i est positif si le constituant B_i est un produit de la réaction et négatif si B_i est un réactif de la réaction.

Dans un système fermé, siège d'une réaction unique d'équation $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$, le quotient $\frac{dn_i}{\nu_i}$, indépendant du constituant B_i considéré, caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié : il est appelé **variation d'avancement de réaction** entre t et $t + dt$ et noté $d\xi$.

On a donc : $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$.

D'après cette définition :

- on ne sait mesurer que des variations d'avancement de réaction ; on peut donc fixer arbitrairement l'avancement ξ de la réaction à l'instant origine. On prend généralement $\xi(t = 0) = 0$. Alors :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \cdot \xi.$$

- ξ dépend des coefficients stœchiométriques et n'est défini qu'après écriture de l'équation ;
- ξ augmente quand la réaction réelle se déroule dans le sens – arbitraire – de l'équation ; ξ diminue quand la réaction réelle se déroule dans l'autre sens ;
- ξ , homogène à une quantité de matière, s'exprime en mole ou en ses sous-multiples.
- ξ varie dans un intervalle tel que toutes les quantités de matière restent positives ou nulles :
 - si la réaction est totale, la valeur limite de ξ est celle qui annule la quantité du réactif limitant ;
 - si l'état final est un état d'équilibre chimique, il y a coexistence des réactifs et des produits.

► DÉFINITION DE LA VITESSE DE RÉACTION POUR UN SYSTÈME FERMÉ

La vitesse de formation d'un constituant est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière ; sa vitesse de disparition est l'opposée de sa vitesse de formation :

$$\mathcal{V}_{tB_i}(t) = + \left(\frac{dn(B_i)}{dt} \right); \quad \mathcal{V}_{dB_i}(t) = - \left(\frac{dn(B_i)}{dt} \right).$$

Cette définition est indépendante de l'écriture de l'équation.

Ces vitesses sont algébriques : si le corps est effectivement produit par la réaction, sa quantité de matière augmente et sa vitesse de formation est positive ; s'il est consommé, sa vitesse de formation est négative.

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $n(B_i)$ en fonction du temps t est égal à la vitesse instantanée de formation du constituant B_i .

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V , la vitesse volumique v de la réaction d'équation : $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$ est égale au quotient par V de la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{\dot{\xi}}{V}.$$

v ne peut être définie qu'après écriture de l'équation.

Son équation aux dimensions est $N \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$; v est également mesurée en $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

► FACTEURS CINÉTIQUES

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des *facteurs cinétiques*.

• Le facteur concentration

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent.

C'est pourquoi la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

• **Définition** : une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \text{ pour une réaction d'équation } \alpha A + \beta B = \delta C + \delta' C.$$

p et q sont appelés **ordres partiels par rapport aux réactifs A et B** ; la somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction. Si la vitesse de la réaction ne satisfait pas à une relation de ce type, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

• L'ordre partiel par rapport à un réactif est déterminé par l'expérience et peut différer du nombre stœchiométrique de ce réactif. Les ordres partiels sont des nombres, entiers ou non, positifs, négatifs ou nuls.

• Si la relation de définition de l'ordre n'est pas satisfaite à tout instant, mais seulement pour $t \approx 0$, on dit alors que la réaction n'admet pas d'*ordre courant*, mais seulement un *ordre initial*. Il peut arriver que la réaction admette un ordre initial et un ordre courant différents.

• La concentration des produits ou celles d'espèces n'apparaissant pas dans l'équation (catalyseur, inhibiteur) peuvent intervenir dans l'expression de v .

• Le facteur température

• Dans la relation de définition de l'ordre, k est appelée **constante de vitesse**. k dépend de la réaction étudiée et également de la température. Si l'ordre global de la réaction est $(p + q)$, k est homogène à l'inverse du produit d'un temps par une concentration à la puissance $(p + q) - 1$.

D'après la loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right).$$

E_a est une énergie molaire, appelée **énergie d'activation**. E_a étant positif ou nul, k croît quand la température croît.

A est le *facteur préexponentiel* (ou *facteur de fréquence*) : il a la même dimension que la constante de vitesse k .

La courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ a une pente égale à $-\frac{E_a}{R}$ et son ordonnée à l'origine, déterminée par extrapolation, est égale à $\ln A$.

► DÉTERMINATION DES ORDRES PARTIELS

• Problème

On admet que l'ordre courant est égal à l'ordre initial. Si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, la détermination des ordres partiels nécessite plusieurs séries d'expériences réalisées à la même température.

• Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow$ produits, d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B .

Le mélange initial est stœchiométrique si les concentrations initiales a et b sont telles que $\frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta}$.

Alors, à tout instant : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$,

donc $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q} = k_{\text{app}} \cdot [A]^{p+q}$.

v est identique à la vitesse d'une réaction d'ordre $(p+q)$ par rapport à A et de constante de vitesse apparente $k_{\text{app}} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$.

L'utilisation de mélanges stœchiométriques permet la détermination de l'ordre global $(p+q)$.

• Dégénérescence de l'ordre

Quand un réactif garde une concentration pratiquement constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès**. La concentration de ce réactif intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} , constante apparente de vitesse.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

• Détermination de l'ordre

Toutes les méthodes exposées supposent que la vitesse v de la réaction ne dépende que d'une seule concentration.

Méthode des temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

Quel que soit l'ordre p de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance $(p-1)$.

En traçant $\ln(\tau_{1/2})$ en fonction de $\ln([A]_0)$, on obtient une droite de pente $(1-p)$.

Méthode intégrale

Soit une réaction, d'équation : $\alpha A + \beta B \longrightarrow$ produits, d'ordre p inconnu par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs. On fait une hypothèse sur la valeur de p , et on intègre

l'équation différentielle obtenue : $\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$. On détermine ainsi la fonction $F([A])$ dont

la représentation en fonction du temps est linéaire.

On trace la courbe correspondante grâce aux valeurs expérimentales : l'hypothèse faite est vérifiée si la courbe obtenue est une droite, compte tenu des incertitudes sur les valeurs expérimentales.

On peut remplacer le tracé de la courbe par une régression linéaire effectuée à la calculatrice ; l'hypothèse faite est vérifiée si la valeur absolue du coefficient de corrélation est suffisamment proche de 1. En pratique, la méthode intégrale n'est utilisée que pour les ordres simples, entier ou demi-entier ; elle est souvent mise en œuvre pour *vérifier* l'ordre proposé par l'énoncé.

Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration $[A]$ à partir d'une concentration initiale $[A]_0$, connue. On détermine v_0 , soit en mesurant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A](t)$, soit en déterminant la limite, quand t tend vers 0, du quotient $\frac{[A]_0 - [A](t)}{t}$. On obtient ainsi $v_0 = f([A]_0)$.

Or $v_0 = k(T) \cdot ([A]_0)^p$. Le tracé de $\ln v_0$ en fonction de $\ln [A]_0$ fournit une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k(T)$. Cette méthode permet de déterminer l'ordre initial de la réaction, mais pas son ordre courant. Il peut donc être nécessaire de vérifier si ces ordres coïncident.

► ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS D'ORDRE SIMPLE

• Réaction du premier ordre par rapport à A

• Pour une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow$ produits, du premier ordre par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs, a étant la concentration initiale en A :

- k est homogène à l'inverse du temps ;
- $[A](t)$ décroît exponentiellement selon : $[A] = a \cdot e^{-\alpha k t}$;
- $\ln [A](t)$ décroît linéairement selon : $\ln [A](t) = \ln a - \alpha \cdot k \cdot t$;
- $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$: le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

• Pour s'assurer, à partir d'un ensemble de données expérimentales $[A](t)$, que l'ordre d'une réaction est égal à 1, il suffit de vérifier que la **représentation de $\ln [A] = f(t)$ est une droite**.

• Réaction du deuxième ordre par rapport à A

• Pour une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow$ produits, du second ordre par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs, a étant la concentration initiale en A :

- k est homogène à l'inverse du produit d'un temps par une concentration ;
- $\frac{1}{[A](t)}$ croît linéairement selon : $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{a} + \alpha \cdot k \cdot t$;
- $\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot a}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale a .

• Pour s'assurer, à partir d'un ensemble de données expérimentales $[A](t)$ que l'ordre d'une réaction est égal à 2, il suffit de vérifier que la **représentation de $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite**.

• Réaction du premier ordre par rapport à A et à B

Soit la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow$ produits, d'ordre 1 par rapport à A et à B. Soit a et b les concentrations initiales en A et B : k est homogène à l'inverse du produit d'un temps par une concentration.

Mélange initial stœchiométrique

Tout se passe comme si la réaction était d'ordre 2 par rapport à un seul réactif :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{a} = \beta \cdot k \cdot t \quad \text{et} \quad \frac{1}{[B]} - \frac{1}{b} = \alpha \cdot k \cdot t.$$

Mélange initial quelconque

La solution de l'équation différentielle est :

$$\ln \left(\frac{a \cdot [B]}{b \cdot [A]} \right) = k \cdot (\alpha \cdot b - \beta \cdot a) \cdot t.$$

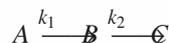
- Pour vérifier que les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B sont 1, on trace $\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = f(t)$: si la courbe obtenue est une droite, l'hypothèse est correcte. Dans ce cas, la constante de vitesse peut être déterminée en mesurant la pente σ de la droite d'équation $\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = f(t) : \sigma = (\alpha \cdot b - \beta \cdot a) \cdot k$.

► RÉACTIONS SUCCESSIVES OU CONSÉCUTIVES

Des *réactions successives ou consécutives* sont des réactions ayant au moins un constituant en commun : celui-ci est produit par l'une des réactions et consommé par l'autre.

Exemple : deux réactions successives, d'ordre 1

Soit deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



À l'instant origine, la concentration en A est a , les concentrations en B et C étant nulles.

Mise en équation

En utilisant la définition de l'ordre et le bilan de matière, on établit le système d'équations différentielles régissant la composition du système :

$$A \text{ ne participe qu'à la réaction (1), donc : } -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1 \cdot [A].$$

B est produit par (1) et consommé par (2) :

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B].$$

$$C \text{ ne participe qu'à la réaction (2), donc : } +\left(\frac{d[C]}{dt}\right) = +\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2 = v_2 = k_2 \cdot [B].$$

$$\text{D'où : } \frac{d[A]}{dt} + k_1 \cdot [A] = 0 \quad (1) \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot [A] \quad (2) \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B] \quad (3).$$

Résolution

La solution de (1) est $[A](t) = a \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$.

On reporte cette solution dans (2) qui devient : $\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$ (2).

Cette équation linéaire peut être résolue selon la méthode de *variation de la constante* exposée dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI*, page 46.

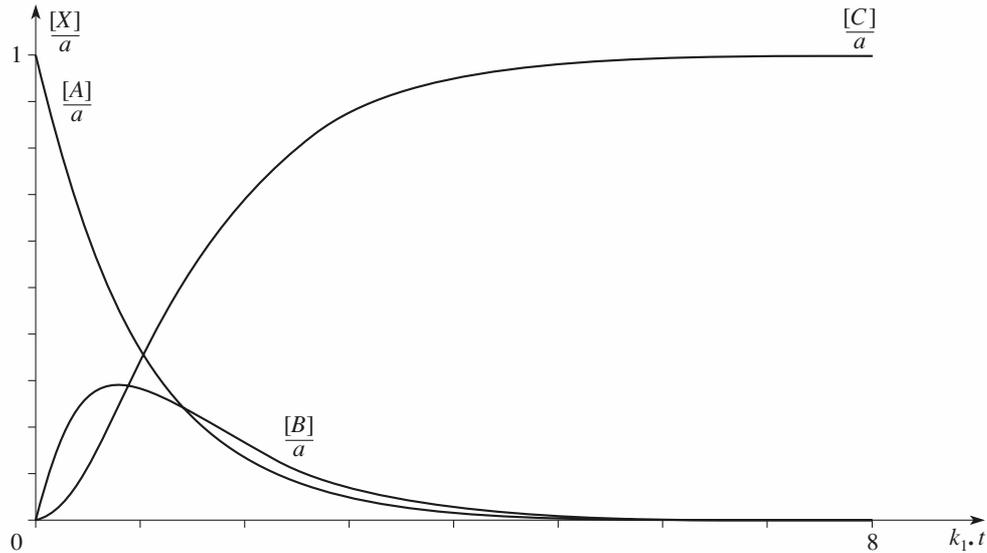
$$[B](t) = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)).$$

$[C](t)$ peut être déterminée à partir de (3), mais il est aussi simple d'utiliser le bilan de matière global :

$$\forall t, [A](t) + [B](t) + [C](t) = [A](0) + [B](0) + [C](0) = a.$$

$$\text{On obtient ainsi } [C](t) = a \cdot \left(1 + \frac{(k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t))}{k_2 - k_1}\right).$$

Représentation graphique



Évolution des concentrations pour deux réactions successives d'ordre 1 ($\frac{k_2}{k_1} = 1,5$). On a utilisé des variables réduites.

• Généralisation

Lors de réactions consécutives d'ordre quelconque, non réversibles, le milieu réactionnel contient, en plus des réactifs initialement présents et des produits qui se forment, des *espèces intermédiaires*. La concentration de ces espèces initialement nulle, croît, passe par un maximum, puis décroît.

Quel que soit l'ordre des différentes réactions, leur caractère non réversible se traduit par la consommation totale des réactifs limitants. Cependant, les espèces intermédiaires ne sont pas toujours limitantes.

• Approximations pour l'étude des réactions complexes

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Si, dans une série de réactions successives, l'une des étapes présente une *échelle de temps* beaucoup plus grande que celle des autres étapes, cette étape, appelée *étape cinétiquement déterminante* de la suite de réactions, impose sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction globale de formation des produits.

Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.)

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. À condition que l'une au moins de ces réactions soit beaucoup plus facile que la réaction de formation de I , on peut montrer qu'après une période dite d'*induction* :

- la concentration de I reste faible par rapport aux concentrations des réactifs (en début de réaction) et des produits (vers le fin de la réaction) ;
- la vitesse globale de formation de I est négligeable par rapport aux vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. La concentration du centre actif est alors dans un état **quasi stationnaire**. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par la relation :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0.$$

ÉNONCÉS

1 Utilisation de l'avancement de réaction

On considère la réaction totale d'oxydation du méthane par le dioxygène qui donne du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau à partir d'un mélange comportant initialement 16,0 mol de méthane et 20,0 mol de dioxygène.

1 ■ Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques *entiers les plus petits possibles*. Soit ξ l'avancement correspondant. Exprimer, en fonction de ξ , la composition du système. Faire l'application numérique pour $\xi = 5,0$ mol, puis $\xi = 7,0$ mol.

2 ■ Quelle est la valeur maximale de ξ ? Quelle est la composition du mélange réactionnel à la fin de la réaction?

3 ■ Quelle quantité de méthane devrait comporter le mélange initial pour être stœchiométrique?

Conseils

- 1) Faire apparaître les nombres stœchiométriques algébriques; noter que les quantités de matière sont toujours supérieures ou égales à 0.
- 2) Chercher le réactif limitant.
- 3) Dans un mélange stœchiométrique, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.

2 Fraction molaire et avancement

1 ■ On considère la réaction de *conversion* du méthane : un mélange équimolaire de méthane et de vapeur d'eau réagit à chaud pour donner du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Exprimer, en fonction de ξ , la composition du système. Exprimer les fractions molaires des différents constituants en fonction de ξ .

2 ■ On considère la réaction de pyrolyse du tétracarbonylnickel gazeux $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui donne du nickel solide et du monoxyde de carbone. Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Exprimer, en fonction de ξ , la composition du système.

Exprimer les fractions molaires, dans la phase gazeuse, en fonction de ξ .

Conseil

Écrire l'équation de la réaction et faire un tableau des quantités de matière des différents constituants en fonction de ξ . Préciser leur état physique. Exprimer la quantité totale de matière *gazeuse* en fonction de ξ .

3 Quantité et fraction molaire

1 ■ Montrer que, dans un mélange, les fractions molaires des différents constituants ne sont pas indépendantes les unes des autres. En déduire une relation entre les variations élémentaires de ces fractions.

2 ■ Quelles sont les fractions molaires de dihydrogène et de diazote dans un mélange stœchiométrique pour la réaction de synthèse de l'ammoniac? Les mélanges suivants sont-ils stœchiométriques pour cette réaction?

a) $x(\text{H}_2) = x(\text{N}_2) = 0,5$;

b) $x(\text{H}_2) = 0,6$; $x(\text{N}_2) = 0,2$; $x(\text{NH}_3) = 0,2$.

3* ■ On considère la combustion du méthane en dioxyde de carbone et eau.

Écrire l'équation de la réaction.

Quelle doit être la fraction molaire initiale du méthane dans un mélange méthane-dioxygène pour que ce mélange soit stœchiométrique?

Quelle doit être cette fraction molaire pour un mélange stœchiométrique méthane-air? Dans l'air $x(\text{N}_2) = 0,79$ et $x(\text{O}_2) = 0,21$.

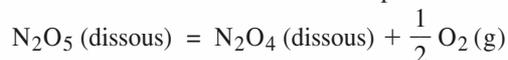
Conseils

- 1) Utiliser le fait que la différentielle d'une constante est nulle.
- 2) et 3) Relier le rapport des fractions molaires au rapport des quantités de matière.

4 Décomposition du premier ordre

D'après Concours communs polytechniques.

Une solution de pentaoxyde de diazote N_2O_5 dans du tétrachlorométhane CCl_4 est plongée, à l'instant $t = 0$, dans un thermostat à 45 °C. La réaction de décomposition :



effectuée dans ces conditions, est du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

N_2O_4 se transforme partiellement en NO_2 , mais ces deux composés sont solubles dans CCl_4 et *seul* le dioxygène se dégage. Le volume de gaz ainsi recueilli (à 25 °C, sous 1 atm) vaut 19,0 cm³ après 40 minutes, et 35,0 cm³ au bout d'un temps infini. Calculer la constante de vitesse k de la réaction et le temps de demi-réaction.

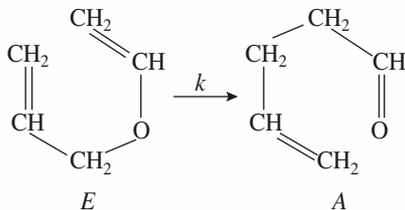
Conseil

C'est un exercice classique : l'ordre (simple) de la réaction est connu et il faut déterminer certaines caractéristiques de la réaction à partir des données expérimentales. Il faut donc relier l'avancement de la réaction et les données fournies.

La seule difficulté provient de ce que le constituant sur lequel porte les mesures quitte le mélange réactionnel. Relier, d'une part, l'avancement au temps grâce à l'indication de l'ordre de la réaction et, d'autre part, le volume de dioxygène à l'avancement de la réaction grâce à l'équation d'état des gaz parfaits.

5 Cinétique d'une isomérisation

On étudie la réaction d'isomérisation thermique, en phase gazeuse :



qui sera notée : $E \longrightarrow A$.

1 Une première série d'expériences, dans un réacteur de volume constant, maintenu à la température de 451 K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales :

$10^3 \cdot [E]_0$ (mol . m ⁻³)	2,66	3,24	4,03	4,87
$\tau_{1/2}$ (s)	877	876	878	877

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

2 Une seconde série d'expériences permet de déterminer la constante de vitesse k à diverses températures :

T (K)	428	451	469	474
$10^3 \cdot k$ (s ⁻¹)	0,12		2,88	3,83

Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence A de cette réaction.

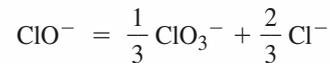
Conseils

- 1) Revoir la méthode des temps de demi-réaction. Vérifier la compatibilité de la valeur trouvée pour k avec les valeurs du tableau 2).
- 2) Linéariser la loi d'Arrhenius et effectuer une régression linéaire sur $\ln k$ et $1/T$.

6 Dismutation des ions hypochlorite

D'après Concours E.S.T.P.

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale, d'équation :



La vitesse de disparition des ions ClO^- suit une loi cinétique du second ordre.

1 Écrire l'équation de vitesse correspondant à la réaction. Exprimer l'évolution, en fonction du temps, de la concentration des ions ClO^- dans une solution où l'on provoque cette réaction.

2 On dispose, à l'instant $t = 0$, d'une solution contenant des ions ClO^- , à la concentration de 0,10 mol . L⁻¹.

a) Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la constante de vitesse de la réaction est :

$$k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Au bout de combien de temps aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions ClO^- ?

b) L'énergie d'activation de la réaction vaut 47 kJ . mol⁻¹. Quel serait, à 363 K, le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement (30%), à partir de la même solution initiale ?

Conseils

C'est un exercice classique : l'ordre (simple) de la réaction est connu et il faut relier l'avancement de la réaction et la concentration en réactif.

- 1) Exprimer la relation entre la concentration en réactif et le temps à partir de l'ordre de la réaction.
- 2) b) Utiliser la loi d'Arrhenius.

7 Dissociation du chlorure de sulfuryle

D'après Concours communs polytechniques.

À des températures supérieures à 250 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 gazeux se dissocie complètement en SO_2

et Cl_2 . La réaction est suffisamment lente pour que l'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale P en fonction du temps. On trouve les valeurs suivantes à 279°C , SO_2Cl_2 ayant été introduit dans un récipient préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion.

t (min)	40	80	120	160	200	240	280	320	∞
$P(t)$ (mm Hg)	338	373	404	430	453	472	489	504	594

1 ■ Établir, en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation entre la pression initiale P_0 , la pression totale $P(t)$ et $p(t)$ la pression instantanée en SO_2Cl_2 . Déterminer la pression initiale P_0 .

2 ■ Quel est l'ordre (simple et entier) de la réaction? Quelle est la valeur de sa constante de vitesse, rapportée aux pressions? $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Conseils

Il faut déterminer l'ordre (simple) de la réaction à partir de données expérimentales d'origine manométrique. L'un des intérêts de ce problème est donc de présenter le principe de la manométrie et l'utilisation de la loi des gaz parfaits.

Il y a deux difficultés :

- les données portent sur le système global et non pas sur un seul constituant;
- l'état initial n'est pas connu.

Bien que le torr (ou mm Hg) ne soit pas une unité du Système International, exprimer les pressions demandées dans cette unité (comme dans l'énoncé); effectuer tous les calculs littéralement; ne convertir les torr en pascal que si cela est indispensable!

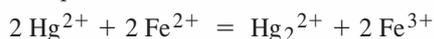
1) Établir un tableau, indiquant pour chaque constituant, la quantité initiale, la quantité à un instant t et la quantité au bout d'une durée infinie; calculer aussi la quantité totale de gaz puisque les données portent sur la pression totale.

Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits en tenant compte des caractéristiques du dispositif expérimental.

2) D'après l'énoncé, l'ordre est simple et entier : tester d'abord les ordres 0 et 1, qui sont les plus fréquents pour une décomposition. Pour traiter l'ensemble des données fournies, utiliser une méthode graphique ou effectuer une régression linéaire.

8 *Réduction du mercure (II)

Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions fer (II) selon l'équation :



On suit la réaction par spectrophotométrie, ce qui permet de déterminer le rapport des concentrations en ion mercure (II) à un instant t quelconque et à l'instant initial, soit $[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de deux expériences menées à 80°C .

- Expérience 1 : initialement $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	$1,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	∞
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1,0	0,50	0,333	0,25	0

- Expérience 2 : initialement $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	$0,50 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	∞
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1,0	0,585	0,348	0,205	0,122	0

La vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^p \cdot [\text{Hg}^{2+}]^q = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt}$$

1 ■ À l'aide des résultats de l'expérience 1, déterminer l'ordre global de la réaction, soit $n = p + q$.

2* ■ À l'aide des résultats de l'expérience 2, déterminer l'ordre partiel q . En déduire la valeur de p .

3 ■ En déduire la valeur de k ; préciser les unités.

Conseils

Il faut déterminer les ordres partiels de la réaction à partir de données expérimentales : on présente, dans ce problème, deux des méthodes les plus classiques pour ce faire.

Bien que l'énoncé indique que la réaction est suivie par spectrophotométrie, aucune connaissance sur cette méthode n'est ici nécessaire puisque les données sont des rapports de concentration.

1) Prendre en compte la composition initiale; établir un tableau, indiquant pour chaque constituant la quantité initiale et la quantité à un instant de date t . Noter que les données fournies correspondent à des avancements remarquables : revoir la méthode utilisable (cf. *H Prépa, Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 2, § 8*).

2) Justifier que, compte tenu de la composition initiale, les données expérimentales permettent d'accéder à q . Faire une hypothèse sur q , compte tenu de la valeur de $(p + q)$ déterminée au **1**).

Pour vérifier l'hypothèse à partir des données fournies, utiliser une méthode graphique ou effectuer une régression linéaire.

3) Utiliser la constante de vitesse apparente introduite au **2**).

9 *Addition de HCl sur le cyclohexène

D'après Concours communs polytechniques.

Le chlorure d'hydrogène B s'additionne sur le cyclohexène A en donnant le chlorocyclohexane C selon la réaction d'équation :



La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître à tout instant les proportions relatives en cyclohexène A et chlorocyclohexane C , et par conséquent d'étudier la cinétique de cette réaction.

Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales a et b des réactifs A et B lors d'une série d'expériences effectuées à 25 °C, le volume réactionnel étant maintenu constant.

expérience	a (mol.L ⁻¹)	b (mol.L ⁻¹)	$10^9.v_0$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,587	0,294	30,8
2	0,587	0,336	40,2
3	0,587	0,410	59,8
4	0,587	0,560	111,6
5	0,391	0,560	74,3
6	0,196	0,560	37,2

1 ■ a) Décrire brièvement le principe de la détermination de la vitesse initiale v_0 d'une réaction.

b) Déterminer l'ordre partiel p de la réaction par rapport au cyclohexène A .

c) Quel est l'ordre partiel q de la réaction par rapport au chlorure d'hydrogène B ?

d) Quel est l'ordre global de cette réaction d'addition ?

2* ■ Soit un mélange équimolaire de cyclohexène A et de chlorure d'hydrogène B .

a) Établir l'équation de vitesse de la réaction en fonction de la constante de vitesse k , de a , concentration initiale de cyclohexène A et de x , concentration de cyclohexène ayant réagi au temps t .

b) En déduire l'expression du temps de demi-réaction. Calculer ce temps à 25 °C lorsque la concentration initiale en cyclohexène A est de 0,587 mol.L⁻¹.

Conseils

Ce problème porte sur la détermination de l'ordre de la vitesse initiale v_0 .

Bien que l'énoncé indique que la réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse, aucune connaissance sur cette méthode n'est ici nécessaire puisque les données sont des concentrations.

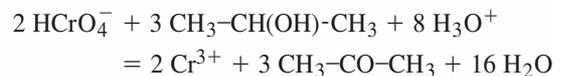
1) Choisir, parmi les données, celles qui permettent de se ramener à un problème à une seule inconnue, puis utiliser la méthode logarithmique rappelée dans les *Rappels de cours*.

2) Admettre – sinon il est impossible de poursuivre – que l'ordre courant et l'ordre initial sont confondus. Tenir compte de la composition initiale et résoudre l'équation différentielle obtenue en séparant les variables.

10 *Oxydation du propan-2-ol

D'après Concours communs polytechniques.

En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se transforme en l'ion $HCrO_4^-$. C'est ce dernier (noté B) qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (noté P) selon la réaction d'équation :



Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale ;
- le volume est constant ;
- le pH est maintenu constant ;
- la température est constante ($T = 313$ K) ;
- le milieu réactionnel est homogène.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

t (min)	0	10	20	30
$[HCrO_4^-]$ (mmol.L ⁻¹)	1,08	0,851	0,671	0,529

t (min)	40	50	60	80
$[HCrO_4^-]$ (mmol.L ⁻¹)	0,417	0,329	0,259	0,161

Tableau 1 :

$[A]_0 = 80$ mmol.L⁻¹ ; $[HCrO_4^-]_0 = 1,08$ mmol.L⁻¹ ; $[H_3O^+]_0 = 270$ mmol.L⁻¹.

t (min)	10	40	100	160
$[Cr^{3+}]$ (mmol.L ⁻¹)	0,00	0,912	2,87	5,01

t (min)	270	450	
$[Cr^{3+}]$ (mmol.L ⁻¹)	6,16	7,31	8,19

Tableau 2 :

$[A]_0 = 15$ mmol.L⁻¹ ; $[B]_0 = 10$ mmol.L⁻¹ ; $[H_3O^+]_0 = 405$ mmol.L⁻¹.

On pose $[X_i]_0 =$ concentration initiale du constituant X_i ;

$[X_i] =$ concentration du constituant X_i à l'instant t ;

$[A]_0 = a$; $[B]_0 = b$; $[Cr^{3+}] = x$.

- 1 ■** Donner la définition de la vitesse de la réaction par rapport à chaque constituant du milieu réactionnel.
- 2 ■** Donner l'expression de la vitesse de la réaction sachant que, pour une concentration initiale donnée en chacun des réactifs, la vitesse initiale est indépendante de la concentration initiale en chacun des produits.
- 3* ■ a)** En considérant les données du tableau 1, montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée.
- b)** Déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ion HCrO_4^- et calculer la constante de vitesse apparente que l'on notera k_1 . Donner son unité.
- c)** À l'aide des tableaux 1 et 2, déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des autres réactifs.
- d)** Calculer la valeur de la constante de vitesse de la réaction avec son unité.

●● Conseils

Ce problème met en œuvre les méthodes classiques de détermination des ordres partiels d'une réaction à partir de son suivi temporel.

1) et 2) Revoir les définitions fondamentales de cinétique.

3) a) Prendre en compte la composition initiale.

b) Tester les ordres les plus simples. Pour vérifier l'hypothèse à partir des données fournies, utiliser une méthode graphique ou effectuer une régression linéaire.

c) Noter que, compte tenu de la composition initiale, les données expérimentales permettent d'accéder à la somme de deux ordres. Utiliser aussi, pour déterminer l'ordre par rapport à H_3O^+ , la constante de vitesse apparente introduite à la question 2).

d) Ne pas oublier que l'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global.

11 *Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine

La 1,1-diméthylhydrazine ou diméthylhydrazine *asymétrique* (DMHA) a pour formule $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$. Elle est utilisée comme combustible dans les moteurs-fusées des deux premiers étages du lanceur européen Ariane. Sa stabilité thermique et sa vitesse de décomposition ont donc fait l'objet de nombreuses études.

- 1* ■** Donner l'expression de la vitesse spécifique de réaction par une réaction de décomposition du type :
 $A \rightarrow P$ d'ordre n , étudiée à température et volume constants. On appellera c la concentration du réactif au temps t et c_0 sa concentration à l'instant initial.

Établir une relation entre le rapport de deux temps successifs $\frac{t_2}{t_1}$ et les rapports correspondants r_2 et r_1 , (où $r = \frac{c_0}{c}$), dans le cas d'une réaction d'ordre n quelconque et dans le cas d'une réaction d'ordre $n = 1$.

- 2 ■** On réalise, à température ambiante, un mélange constitué de 1% en mole de DMHA et de 99% d'argon, gaz non réactif. Ce mélange est porté brusquement, de la température ambiante à la température de 1 060 K, sous l'effet d'une onde de choc. On mesure, par une méthode optique, la concentration c de la DMHA à différents instants de date t :

t (μs)	0	90	180	270	360
c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,227	0,125	0,068	0,0375	0,0205

- a)** En admettant que les gaz sont parfaits, calculer la pression totale initiale dans l'onde de choc.
- b)** La réaction ayant lieu en présence d'un excès d'argon, on considérera que celle-ci s'effectue à température, pression et volume pratiquement constants. Déterminer l'ordre n de la réaction, la constante de vitesse k à 1 060 K et le temps de demi-réaction.
- c)** À 1 100 K, le temps de demi-décomposition de DMHA est $\tau_{1/2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ s. En déduire l'énergie d'activation E_a de la réaction et le facteur préexponentiel de la relation d'Arrhenius.

Données :

$$R = 8,314, \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273 ;$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} .$$

●● Conseils

Ce problème met en œuvre une méthode originale de vérification de l'ordre d'une réaction à partir de son avancement à deux instants.

1) Revoir les définitions fondamentales de cinétique. Prendre garde à la définition du paramètre r dans cet énoncé.

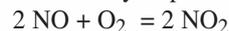
2) a) Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits et la loi de Dalton; c_0 désigne $c(t = 0)$.

b) Appliquer la méthode de la question 1) en testant les ordres les plus simples. Revoir la relation entre ordre et temps de demi-réaction.

c) L'unité du facteur préexponentiel est la même que celle de k .

12 Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation :



Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, on effectue deux séries de mesures de vitesse de réaction.

• La première série est réalisée en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps (Tableau 1).

temps (min)	1	2	4	8	12	20	30
[NO] ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

Tableau 1 :

$[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}]_{\text{initial}} = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

• La deuxième série est réalisée en présence d'un excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps (Tableau 2).

temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,3	8,6	8	6,4	4,1	1,7	0,7

Tableau 2 :

$[\text{NO}] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{O}_2]_{\text{initial}} = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1 ■ Quel est l'intérêt de faire deux séries de mesures avec, dans chaque cas, un réactif utilisé en excès ?

2 ■ a) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour [NO] et un ordre 1 pour $[\text{O}_2]$; on pourra utiliser une méthode de régression ou graphique.

b) Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les deux séries de mesures. En déduire la constante de vitesse de la réaction.

3 ■ Calculer la vitesse initiale de disparition du monoxyde d'azote dans les deux expériences.

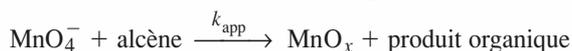
●● Conseils

- 1) Revoir la méthode de dégénérescence de l'ordre.
- 2) a) Utiliser la représentation linéarisée associée à chacun des ordres à vérifier.
- 2) b) Tenir compte de la différence des nombres stœchiométriques.

13 *Oxydation des alcènes par le permanganate de potassium

D'après Concours E.N.S. Paris-Lyon.

On étudie l'oxydation d'un alcène par le permanganate de potassium KMnO_4 à 25°C selon l'équation :



On suit, par spectrophotométrie U.V.-visible, la disparition de l'ion MnO_4^- en mesurant l'absorbance A de la solution à 526 nm . Le produit de réduction (un oxyde de manganèse MnO_x que l'on supposera soluble) absorbe aussi à cette longueur d'onde. On note respectivement ε_1 et ε_2 les deux coefficients d'extinction molaire et ℓ la longueur de la cuve. On admet que MnO_4^- et MnO_x sont les deux seules espèces qui absorbent à cette longueur d'onde.

On admet que, pour une espèce en solution, l'absorbance A suit la loi de Beer-Lambert.

1 ■ Rappeler la loi de Beer-Lambert, puis exprimer l'absorbance A de la solution en fonction des concentrations des espèces absorbantes.

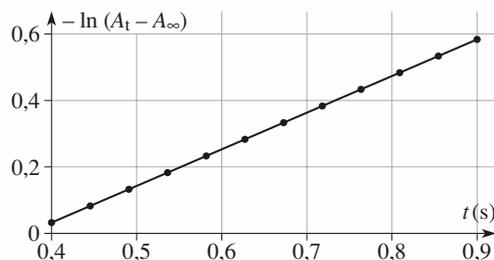
2* ■ On utilise les conditions initiales d'oxydation suivantes : tampon phosphate de $\text{pH} = 6,8$; $[\text{alcène}]_0 = 3,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à MnO_4^- , établir l'expression de $[\text{MnO}_4^-]$ et de $[\text{MnO}_x]$ en fonction du temps. On fera intervenir k_{app} , la constante apparente de la réaction.

b) De quels paramètres dépend k_{app} ?

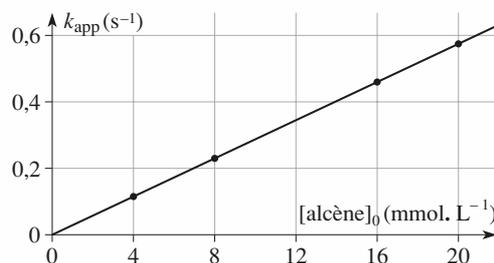
c) Établir l'expression de l'absorbance de la solution en fonction du temps $A = f(t)$, puis celle de $-\ln(A - A_\infty) = g(t)$, où A_∞ est l'absorbance à temps infini.

d) La figure ci-dessous montre la courbe expérimentale de $-\ln(A - A_\infty) = g(t)$. Que peut-on conclure de cette courbe quant à l'ordre de la réaction par rapport à l'ion permanganate ? Déterminer la constante de vitesse apparente dans ces conditions.



3 ■ On détermine k_{app} pour plusieurs valeurs de la concentration initiale en alcène.

La courbe $k_{\text{app}} = f([\text{alcène}]_0)$, est représentée sur la figure ci-dessous. Quelle est la loi cinétique ? Calculer la constante de vitesse de la réaction.



Conseils

Ce problème étudie l'aspect cinétique d'une réaction utilisée en chimie organique, sous le nom de « test de Bayer », pour mettre en évidence une double liaison C=C. À partir de données expérimentales, on cherche à déterminer les ordres partiels.

Sur le plan cinétique, l'intérêt de ce problème est double :

- revoir le principe de la spectrophotométrie. Une présentation détaillée de cette méthode figure dans l'annexe 1 page 239.

- mettre en évidence, pour une réaction du premier ordre, une relation applicable à toutes les grandeurs physiques additives : cette relation nécessite la connaissance des données pour $t = 0$ et $t \rightarrow \infty$.

1) Appliquer la loi de Beer-Lambert.

2) a) Tenir compte de la composition de la solution initiale pour faire une hypothèse simplificatrice, puis relier les concentrations au temps en utilisant l'ordre supposé de la réaction.

b) Passer en revue les différents facteurs cinétiques.

14 **Pyrolyse du méthoxyméthane

D'après Concours École de l'Air.

A. Généralités

Soit la pyrolyse d'un composé B effectuée à température et volume constants. Soit b la concentration de B à $t = 0$ et $(b - x)$ celle de B à la date t . La réaction est supposée d'ordre m par rapport à B .

1 ■ Exprimer la vitesse de cette réaction ; on note k la constante de vitesse de la réaction relative aux concentrations.

2 ■ Déterminer la relation existant entre x et t . On distinguera les deux cas : $m = 1$ et $m \neq 1$.

3* ■ Dans le cas où B est un gaz parfait, la cinétique peut être suivie par les variations de la pression p_B de B .

Exprimer alors $\frac{dp_B}{dt}$ en fonction de p_B .

La constante de vitesse relative aux pressions sera notée k_p . Donner son expression en fonction de k . Exprimer p_B en fonction de t et déterminer le temps de demi-réaction dans les deux cas précédents.

B. Cinétique formelle

On étudie à 504 °C la pyrolyse du méthoxyméthane (ou diméthyléther) CH_3OCH_3 qui sera désigné par B .

1 ■ Les mesures de la pression de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, exprimée en pascal (Pa) ont été relevées à différents instants.

t (min)	0	5	9	15	20,5	25
p_B (kPa)	32,9	29,6	27,2	24,2	21,2	19,7

t (min)	32,5	38	46	70	96
p_B (kPa)	17,4	15,9	13,8	10,0	8,16

Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de réaction initiale v_0 dans les conditions de l'expérience.

2** ■ On a déterminé, à $T = 504$ °C, la vitesse initiale v_0 de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale p_{0B} du méthoxyméthane.

p_{0B} (kPa)	8,55	13,7	27,6	39,5	55,3
v_0 (Pa.min ⁻¹)	82,1	170	477	830	1 350

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au méthoxyméthane. En déduire la constante de vitesse k_p . Préciser son unité. Calculer k en exprimant les concentrations en mol.L⁻¹ et les durées en seconde.

3 ■ La pyrolyse, étudiée à plusieurs températures, a conduit aux résultats suivants (k est exprimée avec les unités demandées en 2) :

T (°C)	477	497	517	537
k	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$7,74 \cdot 10^{-3}$	$18,13 \cdot 10^{-3}$

Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction et le facteur préexponentiel.

Donnée :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

L'un des intérêts de ce problème est d'insister sur la correspondance que l'on peut établir, dans certaines conditions, entre les concentrations et les pressions. Le problème passe également en revue les différents résultats classiques selon l'ordre de la réaction.

A. 1) 2) Revoir, si nécessaire, les définitions fondamentales de cinétique. Noter que la variable de l'énoncé x n'est autre que l'avancement volumique de la réaction. Résoudre les équations différentielles portant sur $[B]$ et faire apparaître x dans le résultat final.

3) Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits et la loi de Dalton.

B. 1) Tracer soigneusement la courbe et sa tangente à l'origine. Exprimer v_0 en Pa.min⁻¹.

2) Utiliser une formulation logarithmique de la loi cinétique. Pour traiter l'ensemble des données, utiliser une méthode graphique ou effectuer une régression linéaire. Tenir compte de l'ordre trouvé pour

donner l'unité de k_p . Pour calculer k , utiliser d'abord les unités du Système International, puis convertir pour obtenir les unités classiques.

3) Vérifier que la valeur de k pour 509 °C est bien comprise entre celles correspondant à 497 °C et 517 °C. Convertir les différentes températures en kelvin. Linéariser la relation d'Arrhenius et exploiter la totalité des données fournies. L'unité du facteur pré-exponentiel est la même que celle de k .

15 Étude de désintégrations

D'après Concours centrale MP, 1998.

Certains isotopes du bismuth, tel ^{210}Bi sont radioactifs, et participent à des familles radioactives ; nous nous intéresserons à la famille :



Dans ces réactions naturelles, toutes deux du premier ordre, la période ou demi-vie ou temps de demi-réaction du bismuth est $T_1 = 5,02$ jours et la constante de vitesse associée est notée λ_1 ; la période ou demi-vie du polonium est $T_2 = 138,4$ jours et la constante de vitesse associée λ_2 ; le plomb ^{206}Pb est stable.

1 ■ Préciser les transformations qui ont lieu au cours des deux étapes. On pourra faire un bilan des particules élémentaires en précisant leur nature et leur nombre. Chaque réaction n'implique qu'un seul type de particule élémentaire chargée.

2 ■ On considère un échantillon contenant à l'instant $t = 0$, une quantité $N_0(\text{Bi})$ d'atomes de bismuth ^{210}Bi , une quantité $N_0(\text{Po})$ d'atomes de ^{210}Po et une quantité $N_0(\text{Pb})$ atomes de ^{206}Pb .

a) Exprimer, les quantités de chaque élément à l'instant t , soit $N(\text{Bi})(t)$, $N(\text{Po})(t)$ et $N(\text{Pb})(t)$ en fonction du temps t , des constantes λ_1 et λ_2 et de $N_0(\text{Bi})$, $N_0(\text{Po})$ et $N_0(\text{Pb})$.

b) Pourquoi ne peut-on avoir, à $t = 0$, $N_0(\text{Po}) = 0$ et $N_0(\text{Pb}) = 0$?

c) En déduire la date à laquelle la quantité de ^{210}Po est maximale dans l'hypothèse où : $N_0(\text{Bi}) = 50 N_0(\text{Po})$; exprimer alors le rapport $N(\text{Po}) / N_0(\text{Po})$.

d) Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes $N(\text{Bi})(t)$, $N(\text{Po})(t)$ et $N(\text{Pb})(t)$ avec les données de la question 2) c) et $N_0(\text{Pb}) = 0,5 N_0(\text{Po})$.

Conseils

1) Chercher le numéro atomique des différents éléments et utiliser la conservation du nombre de nucléons et de la charge.

2) Revoir dans le cours, *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 2, § 9*, les méthodes d'intégrations à utiliser pour obtenir $N(\text{Po}) = f(t)$.

16 * Absorption et élimination de l'éthanol

D'après Concours communs polytechniques MP.

Les questions 1 et 2 sont indépendantes.

Dans le problème qui suit, on s'intéresse aux effets de l'absorption d'alcool (éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) par l'homme.

Par souci de simplification, on adopte les conventions suivantes :

- l'estomac et l'intestin seront considérés comme un ensemble unique dénommé « estomac », de volume V_1 égal au volume de liquide absorbé et constant pour une expérience donnée ;

- le sang et les autres liquides contenus dans le corps seront considérés comme un ensemble unique dénommé « sang », de volume $V_2 = 40$ L, le même pour toutes les expériences. Le phénomène peut alors se décomposer en trois étapes.

Étape 1 : Un homme boit de l'alcool ; on admet que l'introduction du liquide dans l'estomac est *instantanée* et que la concentration y est uniforme.

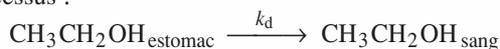
Étape 2 : L'estomac laisse passer *sélectivement* l'alcool dans le sang. Bien que purement physique, ce processus peut se représenter par une loi du même type que celles de la cinétique chimique. D'autre part, la concentration de l'alcool dans le sang est constamment uniforme.

Étape 3 : Les enzymes (catalyseurs biologiques) présents dans le sang permettent l'oxydation de l'alcool.

On se propose tout d'abord d'étudier les étapes 2 et 3 séparément.

1) Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

Un homme boit 250 mL d'un liquide contenant 1 mole d'alcool. Celui-ci passe lentement dans le sang selon le processus :



schématisé par : $A \xrightarrow{k_d} B$

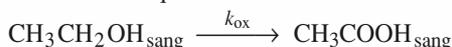
Les données regroupées dans le tableau ci-dessous présentent $(a - x)$, concentration de l'alcool dans l'estomac au cours du temps.

$(a - x)$ (mol . L ⁻¹)	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1
t (min)	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0

- a) Définir la vitesse v_d de disparition de l'alcool dans l'estomac.
- b) Déterminer l'ordre de cette disparition et la valeur de la constante k_d (avec son unité).
- c)* Calculer la concentration y de l'alcool dans le sang au temps $t = 18$ min, en supposant que l'oxydation de l'alcool ne se produise pas.
- d)* Donner la relation existant entre la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac, v_d , sa vitesse d'apparition dans le sang, v_a , et les volumes V_1 et V_2 .

2) Oxydation de l'alcool dans le sang

On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang et on en détermine la concentration en fonction du temps. On supposera, comme pour l'absorption, que l'injection est instantanée et que la concentration reste uniforme.



schématisé par : $B \xrightarrow{k_{\text{ox}}} C$

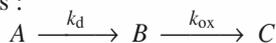
Les données expérimentales sont présentées dans le tableau ci-dessous.

y (mmol . L ⁻¹)	50,0	41,3	32,6	23,9	15,2	6,5	0,0
t (h)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

- a) Définir la vitesse v_{ox} d'oxydation de l'alcool dans le sang.
- b) Tracer la courbe $y(t)$ et en déduire l'ordre de la réaction d'oxydation; déterminer la valeur de la constante de vitesse k_{ox} .

3) Problème de l'automobiliste

Depuis le 15 août 1995, un automobiliste ne peut conduire que si la teneur en alcool de son sang est inférieure à 10,9 mmol . L⁻¹, soit 0,5 g . L⁻¹. On est donc amené à étudier le phénomène *absorption-oxydation* de l'alcool dans son ensemble. Pour cela, on fait l'hypothèse supplémentaire suivante : les lois de vitesse étudiées séparément restent vérifiées :



Soit v la vitesse globale d'apparition de l'alcool dans le sang : $v = \frac{dy}{dt}$.

- a)* Exprimer v en fonction de la concentration de l'alcool dans l'estomac ($a - x$) au temps t , des constantes k_d et k_{ox} et en tenant compte de la dilution dans le sang. Intégrer cette expression pour obtenir $y = f(t)$.
- b)* Un conducteur absorbe 600 mL de liquide contenant 1,2 mole d'alcool. Déterminer l'instant où la concentration de l'alcool est maximale dans le sang. Calculer cette concentration. Tracer la courbe $y = f(t)$.
- c)* En déduire la durée au bout de laquelle le conducteur pourra reprendre la route.

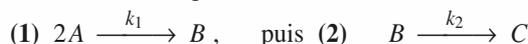
Conseils

C'est un problème original dont l'aspect calculatoire est assez réduit, ou peut l'être, si l'on tient compte des ordres de grandeurs : l'énoncé est suffisamment directif pour permettre à un étudiant de mener à bien cette étude. Effectué en temps limité, c'est un bon test de la faculté d'assimilation d'un modèle ou d'une situation nouvelle.

- a) Il s'agit d'une vitesse volumique.
- Tester les ordres simples. Relier l'avancement au temps grâce à l'indication de l'ordre de la réaction.
- d) Utiliser, comme intermédiaire de calcul, la quantité de matière afin de tenir compte de la différence de volume des deux compartiments.
- b) Noter la variation régulière de $y(t)$.
- a) Suivre les indications de l'énoncé.
- Utiliser la même unité de temps pour les deux phénomènes. Utiliser la condition mathématique d'existence d'un extremum.
- Effectuer une résolution graphique ou utiliser le graphique pour simplifier l'équation.

17 * Validité de l'A.E.Q.S.

Soit le schéma cinétique :



Toutes les réactions sont totales : (1) est du second ordre par rapport à A et (2) est du premier ordre par rapport à B . Les concentrations initiales en B et C sont nulles. $[A](0)$ est noté a .

1 ■ Effectuer un bilan de matière. Traduire les hypothèses de l'énoncé, puis effectuer un bilan cinétique.

2 ■ Il est possible, *sans résoudre le système d'équations différentielles obtenu à la question 1*, de préciser certaines caractéristiques du système.

a) Quelles sont les limites de $[A]$, $[B]$ et $[C]$ quand t tend vers l'infini ?

b) Quelles sont les valeurs des différentes vitesses de formation à $t = 0$?

c) Justifier l'existence d'un extremum pour l'une des concentrations.

d)* Utiliser ces renseignements pour tracer qualitativement $[A]$, $[B]$ et $[C]$ en fonction du temps.

3 ■ On veut, à présent, établir certaines des expressions de $[A]$, $[B]$ et $[C]$ en fonction du temps.

a) Résoudre l'équation différentielle (α), portant sur $[A](t)$.

b) Utiliser le résultat pour expliciter l'équation différentielle (β), portant sur $[B](t)$.

Par quelle méthode pourrait-on résoudre ce type d'équation ? Cette résolution n'est pas demandée.

4 ■ On dit qu'il y a « état quasi stationnaire » pour le constituant intermédiaire B pendant une durée Δt , quand, pendant cette durée, $[B](t)$ est quasiment constant.

a) Traduire cette condition par une relation sur les vitesses de A et de C .

b)* Montrer qu'un tel état, s'il existe, ne peut s'établir qu'après une certaine durée.

c) On cherche à déterminer les conditions permettant à un tel état de s'établir durablement dans le système étudié. Peut-on utiliser une condition portant uniquement sur les constantes de vitesse ?

d)* Grâce au tableur PHI[®], on a résolu le système et tracé certains graphiques (voir ci-après), pour différentes valeurs des caractéristiques du système.

Étudier les quatre situations proposées. Quelles sont celles pour lesquelles « l'état quasi stationnaire » est réalisé pour B ?

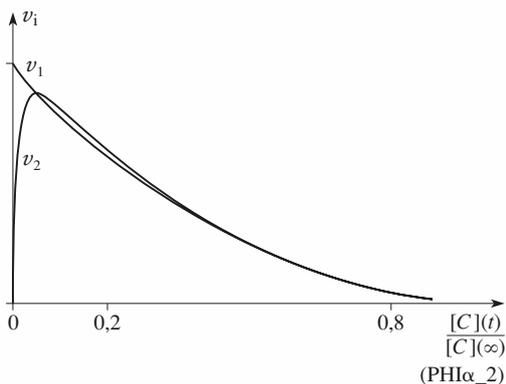
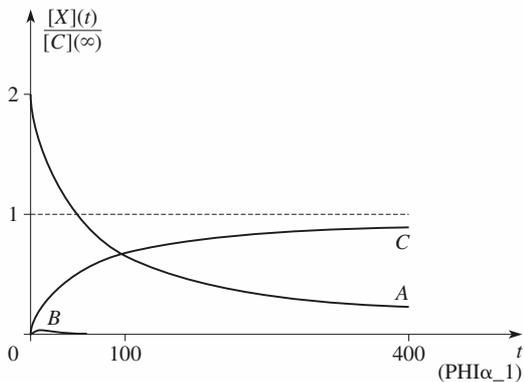
Cet état permet-il de décrire le système pendant une partie importante de son évolution ?

e)** En analysant les situations ci-dessus, essayer d'établir les conditions permettant à « l'état quasi stationnaire » de s'instaurer durablement dans le système étudié.

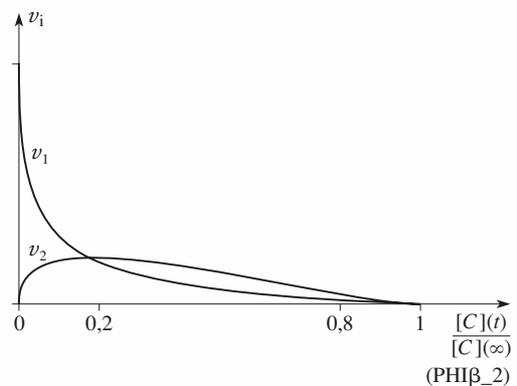
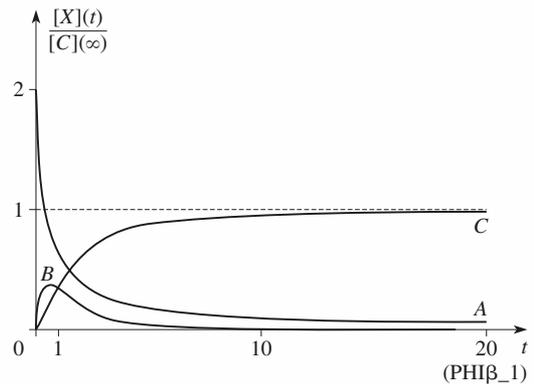
Données :

k_1 est exprimé en mol.L. s^{-1} , k_2 en s^{-1} et $[A]_0$ en mol.L $^{-1}$.

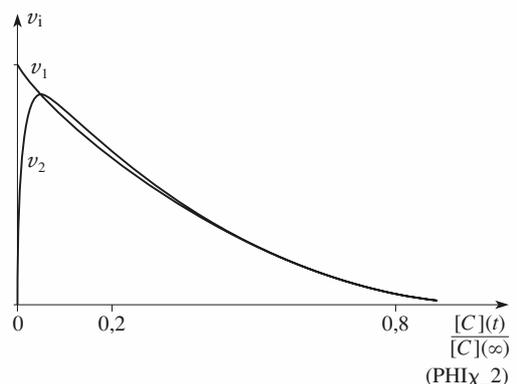
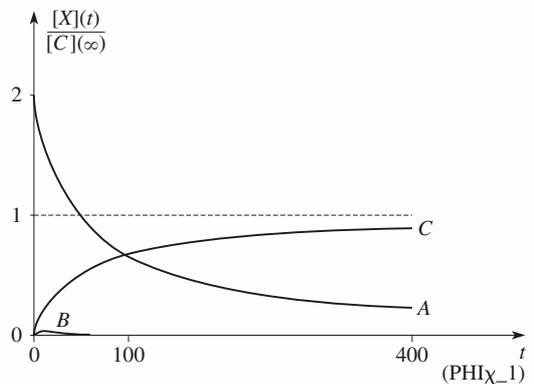
• **cas α** : $k_1 = 1$; $k_2 = 1$; $[A]_0 = 0,01$; $t_{\max} = 400$.



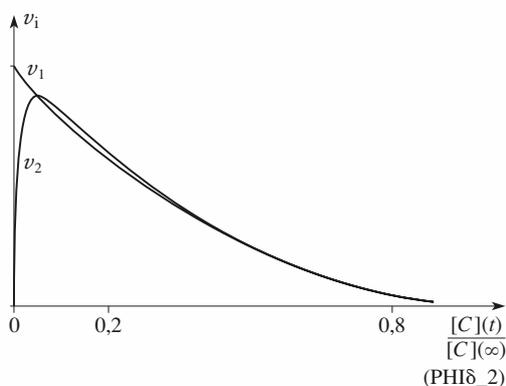
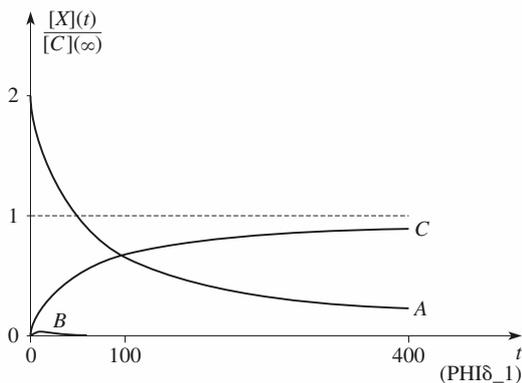
• **cas β** : $k_1 = 1$; $k_2 = 1$; $[A]_0 = 1$; $t_{\max} = 20$.



• **cas χ** : $k_1 = 0,01$; $k_2 = 1$; $[A]_0 = 1$; $t_{\max} = 400$.



• cas δ : $k_1 = 0,1$; $k_2 = 1$; $[A]_0 = 0,1$; $t_{\max} = 400$.



Conseils

Ce problème a un double objectif. Il montre tout d'abord que l'on peut obtenir de nombreux renseignements sur le déroulement d'un ensemble de réactions sans avoir à résoudre le système d'équations différentielles correspondant. Il propose ensuite, par l'analyse des courbes de simulation, d'examiner les conditions de validité d'une approximation souvent mise en œuvre, l'A.E.Q.S.

1) Établir un tableau d'avancement pour les deux réactions. Écrire d'abord l'expression et la loi cinétique pour v_1 et v_2 . Exprimer ensuite les vitesses globales de formation de chaque constituant.

2) a) Utiliser le caractère total des réactions.

b) c) Étudier le signe des dérivées temporelles des différents constituants.

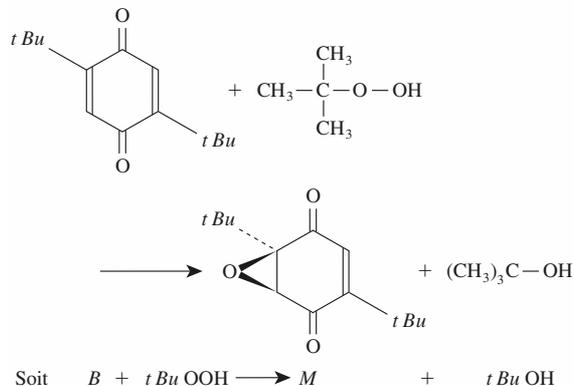
4) c) Tenir compte des dimensions des différents paramètres.

b) Utiliser les variations des vitesses au cours du temps.

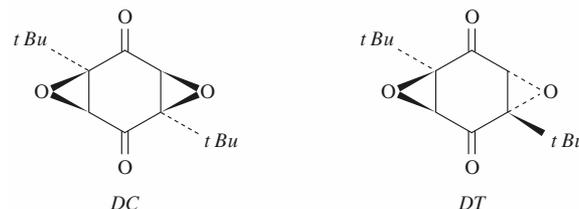
d) Utiliser la conclusion de la question 4) a) et examiner les figures PHIx2 de l'énoncé.

18 * Époxydations

En présence d'un catalyseur, le 2,5-di-*tert*iobutyl-1,4-benzoquinone B réagit sur le *tert*iobutylhydroperoxyde pour donner des époxydes. Le monoépoxyde M se forme tout d'abord selon :



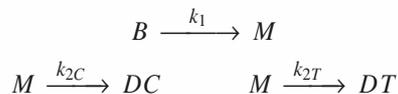
On obtient ensuite un mélange de *cis* et de *trans* diépoxydes, respectivement noté DC et DT .



On utilise un excès d'hydroperoxyde, si bien que toutes les réactions apparaissent comme du premier ordre par rapport à la benzoquinone B . Toutes les réactions sont totales et se déroulent dans un système homogène.

À l'instant origine, la concentration en B est b , les concentrations en M , DC et DT étant nulles.

On a donc l'ensemble de réactions, toutes d'ordre 1 :



1 ■ Traduire les hypothèses de l'énoncé, puis effectuer un bilan cinétique.

2 ■ Il est possible, sans résoudre le système d'équations différentielles obtenu à la question 1) de préciser certaines caractéristiques du système.

a) Quelles sont les limites de $[B]$ et $[M]$ quand t tend vers l'infini ?

b) Quelles sont les valeurs des vitesses de formation des différents constituants à $t = 0$?

c) Justifier l'existence d'un extremum pour l'une des concentrations.

d)* Former le quotient $\frac{2v_C}{2v_T}$. Montrer que, compte tenu

des conditions initiales, il en résulte une relation très simple entre les concentrations $[DC]$ et $[DT]$.

En déduire les valeurs limites de ces deux concentrations quand t tend vers l'infini.

e)* Utiliser ces renseignements pour tracer *qualitativement* $[B]$, $[M]$, $[DC]$ et $[DT]$ en fonction du temps,

sachant que $\frac{k_1}{k_{2C}} = 4,8$ et $\frac{k_{2C}}{k_{2T}} = 2,4$.

3 ■ On veut, à présent, établir les expressions de $[B]$, $[M]$, $[DC]$ et $[DT]$ en fonction du temps.

a) Résoudre l'équation différentielle (α), portant sur $[B](t)$.

b)** Utiliser le résultat pour résoudre l'équation différentielle (β), portant sur $[M](t)$.

c)* En déduire les solutions des équations (χ) et (δ) portant sur $[DC](t)$ et $[DT](t)$.

Conseils

Ce problème concerne l'époxydation des alcènes, mais seul l'aspect cinétique est ici étudié. L'objectif des premières questions est de montrer que l'on peut obtenir de nombreux renseignements sur le déroulement d'un ensemble de réactions sans avoir à résoudre le système d'équations différentielles correspondant.

Dans la question 3) la résolution de ce système est mise en œuvre.

1) Écrire d'abord l'expression et la loi cinétique pour v_1 , v_{2T} et v_{2C} . Exprimer ensuite les vitesses globales de formation de chaque constituant.

2) a) Utiliser le caractère total des réactions.

c) Étudier le signe des dérivées temporelles des différents constituants.

d) Montrer que les vitesses de formation de DC et DT sont proportionnelles; intégrer entre $t = 0$ et t en tenant compte des conditions initiales.

3)* b) Revoir, si nécessaire, la technique de « variation de la constante » permettant la résolution de ce type d'équation différentielle (cf. *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 2, § 9.2*).

c) Utiliser la conservation de la matière.

C O R R I G É S

1 Utilisation de l'avancement de réaction

1 ■ $2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ou, avec les nombres stœchiométriques algébriques :



$$n(\text{CH}_4) = 16 - 2\xi ; n(\text{O}_2) = 20 - 3\xi ;$$

$$n(\text{CO}) = 2\xi ; n(\text{H}_2\text{O}) = 4\xi$$

• Pour $\xi = 5 \text{ mol}$:

$$n(\text{CH}_4) = 5 \text{ mol} ; n(\text{O}_2) = 5 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{CO}) = 8 \text{ mol} ; n(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mol}$$

• Pour $\xi = 7 \text{ mol}$:

$n(\text{O}_2) = -1 \text{ mol}$! L'état caractérisé par $\xi = 7 \text{ mol}$ n'est pas réalisable à partir du mélange considéré.

2 ■ La valeur maximale de ξ est celle qui correspond à la consommation totale du réactif limitant. Pour déterminer le réactif limitant du mélange, il faut comparer :

$$\frac{n_0(\text{CH}_4)}{v(\text{CH}_4)} \text{ et } \frac{n_0(\text{O}_2)}{v(\text{O}_2)} .$$

$$\text{On a : } \frac{n_0(\text{CH}_4)}{v(\text{CH}_4)} = \frac{16}{2} \text{ et } \frac{n_0(\text{O}_2)}{v(\text{O}_2)} = \frac{20}{3} .$$

Le réactif limitant est donc le dioxygène :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{20}{3} = \mathbf{6,67 \text{ mol}} .$$

En fin de réaction : $n(\text{O}_2) = 0 \text{ mol}$; $n(\text{CH}_4) = 2,67 \text{ mol}$;
 $n(\text{CO}) = 13,33 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 26,67 \text{ mol}$.

3 ■ Il faut que : $\frac{n_0(\text{CH}_4)}{2} = \frac{n_0(\text{O}_2)}{3} = \frac{20}{3}$;

soit : $n_0(\text{CH}_4) = \mathbf{13,33 \text{ mol}}$.

2 Fraction molaire et avancement

1 ■ $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

corps	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	Σgaz
$t = 0$	n	n	0	0	$2n$
$t > 0$	$n - \xi$	$n - \xi$	ξ	3ξ	$2n + 2\xi$

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n - \xi}{2n + 2\xi} ; x(\text{H}_2) = \frac{3\xi}{2n + 2\xi} = 3 x(\text{CO}) .$$

2 ■ $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) = \text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g})$

corps	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	Σgaz
$t = 0$	n	0	0	n
$t > 0$	$n - \xi$	ξ	4ξ	$n + 3\xi$

$$x(\text{Ni}(\text{CO})_4) = \frac{n(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{n(\text{Ni}(\text{CO})_4) + n(\text{CO})} = \frac{n - \xi}{n + 3\xi} ;$$

$$x(\text{CO}) = \frac{4\xi}{n + 3\xi} .$$

La fraction molaire du nickel solide est égale à 1 et donc indépendante de ξ car le nickel constitue une phase condensée pure.

Ces exemples montrent qu'il est très important de prendre en compte l'état physique des constituants pour pouvoir exprimer la composition d'un mélange grâce aux fractions molaires.

3 Quantité et fraction molaire

1 ■ Par définition :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} , \text{ donc}$$

$$\sum_i x_i = \sum_i \left(\frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \right) = \frac{1}{\sum_j n_j} \left(\sum_i n_i \right) = 1 .$$

En différenciant la relation précédente : $\sum_i dx_i = 0$.

2 ■ Un mélange de réactifs est stœchiométrique si leurs quantités de matière sont dans les proportions des coefficients de l'équation.

Pour la réaction d'équation : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$, un mélange est stœchiométrique si $\frac{n(\text{N}_2)}{1} = \frac{n(\text{H}_2)}{3}$, donc si $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2)} = 3$.

Or, pour un mélange donné, le rapport des quantités de matière est égal à celui des fractions molaires.

Donc : **dans un mélange stœchiométrique pour la réaction d'équation $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$, les fractions molaires sont telles que $x(\text{H}_2) = 3 x(\text{N}_2)$.**

a) Le mélange est équimolaire, mais pas stœchiométrique.

b) Le mélange est stœchiométrique, car la présence d'ammoniac n'intervient pas puisqu'il est le *seul* produit de la réaction.

3 ■ • $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

• Dans un mélange stœchiométrique méthane-dioxygène,

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = 2 .$$

$$\text{Or } \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = \frac{x(\text{O}_2)}{x(\text{CH}_4)} \text{ et } x(\text{O}_2) + x(\text{CH}_4) = 1 ,$$

donc : $x(\text{CH}_4) = \mathbf{0,333}$.

• Dans un mélange stœchiométrique méthane-air, on a toujours les relations :

$$\frac{x(\text{O}_2)}{x(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{x(\text{N}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{0,79}{0,21}.$$

De plus $x(\text{CH}_4) + x(\text{O}_2) + x(\text{N}_2) = 1$,

$$\text{soit :} \quad x(\text{CH}_4) \left(1 + 2 + 2 \frac{0,79}{0,21} \right) = 1.$$

Donc : $x(\text{CH}_4) = 0,095$.

4 Décomposition du premier ordre

Soit n_0 la quantité initiale de N_2O_5 , et $\xi(t)$ l'avancement de la réaction. On fait un bilan de matière pour différents participants à la réaction.

corps	N_2O_5	O_2
quantité à $t = 0$	n_0	0
quantité à t	$n_0 - \xi$	$\frac{\xi}{2}$
quantité pour $t \rightarrow \infty$	0	$\frac{n_0}{2}$

Bien que le dioxygène quitte le mélange réactionnel, le volume de la solution V_{sol} demeure constant.

On exprime la vitesse volumique de la réaction et le fait que la réaction est du premier ordre par rapport à N_2O_5 :

$$v = \frac{1}{V_{\text{sol}}} \cdot \frac{d\xi}{dt} = k \cdot \left(\frac{n_0 - \xi(t)}{V_{\text{sol}}} \right),$$

qui se simplifie en $\frac{d\xi}{dt} = k \cdot (n_0 - \xi(t))$.

Cette équation différentielle peut encore s'écrire :

$$\frac{d(n_0 - \xi)}{dt} = -k \cdot (n_0 - \xi(t)).$$

Soit, en séparant les variables : $\frac{d(n_0 - \xi)}{(n_0 - \xi)} = -k \cdot dt$.

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\ln\left(\frac{n_0 - \xi(t)}{n_0}\right) = -k \cdot t.$$

On suppose que O_2 est quasiment insoluble dans le tétrachlorométhane et on exprime son volume par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$V(t) = n(\text{O}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{p} = \xi \cdot \frac{R \cdot T}{2p}; \quad V(\infty) = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{2p}.$$

Donc $\ln\left(\frac{n_0 - \xi(t)}{n_0}\right)$ peut se mettre sous la forme :

$$\ln\left(1 - \frac{V(t)}{V(\infty)}\right). \quad \text{On obtient alors} \quad \ln\left(1 - \frac{V(t)}{V(\infty)}\right) = -k \cdot t.$$

Les deux valeurs fournies permettent donc le calcul de k :

$$k = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

En reportant dans l'expression $\ln\left(\frac{n_0 - \xi(t)}{n_0}\right) = -k \cdot t$,

on obtient la relation caractéristique du premier ordre :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Application numérique : $\tau_{1/2} = 35,4 \text{ min} = 2,12 \cdot 10^3 \text{ s}$.

5 Cinétique d'une isomérisation

1 ■ Le fait que $\tau_{1/2}$ soit indépendant de $[E]_0$, est caractéristique d'une réaction d'ordre 1 par rapport à E ; pour une réaction d'ordre 1 :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}; \quad \text{soit} \quad k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

2 ■ Une régression linéaire sur $\ln k$ et $\frac{1}{T}$ fournit, avec un coefficient de corrélation de $-0,9998$:

$$\ln(10^3 \cdot k) = 33,78 - \frac{15,36 \cdot 10^3}{T}$$

k obéit donc bien à la loi d'Arrhenius. Par identification, on en déduit :

$$E_a = (15,36 \cdot 10^3 \times 8,314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 127,7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$A = 4,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

$$E_a = 128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad A = 4,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

6 Dismutation des ions hypochlorite

1 ■ D'après les définitions de la vitesse et de l'ordre :

$$v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k \cdot [\text{ClO}^-]^2.$$

Par intégration : $\frac{1}{[\text{ClO}^-]} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} = k \cdot t$,

$$\text{soit :} \quad [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{1 + k \cdot t \cdot [\text{ClO}^-]_0}.$$

2 ■ a) À l'instant considéré, il reste donc encore 70% des ions hypochlorite initialement présents :

$$[\text{ClO}^-](t) = 0,7 \cdot [\text{ClO}^-]_0.$$

$$\text{Donc} \quad t = \frac{1}{k \cdot [\text{ClO}^-]_0} \cdot \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right) = 1,38 \cdot 10^3 \text{ s} \approx 23 \text{ min}.$$

b) Soit t' la durée à la température T' pour laquelle la constante de vitesse de la réaction est $k' = k(T')$.

$$\text{D'après la relation du 2) a) :} \quad t' = \frac{k(T)}{k(T')} \cdot t.$$

k' est calculée en supposant que la réaction suit la loi

$$\text{d'Arrhenius :} \quad \ln\left(\frac{k(T)}{k(T')}\right) = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right),$$

$$\text{donc} \quad t' = t \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)\right) = 5,56 \cdot 10^2 \text{ s} \approx 9,3 \text{ min}.$$

7 Dissociation du chlorure de sulfuryle

1 ■ La réaction a pour bilan :



Soit ξ l'avancement correspondant, le bilan de matière pour les différents participants à la réaction s'écrit :

corps	SO ₂ Cl ₂	SO ₂	Cl ₂	total gaz
quantité à $t = 0$	n_0	0	0	n_0
quantité à t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$n_0 + \xi$
quantité pour $t \rightarrow \infty$	0	n_0	n_0	$2 n_0$

Le système est homogène, la température et le volume sont constants : d'après l'équation d'état des gaz parfaits, il suffit multiplier les quantités de matière par $\frac{R \cdot T}{V}$ pour obtenir les

pressions ; on pose $\pi = \xi \cdot \frac{R \cdot T}{V}$.

Alors $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = p(t) = P_0 - \pi(t)$;

$P(\text{SO}_2) = P(\text{Cl}_2) = \pi(t)$; $P = P_0 + \pi(t)$.

On en déduit $P(t) = 2 P_0 - p(t)$. La réaction étant totale, $P(t)$ tend vers $2 P_0$ quand t tend vers l'infini ; donc :

$$P_0 = \frac{P_\infty}{2} = 297 \text{ mmHg.}$$

2 ■ L'énoncé précisant que l'ordre est simple et entier, on teste les ordres 0 et 1.

Si l'ordre égal à 0 : $v = - \frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k$.

La concentration en SO₂Cl₂ est alors une fonction affine décroissante du temps :

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 - k \cdot t ;$$

il en est de même pour sa pression : $p(t) = P_0 - k \cdot R \cdot T \cdot t$.

Il en est également de même pour la pression totale :

$$P(t) = P_0 + k \cdot R \cdot T \cdot t .$$

Il est facile de voir que cette relation n'est pas vérifiée par les données du tableau.

Si l'ordre égal à 1 : $v = - \frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$.

La concentration en SO₂Cl₂ est alors une fonction exponentielle décroissante du temps :

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 \cdot \exp(-kt).$$

Il en est de même pour sa pression : $p(t) = P_0 \cdot \exp(-kt)$.

Pour la pression totale : $P(t) = P_0 \cdot (2 - \exp(-kt))$.

Pour vérifier cette hypothèse, il faut tracer $\ln\left(2 - \frac{P(t)}{P_0}\right)$

en fonction du temps ou effectuer une régression linéaire sur ces grandeurs.

Il est facile de voir que cette relation est vérifiée par les données du tableau ci-dessous.

t (min)	0	40	80	120	160
$-\ln\left(2 - \frac{P(t)}{P_0}\right)$	0	0,149	0,296	0,447	0,594
t (min)	200	240	280	320	
$-\ln\left(2 - \frac{P(t)}{P_0}\right)$	0,745	0,890	1,040	1,194	

Une régression linéaire fournit :

$$-\ln\left(2 - \frac{P(t)}{P_0}\right) = 6,67 \cdot 10^{-4} + 3,72 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

avec un coefficient de corrélation égale à 0,999 99 !

La réaction de décomposition est du premier ordre par rapport à SO₂Cl₂ ; $k = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

8 Réduction du mercure (II)

1 ■ Un mélange équimolaire d'ions Hg²⁺ et Fe²⁺ est stœchiométrique pour la réaction considérée. Dans l'expérience 1, le mélange est initialement stœchiométrique, et le reste à tout instant :

$$-\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = 2k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^p \cdot [\text{Hg}^{2+}]^q = k_1 \cdot [\text{Hg}^{2+}]^{p+q}.$$

La vitesse de disparition des ions Hg²⁺ est la même que celle d'une réaction d'ordre $(p + q)$ par rapport à Hg²⁺ et de constante de vitesse apparente $k_1 = 2k$.

Les données du tableau permettent de déterminer le temps de demi-réaction :

• pour passer de $[\text{Hg}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
à $[\text{Hg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut $1,0 \cdot 10^5 \text{ s}$;

• pour passer de $[\text{Hg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
à $[\text{Hg}^{2+}] = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut $2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$.

Le temps de demi-réaction double quand la concentration initiale en réactif diminue de moitié : cette propriété est caractéristique d'une réaction d'ordre 2, donc $p + q = 2$.

2 ■ Dans l'expérience 2, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au fer (II) :

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^p \cdot [\text{Hg}^{2+}]^q$$

$$\approx k \cdot ([\text{Fe}^{2+}]_0)^p \cdot [\text{Hg}^{2+}]^q .$$

La vitesse de disparition des ions Hg²⁺ est la même que celle d'une réaction d'ordre q par rapport à Hg²⁺ et de constante de vitesse apparente $k_{\text{app}} = 2k \cdot ([\text{Fe}^{2+}]_0)^p$.

On fait l'hypothèse que q est égal à 1. L'équation différentielle est alors

$$-\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{Hg}^{2+}].$$

Elle s'intègre en $\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right) = -k_{\text{app}} \cdot t$.

t (s)	0	$0,50 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$
$-\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right)$	0	0,536	1,055	1,585	2,104

Une régression linéaire effectuée sur $\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right)$ et t montre que l'hypothèse est correcte :

$$\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right) = -4,821 \cdot 10^{-3} - 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot t$$

avec un coefficient de corrélation égale à 0,999 986 !

Donc $q = 1$. De la première question, on tire alors $p = 1$.

3 ■ On en déduit $k_{\text{app}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Or $k_{\text{app}} = 2k \cdot ([\text{Fe}^{2+}]_0)^1$.

On en déduit :

$$k = \frac{1,051 \cdot 10^{-5}}{2[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{1,051 \cdot 10^{-5}}{0,200} = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^1 \cdot \text{s}^{-1}$$

9 Addition de HCl sur le cyclohexène

1 ■ a) On réalise une expérience à température constante au cours de laquelle on étudie l'évolution de la concentration d'une espèce A (réactif ou d'un produit de la réaction). On trace ensuite la courbe $[A](t)$ et on en déduit la valeur de la vitesse initiale de formation de A , $\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=0}$, soit en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A](t)$, soit en déterminant la limite, quand t tend vers 0, du quotient $\frac{[A]_0 - [A](t)}{t}$.

Il suffit alors de diviser cette vitesse par le nombre stœchiométrique algébrique du constituant A pour obtenir la vitesse initiale de la réaction v_0 .

b) Par hypothèse :

$$v_0 = k \cdot ([A]_0)^p \cdot ([B]_0)^q = k \cdot a^p \cdot b^q$$

Dans les trois dernières expériences, b a la même valeur donc $v_{0i} = k_{\text{app}} \cdot a_i^p$.

Le tracé de $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln([A]_0)$ fournit une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_{\text{app}})$. La mesure de la pente fournit donc l'ordre par rapport au constituant A .

On effectue une régression linéaire sur $\ln a$ et $\ln(10^9 v_0)$.

expérience	4	5	6
a (mol.L ⁻¹)	0,587	0,391	0,196
$\ln a$	-0,533	-0,939	-1,630
$10^9 v_0$ (mol.L ⁻¹ s ⁻¹)	111,6	74,3	37,2
$\ln(10^9 v_0)$	4,715	4,308	3,616

On trouve : $\ln(10^9 v_0) = 5,249 + 1,002 \ln a$, avec un coefficient de corrélation égal à 1,000.

On peut donc considérer que $p = 1$: la réaction est du premier ordre par rapport au cyclohexène A .

c) Dans les quatre premières expériences, a a la même valeur ; le tracé de $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln([B]_0)$ fournit une droite de pente q . La mesure de la pente fournit donc l'ordre par rapport au constituant B .

On effectue (cf. le tableau ci-dessous) une régression linéaire sur $\ln b$ et $\ln(10^9 v_0)$.

expérience	1	2	3	4
b (mol.L ⁻¹)	0,294	0,336	0,410	0,560
$\ln b$	-1,224	-1,091	-0,892	-0,580
$10^9 v_0$ (mol.L ⁻¹ s ⁻¹)	30,8	40,2	59,8	111,6
$\ln(10^9 v_0)$	3,427	3,694	4,091	4,715

On trouve $\ln(10^9 v_0) = 5,875 + 1,9994 \ln b$ avec un coefficient de corrélation égale à 1,000.

On peut donc considérer que $q = 2$: la réaction est du deuxième ordre par rapport au chlorure d'hydrogène B .

d) L'ordre global de la réaction est donc 3. La constante k se déduit de l'ordonnée à l'origine (en tenant compte du facteur 10^9).

Ainsi, d'après c) : $\ln v_0 = 5,875 + 2 \ln b - \ln 10^9$, mais par définition de v_0 :

$$\ln v_0 = \ln k + \ln a + 2 \ln b ;$$

donc $\ln k = 5,875 - \ln a - \ln 10^9$, soit $\ln k = -14,316$;

$$k = 6,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2 ■ a) Un mélange équimolaire de cyclohexène A et de chlorure d'hydrogène B est stœchiométrique : la concentration x de cyclohexène ayant réagi au temps t s'identifie avec l'avancement volumique de la réaction.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 = k \cdot (a - \xi_V)^1 \cdot (b - \xi_V)^2 = k \cdot (a - \xi_V)^3$$

L'équation différentielle est alors $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^3$,

soit $\frac{1}{[A]^3} \frac{d[A]}{dt} = -k$, équation qui s'intègre en :

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k \cdot t$$

On en déduit : $\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k \cdot t$,

$$\text{puis : } \frac{x}{a} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2k \cdot a^2 \cdot t}}$$

b) Pour $t = \tau_{1/2}$, $\frac{x}{a} = \frac{1}{2}$; en reportant dans la formule, il vient :

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot a^2}$$

Application numérique : À 25 °C, pour une concentration initiale en cyclohexène A de 0,587 mol.L⁻¹ :

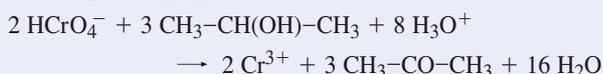
$$\tau_{1/2} = 7,18 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 83 \text{ j.}$$

10 Oxydation du propan-2-ol

1 ■ La réaction se déroule à température et volume constants, dans un milieu homogène : sa vitesse volumique peut donc être définie à partir des concentrations des différents participants à la réaction, à l'exception de celle en ions H₃O⁺ qui reste constante puisque le milieu est tamponné.

$$v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{\xi}{V} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[X_i]}{dt}.$$

Pour l'équation proposée :



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{B}]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{A}]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \\ = +\frac{1}{3} \frac{d[\text{P}]}{dt}.$$

2 ■ La vitesse initiale étant indépendante de la concentration initiale en chacun des produits, elle ne peut dépendre que de celle des réactifs. Soit p l'ordre par rapport à l'alcool, q celui par rapport à HCrO₄⁻ et r celui par rapport à H₃O⁺.

$$\text{Donc : } v_0 = k \cdot ([\text{A}]_0)^p \cdot ([\text{B}]_0)^q \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_0)^r \\ = k \cdot a^p \cdot b^q \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_0)^r.$$

3 ■ a) $\frac{a}{3} = 26,6 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\frac{b}{2} = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$: le réactif limitant est l'ion HCrO₄⁻.

La réaction étant totale, l'avancement volumique maximal est donc égal à $\frac{b}{2}$. La variation relative maximale de la concentration [A] reste alors inférieure à 2% : il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à A et H₃O⁺.

$$v = k \cdot ([\text{A}]_0)^p \cdot [\text{B}]^q \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{01})^r = k_1 \cdot [\text{HCrO}_4^-]^q.$$

b) Les données du tableau ci-dessous montrent que [HCrO₄⁻] passe de 1,08 mmol.L⁻¹ à 0,53 mmol.L⁻¹ en 30 min et de 0,53 mmol.L⁻¹ à 0,26 mmol.L⁻¹ en 30 min encore. Il semble donc que le temps de demi-réaction pour HCrO₄⁻ soit indépendant de la concentration initiale en HCrO₄⁻. Cette propriété est caractéristique de l'ordre 1.

S'il en est ainsi : $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{B}]^1$, qui s'intègre en

$$\ln\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0}\right) = -2 k_1 \cdot t.$$

On vérifie que l'ensemble des données du tableau est compatible avec $q = 1$, en étudiant $\ln[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$:

$$\ln(100 [\text{HCrO}_4^-]) = (4,682 - 23,79 \cdot 10^{-3} t)$$

avec un coefficient de corrélation égal à 1,000 0!

t (min)	0	10	20	30
$\ln(100 [\text{HCrO}_4^-])$	4,682	4,444	4,206	3,968
t (min)	40	50	60	80
$\ln(100 [\text{HCrO}_4^-])$	3,731	3,493	3,254	2,779

La constante de vitesse apparente, k_1 , est égale à la pente de la droite divisée par 2.

$q = 1$; la réaction est du 1^{er} ordre par rapport à HCrO₄⁻, avec $k_1 = 11,8 \text{ min}^{-1}$.

$$\text{c) } \bullet \text{ Dans l'expérience 2 : } \frac{a}{3} = \frac{b}{2}.$$

Le mélange initial est donc stœchiométrique, et le reste à tout instant :

$$\forall t, \frac{[\text{A}](t)}{3} = \frac{[\text{B}](t)}{2}.$$

Les données fournies permettent d'étudier $[\text{B}](t)$:

$$[\text{B}](t) = b - x. \text{ On exprime } v \text{ en fonction de } [\text{B}](t).$$

D'après l'expression générale de la vitesse :

$$v = k \cdot [\text{A}]^p \cdot [\text{B}]^1 \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \\ = k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^p \cdot [\text{B}]^{p+1}.$$

$$\text{Soit } -\frac{1}{2} \frac{d[\text{B}]}{dt} = k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^p \cdot [\text{B}]^{p+1}, \text{ d'où :}$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -2k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^p \cdot [\text{B}]^{p+1} = -k_{\text{app}} \cdot [\text{B}]^{p+1}.$$

Dans l'expérience 2, la vitesse de disparition de B est la même que celle d'une réaction d'ordre $(p+1)$ par rapport à B et de constante de vitesse apparente :

$$k_{\text{app}} = 2k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^p.$$

On fait l'hypothèse que q est, lui aussi égal à 1. L'équation différentielle est alors

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_{\text{app}} \cdot [\text{B}]^2.$$

$$\text{Elle s'intègre en } \frac{1}{[\text{B}]} - \frac{1}{[\text{B}]_0} = k_{\text{app}} \cdot t,$$

$$\text{soit : } \frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} = k_{\text{app}} \cdot t.$$

Une régression linéaire effectuée sur $\frac{1}{b-x}$ et t montre que

l'hypothèse est correcte (voir le tableau ci-après) :

$$\frac{1}{b-x} = 0,999 + 1,00 \cdot 10^{-3} t \text{ avec un coefficient de corrélation égal à } 0,999 \text{ 999!}$$

$$\text{On en déduit } k_{\text{app}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{ou } 1,00 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{Or, } k_{\text{app}} = 2k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^p = 3k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r.$$

$$\text{D'où : } k \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{02})^r = 0,333 \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

t (min)	0	10	40	100
$1/(10-x)$ (mol ⁻¹ .L)	0,10	0,11	0,14	0,20

t (min)	160	270	450
$1/(10-x)$ (mol ⁻¹ .L)	0,26	0,37	

• Les résultats de la question 2) fournissent :

$$k_1 = k \cdot [A]_0 \cdot ([H_3O^+]_{01})^r.$$

D'où $k \cdot ([H_3O^+]_{01})^r = 0,149 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

$$r \text{ s'en déduit par } r = \frac{\ln\left(\frac{0,333}{0,149}\right)}{\ln\left(\frac{[H_3O^+]_{02}}{[H_3O^+]_{01}}\right)} = 1,98.$$

D'après l'énoncé, l'ordre global ($p + q + r$) doit être entier, or ($p + q$) = 2, donc $r = 2$.

d) On en déduit :

$$k = \frac{0,333}{([H_3O^+]_{02})^2} = \frac{0,333}{0,407^2} = 2,0 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1} \\ = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Conclusion : La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'alcool et à l'ion HCrO_4^- , et d'ordre 2 par rapport à l'ion H_3O^+ . Sa constante de vitesse est $k = 2,0 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

11 Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine

1 ■ • Pour une réaction de décomposition : $A \longrightarrow P$, la vitesse de la réaction s'identifie avec la vitesse de disparition

$$\text{de } A : \quad \frac{d\xi}{dt} = - \frac{dn_A}{dt}.$$

La vitesse spécifique, v , est encore appelée vitesse volumique :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \frac{\dot{\xi}}{V}.$$

Dans un système isochore, monophasé et de composition uniforme :

$$- \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{dc}{dt}.$$

• Pour une réaction d'ordre n : $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$.

Pour $n = 1$: $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$ conduit à $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot t$,

soit $\ln r = k \cdot t$.

$$\text{D'où :} \quad \frac{\ln r_2}{\ln r_1} = \frac{t_2}{t_1}.$$

Pour $n \neq 1$: $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$ conduit à :

$$\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot t, \text{ soit :} \\ r^{n-1} - 1 = (n-1) \cdot c_0^{n-1} \cdot k \cdot t.$$

$$\text{D'où :} \quad \frac{(r_2)^{n-1} - 1}{(r_1)^{n-1} - 1} = \frac{t_2}{t_1}.$$

2 ■ a) D'après l'équation d'état des gaz parfaits, la pression partielle de DMHA dans l'onde de choc est donnée par :

$$p_0 = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} = C_0 \cdot R \cdot T.$$

D'après la loi de Dalton, la pression partielle est reliée à la pression totale p_{tot} par l'intermédiaire de la fraction molaire : $p_{\text{DMHA}} = p_{\text{tot}} \cdot x_{\text{DMHA}}$.

Or, dans le mélange initial, $x_{\text{DMHA}} = 0,01$. La pression totale initiale dans l'onde de choc, $P_{0\text{tot}}$ est donc :

$$P_{0\text{tot}} = \frac{c_0 \cdot R \cdot T}{x_{0\text{DMHA}}} = 2,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,00 \text{ bar}.$$

b) On utilise la méthode de la question 1) en faisant l'hypothèse

$$n = 1, \text{ alors } \frac{\ln r_2}{\ln r_1} = \frac{t_2}{t_1}.$$

Les résultats rassemblés dans le tableau suivant montrent que n est effectivement égal à 1.

t (μs)	$t_2 = 180$	$t_3 = 270$	$t_4 = 360$
$\ln r_i / \ln r_1$	2,02	3,02	4,03
t_i / t_1	2	3	4

$$\text{On utilise } \ln r = k \cdot t \text{ et } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

$$\text{D'où } k = 6,67 \cdot 10^{+3} \text{ s}^{-1} ; \tau_{1/2} = 104 \text{ μs}.$$

c) Pour une réaction du premier ordre :

$$\tau_{1/2}(T) = \frac{\ln 2}{k(T)}, \text{ donc } \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\tau_{1/2}(T_1)}{\tau_{1/2}(T_2)}.$$

D'après l'énoncé, k suit la loi d'Arrhenius :

$$\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Soit :

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{\tau_{1/2}(T_1)}{\tau_{1/2}(T_2)}\right); \\ E_a = 177,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On calcule alors le facteur préexponentiel grâce à la valeur de k déduite de $\tau_{1/2} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}$.

$$A = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}(T_2)} \cdot \exp\left(\frac{+E_a}{R \cdot T_2}\right); A = 3,7 \cdot 10^{+12} \text{ s}^{-1}.$$

12 Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote

1 ■ Si un réactif est utilisé en fort excès, on peut considérer sa concentration comme pratiquement constante. L'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : il y a *dégénérescence de l'ordre* par rapport au réactif en excès.

La concentration de ce réactif intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} , constante apparente de vitesse. En étudiant la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant, on peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif. En utilisant successivement un excès de chaque réactif, on peut déterminer les différents ordres partiels.

2 ■ Par définition, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = k \cdot [\text{NO}]^p \cdot [\text{O}_2]^q$$

$$\text{avec } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

a) Si la réaction est d'ordre 2 par rapport à NO, la vitesse de la réaction s'écrit, en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k \cdot ([\text{O}_2]_{\text{initial}})^q \cdot [\text{NO}]^2 = k_{\text{app}} \cdot [\text{NO}]^2$$

$$\text{On en tire : } \frac{1}{[\text{NO}]} - \frac{1}{[\text{NO}]_0} = 2k_{\text{app}} \cdot t$$

Pour vérifier l'ordre postulé, on étudie $\frac{1}{[\text{NO}]}$ en fonction de t ; avec $[\text{NO}]$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ il vient :

t (min)	0	1	2	4
$1/[\text{NO}]$	0,100	0,104	0,109	0,118

t (min)	8	12	20	30
$1/[\text{NO}]$	0,135	0,154	0,189	0,233

Une régression linéaire fournit, avec un coefficient de corrélation de 0,999975, une droite d'équation :

$$\frac{1}{[\text{NO}]} = 0,099953 + 0,00443 t$$

L'hypothèse est donc vérifiée.

b) Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à O_2 , la vitesse de la réaction s'écrit, en présence d'un excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène :

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot ([\text{NO}]_{\text{initial}})^2 \cdot [\text{O}_2]^1 = k'_{\text{app}} \cdot [\text{O}_2]$$

$$\text{On en tire : } \ln [\text{O}_2] - \ln [\text{O}_2]_0 = -k'_{\text{app}} \cdot t$$

Pour vérifier l'ordre postulé, on étudie $\ln[\text{O}_2]$ en fonction de t ; avec $[\text{O}_2]$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ il vient :

t (s)	0	10	20	30
$\ln[\text{O}_2]$	2,30	2,23	2,15	2,08

t (s)	60	120	240	360
$\ln[\text{O}_2]$	1,86	1,41	0,53	-0,36

Une régression linéaire fournit, avec un coefficient de corrélation de 0,999997, une droite d'équation :

$$\ln[\text{O}_2] = 2,300862 - 0,007383 t$$

L'hypothèse est donc vérifiée.

3 ■ La première expérience fournit :

$$2k_{\text{app}} = 0,00443 \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

On en tire :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}}} = 4,43 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k = 4,43 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

La seconde expérience fournit : $k'_{\text{app}} = 0,007383 \text{ s}^{-1}$.

On en tire :

$$k = \frac{k'_{\text{app}}}{([\text{NO}]_{\text{in}})^2} = 7,38 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 4,428 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Il y a accord entre les deux expériences.

3 ■ La vitesse initiale de disparition du monoxyde d'azote est donnée par :

$$v_{0d \text{ NO}} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k \cdot ([\text{NO}]_{\text{initial}})^2 \cdot [\text{O}_2]_{\text{initial}}$$

Dans la première expérience :

$$v_{0d \text{ NO}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Dans la seconde expérience :

$$v_{0d \text{ NO}} = 8,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

13 Oxydation des alcènes par le permanganate de potassium

1 ■ L'absorbance d'une solution contenant plusieurs espèces absorbantes est la somme des absorbances dues à chaque espèce. On utilise les indices 1 pour MnO_4^- et 2 pour MnO_x , alors :

$$A = A_1 + A_2 = \ell \cdot (\epsilon_1 \cdot [\text{MnO}_4^-] + \epsilon_2 \cdot [\text{MnO}_x])$$

2 ■ Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à MnO_4^- et en tenant compte de la dégénérescence de l'ordre par rapport à l'alcène (excès) et aux ions H^+ (milieu tampon) :

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot \exp(-k_{\text{app}} \cdot t)$$

$$[\text{MnO}_x] = [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot (1 - \exp(-k_{\text{app}} \cdot t))$$

b) k_{app} dépend de la température, de la concentration initiale en alcène, $[\text{alcène}]_0$ et de celle en ions H^+ .

$$\begin{aligned} \text{c) } A(t) &= \ell \cdot (\epsilon_1 \cdot [\text{MnO}_4^-] + \epsilon_2 \cdot [\text{MnO}_x]) \\ &= \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot ((\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \exp(-k_{\text{app}} \cdot t) + \epsilon_2) \end{aligned}$$

Quand t tend vers l'infini, $A(t)$ tend vers A_∞ :

$$A_\infty = \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot \epsilon_2$$

$$\begin{aligned} A(t) &= \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot ((\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \exp(-k_{\text{app}} \cdot t) + \epsilon_2) \\ &= \frac{A_\infty}{\epsilon_2} \cdot ((\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \exp(-k_{\text{app}} \cdot t) + \epsilon_2) \end{aligned}$$

$$\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_\infty}\right) = \ln\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2}\right) - k_{\text{app}} \cdot t, \text{ soit :}$$

$$-\ln(A - A_\infty) = +k_{\text{app}} \cdot t - \ln\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2}\right) - \ln A_\infty$$

d) La courbe expérimentale de $-\ln(A - A_\infty) = g(t)$ étant une droite, l'ordre de la réaction par rapport à l'ion permanganate est égal à 1. La pente de la droite fournit :

$$k_{\text{app}} = 1,15 \text{ s}^{-1}.$$

3 ■ La courbe $k_{\text{app}} = f[\text{alcène}]_0$ est représentée par une droite : l'ordre de la réaction par rapport à l'alcène est aussi égal à 1. La vitesse de la réaction peut donc s'écrire :

$$v = k([\text{H}^+], T) \cdot [\text{MnO}_4^-]^1 \cdot [\text{alcène}]^1.$$

La pente de la droite fournit k :

$$k = 0,29 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

14 Pyrolyse du méthoxyméthane

A. Généralités

1 ■ Pour la réaction, supposée d'ordre m par rapport à B et d'équation : $B \longrightarrow$ produits, la vitesse est par définition

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B]^m.$$

2 ■ • $m = 1$: la résolution de l'équation différentielle conduit à

$$\ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right) = -k \cdot t, \text{ soit } (b - x) = b \cdot \exp(-k \cdot t).$$

• $m \neq 1$: l'équation $\frac{1}{[B]^m} \cdot \frac{d[B]}{dt} = -k$ s'intègre alors en

$$\frac{1}{m-1} \cdot \left(\frac{1}{[B]^{m-1}} - \frac{1}{[B]_0^{m-1}}\right) = k \cdot t,$$

$$\text{soit : } \left(\frac{1}{(b-x)^{m-1}} - \frac{1}{b^{m-1}}\right) = (m-1) \cdot k \cdot t.$$

$$3 \blacksquare p_B = n_B \cdot \frac{R \cdot T}{V} = (b-x) \cdot R \cdot T,$$

$$\text{donc } \frac{dp_B}{dt} = R \cdot T \cdot \frac{d(b-x)}{dt}.$$

Pour une réaction d'ordre m :

$$\begin{aligned} \frac{dp_B}{dt} &= R \cdot T \cdot k \cdot (b-x)^m = k \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{p_B}{R \cdot T}\right)^m \\ &= k \cdot (R \cdot T)^{1-m} \cdot (p_B)^m. \end{aligned}$$

$$\text{D'où : } k_p = \frac{k}{(R \cdot T)^{m-1}}.$$

$$\bullet m = 1 : p_B(t) = p_{0B} \cdot \exp(-k \cdot t) \text{ conduit à } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Remarque : k et k_p sont confondues pour une réaction d'ordre 1.

$$\bullet m \neq 1 : \left(\frac{1}{p_B^{m-1}} - \frac{1}{p_{0B}^{m-1}}\right) = (m-1) \cdot k_p \cdot t;$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{(m-1) \cdot k} \cdot \frac{1}{b_0^{m-1}} \text{ conduit à :}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{(m-1) \cdot k_p} \cdot \frac{1}{p_{0B}^{m-1}}.$$

B. Cinétique formelle

1 ■ Pour déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de réaction initiale v_0 , on trace $p_B = f(t)$ et on mesure la pente de la tangente à l'origine, c'est-à-dire $\left(+\frac{dp_B}{dt}\right)_{t=0}$.

$$\text{On détermine ainsi } \left(-\frac{dp_B}{dt}\right)_{t=0} = 685 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}.$$

2 ■ • Pour déterminer l'ordre m , on peut :

– soit tracer $\ln(v_0) = f(\ln p_{0B})$ et déterminer la pente de la droite ;

$\ln p_{0B}$	2,146	2,617	3,32	3,676	4,01
$\ln v_0$	4,41	5,14	6,17	6,72	7,21

– soit effectuer une régression linéaire sur ces deux grandeurs.

Avec les unités choisies : $\ln v_0 = 1,199 + 1,499 \ln p_{0B}$, avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 96!

• La constante de vitesse k_p peut se déterminer à partir d'un couple de valeurs, mais il est plus indiqué d'utiliser l'ordonnée à l'origine de la représentation précédente en tenant compte cependant des unités :

$$\ln(p_{0B} \text{ (en k Pa)}) = \ln(p_{0B} \text{ (en Pa)}) - \ln 10^3.$$

L'équation de la droite de régression (lorsque toutes les pressions sont exprimées en Pa) est donc :

$$\ln v_0 = -9,155 + 1,499 \ln p_{0B}.$$

Si on admet que l'ordre est demi-entier :

$$m = \frac{3}{2}; \quad k_p = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}.$$

La relation $k_p = \frac{k}{(R \cdot T)^{m-1}}$ permet de déterminer k avec

les unités du S.I., c'est-à-dire en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$k = k_p \cdot (R \cdot T)^{m-1} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Une dernière conversion permet d'obtenir les unités demandées :

$$(1 \text{ m}^3)^{1/2} = 1000^{1/2} \text{ L}^{1/2}; \quad 1 \text{ min}^{-1} = 60^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Donc : } k = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

3 ■ D'après l'énoncé, k suit la loi d'Arrhenius :

$$\ln k(T) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A.$$

T (°C)	477	497	517	537
$1000/T$ (K ⁻¹)	1,333	1,299	1,266	1,235
$\ln k$	-6,70	-5,75	-4,86	-4,01

On trace, à partir des valeurs du tableau, $\ln k$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$: on obtient une droite dont la pente est $-\frac{E_a}{R}$, et l'ordonnée à l'origine, $\ln A$:

$$E_a = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad A = 9,1 \cdot 10^{12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

15 Étude de désintégrations

1 ■ ${}_{83}^{210}\text{Bi} \longrightarrow {}_{84}^{210}\text{Po} + e^{-} + \bar{\nu}$ (radioactivité β^{-} : $\bar{\nu}$ est un antineutrino électronique).

${}_{84}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}_{82}^{210}\text{Pb} + {}_2^4\text{He}$ (radioactivité α).

2 ■ a) La composition du système est régie par le système d'équations différentielles :

$$\frac{dN(\text{Bi})}{dt} + \lambda_1 \cdot N(\text{Bi}) = 0 ; \quad (1)$$

$$\frac{dN(\text{Po})}{dt} + \lambda_2 \cdot N(\text{Po}) = \lambda_1 \cdot N(\text{Bi}) ; \quad (2)$$

$$\frac{dN(\text{Pb})}{dt} = \lambda_2 \cdot N(\text{Po}). \quad (3)$$

(1) s'intègre sans difficulté en :

$$N(\text{Bi}) = N_0(\text{Bi}) \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t) = N_0(\text{Bi}) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_1 \cdot t}\right) ;$$

(2) devient : $\frac{dN(\text{Po})}{dt} + \lambda_2 \cdot N(\text{Po}) = \lambda_1 \cdot N(\text{Bi}) \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t)$

La solution générale de (2) est (cf. méthode de variation de la constante dans les *Rappels de cours*) :

$$N(\text{Po}) = \frac{\lambda_1 \cdot a \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t)}{\lambda_2 - \lambda_1} + \mu \cdot \exp(-\lambda_2 \cdot t).$$

L'utilisation de la condition $N_0(\text{Po})(0) = N_0(\text{Po})$ permet la détermination de μ . D'où :

$$N(\text{Po}) = \frac{\lambda_1 \cdot N_0(\text{Bi})}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (\exp(-\lambda_1 \cdot t) - \exp(-\lambda_2 \cdot t)) + N_0(\text{Po}) \cdot \exp(-\lambda_2 \cdot t).$$

$N(\text{Pb})$ peut être déterminée à partir de (3), mais il est aussi simple d'utiliser le bilan de matière global :

$$\forall t, N(\text{Bi}) + N(\text{Po}) + N(\text{Pb}) = N_0(\text{Bi}) + N_0(\text{Po}) + N_0(\text{Pb}).$$

On obtient ainsi :

$$N(\text{Pb}) = N_0(\text{Bi}) \cdot (1 - \exp(-\lambda_1 \cdot t) - \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (\exp(-\lambda_1 \cdot t) - \exp(-\lambda_2 \cdot t))) + N_0(\text{Po}) \cdot (1 - \exp(-\lambda_2 \cdot t)) + N_0(\text{Pb}).$$

b) Le polonium et le plomb étant solides ne s'éliminent pas spontanément du milieu, contrairement au radon ou à l'hélium qui sont gazeux. Tout échantillon de ${}^{210}\text{Bi}$ contient donc des traces de ${}^{210}\text{Po}$ et ${}^{206}\text{Pb}$.

c) La quantité de ${}^{210}\text{Po}$ est maximale quand $\frac{dN(\text{Po})}{dt} = 0$.

Or d'après (3) :

$$\frac{dN(\text{Po})}{dt} + \lambda_2 \cdot N(\text{Po}) = \lambda_1 \cdot N(\text{Bi}).$$

La quantité de ${}^{210}\text{Po}$ est donc maximale quand :

$$\frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_0(\text{Bi})}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t) - \exp(-\lambda_2 \cdot t) + \lambda_2 \cdot N(\text{Po}) \cdot \exp(-\lambda_2 \cdot t) = \lambda_1 \cdot N(\text{Bi}) \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t).$$

Dans l'hypothèse où $N_0(\text{Bi}) = 50 N_0(\text{Po})$:

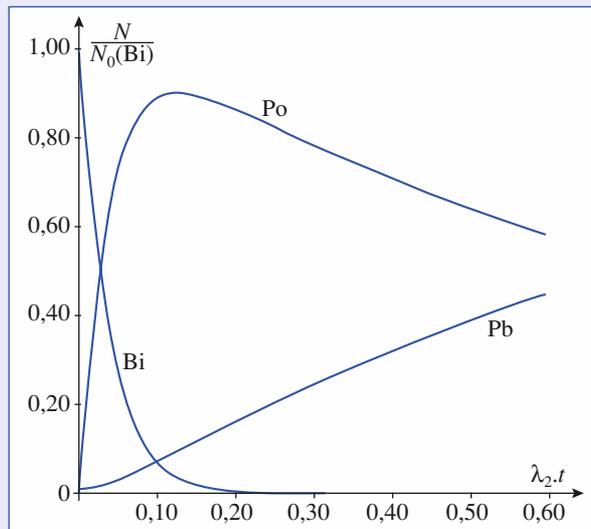
$$\frac{50 \lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (\exp(-\lambda_1 \cdot t) - \exp(-\lambda_2 \cdot t)) + \lambda_2 \cdot \exp(-\lambda_2 \cdot t) = 50 \lambda_1 \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t).$$

$$\text{Soit } t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \ln\left(\frac{50 \lambda_1^2}{50 \lambda_1 \cdot \lambda_2 - \lambda_2^2}\right) = t_{\max}.$$

De la relation : $\lambda_2 \cdot N(\text{Po}) = \lambda_1 \cdot N(\text{Bi})$, on tire immédiatement :

$$\left(\frac{N(\text{Po})}{N(\text{Bi})}\right)_{(t_{\max})} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}.$$

d) Allure des courbes $N(\text{Bi})(t)$, $N(\text{Po})(t)$ et $N(\text{Pb})(t)$ avec les données de la question 2) c) et $N_0(\text{Pb}) = 0,5 N_0(\text{Po})$.



16 Absorption et élimination de l'éthanol

1 ■ a) $v_d = -\frac{d[\text{EtOH}]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt}$.

b) On teste d'abord les ordres 0 et 1 :

- si l'ordre est égal à 0 : $(a-x) = a - k_d \cdot t$. Or la courbe $(a-x) = f(t)$ n'est pas une droite : l'hypothèse est donc fautive ;

- si l'ordre est égal à 1 ; $\ln(a-x)$ est fonction affine de t . Pour vérifier l'hypothèse, on peut :

- tracer la courbe $\ln(a-x) = f(t)$ et vérifier qu'il s'agit d'une droite ;

- effectuer, avec une calculatrice, une régression linéaire sur $\ln(a-x)$ et t et vérifier que le coefficient de corrélation est, en valeur absolue, très proche de 1.

$(a-x)$ (mol.L ⁻¹)	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1
$\ln(a-x)$	1,386	1,099	0,916	0,47	-1,609	-2,303
t (min)	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0

Avec les valeurs du tableau, l'hypothèse est vérifiée ; la détermination de la pente de la droite (sur le graphique ou grâce à la calculatrice) fournit donc la constante de vitesse : $k_d = 0,167 \text{ min}^{-1}$. Soit en tenant compte de la précision des données :

$$k_d = 0,17 \text{ min}^{-1}.$$

c) Une concentration en alcool dans l'estomac de $(a - x)$ correspond à une quantité d'alcool de $(a - x) \cdot V_1$.

La quantité d'alcool passé dans le sang est $x \cdot V_1$, ce qui correspond à une concentration $y = x \cdot \frac{V_1}{V_2}$.

Application numérique : D'après le tableau, pour $t = 18 \text{ min}$, $a - x = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; soit $x = 3,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$y = x \cdot \frac{V_1}{V_2} = 3,8 \times \frac{0,25}{40} = 23,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$
 Soit en

tenant compte de la précision des données :

$$y(18 \text{ min}) = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

d) La vitesse v_a d'apparition de l'alcool dans le sang est, par définition, $v_a = \frac{d[EtOH]_{\text{sang}}}{dt} = \frac{dy}{dt}$.

De la relation entre x et y , on tire :

$$v_a = \frac{dy}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \cdot v_d.$$

2 a) $v_{\text{ox}} = -\frac{dy}{dt}$.

b) La courbe $y = f(t)$ est une droite décroissante : la vitesse d'oxydation est constante et donc indépendante de la concentration. Or, par définition de l'ordre :

$$v_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot [EtOH]^p \text{ en appelant } p \text{ l'ordre de la réaction.}$$

La réaction d'oxydation est d'ordre 0 par rapport à l'alcool.

La courbe $y = f(t)$ a pour équation, avec les unités du tableau ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et h) : $y = (50 - 4,35 \cdot t)$. On en déduit :

$$k_{\text{ox}} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

3 a) $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{global}} = \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{apparition}} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{oxydation}}$

$$= v_a - v_{\text{ox}} = \frac{V_1}{V_2} \cdot v_d - v_{\text{ox}} = \frac{V_1}{V_2} \cdot k_d \cdot (a - x) - k_{\text{ox}},$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \cdot k_d \cdot (a - x) - k_{\text{ox}}.$$

D'après 1), la réaction de passage de l'alcool dans le sang est du premier ordre par rapport à l'alcool ; donc :

$$(a - x) = a \cdot \exp(-k_d \cdot t).$$

$$\text{D'où : } \frac{dy}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \cdot k_d \cdot a \cdot \exp(-k_d \cdot t) - k_{\text{ox}},$$

qui s'intègre en :

$$y = -\frac{V_1}{V_2} \cdot a \cdot \exp(-k_d \cdot t) - k_{\text{ox}} \cdot t + \text{cte}.$$

La condition $y(0) = 0$ permet la détermination de la constante :

$$y = a \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot (1 - \exp(-k_d \cdot t)) - k_{\text{ox}} \cdot t.$$

b) En exprimant toutes les durées en minutes (il faut convertir k_{ox}) et les concentrations en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot a = 30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$k_{\text{ox}} = 0,0725 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$y = a \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot (1 - \exp(-k_d \cdot t)) - k_{\text{ox}} \cdot t$$

$$= (30 \cdot (1 - \exp(-0,17 \cdot t)) - 0,0725 \cdot t) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

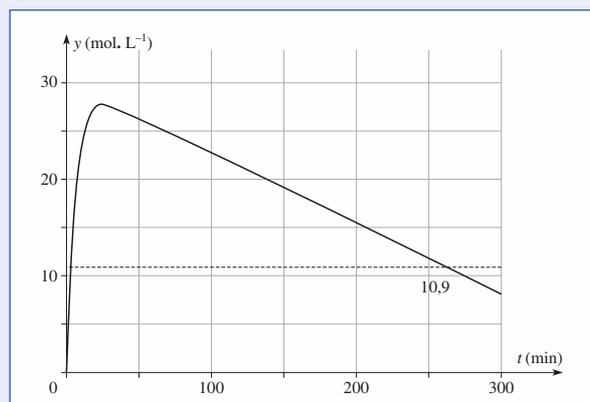
y est maximal à l'instant où sa dérivée s'annule en changeant de signe (on vérifie qu'elle est positive avant et négative après cet instant).

$$\frac{dy}{dt} = 0 \text{ pour } t = \frac{1}{k_d} \cdot \ln\left(\frac{k_d \cdot V_1 \cdot a}{k_{\text{ox}} \cdot V_2}\right) = 25,34 \text{ min},$$

$$t(y_{\text{max}}) = 25,3 \text{ min}.$$

$$\text{À cet instant : } y = 27,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(ce qui représente à peu près $1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).



Concentration en alcool dans le sang en fonction du temps.

c) Il faut résoudre l'équation transcendante : $y(t) = y_{\text{lim}}$. Une résolution graphique est possible à partir de la courbe $y(t)$. Mais on peut simplifier cette résolution compte tenu des ordres de grandeur : la valeur de t , solution de l'équation, est bien sûr supérieure à $t(y_{\text{max}})$; or $\exp(-k_d \cdot t(y_{\text{max}})) = 0,015$, ce qui est pratiquement négligeable devant 1.

L'équation à résoudre peut donc se simplifier en :

$$y_{\text{lim}} = a \cdot \frac{V_1}{V_2} - k_{\text{ox}} \cdot t. \text{ On obtient ainsi :}$$

$$y \leq y_{\text{lim}} = 10,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ pour } t \geq 264 \text{ min},$$

$$\text{soit } t \geq 4,4 \text{ h}.$$

Remarque : Pour $t = 264 \text{ min}$, $\exp(-k_d \cdot t) = 3,2 \cdot 10^{-20}$; on vérifie ainsi la validité de l'approximation faite.

17 Validité de l'A.E.Q.S.

1 ■ D'après les bilans des deux réactions :

constituants	[A](t)	[B](t)	[C](t)
t = 0	a	0	0
t > 0	a - 2 ξ _{V1}	ξ _{V1} - ξ _{V2}	ξ _{V2}

$$\text{Donc : } \forall t, \frac{[A]}{2} + [B] + [C] = \frac{[A](0)}{2} = \frac{a}{2}.$$

Par définition de l'ordre d'une réaction :

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^2 = - \frac{1}{2} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_1 = + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1$$

$$\text{et } v_2 = k_2 \cdot [B] = - \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 = + \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_2.$$

A ne participe qu'à la réaction (1) ; donc :

$$- \left(\frac{d[A]}{dt} \right) = - \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_1 = 2 v_1 = 2 k_1 \cdot [A]^2.$$

B participe aux réactions (1) et (2); donc :

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 \\ &= v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A]^2 - k_2 \cdot [B]. \end{aligned}$$

C n'est produit que par la réaction (2); donc :

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B].$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles :

$$\frac{d[A]}{dt} + 2 k_1 \cdot [A]^2 = 0 ; \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot [A]^2 ; \quad (\beta)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]. \quad (\chi)$$

2 ■ a) Les réactions étant, d'après l'énoncé, totales, les réactifs A et B sont entièrement consommés; donc :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [A] = \lim_{t \rightarrow \infty} [B] = 0 ; \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [C] = \frac{a}{2}.$$

$$\text{b) } \text{À } t = 0 : \frac{d[A]}{dt} = -2 k_1 \cdot a^2 \quad (\alpha) ;$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot a^2 \quad (\beta) ; \quad \frac{d[C]}{dt} = 0 \quad (\chi).$$

$$\text{c) } \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2 - k_2 \cdot [B].$$

$\left(\frac{d[B]}{dt} \right)$ est positif à $t = 0$, mais est constitué d'un terme positif qui décroît et d'un terme négatif qui croît en valeur absolue. Cette dérivée s'annule donc, en changeant de signe au cours du temps, ce qui signifie que [B] passe par un maximum.

d) Voir les figures PH1x1 de l'énoncé.

$$\text{3 ■ a) } \frac{d[A]}{dt} + 2 k_1 \cdot [A]^2 = 0 \quad (\alpha).$$

L'équation différentielle (α) est non linéaire mais à variables séparables :

$$\text{par intégration } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{a} = 2 k_1 \cdot t, \text{ soit :}$$

$$[A] = \frac{a}{1 + 2 k_1 \cdot a \cdot t}.$$

b) On reporte dans l'équation différentielle (β) :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = \frac{k_1 \cdot a^2}{(1 + 2 k_1 \cdot a \cdot t)^2}.$$

L'équation différentielle (β) est linéaire, du premier ordre, mais avec un second membre variable : la technique de « variation de la constante » permet la résolution de ce type d'équation différentielle.

4 ■ a) Si [B](t) est quasiment constant, $\frac{d[B]}{dt}$ est quasi-

$$\text{ment nul. Or } \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2 - k_2 \cdot [B].$$

Cette condition peut donc s'exprimer par $k_1 \cdot [A]^2 \approx k_2 \cdot [B]$, soit $v_1 \approx v_2$.

b) À $t = 0$: $v_1 = k_1 \cdot a^2$ alors que $v_2 = k_2 \cdot [B] = 0$.

L'état quasi stationnaire pour l'intermédiaire B, s'il existe, ne peut s'établir qu'après une certaine durée appelée période d'induction.

c) **La comparaison des constantes de vitesse n'est pas pertinente, car ces deux quantités n'ont pas la même dimension** ; une telle comparaison ne peut donc en aucun cas permettre d'analyser le comportement d'un système.

d) *L'état quasi stationnaire* est réalisé pour B s'il existe une période où $v_1 \approx v_2$. C'est le cas pour les systèmes (α), (χ) et (δ) mais pas pour (β). Pour évaluer l'importance de cet état, il faut remarquer que la quantité portée en

abscisses sur les figures PH1x2, $\frac{[C](t)}{[C]_\infty}$, représente le taux

instantané de conversion de A en C (selon le bilan global $2A = C$).

Pour les trois systèmes (α), (χ) et (δ), les courbes donnant

$$- \frac{1}{2} \left(\frac{d[A]}{dt} \right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[C]}{dt} \right)$$

en fonction du taux de conversion τ sont quasiment confondues dès que τ devient supérieur à 10% ou 15% : 90% ou 85% de la réaction se déroule donc dans le cadre de l'état *quasi stationnaire* pour B.

e) Analyse : on compare les différents facteurs susceptibles de jouer un rôle.

• (α) et (β)

k_1 et k_2 ont la même valeur numérique mais l'état *quasi stationnaire* pour B n'est réalisé que pour (α); on retrouve le caractère non pertinent de la comparaison de deux grandeurs de dimensions différentes.

k_1 correspond à une réaction du second ordre, alors que k_2 correspond à une réaction du premier ordre. Il faut multiplier k_1 par une concentration pour obtenir une quantité de même dimension que k_2 . La seule concentration caractérisant le système est $[A]_0$.

– (α) : $k_1 \cdot [A]_0 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, alors que $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$: l'état *quasi stationnaire* est réalisé pour B .

– (β) : $k_1 \cdot [A]_0 = 1 \text{ s}^{-1}$, alors que $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$: l'état *quasi stationnaire* n'est pas réalisé pour B .

• On vérifie la validité de la conclusion grâce aux deux autres cas :

Pour (χ) comme pour (δ) : $k_1 \cdot [A]_0 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, alors que $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ et l'état *quasi stationnaire* est réalisé pour B .

• L'état *quasi stationnaire* pour B ne peut s'instaurer durablement dans le système étudié que si $k_1 \cdot a$ est très inférieur à k_2 .

Généralisation

Le cas de deux réactions successives d'ordre 1 a été traité dans le cours (cf. *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 2, § 9*) ; on a montré que l'établissement d'état *quasi stationnaire* pour le constituant intermédiaire correspond au cas où k_1 est très inférieur à k_2 .

$[A](t)$ décroît de façon monotone ; donc, si $k_1 \cdot [A]_0$ est très inférieur à k_2 , alors, à tout instant, $k_1 \cdot [A](t)$ est très inférieur à k_2 . Or, si la réaction (1) est du second ordre, la quantité $k_1 \cdot [A](t)$ joue le rôle de pseudo-constante de vitesse du premier ordre pour cette réaction, ce qui permet de se ramener au cas de deux réactions successives d'ordre 1.

L'établissement d'état *quasi stationnaire* pour un constituant intermédiaire n'est possible que si les réactions qui le forment sont beaucoup plus *difficiles* que les réactions qui le consomment.

18 Époxydations

1 ■ Par définition de l'ordre d'une réaction :

$$v_1 = k_1 \cdot [B] = - \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 = + \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_1.$$

$$v_{2C} = k_{2C} \cdot [M] = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{2C} = + \left(\frac{d[DC]}{dt} \right)_{2C} ;$$

$$v_{2T} = k_{2T} \cdot [M] = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{2T} = + \left(\frac{d[DT]}{dt} \right)_{2T}.$$

B ne participe qu'à la réaction (1) ; donc :

$$- \left(\frac{d[B]}{dt} \right) = - \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 = v_1 = k_1 \cdot [B].$$

M participe aux réactions (1), (2C) et (2D) ; donc :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{\text{totale}} &= \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{2C} + \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{2T} \\ &= v_1 - v_{2C} - v_{2T} \\ &= k_1 \cdot [B] - (k_{2C} + k_{2T}) \cdot [M]. \end{aligned}$$

DC et DT ne sont respectivement produits que par les réactions (2C) et (2D) ; donc :

$$\frac{d[DC]}{dt} = \left(\frac{d[DC]}{dt} \right)_{2C} = v_{2C} = k_{2C} \cdot [M] ;$$

$$\frac{d[DT]}{dt} = \left(\frac{d[DT]}{dt} \right)_{2T} = v_{2T} = k_{2T} \cdot [M].$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_1 \cdot [B] = 0 ; \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[M]}{dt} + (k_{2C} + k_{2T}) \cdot [M] = k_1 \cdot [B] ; \quad (\beta)$$

$$\frac{d[DC]}{dt} = k_{2C} \cdot [M] ; \quad (\chi)$$

$$\frac{d[DT]}{dt} = k_{2T} \cdot [M]. \quad (\delta)$$

2 ■ a) Les réactions étant, d'après l'énoncé, totales, les réactifs B et M sont entièrement consommés ; donc :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [B] = \lim_{t \rightarrow \infty} [M] = 0.$$

$$\text{b) } \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{t=0} = -k_1 \cdot b ;$$

$$\left(\frac{d[M]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 \cdot b ;$$

$$\left(\frac{d[DC]}{dt} \right)_{t=0} = k_{2C} \cdot [M](0) = 0 ;$$

$$\left(\frac{d[DT]}{dt} \right)_{t=0} = k_{2T} \cdot [M](0) = 0.$$

$$\text{c) } \frac{d[M]}{dt} = k_1 \cdot [B] - (k_{2C} + k_{2T}) \cdot [M].$$

$\frac{d[M]}{dt}$ est positif à $t = 0$, mais son premier terme décroît

tandis que le second terme commence par croître : cette dérivée s'annule donc, en changeant de signe, au cours du temps, ce qui signifie que $[M]$ passe par un maximum.

Remarque : Il en est ainsi chaque fois que le système étudié ne comporte initialement que les réactifs et que toutes les réactions sont totales : les concentrations des espèces intermédiaires passent par un maximum.

$$\text{d) } \frac{v_{2C}}{v_{2T}} = \frac{\frac{d[DC]}{dt}}{\frac{d[DT]}{dt}} = \frac{k_{2C} \cdot [M]}{k_{2T} \cdot [M]} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}},$$

qui est une constante indépendante du temps.

$$\text{On en déduit } \frac{[DC](t) - [DC](0)}{[DT](t) - [DT](0)} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}.$$

Or $[DC](0) = [DT](0) = 0$. Donc, à tout instant :

$$\frac{[DC](t)}{[DT](t)} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}$$

• La conservation des éléments impose une autre relation entre les concentrations de tous les constituants; tous les coefficients stœchiométriques étant égaux à 1, cette conservation s'exprime par :

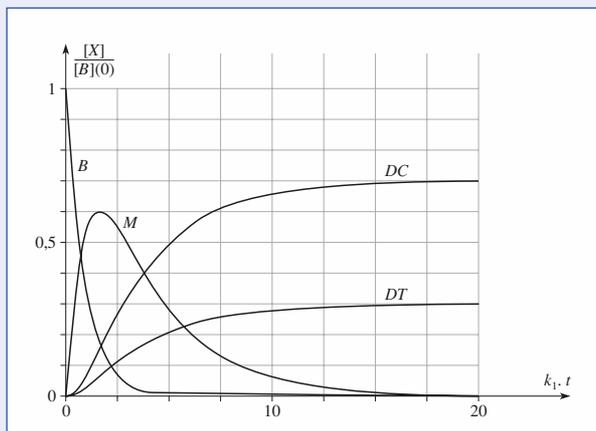
$$\forall t, [B] + [M] + [DC] + [DT] = [B](0) + [M](0) + [DC](0) + [DT](0) = b.$$

• Quand $t \rightarrow \infty$, on a donc simultanément $\frac{[DC]_{\infty}}{[DT]_{\infty}} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}$

et $[DC]_{\infty} + [DT]_{\infty} = b$.

$$[DC]_{\infty} = \frac{k_{2C}}{k_{2C} + k_{2T}} b ; \quad [DT]_{\infty} = \frac{k_{2T}}{k_{2C} + k_{2T}} b.$$

e) Les courbes correspondant aux valeurs données figurent sur le diagramme ci-dessous.



Pourcentages des différents constituants, en fonction du temps, au cours de l'époxydation.

3 a) En notant b la concentration initiale du constituant B , la solution de (α) est :

$$[B](t) = b \cdot \exp(-k_1 \cdot t).$$

b) On reporte dans (β) qui devient :

$$\frac{d[M]}{dt} + (k_{2C} + k_{2T}) \cdot [M] = k_1 \cdot b \cdot \exp(-k_1 \cdot t).$$

On pose $k_2 = (k_{2C} + k_{2T})$. On retrouve alors, pour le composé intermédiaire M , la même situation que si deux réactions consécutives seulement étaient prises en compte.

Cette équation est linéaire et peut donc être résolue selon la méthode de *variation de la constante*.

On résout d'abord l'équation sans second membre :

$$\frac{d[M]}{dt} + k_2 \cdot [M] = 0.$$

Sa solution générale est $\lambda \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$.

La fonction obtenue est la solution générale de l'équation complète à condition de considérer λ non comme une constante, mais comme une fonction - inconnue - de t :

$$\lambda(t) \cdot \exp(-k_2 \cdot t).$$

En reportant cette expression dans (β) , on obtient une équation différentielle portant sur la fonction $\lambda(t)$:

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) = k_1 \cdot b \cdot \exp(-k_1 \cdot t),$$

soit : $\frac{d\lambda(t)}{dt} = k_1 \cdot b \cdot \exp((k_2 - k_1) \cdot t)$,

dont l'intégration fournit :

$$\lambda(t) = \frac{k_1 \cdot b \cdot \exp((k_2 - k_1) \cdot t)}{(k_2 - k_1)} + \mu,$$

où μ désigne une constante d'intégration.

La solution générale de (β) est donc :

$$[M](t) = \frac{k_1 \cdot b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}{(k_2 - k_1)} + \mu \cdot \exp(-k_2 \cdot t).$$

L'utilisation de la condition $[M](0) = 0$ conduit à :

$$[M](t) = \frac{k_1 \cdot b}{(k_2 - k_1)} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)).$$

c) On reporte dans (χ) :

$$\frac{d[DC]}{dt} = k_{2C} \cdot \frac{k_1 \cdot b}{(k_2 - k_1)} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)). \quad (\chi)$$

On en déduit, en utilisant la condition $[DC](0) = 0$:

$$[DC] = \frac{k_1 \cdot k_{2C} \cdot b}{(k_2 - k_1)} \cdot \left(\frac{1 - \exp(-k_1 \cdot t)}{k_1} - \frac{1 - \exp(-k_2 \cdot t)}{k_2} \right).$$

• (δ) se résout de la même manière (il suffit de remplacer k_{2C} par k_{2T}) :

$$[DT] = \frac{k_1 \cdot k_{2T} \cdot b}{(k_2 - k_1)} \cdot \left(\frac{1 - \exp(-k_1 \cdot t)}{k_1} - \frac{1 - \exp(-k_2 \cdot t)}{k_2} \right).$$

2

Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

RAPPELS DE COURS

► ÉQUATION ET RÉACTION ÉLÉMENTAIRE

• **Mécanisme réactionnel**

En général, l'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire. Les transformations à l'échelle moléculaire sont appelées **actes (ou processus) élémentaires** et se déroulent en une seule étape. La transformation chimique macroscopique résulte, en général, de plusieurs types d'actes élémentaires.

Établir le mécanisme réactionnel correspondant à une équation consiste à déterminer les principaux processus élémentaires responsables de la transformation macroscopique.

• **Intermédiaires réactionnels**

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs, ni parmi les produits d'une réaction, mais sont présents dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ce sont donc, en général, des espèces peu stables, des **centres actifs** dont la durée de vie moyenne est très brève et la concentration dans le milieu réactionnel est toujours très faible.

En phase gazeuse, les centres actifs sont le plus souvent des **radicaux**, c'est-à-dire des espèces électriquement neutres mais possédant un électron **célibataire**. La formation de radicaux peut être obtenue soit par *photolyse*, soit par *thermolyse*, soit grâce à un initiateur. Pour qu'une radiation de fréquence ν puisse agir sur une réaction chimique, il faut qu'elle soit absorbée par l'un des réactifs et que l'énergie $h \cdot \nu$ apportée par le photon soit suffisante : seules les radiations visibles ou ultraviolettes conviennent.

► CARACTÉRISTIQUES D'UN ACTE ÉLÉMENTAIRE

• **Molécularité et ordre d'un acte élémentaire**

La molécularité d'un processus élémentaire est égale au nombre d'entités participant à ce processus ; elle est toujours faible : le plus souvent 2, parfois 1, plus rarement 3. Les coefficients stœchiométriques de l'équation correspondant à un acte élémentaire sont donc toujours des nombres entiers.

Les transformations qui accompagnent le choc de deux ou trois entités ne peuvent être complexes, les plus fréquentes sont : cassure d'une liaison ; formation d'une liaison ; cassure d'une liaison et formation simultanée d'une autre liaison.

Dans un processus élémentaire, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son coefficient stœchiométrique. Dans une réaction photochimique, la vitesse de la réaction est proportionnelle au flux lumineux absorbé.

• Déroulement d'un acte élémentaire

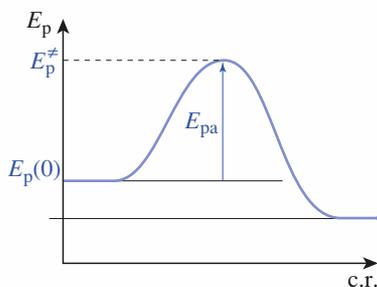
Au cours d'un acte élémentaire, l'énergie potentielle d'interaction des différents atomes varie ; le passage des réactifs aux produits nécessite le franchissement d'une barrière énergétique. Le chemin réactionnel le plus utilisé par le système est celui où la barrière énergétique est la moins haute.

La différence d'énergie entre l'état initial et l'état final d'un système au cours d'un acte élémentaire peut être évaluée en analysant les modifications de structure des participants :

$$[E_{p \text{ final}} - E_{p \text{ initial}}] = \left(\begin{array}{c} \text{Somme des énergies} \\ \text{des liaisons rompues} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Somme des énergies} \\ \text{des liaisons formées} \end{array} \right).$$

L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale est appelé **état de transition** du chemin réactionnel considéré. La différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition est appelée *énergie potentielle d'activation* E_{pa} .

$$E_{pa} = E_p^\ddagger - E_p(0)$$



► LOI CINÉTIQUE CORRESPONDANT À UN MÉCANISME

En utilisant le fait que, pour une réaction élémentaire, l'ordre coïncide avec la molécularité, le mécanisme permet d'obtenir un système d'équations différentielles. Ces équations, non linéaires et fortement couplées, ne peuvent, en général, être résolues simplement ; on a alors recours soit à une intégration numérique grâce à des programmes informatiques, soit à des approximations.

• Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives de même molécularité est déterminée par l'étape présentant la plus grande échelle de temps. Cette étape, appelée *étape cinétiquement déterminante* de la suite de réactions, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

• A.E.Q.S. ou approximation de l'état quasi stationnaire (« principe » de Bodenstein)

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. À condition que l'une au moins de ces réactions soit beaucoup plus facile que la réaction de formation de I , on peut montrer qu'après une période dite d'*induction*, la vitesse globale de formation de I est négligeable par rapport aux vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. La concentration du centre actif est alors dans un état quasi stationnaire. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par la relation :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0.$$

► DIFFÉRENTS TYPES DE MÉCANISMES

Selon la manière dont les actes élémentaires intermédiaires dépendent du premier processus élémentaire, on distingue différents types de mécanismes :

• Mécanisme par stades (ou en séquence ouverte)

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, *se déroulant toujours dans le même ordre*. Un centre actif créé au cours de l'une des étapes est consommé dans une étape ultérieure sans jamais être régénéré.

L'approximation de *l'étape cinétiquement déterminante* est utilisable pour ce type de mécanisme si les échelles de temps des différentes étapes ont des ordres de grandeur très différents.

• Mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée)

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires *dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus*. L'A.E.Q.S. peut généralement être utilisée pour ce type de mécanisme.

Les actes élémentaires d'une réaction en chaîne peuvent être regroupés en différentes phases :

- la phase d'**initiation** (ou d'amorçage) comporte l'acte d'amorçage et, si nécessaire, des actes de transfert : elle conduit aux centres actifs *porteurs de chaîne* et parfois à des produits mineurs ;
- la phase de **propagation**, comporte toujours au moins deux actes élémentaires différents faisant intervenir deux centres actifs qui sont alternativement consommés puis régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut se répéter un grand nombre de fois, indépendamment de l'acte d'initiation : il apparaît ainsi une *chaîne réactionnelle* dont la séquence fermée constitue le *maillon*. Les radicaux qui participent à la *chaîne réactionnelle* sont appelés des radicaux *porteurs de chaîne* ; le bilan de la séquence fermée correspond au bilan macroscopique principal de la réaction ;
- la phase de **rupture** (ou de terminaison), au cours de laquelle les centres actifs disparaissent, ce qui bloque la propagation de la réaction. Ses produits peuvent constituer des produits mineurs de la réaction.

La phase caractéristique d'une réaction en chaîne est la séquence fermée de propagation.

Lorsqu'une réaction en chaîne comporte des actes de transfert, il apparaît des produits différents de ceux que donne la séquence fermée de propagation. Il faut alors écrire deux équations pour décrire la transformation chimique.

Cependant si les chaînes sont longues, les proportions des produits sont très différentes :

- les produits de la séquence de propagation sont fortement majoritaires, et le bilan de cette séquence constitue le *bilan principal* de la réaction ;
- les produits de la phase de transfert (et parfois de terminaison) sont très minoritaires, et le bilan de cette phase constitue le *bilan mineur* de la réaction.

► ÉNERGIE D'ACTIVATION

Soit une réaction complexe caractérisée par une constante apparente de vitesse k qui peut être écrite sous la forme :

$$k = \prod_i (k_i)^{\alpha_i}.$$

L'énergie d'activation du processus global satisfait alors à la relation :

$$E_a = \sum_i \alpha_i \cdot E_{a_i}.$$

É N O N C É S

1 Processus élémentaires ?

1 ■ Parmi les équations suivantes, quelle sont celles qui ne peuvent sûrement pas représenter un processus élémentaire ? Que peut-on dire des autres ? Justifier la conclusion.

- a) $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \longrightarrow \text{HS} + \text{OH}$
 b) $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 d) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{C} + 4 \text{H} \longrightarrow \text{CH}_4$
 f) $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
 g) $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{OH}$
 h) $\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{N}_2 + \text{N} + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$
 j) $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{Cl}$

2 ■ Écrire la loi cinétique correspondant aux réactions identifiées comme d'éventuels processus élémentaires.

Conseils

- 1) Revoir les caractéristiques des processus élémentaires. Écrire, si nécessaire, les formules de Lewis des molécules mise en jeu.
- 2) Pour une réaction élémentaire, les différents ordres partiels coïncident avec les coefficients des réactifs correspondants.

2 Profils réactionnels

On considère les processus élémentaires suivants :

- 1 ■ $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ClH} + \text{H}$
 $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-2,3 \cdot 10^3}{T}\right)$
 (nombre de molécules) $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- 2 ■ $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
 $k_2 = 2,65 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-3,22 \cdot 10^3}{T}\right) \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.
- 3 ■ $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$
 $k_3 = 3,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-165 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \text{s}^{-1}$.

Répondre aux questions ci-après pour les trois processus élémentaires proposés.

- a) Écrire les formules de Lewis des différents constituants. Préciser les espèces radicalaires. Évaluer, grâce aux énergies de liaison, la variation correspondante d'énergie. Le processus est-il exo ou endoénergétique ?
- b) Déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel A de la loi d'Arrhenius correspondante.
- c) Établir le profil réactionnel de cette réaction, en mettant en évidence l'état de transition. Proposer une structure pour cet état.

Données :

Énergie de dissociation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $D_{\text{O}_2} = 498$;
 $D_{\text{NO}} = 631$; $D_{\text{H}_2} = 436$; $D_{\text{HCl}} = 432$; $D_{\text{N}_2} = 945$.

Énergie moyenne de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

C-H : 415 ; C-C : 345 ; C = C : 615 .

Conseils

- a) Si le cours sur l'architecture moléculaire n'a pas encore été vu, utiliser, pour écrire les formules de Lewis, les notions présentées dans les classes du secondaire sur ce sujet.
 Déterminer les liaisons formées ou rompues au cours du processus, à partir des formules de Lewis.
- b) Procéder par identification, après avoir écrit l'expression de la loi d'Arrhenius.

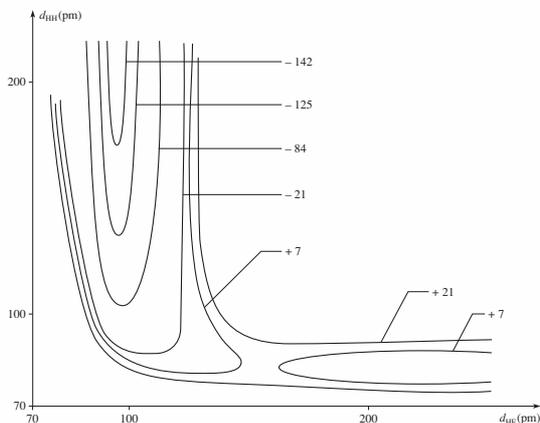
3 Cartes d'énergie potentielle

Le diagramme ci-après représente les courbes de niveau de la surface d'énergie potentielle pour la réaction élémentaire : $\text{F} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{FH} + \text{H}$ au cours de laquelle les trois atomes restent alignés.

- 1 ■ Identifier, sur le diagramme, la région représentant les réactifs et celle correspondant aux produits. Quelles sont les distances internucléaires de H_2 et FH ? À quoi correspond le zéro d'énergie choisi ?
- 2 ■ La réaction est-elle exo ou endoénergétique ? Évaluer, sur le diagramme, la variation d'énergie qui accompagne la réaction.
- 3 ■ Représenter, sur le diagramme, le chemin réactionnel le plus probable. Définir la *coordonnée de réaction* (c.r.) correspondante.

4 ■ Représenter, sur un diagramme $E_p = f(C.R.)$, l'évolution du système : faire apparaître l'état de transition. Évaluer la variation d'énergie du système ainsi que l'énergie d'activation.

5 ■ L'énergie de liaison de H_2 est voisine de $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comment expliquer la valeur de l'énergie d'activation trouvée ?



Conseils

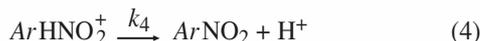
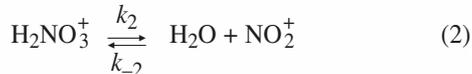
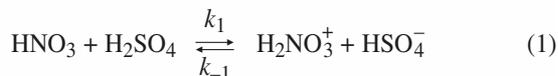
L'exercice analyse un acte élémentaire bimoléculaire et fait appel au cours exposé dans *H Prépa, Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 3, § 2*. Il utilise simplement le principe des cartes d'état-major.

- 1) Analyser les variations des différentes distances au cours de la réaction.
- 2) Utiliser les cotes énergétiques. Procéder à un encadrement des valeurs cherchées.
- 3) Le chemin réactionnel le plus probable est celui de moindre énergie.
- 5) Utiliser les variations des différentes distances entre l'état initial et l'état de transition.

4 Cinétique d'une nitration

D'après Concours communs Polytechniques PC, 2001.

L'action de l'acide nitrique sur un noyau aromatique comme celui du benzène ou du naphthalène conduit à la *nitration* d'un des noyaux aromatiques. Le composé aromatique à nitrer sera désigné par ArH . Le mécanisme de la réaction de nitration est le suivant :



1 ■ La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à $H_2NO_3^+$? La réponse doit être justifiée.

2 ■ Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+ .

3 ■ En réacteur fermé, la vitesse de disparition du dérivé ArH est définie par $v = -\frac{d[ArH]}{dt}$.

En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+ , exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.

4 ■ Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif ?

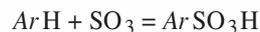
Conseils

- 1) Revoir les conditions d'application de l'A.E.Q.S.
- 3) Utiliser le fait qu'à l'équilibre, les vitesses des réactions opposées sont égales.
- 4) Procéder par identification.

5 Sulfonation des aromatiques

D'après Concours École polytechnique

La sulfonation du benzène et du toluène $C_6H_5-CH_3$ par le trioxyde de soufre, dans un solvant tel que le chlorure de méthyle ou le tétrachlorure de carbone, a lieu suivant la réaction globale :



où ArH désigne le carbure aromatique et $ArSO_3H$ l'acide sulfonique formé.

Une étude expérimentale a porté sur la cinétique de la sulfonation du benzène (symbolisé par BH) par le trioxyde de soufre et préalablement dissous dans différents solvants. Elle conduit aux résultats suivants : dans tous les solvants, la réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène ; en revanche, selon le solvant utilisé, on observe une réaction d'ordre 1, d'ordre 2 ou sans ordre par rapport au trioxyde de soufre.

On cherche à rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant et qu'on envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent des complexes d'addition notés BSO_3H^{+-} et $BSO_3SO_3H^{+-}$.

Pour chacun de ces trois mécanismes, on admet que les

mécanisme	réactions
1	$BH + SO_3 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} BSO_3H^{+-}$ $BSO_3H^{+-} \xrightarrow{k_2} BSO_3H$
2	$BH + 2 SO_3 \xrightleftharpoons[k'_{-1}]{k'_1} BSO_3SO_3H^{+-}$ $BSO_3SO_3H^{+-} + BH \xrightarrow{k'_2} 2 BSO_3H$
3	$BH + SO_3 \xrightleftharpoons[k''_{-1}]{k''_1} BSO_3H^{+-}$ $BSO_3H^{+-} + SO_3 \xrightarrow{k''_2} BSO_3SO_3H^{+-}$ $BSO_3SO_3H^{+-} + BH \xrightarrow{k''_3} 2 BSO_3H$

réactions inverses des réactions d'indices 2 et 3 sont assez lentes pour qu'on puisse considérer comme nulles leurs constantes de vitesse.

1 ■ Pour chaque mécanisme, exprimer la vitesse $-\frac{d[BH]}{dt}$

de la réaction globale en fonction des concentrations des réactifs, des concentrations des intermédiaires et des constantes de vitesse convenables.

2 ■ L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieurs au seuil de détection de cette technique très performante). Dans de telles conditions, pour chacun des trois mécanismes envisagés, exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de $[BH]$, $[SO_3]$ et des constantes de vitesse convenables.

3 ■ a) Montrer que deux de ces mécanismes ne peuvent pas rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

b) À quelle(s) condition(s), sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse, le troisième mécanisme peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats expérimentaux ?

Conseils

Le problème propose l'étude de la sulfonation du benzène, mais aucune connaissance de chimie organique n'est nécessaire. C'est un excellent entraînement à l'utilisation de l'A.E.Q.S.

1) Appliquer la définition de la vitesse de disparition d'un corps, en tenant compte de *tous* les actes élémentaires où BH est consommé ou formé.

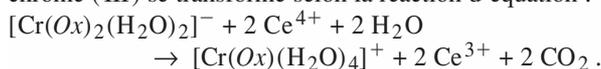
2) Utiliser l'A.E.Q.S. pour les complexes d'addition. En déduire, d'une part, une expression simplifiée de la vitesse, d'autre part, l'expression des concentrations des complexes d'addition.

3) Examiner si les lois de vitesse obtenues sont compatibles avec l'ensemble de ces résultats expérimentaux.

6 Cinétique d'une réaction rédox

D'après Concours INA.

Sous l'action des ions cérium (IV), le dioxalotodioxychrome (III) se transforme selon la réaction d'équation :



La cinétique peut être suivie par spectrophotométrie, les coefficients d'extinction molaires ε_1 , ε_2 et ε_3 des ions Ce^{4+} , $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$, $[Cr(Ox)(H_2O)_4]^+$ étant suffisamment différents à la longueur d'onde choisie.

Le principe est de mesurer, en fonction du temps t , l'absorbance A_t d'une solution de composition initiale connue.

1 ■ Dans le tableau ci-après, sont rassemblés les résultats obtenus pour une solution ayant la composition initiale suivante : $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- = C_0 = 5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ et $[Ce^{4+}] = 2 C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	∞
A_t	0,632	0,600	0,573	0,525	0,480	0,446	0,110

En supposant la réaction du premier ordre par rapport à chaque réactif, établir la relation existant entre A_t , A_0 , A_∞ , C_0 , t et la constante de vitesse k ; on rappelle la loi de Beer-Lambert : $A = \sum_i \varepsilon_i \cdot \ell \cdot C_i$.

2 ■ Montrer que les résultats fournis s'accordent avec cette hypothèse. En déduire la valeur de k .

3 ■ Les résultats précédents ont été déterminés en milieu acide. En milieu moins acide, la vitesse de la réaction doit se mettre sous la forme :

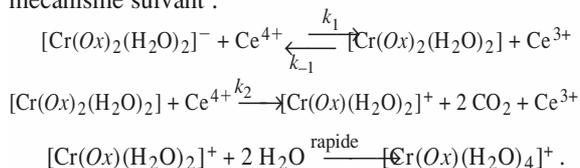
$$v = \frac{k' \cdot [\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2}{k'' \cdot [\text{Ce}^{3+}] + k''' \cdot [\text{Ce}^{4+}]},$$

où k' , k'' et k''' sont des constantes qui dépendent du pH.

a) Comment peut-on qualifier le rôle joué par Ce^{3+} dans la cinétique de la réaction ?

b)* À quelle condition peut-on appliquer l'A.E.Q.S. à une espèce ?

En utilisant l'A.E.Q.S. pour l'espèce $[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, montrer que cette loi de vitesse peut être interprétée par le mécanisme suivant :



Exprimer k' , k'' et k''' en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

Conseils

L'exercice analyse la cinétique d'une réaction rédox : il s'agit de *vérifier* diverses hypothèses, l'une portant sur l'ordre apparent, l'autre sur le mécanisme dans le cas général.

L'une des difficultés vient de ce que plusieurs espèces absorbent à la longueur d'onde choisie ; une autre est que le mécanisme proposé est complexe et ne peut être analysé que moyennant certaines approximations.

1) Prendre en compte la composition initiale pour intégrer la loi cinétique indiquée par l'énoncé. Exprimer A_t en fonction de A_0 et A_∞ , C_0 et C , puis reporter dans la loi cinétique intégrée.

2) Utiliser une méthode graphique ou une régression linéaire pour tester l'hypothèse proposée. Montrer la validité de l'hypothèse en fournissant le coefficient de corrélation.

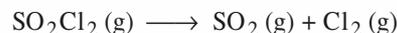
Déterminer la pente de la droite obtenue pour obtenir la constante de vitesse. Ne pas omettre l'unité de cette constante.

3) a) Revoir les conditions d'application de l'A.E.Q.S. Montrer que, dans son cadre, la vitesse de la réaction étudiée est définie sans ambiguïté.

b) Procéder par identification.

7 Dissociation du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable qui commence à se dissocier dès sa température d'ébullition (69 °C) en dioxyde de soufre et dichlore. Au-delà de 500 K, la dissociation du chlorure du sulfuryle devient quasi totale sous la pression ordinaire, et l'on se propose d'étudier le déroulement temporel de la réaction non renversible :



1 ■ L'étude de la pression d'un mélange gazeux de composition initiale $(\text{SO}_2\text{Cl}_2 + x \text{N}_2)$, confiné dans une enceinte de volume et de température fixes, a permis de suivre l'augmentation du taux de dissociation $\alpha(t)$ du réactif au cours du temps, et l'on a obtenu, à la température $T = 573,15 \text{ K}$, les résultats suivants :

t (min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
α (%)	18,1	32,7	45,0	54,7	63,0

a) Rappeler la définition du taux de dissociation $\alpha(t)$, puis établir la relation $t = f(\alpha)$ dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre : $v = k \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$.

b) Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi, en déduire une valeur moyenne de la constante de vitesse.

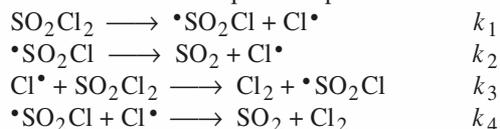
2 ■ Le temps de demi-réaction prend, à deux autres températures, les valeurs suivantes :

$$T_1 = 552,3 \text{ K}, \quad \tau_1 = 189,7 \text{ min};$$

$$T_2 = 602,4 \text{ K}, \quad \tau_2 = 4,213 \text{ min}.$$

En déduire l'énergie d'activation E_a de la réaction et sa constante absolue de vitesse (ou facteur préexponentiel).

3 ■ On admet pour la réaction étudiée, l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes :



a) Préciser le nombre et la nature des intermédiaires réactionnels mis en jeu. Justifier les écritures $\bullet\text{SO}_2\text{Cl}$ et $\text{Cl}\bullet$. À quel type cinétique ce mécanisme correspond-il ?

Justifier la réponse en précisant le rôle des différentes étapes.

b) Montrer, en utilisant l'approximation des états quasi stationnaires, que la vitesse v de la réaction est définie de manière non équivoque.

Établir alors l'expression des concentrations des intermédiaires réactionnels, en fonction de celles des réactants, et des constantes k_1, \dots, k_4 .

c) En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction. Retrouve-t-on la loi de vitesse expérimentale?

d) Établir l'expression approchée de la constante de vitesse k en tenant compte de la faible probabilité de la première étape. Montrer que, si chacun des actes élémentaires suit la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation E_a de la réaction peut s'exprimer en fonction de celles (E_{a1}, \dots, E_{a4}) des divers actes élémentaires.

e) Pourquoi a-t-on négligé la réaction de recombinaison des atomes de chlore en dichlore?

Données :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \theta (^\circ\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15.$$

Conseils

Après avoir vérifié l'ordre de la réaction et calculé l'énergie d'activation, le problème propose l'étude de son mécanisme de manière très progressive : c'est un excellent exercice pour vérifier l'acquisition des notions de base.

1) a) Faire un tableau permettant de relier l'avancement et les différentes quantités de matière ; revoir si nécessaire la définition du taux de dissociation $\alpha(t)$.

b) Pour montrer que les résultats expérimentaux vérifient la loi postulée par l'énoncé, tracer $-\ln(1 - \alpha)$ en fonction du temps ou effectuer une régression linéaire sur ces grandeurs.

2) Utiliser la propriété caractéristique du temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 et la loi d'Arrhenius pour exprimer E_a en fonction de T_1 , τ_1 , T_2 et τ_2 .

3) a) Déterminer le nombre d'électrons de valence des différentes entités. Étudier le comportement des intermédiaires réactionnels pour distinguer entre les deux principaux types de réactions.

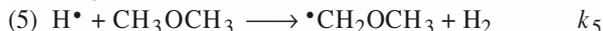
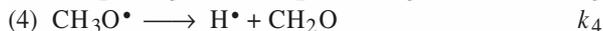
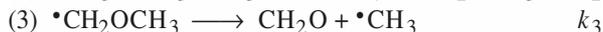
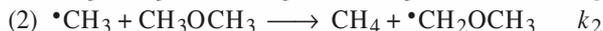
b) Écrire, dans le cadre de l'A.E.Q.S., les expressions des vitesses de formation des différents participants en fonction de v_1, v_2, \dots et en déduire l'unicité de la vitesse de réaction.

8 Pyrolyse du diméthyléther

D'après Concours de l'École de l'Air.

Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de température. La pyrolyse du diméthyléther, nom courant du méthoxyméthane, a été étudiée au voisinage de 500 °C.

Le mécanisme proposé est le suivant (k_i est la constante de vitesse de chaque acte élémentaire) :



1 ■ a) Identifier les différents intermédiaires réactionnels.

b) Comment appelle-t-on l'acte (1)? Écrire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans la molécule de méthoxyméthane. Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

c) En supposant que ces deux réactions suivent la loi d'Arrhenius avec le même facteur préexponentiel et que l'énergie d'activation soit pratiquement égale à l'énergie de la liaison mise en jeu, calculer le rapport des constantes de vitesse à 500 °C. Conclure.

2 ■ a) Mettre en évidence, dans le mécanisme proposé, la phase caractéristique d'une réaction en chaîne.

Quel est son bilan? Quels sont les porteurs de chaîne?

b) Identifier les autres phases du mécanisme réactionnel.

3 ■ Soit p le nombre moyen de chaînons que comporte la chaîne issue de chaque radical méthyle; en admettant que p soit très supérieur à 1, établir les bilans, principal et mineur, de la réaction.

4 ■ En appliquant l'A.E.Q.S. pour les concentrations des intermédiaires réactionnels, établir l'expression de la vitesse de disparition du diméthyléther. Cette réaction admet-elle un ordre?

5 ■ En utilisant l'hypothèse du 3), déterminer l'ordre de la réaction.

Données :

Énergie de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C-H : 415 ; C-O : 350.

Conseils

Ce problème propose l'étude d'une pyrolyse; on utilise certaines hypothèses classiques (A.E.Q.S.; chaîne longue) ainsi que la notion de bilans principal et mineur. Il peut être utile, avant de l'aborder de revoir *H Prépa, Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 3, § 6.2.3.*

1) a) Vérifier que, pour chaque intermédiaire, existent des réactions de formation et de consommation.

b) Tenir compte des atomes équivalents.

2) a) Rechercher une séquence fermée de réactions.

3) Étudier le déroulement de la réaction à partir d'un acte d'initiation; faire apparaître deux radicaux

méthyle, qui, après p chaînons, se combineront pour donner de l'éthane. Utiliser l'hypothèse ($p \gg 1$) pour distinguer les bilans.

4) Exprimer la vitesse de disparition du diméthyléther D puis expliciter l'A.E.Q.S. pour tous les intermédiaires réactionnels : en déduire une expression simplifiée de la vitesse de disparition de D .

Utiliser des combinaisons linéaires des relations d'A.E.Q.S. pour expliciter les concentrations des intermédiaires réactionnels en fonction de $[D]$.

5) Traduire, par une inégalité entre les vitesses, l'hypothèse des chaînes longues.

9 Catalyse enzymatique

D'après Concours ENS Bio, 2000 et Concours Centrale PC.

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysée par une enzyme E . Le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaëlis-Menten) :



Pour une concentration globale en enzyme $[E]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les vitesses initiales v_0 de consommation du réactif S , ont été mesurées à 15 °C dans le solvant acétone pour différentes concentrations $[S]$. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant, où $[S]$ est exprimé en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et v_0 en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

$[S]$	600	500	400	300	200	150	100	67	50
v_0	4,44	4,12	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,54	1,24

1 ■ Exprimer la vitesse de disparition de S en appliquant à ES l'approximation de l'état quasi stationnaire.

2 ■ Montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v_0 = \frac{k_{\text{cat}} \cdot [E]_0 \cdot [S]}{[S] + K_M}$$

3 ■ Montrer que ce résultat est en accord avec les données expérimentales fournies. Calculer k_{cat} et K_M à partir d'une représentation graphique. Indiquer ce que représentent k_{cat} et K_M .

Conseils

- Utiliser la conservation de la quantité d'enzyme.
- Chercher une forme linéarisée de la relation obtenue.

10 Oxydation de U^{4+} en cation uranyle UO_2^{2+}

Le minerai d'uranium est d'abord solubilisé par attaque à l'acide nitrique, puis oxydé en $U(VI)$. Cette oxydation, qui correspond au passage de U^{4+} à UO_2^{2+} peut être réalisée par de l'air suroxygéné. Pour cette réaction, on a proposé le mécanisme suivant :



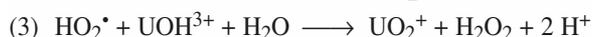
équilibre *rapide* de constante d'équilibre K



réaction lente de constante de vitesse k_1



réaction lente de constante de vitesse k_2



réaction lente de constante de vitesse k_3



réaction lente de constante de vitesse k_4



réaction *rapide*

1 ■ Équilibrer l'équation de cette oxydation en milieu acide.

2 ■ a) Montrer que cette réaction est une réaction en *chaîne*. Expliquer pourquoi ce mécanisme peut être qualifié de réaction en chaîne *linéaire*.

Quelles sont les étapes d'amorçage (initiation), de propagation et de terminaison ?

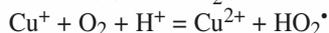
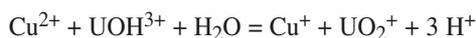
b) Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse observée :

$$v = - \frac{d[U^{4+}]}{dt} = F \cdot \frac{[U^{4+}] \cdot [O_2]}{[H^+]}$$

où F est une expression, que l'on précisera, des constantes de vitesse k_i ainsi que de la constante d'équilibre K .

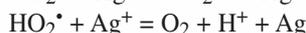
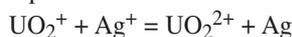
c) On choisit expérimentalement d'opérer en milieu basique. Justifier.

3 ■ a) La vitesse de la réaction est fortement augmentée par l'addition d'ions cuivre (II). Pour expliquer l'effet catalytique de ces ions, on a proposé leur intervention par les réactions suivantes :



Justifier l'action catalytique des ions cuivre (II).

3 ■ b) Les ions argent sont susceptibles de réagir sur les espèces présentes dans le milieu selon les réactions :



Quel sera l'effet, sur la vitesse de la réaction, d'une addition d'ions argent ? Justifier la réponse.

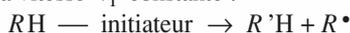
Conseils

- 2) a) • Identifier les intermédiaires réactionnels.
- Rechercher d'éventuelles possibilités de ramifications et conclure.
- b) Appliquer l'A.E.Q.S aux intermédiaires réactionnels.
- c) Exploiter l'expression de v .
- 3) a) b) Analyser l'effet de la présence des deux catations sur la concentration en centres actifs.

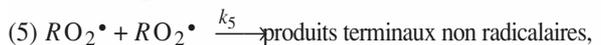
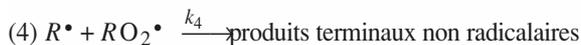
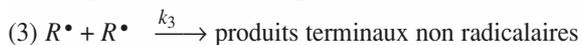
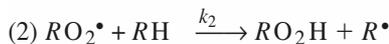
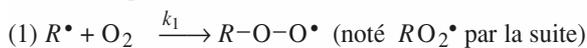
11 **Oxydation des hydrocarbures par le dioxygène en phase liquide

D'après Concours École Polytechnique.

En présence d'une petite quantité du générateur de radicaux libres, l'oxydation par le dioxygène des composés examinés suit un même mécanisme, valable pour de nombreux hydrocarbures en phase liquide lorsque la température est inférieure à 100 °C. Le processus débute par une réaction d'initiation à vitesse v_i constante :



et continue par les réactions radicalaires :



où les k_j ($j = 1, \dots, 5$) sont les constantes de vitesse des réactions envisagées.

1 ■ Donner l'expression de la vitesse de disparition de l'hydrocarbure, $-\frac{d[RH]}{dt}$.

2 ■ Dans l'hypothèse du régime quasi stationnaire pour les concentrations des radicaux $R\cdot$ et $RO_2\cdot$, écrire la relation existant entre les concentrations molaires $[R\cdot]$ et $[RO_2\cdot]$.

En déduire qu'un régime quasi stationnaire ne peut exister que si les inégalités :

$$[R\cdot] < \left(\frac{v_i}{2k_3}\right)^{1/2} \text{ et } [RO_2\cdot] < \left(\frac{v_i}{2k_5}\right)^{1/2}$$

sont simultanément satisfaites.

3 ■ Dans toute la suite du problème, nous supposons que les chaînes sont longues.

Exprimer alors $[R\cdot]$ et $[RO_2\cdot]$ en fonction de $[O_2]$, $[RH]$, v_i et des constantes de vitesse, en supposant toujours le régime quasi stationnaire.

4 ■ Le procédé expérimental permet d'avoir une concentration en dioxygène variable, de très faible à forte. Que se passe-t-il, du point de vue de la quantité de dioxygène consommé par une unité de temps :

a) si la concentration en dioxygène est très faible? Montrer que, dans ce cas, $[R\cdot]$ tend vers une limite qu'on indiquera;

b) si la concentration en dioxygène est forte? Montrer que, dans ce cas, $[RO_2\cdot]$ tend vers une limite qu'on indiquera.

5 ■ Le dioxygène barbote dans des tubes contenant l'hydrocarbure RH et l'évolution de $[RO_2\cdot]$ peut être suivie à l'aide d'une méthode spectroscopique. On suppose que $[O_2]$ est proportionnel à la pression du dioxygène gazeux et on note s_0 la solubilité du dioxygène dans RH à 25 °C et sous la pression atmosphérique.

a)** On désire que le radical $RO_2\cdot$ atteigne sa concentration limite du régime quasi stationnaire, à moins de 1% près. Déterminer la pression minimale P_m d'oxygène nécessaire à un tel résultat.

Application à la préparation technique d'une expérience

À 25 °C, on a, selon le composé étudié : s_0 de 5,7 à 8,5 mmol.L⁻¹ et $[RH]_0 = 7,2$ à 9,4 mol.L⁻¹.

$[RH]_0$ est la concentration molaire de l'hydrocarbure pur, et la concentration quasi stationnaire en $RO_2\cdot$ est effectivement réalisée pour $[RH] \approx [RH]_0$. Les constantes de vitesse (déduites de travaux utilisant des méthodes différentes) ne sont guère connues qu'à 50% près mais, pour chaque composé, on a approximativement les rapports suivants :

$$\frac{k_5}{k_3} \approx 10^{-3}; \quad \frac{k_4}{k_3} \approx 3 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{k_2}{k_1} \approx 10^{-7} \text{ à } 10^{-8}.$$

À partir de ces données assez succinctes, peut-on néanmoins prévoir si la concentration quasi stationnaire limite du radical $RO_2\cdot$ pourra être réalisée à moins de 1% près en utilisant une pression partielle de dioxygène inférieure à la pression atmosphérique?

b)** Après obtention de l'état quasi stationnaire sous une pression d'oxygène $p \geq p_m$, l'amorçage de la chaîne est supprimée à partir de l'instant $t = t_0$; pour $t > t_0$, la vitesse d'initiation v_i devient ainsi nulle.

Dans l'approximation où l'on admet que la concentration $[R\cdot]$ reste constamment négligeable par rapport à la concentration $[RO_2\cdot]$, montrer que seule l'équation élémentaire (5) est importante pour l'étude de la disparition du radical $RO_2\cdot$.

En déduire la loi théorique permettant de connaître $[RO_2\cdot]$ à tout instant $t \geq t_0$.

c) Comment est-il possible d'estimer la constante k_5 à partir de la connaissance de v_i et du rapport des concentrations de $RO_2\cdot$ aux instants t_0 et t ?

Conseils

Ce problème présente une étude de la réaction des hydrocarbures *liquides* avec le dioxygène *dissous*, à température inférieure à 100 °C. Cette réaction, très complexe, fournit de nombreux produits dont la nature n'est pas précisée. C'est un problème difficile, permettant de vérifier les connaissances de cinétique chimique, mais aussi l'aptitude à conduire un raisonnement scientifique rigoureux.

2)* Écrire la vitesse de chacun des processus élémentaires, puis exprimer l'A.E.Q.S. pour les deux radicaux. Former une combinaison linéaire des deux relations obtenues pour éliminer les concentrations des espèces non radicalaires.

Faire un raisonnement par l'absurde en supposant les conditions fournies par l'énoncé non vérifiées.

3) Revoir, si nécessaire, la signification de l'hypothèse des « chaînes longues ». Simplifier en conséquence les deux expressions déduites de l'A.E.Q.S.

4) b) Exprimer, d'après l'A.E.Q.S., $-\frac{d[O_2]}{dt}$.

5) a) Exprimer $[RO_2^*]$ en fonction de $[RO_2^*]_{\text{lim}}$, puis mettre la condition cherchée sous la forme

d'une équation du deuxième degré en $\left(\frac{[RH]}{[O_2]}\right)$.

Examiner l'existence et le signe de ses racines. En déduire $[O_2]_{\text{min}}$, puis p_m grâce à la proportionnalité entre $[O_2]$ et la pression de dioxygène gazeux.

b) Utiliser l'approximation $[R^*] \approx 0$ pour négliger certains actes élémentaires. Vérifier que les processus pris en compte permettent de satisfaire la condition $[R^*] \approx 0$, et qu'effectivement seule l'équation élémentaire (5) est *importante* pour l'étude de la disparition du radical RO_2^* .

c) Former le rapport $\frac{[RO_2^*](t_0)}{[RO_2^*](t)}$ à partir de la loi

cinétique intégrée du b) ; utiliser l'A.E.Q.S. pour exprimer $[RO_2^*](t_0)$ en fonction de v_i .

C O R R I G É S

1 Processus élémentaires

1 ■ Les équations suivantes ne peuvent sûrement pas représenter un processus élémentaire :

f) et g), car elles font intervenir des coefficients non entiers :

le symbole $\frac{1}{2} \text{O}_2$ n'a aucun sens au niveau moléculaire.

e), car sa molécularité est trop grande et le processus trop complexe.

b) et d), car elles font intervenir des processus trop complexes : cassure de trois liaisons et formation simultanée de quatre liaisons pour b); cassure de trois liaisons et formation simultanée de trois autres liaisons pour d).

2 ■ a) $v = k \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{O}]$;

c) $v = k \cdot [\text{CH}_2 = \text{CH}_2] \cdot [\text{Br}]$;

h) $v = k \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{H}]$;

i) $v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{N}]^2$;

j) $v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$.

2 Profils réactionnels

1 ■ a) Représentation de Lewis :



$$D_{\text{H}_2} - D_{\text{HCl}} = +4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 :$$

la réaction est faiblement **endoénergétique**.

$$\begin{aligned} \text{b) } k_1 &= 3,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{2,3 \cdot 10^3}{T}\right) \cdot \mathcal{N}_A \\ &= 2,2 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{2,3 \cdot 10^3}{T}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\text{soit } k_1 = 2,2 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{2,3 \cdot 10^3}{T}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} .$$

La loi d'Arrhenius s'écrivant $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$, il vient :

$$A_1 = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$E_{a1} = 19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

c) Voir le diagramme 1 ci-après.

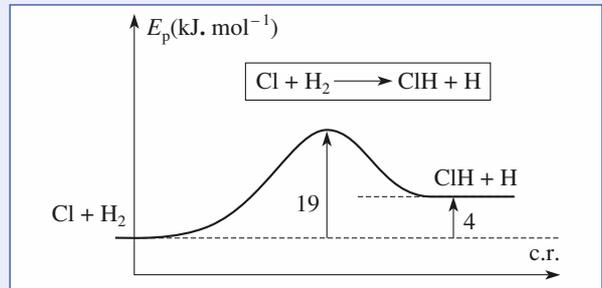


Diagramme 1

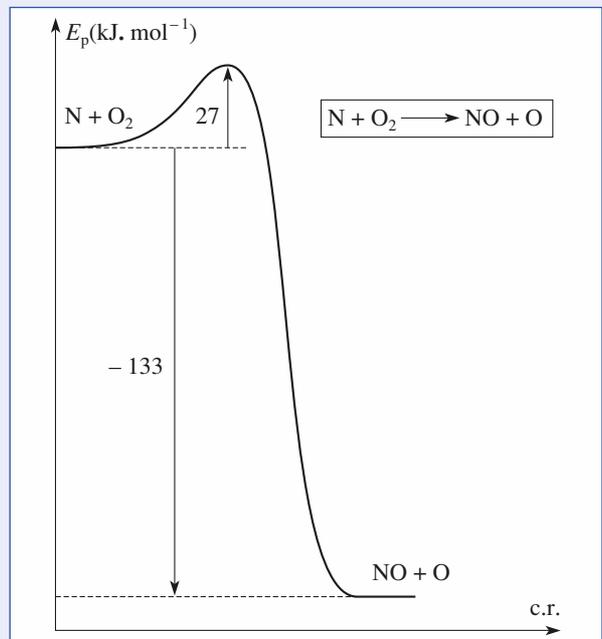
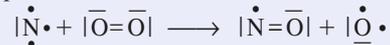


Diagramme 2

2 ■ a) Représentation de Lewis :



L'énergie mise en jeu est $D_{\text{O}_2} - D_{\text{NO}} = -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: la réaction est **exoénergétique**.

$$\text{b) } k_2 = 2,65 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{3,22 \cdot 10^3}{T}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} . \text{ Par}$$

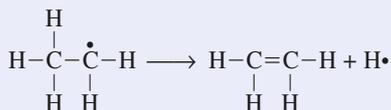
identification avec la loi d'Arrhenius, on obtient :

$$A_2 = 2,65 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}; \quad E_{a2} = 26,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

c) Voir le diagramme 2 ci-avant.

Dans l'état de transition, la liaison $\text{O}=\text{O}$ a commencé à se rompre alors que la liaison NO a déjà commencé à se former : c'est ce qui explique que l'énergie d'activation soit relativement faible.

3) a) Représentation de Lewis :



$E = E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} - E_{\text{C=C}} = +145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$:
la réaction est **endoénergétique**.

b) $k_3 = 3,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{165 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \text{ s}^{-1}$.

D'où $A_3 = 3,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $E_{a3} = 165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c) Voir le diagramme 3 ci-dessous.

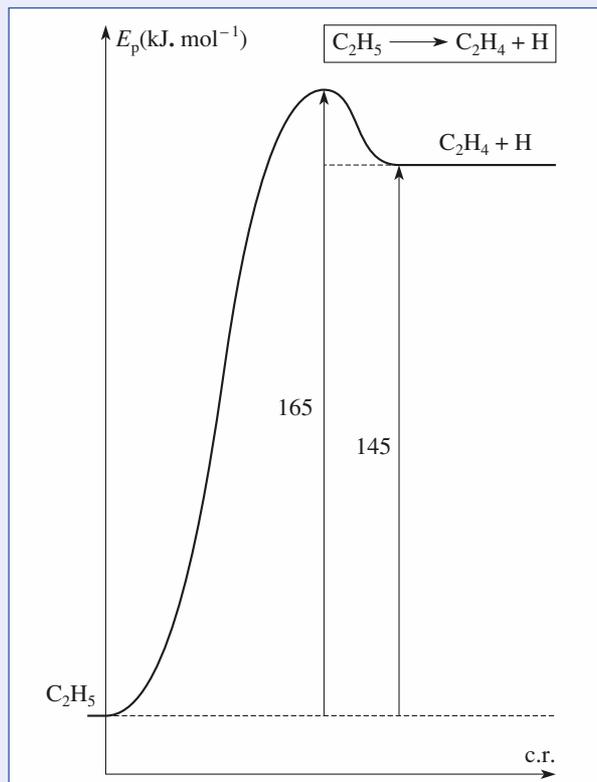


Diagramme 3

3 Cartes d'énergie potentielle

1 ■ Sur le diagramme de l'énoncé, la région représentant les réactifs est celle où $d(\text{H}_2)$ est très inférieure à $d(\text{FH})$; celle correspondant aux produits est celle où $d(\text{H}_2)$ est très supérieure à $d(\text{FH})$.

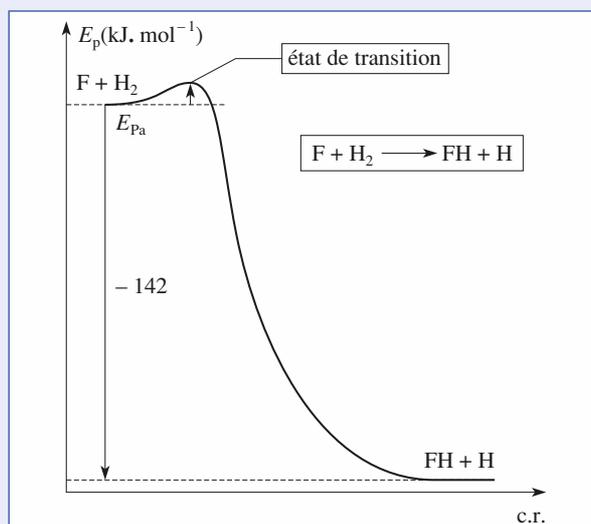
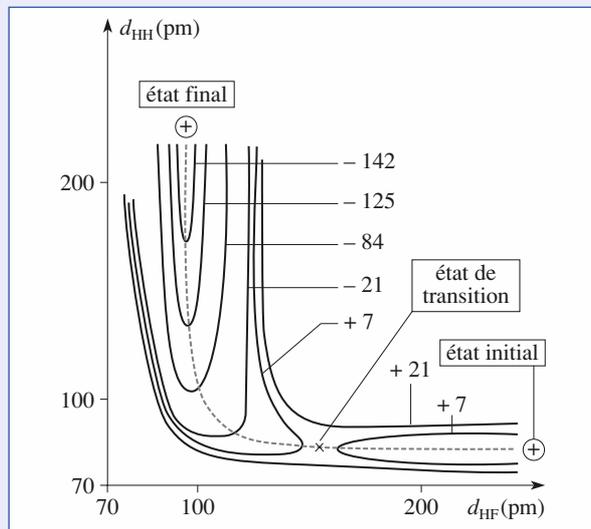
$$d(\text{H}_2) \approx 75 \text{ pm}; \quad d(\text{FH}) \approx 100 \text{ pm}.$$

Le zéro d'énergie choisi est arbitraire (puisqu'il s'agit d'énergie potentielle dont seules les variations sont mesurables) : il correspond ici à l'état initial du système, c'est-à-dire à $(\text{F} + \text{H}_2)$.

2 ■ Dans l'état final $(\text{FH} + \text{H})$, l'énergie potentielle est légèrement inférieure à $-142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; la variation d'énergie potentielle $[E_{\text{p final}} - E_{\text{p initial}}]$ est donc négative et

voisine de $-142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: **la réaction est donc fortement exoénergétique**.

3 ■ Le chemin réactionnel le plus probable est celui dont la barrière énergétique est la plus faible : il suit le fond des vallées et passe par le col (voir le diagramme ci-dessous). La *coordonnée de réaction* est l'abscisse curviligne le long de ce chemin.



4 ■ En franchissant le col, on coupe la courbe de niveau correspond $+7$, mais pas celle qui correspond à $+21$: l'énergie d'activation est comprise entre 7 et $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'état de transition est l'état d'énergie maximale le long du chemin réactionnel (voir le diagramme ci-avant).

5 ■ Sur le diagramme, on note que le passage de l'état initial à l'état de transition s'effectue avec un allongement négligeable de la liaison H-H : la liaison F-H a donc commencé à se former avant que la liaison H-H ne se soit rompue : c'est ce qui explique que l'énergie d'activation soit très faible.

4 Cinétique d'une nitration

1 ■ L'application de l'A.E.Q.S. suppose que l'intermédiaire réactionnel est formé *difficilement* et consommé *facilement* : ce n'est pas le cas puisque la réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi équilibre.

$$2 \blacksquare - \frac{d[ArH]}{dt} = k_3 \cdot [NO_2^+] \cdot [ArH] ;$$

$$- \frac{d[NO_2^+]}{dt} = k_2 \cdot [H_2NO_3^+] \cdot [ArH] - k_{-2} \cdot [NO_2^+] - k_3 \cdot [NO_2^+] \cdot [ArH] \approx 0.$$

D'où : $[NO_2^+] = \frac{k_2 \cdot [H_2NO_3^+] \cdot [ArH]}{k_{-2} + k_3 \cdot [ArH]} \approx 0.$

Quasi équilibre pour la réaction (1) :
 $k_1 \cdot [HNO_3] \cdot [H_2SO_4] - k_{-1} \cdot [H_2NO_3^+] \cdot [HSO_4^-] \approx 0.$

D'où : $[H_2NO_3^+] = \frac{k_1 \cdot [HNO_3] \cdot [H_2SO_4]}{k_{-1} \cdot [HSO_4^-]}.$

En reportant dans l'expression de la vitesse de disparition de l'aromatique :

$$- \frac{d[ArH]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-2} + k_3 \cdot [ArH]} \cdot \frac{[H_2SO_4]}{k_{-1} \cdot [HSO_4^-]} \cdot [HNO_3] \cdot [ArH]^2.$$

4 ■ a) Dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif, $v_3 \gg v_{-2}$, d'où :

$$- \frac{d[ArH]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [H_2SO_4]}{k_{-1} \cdot [HSO_4^-]} \cdot [HNO_3] \cdot [ArH].$$

5 Sulfonation des aromatiques

1 ■ Mécanisme 1 :

$$v = - \frac{d[BH]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

$$v = k_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3] - k_{-1} \cdot [BSO_3H^{+-}].$$

Mécanisme 2 :

$$v = - \frac{d[BH]}{dt} = v'_1 - v'_{-1} + v'_2$$

$$v = k'_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2 - k'_{-1} \cdot [BSO_3SO_3H^{+-}] + k'_2 \cdot [BSO_3SO_3H^{+-}] \cdot [BH].$$

Mécanisme 3 :

$$v = - \frac{d[BH]}{dt} = v''_1 - v''_{-1} + v''_3$$

$$v = k''_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3] - k''_{-1} \cdot [BSO_3SO_3H^{+-}] + k''_3 \cdot [BH] \cdot [BSO_3SO_3H^{+-}].$$

2 ■ Les complexes d'addition sont des intermédiaires réactionnels ; le fait que leurs concentrations demeurent constamment très faibles montrent qu'ils sont très actifs : on peut donc leur appliquer l'approximation des états quasi stationnaire (A.E.Q.S.).

L'application de cette approximation se fait en quatre temps : expression du caractère stationnaire des concentrations des

espèces intermédiaires, puis simplification de la loi de vitesse cherchée, puis expression des concentrations des intermédiaires en fonction des concentrations des espèces stables, et enfin expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces stables et des constantes de vitesse.

Mécanisme 1

• Expression du caractère stationnaire par l'A.E.Q.S. :

$$\frac{d[BSO_3H^{+-}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0, \text{ d'où } v_1 - v_{-1} \approx v_2.$$

• Simplification de la loi de vitesse cherchée :

$$v = - \frac{d[BH]}{dt} = v_1 - v_{-1} \approx v_2 = k_2 \cdot [BSO_3H^{+-}].$$

• Expression des concentrations des intermédiaires en fonction des concentrations des espèces stables ; la relation $v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0$ conduit à :

$$[BSO_3H^{+-}] = \frac{k_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]}{k_{-1} + k_2}.$$

• Expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces stables :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [BH] \cdot [SO_3]}{k_{-1} + k_2}.$$

Mécanisme 2

• Expression de l'A.E.Q.S. :

$$\frac{d[BSO_3SO_3H^{+-}]}{dt} = v'_1 - v'_{-1} - v'_2 \approx 0,$$

d'où $v'_1 - v'_{-1} \approx v'_2.$

• Simplification de la loi de vitesse cherchée :

$$v = - \frac{d[BH]}{dt} = v'_1 - v'_{-1} + v'_2 \approx 2 v'_2$$

$$= 2 k'_2 \cdot [BSO_3SO_3H^{+-}] \cdot [BH].$$

• Expression des concentrations des intermédiaires en fonction des concentrations des espèces stables ; la relation $v'_1 - v'_{-1} - v'_2 \approx 0$ conduit à :

$$[BSO_3SO_3H^{+-}] = \frac{k'_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2}{k'_{-1} + k'_2 \cdot [BH]}.$$

• Expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces stables :

$$v = \frac{2 k'_1 \cdot k'_2 \cdot [BH]^2 \cdot [SO_3]^2}{k'_{-1} + k'_2 \cdot [BH]}.$$

Mécanisme 3

• Expression de l'A.E.Q.S. :

$$\frac{d[BSO_3H^{+-}]}{dt} = v''_1 - v''_{-1} + v''_2 \approx 0$$

et $\frac{d[BSO_3SO_3H^{+-}]}{dt} = v''_2 - v''_3 \approx 0.$

On en tire $v''_1 - v''_{-1} \approx v''_2$ et $v''_3 \approx v''_2.$

- Simplification de la loi de vitesse cherchée :

$$v = -\frac{d[BH]}{dt} = v''_1 - v''_{-1} + v''_3 \approx 2 v''_2$$

$$= 2 k''_2 \cdot [BSO_3H^{+-}] \cdot [SO_3]$$

- Expression des concentrations des intermédiaires en fonction des concentrations des espèces stables; la relation $v''_1 - v''_{-1} - v''_2 \approx 0$ conduit à :

$$[BSO_3H^{+-}] = \frac{k''_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]}{k''_{-1} + k''_2 \cdot [SO_3]}$$

- Expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces stables :

$$v = \frac{2 k''_1 \cdot k''_2 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2}{k''_{-1} + k''_2 \cdot [SO_3]}$$

3 ■ a) Mécanisme 1 : $v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [BH] \cdot [SO_3]}{k_{-1} + k_2}$

D'après ce mécanisme, la réaction est toujours d'ordre 1 par rapport au benzène et d'ordre 1 par rapport au trioxyde de soufre.

Le mécanisme 1 ne peut pas rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Mécanisme 2 : $v = \frac{2 k'_1 \cdot k'_2 \cdot [BH]^2 \cdot [SO_3]^2}{k'_{-1} + k'_2 \cdot [BH]}$

D'après ce mécanisme, la réaction est toujours d'ordre 2 par rapport au trioxyde de soufre et n'admet généralement pas d'ordre par rapport au benzène.

Le mécanisme 2 ne peut pas rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Remarque :

Si k'_{-1} est très supérieur à $k'_2 \cdot [BH]$, alors :

$$v \approx \frac{2 k'_1 \cdot k'_2}{k'_1} \cdot [BH]^2 \cdot [SO_3]^2$$

La réaction est d'ordre 2 par rapport au benzène et au trioxyde de soufre.

Si k'_{-1} est très inférieur à $k'_2 \cdot [BH]$, alors :

$$v \approx 2 k'_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène et d'ordre 2 par rapport au trioxyde de soufre.

Mécanisme 3 : $v = \frac{2 k''_1 \cdot k''_2 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2}{k''_{-1} + k''_2 \cdot [SO_3]}$

D'après ce mécanisme, la réaction est toujours d'ordre 1 par rapport au benzène et n'admet généralement pas d'ordre par rapport au trioxyde de soufre.

b) Si k''_{-1} est très supérieur à $k''_2 \cdot [SO_3]$,

alors :

$$v \approx \frac{2 k''_1 \cdot k''_2 \cdot [BH] \cdot [SO_3]^2}{k''_{-1}}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène et d'ordre 2 par rapport au trioxyde de soufre.

Si k''_{-1} est très inférieur à $k''_2 \cdot [SO_3]$,

alors : $v \approx 2 k''_1 \cdot [BH] \cdot [SO_3]$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène et par rapport au trioxyde de soufre.

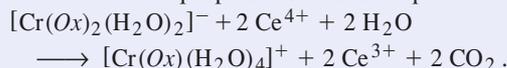
Le mécanisme 3 permet donc bien de retrouver les trois situations observées expérimentalement.

6 Cinétique d'une réaction rédox

1 ■ La solution utilisée est telle que :

$$[Ce^{4+}]_0 = 2 [[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-]_0$$

Elle est donc stœchiométrique pour la réaction d'équation :



Il en est ainsi à tout instant.

La réaction étant du premier ordre par rapport à chaque réactif :

$$v = k \cdot [Ce^{4+}]^1 \cdot [[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-]^1$$

Pour la solution étudiée : $v = 2 k \cdot [[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-]^2$

On note C la concentration de $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$ à l'instant de date t . On obtient ainsi l'équation différentielle :

$$-\frac{dC}{dt} = 2 k \cdot C^2$$

qui s'intègre en $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = 2 k \cdot t$ ou $\frac{C_0}{C} - 1 = 2 k \cdot C_0 \cdot t$

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_0 = (2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot C_0 \cdot \ell \quad \text{et} \quad A_\infty = \varepsilon_3 \cdot C_0 \cdot \ell$$

$$A_t = (\varepsilon_1 \cdot 2 C + \varepsilon_2 \cdot C + \varepsilon_3 \cdot (C_0 - C)) \cdot \ell$$

$$= (2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3) \cdot C \cdot \ell + \varepsilon_3 \cdot C_0 \cdot \ell$$

A_t peut s'écrire :

$$A_t = \left(\frac{A_0}{C_0} - \frac{A_\infty}{C_0} \right) \cdot C + A_\infty$$

d'où :

$$\frac{C_0}{C} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$$

La loi cinétique peut donc se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{A_t - A_\infty} - \frac{1}{A_0 - A_\infty} = \frac{2 k \cdot C_0 \cdot t}{A_0 - A_\infty}$$

2 ■ Pour montrer que les résultats fournis sont en accord

avec l'hypothèse, il faut tracer $\frac{1}{(A_t - A_\infty)} = f(t)$ ou effectuer

une régression linéaire sur ces grandeurs.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20
$\frac{1}{A_t - A_\infty}$	1,916	2,041	2,160	2,410	2,703	2,976

En utilisant les valeurs du tableau ci-dessus :

$$\frac{1}{A_t - A_\infty} = (1,903 + 5,312 \cdot 10^{-2} \cdot t)$$

avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 4. On peut donc considérer que la réaction est du premier ordre par rapport à chaque réactif.

k se déduit de la pente σ de la droite de régression :

$$k = \frac{\sigma \cdot (A_0 - A_\infty)}{2 C_0} = 2,773 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} .$$

$$k = 2,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} .$$

3 ■ a) Ce^{3+} , produit de la réaction, diminue la vitesse de celle-ci : Ce^{3+} est un inhibiteur.

b)* Tous les actes élémentaires dans lesquels intervient l'espèce étudiée sont bimoléculaires ; on peut donc formuler la condition ainsi : **pour pouvoir appliquer l'A.E.Q.S. à une espèce, il faut que les actes élémentaires qui forment cette espèce aient des constantes de vitesse très inférieures aux constantes de vitesse des actes qui la consomment.**

Soit ici : $k_1 \ll k_2$ et $k_1 \ll k_{-1}$.

La vitesse de disparition du complexe initial est, d'après ce

mécanisme : $-\frac{dC}{dt} = v_1 - v_{-1}$.

On exprime l'A.E.Q.S. pour l'espèce $[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ qui sera noté I :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-] \cdot [\text{Ce}^{4+}] - k_{-1} \cdot [I] \cdot [\text{Ce}^{3+}] - k_2 \cdot [I] \cdot [\text{Ce}^{4+}] \approx 0 .$$

$$\text{D'où : } [I] = \frac{k_1 \cdot [[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-] \cdot [\text{Ce}^{4+}]}{k_{-1} \cdot [\text{Ce}^{3+}] + k_2 \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

et $v_1 - v_{-1} = v_2$.

On peut donc écrire $-\frac{dC}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [I] \cdot [\text{Ce}^{4+}]$.

Avec l'expression de $[I]$ déduite de l'A.E.Q.S., on obtient :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-] \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2}{k_{-1} \cdot [\text{Ce}^{3+}] + k_2 \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

Par identification : $k' = k_1 \cdot k_2$; $k'' = k_{-1}$; $k''' = k_2$.

7 Dissociation du chlorure de sulfuryle

1 ■ a) Par définition, le taux de dissociation $\alpha(t)$ est le quotient de la quantité dissociée à un instant de date t par la quantité initiale du corps qui se dissocie. Le bilan de matière pour les différents participants à la réaction s'écrit :

corps	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
quantité à $t = 0$	n_0	0	0
quantité à t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

Donc $\alpha(t) = \frac{\xi(t)}{n_0}$.

Si l'ordre est égal à 1 : $v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$.

La concentration en SO_2Cl_2 est alors une fonction exponentielle décroissante du temps :

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) ,$$

ce qui peut s'écrire $(n_0 - \xi) = n_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$,

soit : $(1 - \alpha) = \exp(-k \cdot t)$, d'où $t = \frac{-\ln(1 - \alpha)}{k}$.

b) Pour montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi, il faut tracer $-\ln(1 - \alpha)$ en fonction du temps ou effectuer une régression linéaire sur ces grandeurs :

t (min)	0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
$\ln(1 - \alpha)$	0	0,200	0,396	0,598	0,792	0,994

Il est facile de voir que cette relation est vérifiée par les données du tableau. Une régression linéaire fournit :

$$-\ln(1 - \alpha) = 3,81 \cdot 10^{-4} + 1,98 \cdot 10^{-2} \cdot t$$

avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 99 !

La décomposition de SO_2Cl_2 est du premier ordre :

$$k = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} .$$

2 ■ Pour une réaction du premier ordre :

$$\tau(T) = \frac{\ln 2}{k(T)} ; \text{ d'où } \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\tau_1}{\tau_2} .$$

D'après l'énoncé, k suit la loi d'Arrhenius :

$$\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) .$$

$$\text{Soit } E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right) .$$

$$E_a = 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

On calcule alors le facteur préexponentiel grâce à l'une des valeurs de k déduites de τ :

$$A = \frac{\ln 2}{\tau_2} \cdot \exp\left(\frac{+E_a}{R \cdot T_2}\right) ,$$

d'où $A = 2,78 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} = 4,63 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

$$k(T) = 2,78 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-2,52 \cdot 10^4}{T}\right) \text{ min}^{-1} .$$

3 ■ a) Le mécanisme fait apparaître deux intermédiaires réactionnels, SO_2Cl et Cl . Ces deux espèces possèdent chacune un nombre d'électrons qui est impair : $(16 + 2 \times 8 + 17) = 49$ pour SO_2Cl et 17 pour Cl . Elles présentent donc un électron célibataire : ce sont des **radicaux**, comme le traduisent les écritures $\bullet\text{SO}_2\text{Cl}$ et $\text{Cl}\bullet$.

(1) : amorçage ou initiation : formation des premiers intermédiaires réactionnels ;

(2) + (3) : propagation par la séquence *fermée* de bilan :
 $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

(4) : terminaison ou rupture : consommation des intermédiaires réactionnels.

La présence d'une séquence fermée de propagation est caractéristique d'une réaction en chaîne.

b) Pour des actes élémentaires, l'ordre et la molécularité coïncident :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] ; \quad v_2 = k_2 \cdot [\cdot\text{SO}_2\text{Cl}] ; \\ v_3 = k_3 \cdot [\text{Cl}\cdot] \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] ; \quad v_4 = k_4 \cdot [\text{Cl}\cdot] \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}] .$$

D'après l'approximation des états quasi stationnaires pour les concentrations des centres actifs, $\text{Cl}\cdot$ et $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$:

$$(\alpha) \quad \frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \approx 0 ;$$

$$(\beta) \quad \frac{d[\cdot\text{SO}_2\text{Cl}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0 .$$

$(\alpha) + (\beta)$ donne $2(v_1 - v_4) = 0$.

Le report, dans (α) , de la relation $v_1 = v_4$, donne $v_2 = v_3$.

D'après le mécanisme proposé :

$$-\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3 ; \quad + \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = v_2 + v_4 ;$$

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = v_3 + v_4 .$$

Dans le cadre de l'A.E.Q.S., ces trois quantités sont égales ; la vitesse v de la réaction est donc définie sans ambiguïté.

La relation $v_1 = v_4$ conduit à :

$$k_1 \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4 \cdot [\text{Cl}\cdot] \cdot [\cdot\text{SO}_2\text{Cl}] .$$

La relation $v_2 = v_3$ conduit à :

$$k_2 \cdot [\cdot\text{SO}_2\text{Cl}] = k_3 \cdot [\text{Cl}\cdot] \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] .$$

D'où :

$$[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} ; \quad [\cdot\text{SO}_2\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] .$$

c) D'après le mécanisme proposé :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1 \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_2 \cdot [\cdot\text{SO}_2\text{Cl}] .$$

Grâce à l'A.E.Q.S. :

$$v_1 + v_2 = \left(k_1 + k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} \right) \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] . \text{ D'où :}$$

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_2}{k_4}} \right) \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] .$$

Comme le montre la loi expérimentale, la réaction est du premier ordre par rapport à SO_2Cl_2 .

d) * L'hypothèse faite consiste à supposer que les vitesses de propagation sont beaucoup plus grandes que les vitesses d'initiation ou de rupture : cela correspond donc à $v_1 \ll v_2$.

$$\text{Alors } v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_2}{k_4}} \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2] ,$$

$$\text{donc : } \quad k \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_2}{k_4}} .$$

La constante apparente de vitesse k peut être écrite sous la forme :

$$k = \prod_m (k_i)^{\alpha_i} = \prod_m \left(A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \right)^{\alpha_i} .$$

D'après les propriétés de la fonction exponentielle :

$$\prod_m \left(A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \right)^{\alpha_i} = \left(\prod_m A_i^{\alpha_i} \right) \cdot \exp\left(\frac{-\sum_i \alpha_i \cdot E_{ai}}{R \cdot T}\right) .$$

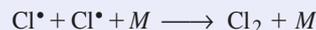
L'énergie d'activation du processus global satisfait alors à $E_a = \sum_i \alpha_i \cdot E_{ai}$, d'où :

$$E_a = \frac{E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4}}{2} .$$

e) Considérons la recombinaison bimoléculaire des atomes de chlore selon $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$.

La conservation de l'énergie totale d'un système isolé interdit ce processus. Le passage de l'état de diffusion ($\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$) à un état lié ($\text{Cl}-\text{Cl}$) doit nécessairement s'accompagner d'une diminution d'énergie du système.

La diminution d'énergie du système (ClCl) peut être obtenue par un transfert vers une particule M présente lors du choc. La recombinaison des atomes de chlore est nécessairement trimoléculaire selon l'acte élémentaire :



La probabilité d'un choc trimoléculaire étant très inférieure à celle d'un choc bimoléculaire, l'acte ci-dessus est beaucoup moins probable que l'acte (4) :



qui est donc l'acte principal de rupture de chaîne.

8 Pyrolyse du diméthyléther

1 ■ a) Les intermédiaires réactionnels sont tous de nature radicalaire : $\text{CH}_3\text{O}\cdot$; $\cdot\text{CH}_3$; $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$; $\text{H}\cdot$.

b) L'acte (1) est un acte d'amorçage ou d'initiation : il fournit les premiers centres actifs. La molécule de méthoxyméthane peut donner deux réactions :

- acte (1) : rupture de C-O qui fournit $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$;
- acte (1') : rupture de C-H qui fournit $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

c) Si ces deux réactions suivent la loi d'Arrhenius avec le même facteur préexponentiel et que l'énergie d'activation est quasiment égale à l'énergie de la liaison mise en jeu :

$$\frac{k_1}{k'_1} = \exp\left(\frac{E_{a1}' - E_{a1}}{R \cdot T}\right) \approx \exp\left(\frac{E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-O}}}{R \cdot T}\right) .$$

À 500°C : $\frac{k_1}{k'_1} \approx 2,4 \cdot 10^4$; il est donc légitime de considérer

que l'initiation selon l'acte (1') est négligeable devant celle de l'acte (1).

2 ■ a) Les actes (2) et (3) constituent une séquence fermée puisque l'un des produits de (3) permet à (2) de se répéter. Cette séquence s'accompagne de la consommation de l'unique réactif CH_3OCH_3 : il s'agit donc bien d'une séquence fermée de propagation, caractéristique d'une réaction en chaîne. Les porteurs de chaîne sont les intermédiaires réactionnels participant à la séquence fermée de propagation : le radical méthyle $\cdot\text{CH}_3$ et le radical $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$:



b) Autres phases du mécanisme réactionnel :

L'acte (1) : $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\bullet + \bullet\text{CH}_3$ est un acte d'amorçage, car il fournit deux radicaux à partir d'une molécule de réactif. L'un de ces radicaux, $\text{CH}_3\text{O}\bullet$, n'est pas un radical porteur de chaîne.

Le bilan des actes (4) et (5) est la transformation du radical non porteur $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ en un radical porteur, $\text{CH}_3\bullet$ et la production d'une molécule de méthanal CH_2O et d'une molécule de dihydrogène H_2 : ces deux actes forment une phase de *transfert*.

L'acte (6) : $2 \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ est un acte de rupture, car il consomme deux radicaux porteurs de chaîne et interrompt donc la chaîne réactionnelle. Il apparaît une molécule d'éthane.

On peut donc rassembler les conclusions ainsi :

Initiation :



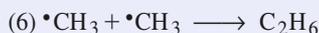
Transfert :



Propagation :



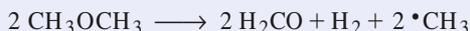
Terminaison :



3 ■ On étudie d'abord le déroulement de la réaction à partir d'un acte d'initiation ; le bilan de la séquence (1) + (4) + (5) est :



Soit un acte (3) permettant d'obtenir un radical méthyle ; le bilan de (1) + (3) + (4) + (5) est alors :

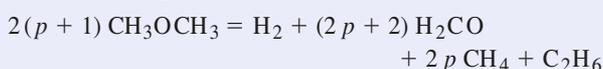


Soit p le nombre moyen de chaînons d'une chaîne issue d'un radical méthyle ; les deux radicaux participent à $2p$ chaînons qui fournissent $2p$ molécules de méthane et $2p$ molécules de méthanal et consomment $2p$ molécules de méthoxyméthane :



L'acte (6) : $2 \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ élimine les porteurs de chaîne.

Conclusion : la séquence (1) + (4) + (5) + (3) + $2p$ [(2) + (3)] + (6) a pour bilan général :



Si les chaînes sont longues, c'est-à-dire si p est nettement supérieur à 1, le méthane et le méthanal constituent bien les produits principaux de la réaction.

Le bilan général peut alors être scindé en un bilan principal et un bilan mineur :



4 ■ Soit v la vitesse de disparition du diméthyléther (noté

$$D) : v = -\frac{d[D]}{dt} = v_1 + v_2 + v_5$$

On exprime v_1 , v_2 et v_5 en tenant compte de ce que pour un acte élémentaire l'ordre est égal à la molécularité :

$$v = k_1 \cdot [D] + k_2 \cdot [D] \cdot [\bullet\text{CH}_3] + k_5 \cdot [D] \cdot [\text{H}\bullet]$$

On élimine de cette expression les concentrations des intermédiaires $\bullet\text{CH}_3$ et $\text{H}\bullet$ grâce à l'A.E.Q.S. pour les concentrations des intermédiaires réactionnels : $\text{CH}_3\text{O}\bullet$; CH_3 ; $\bullet\text{CH}_2\text{OCH}_3$; $\text{H}\bullet$.

$$(\alpha) \frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - 2v_6 \approx 0;$$

$$(\beta) \frac{d[\text{CH}_3\text{O}\bullet]}{dt} = v_1 - v_4 \approx 0;$$

$$(\gamma) \frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_2\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 + v_5 \approx 0;$$

$$(\delta) \frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = v_4 - v_5 \approx 0$$

(β) + (δ) ≈ 0 conduit à $v_1 - v_5 \approx 0$, d'où $v = 2v_1 + v_2$.

L'A.E.Q.S. générale s'écrit :

$$(\alpha) + (\beta) + (\gamma) + (\delta) \approx 0 \text{ soit } 2v_1 - 2v_6 \approx 0, \text{ d'où } k_1 \cdot [D] = k_6 \cdot [\bullet\text{CH}_3]^2$$

$$v = -\frac{d[D]}{dt} = 2k_1 \cdot [D] + k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [D]^{3/2}$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre.

5 ■ L'hypothèse des « chaînes longues » signifie que la vitesse d'initiation est très faible devant celle de la phase de propagation ; l'expression de v peut donc se simplifier en :

$$v = -\frac{d[D]}{dt} \approx k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [D]^{3/2}$$

Les chaînes étant longues, la pyrolyse du méthoxyméthane se comporte comme une réaction d'ordre $\frac{3}{2}$.

9 Catalyse enzymatique

1 ■ La vitesse de disparition de l'espèce S est, d'après ce

$$\text{mécanisme : } -\frac{d[S]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

L'A.E.Q.S. pour ES s'exprime par : $v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0$

soit $v_1 - v_{-1} \approx v_2$.

On en tire une expression simplifiée de la loi de vitesse :

$$-\frac{d[S]}{dt} = v_1 - v_{-1} \approx v_2 = k_2 \cdot [ES]$$

La relation de l'A.E.Q.S. fournit aussi :

$$k_1 \cdot [S] \cdot [E] - (k_{-1} + k_2) \cdot [ES] = 0;$$

$$\text{soit } [ES] = \frac{k_1 \cdot [S] \cdot [E]}{(k_{-1} + k_2)} ; \quad -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [S] \cdot [E]}{(k_{-1} + k_2)}$$

2 ■ La conservation de l'enzyme s'exprime par :

$$[E]_0 = [E] + [ES].$$

Donc l'A.E.Q.S. pour ES s'écrit :

$$k_1 \cdot [S] \cdot ([E]_0 - [ES]) - (k_{-1} + k_2) \cdot [ES] = 0.$$

$$\text{Soit : } [ES] = \frac{k_1 \cdot [S] \cdot [E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 \cdot [S]}.$$

$$\text{On en tire : } -\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [S] \cdot [E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 \cdot [S]}.$$

$$\text{Par identification avec la relation : } v_0 = \frac{k_{\text{cat}} \cdot [E] \cdot [S]}{[S] + K_M},$$

$$\text{on obtient : } k_{\text{cat}} = k_2 ; \quad K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}.$$

3 ■ D'après la relation $v_0 = \frac{k_{\text{cat}} \cdot [E] \cdot [S]}{[S] + K_M}$, on a :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_{\text{cat}} \cdot [E]_0} + \frac{K_M}{k_{\text{cat}} \cdot [E]_0} \cdot \frac{1}{[S]}.$$

Pour déterminer k_{cat} et K_M à partir d'une représentation graphique et vérifier que la loi de vitesse obtenue est bien en accord avec les données expérimentales fournies, on porte

donc $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$.

Pour $[E]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

[S]	600	500	400	300	200	150	100	67	50
v_0	4,44	4,12	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,54	1,24
$1/[S]$	0,0017	0,0020	0,0025	0,0033	0,0050	0,0067	0,0100	0,0149	0,0200
$1/v_0$	0,225	0,243	0,260	0,288	0,340	0,391	0,490	0,649	0,806

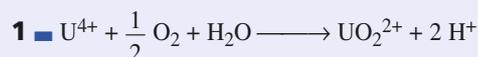
Régression linéaire : coefficient de corrélation = 1,000 ; ordonnée à l'origine = 0,180 ; pente = 31,36.

D'après l'expression de $\frac{1}{v_0}$:

$$v_{\text{max}} = 5,56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} ; \quad K_M = 174,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$k_{\text{cat}} = k_2 = \frac{v_{\text{max}}}{[E]_0} = 1,46 \text{ min}^{-1}.$$

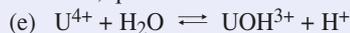
10 Oxydation de U^{4+} en cation uranyle UO_2^{2+}



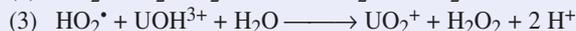
2 ■ a) • C'est une réaction en chaîne car son mécanisme fait intervenir deux intermédiaires réactionnels, UO_2^+ et HO_2^* , qui, formés lors de l'étape (1), sont alternativement consommés et régénérés par les étapes (2) et (3) : le chaînon du mécanisme est constitué par la séquence (2) (3) et les intermédiaires réactionnels, UO_2^+ et HO_2^* sont les porteurs de chaîne.

• C'est un mécanisme en chaîne linéaire car, au cours de la séquence (2) (3), chaque porteur de chaîne qui disparaît ne forme qu'un autre porteur de chaîne.

• La phase d'amorçage est constituée par les deux premières réactions, qui créent les centres actifs UO_2^+ et HO_2^* :



• La phase de propagation comporte les actes (2) et (3) :



• La phase de terminaison comporte les actes (4) et (5) : la réaction (4) consomme deux centres actifs porteurs de chaîne pour régénérer un unique autre centre actif : c'est un acte de terminaison :



2 ■ b) La vitesse de réaction a été définie par :

$$v = -\frac{d[U^{4+}]}{dt} = v_5.$$

On exprime l'A.E.Q.S. pour les intermédiaires réactionnels : HO_2^* (a) ; UO_2^+ (b) ; H_2O_2 (c)

$$(\alpha) : \frac{d[HO_2^*]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0 ;$$

$$(\beta) : \frac{d[UO_2^+]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0 ;$$

$$(\gamma) : \frac{d[H_2O_2]}{dt} = v_3 + v_4 - v_5 = 0.$$

• On déduit de (γ) : $v_3 + v_4 \approx v_5$.

$$\text{Donc } v = -\frac{d[U^{4+}]}{dt} \approx v_3 + v_4 = k_3 \cdot [HO_2^*] \cdot [UOH^{3+}] + k_4 \cdot [UO_2^+] \cdot [HO_2^*].$$

$$(\alpha) + (\beta) : v_1 = v_4$$

$$\text{soit : } k_1 \cdot [UOH^{3+}] \cdot [O_2] = k_4 \cdot [UO_2^+] \cdot [HO_2^*].$$

$$(\alpha) - (\beta) : v_2 = v_3$$

$$\text{soit : } k_2 \cdot [UO_2^+] \cdot [O_2] = k_3 \cdot [HO_2^*] \cdot [UOH^{3+}].$$

• En utilisant la relation (α) + (β) : $v_1 = v_4$,

$$\text{soit : } k_1 \cdot [UOH^{3+}] \cdot [O_2] = k_4 \cdot [UO_2^+] \cdot [HO_2^*],$$

que l'on reporte dans v :

$$v = -\frac{d[U^{4+}]}{dt} \approx v_3 + v_4 = k_3 \cdot [HO_2^*] \cdot [UOH^{3+}] + k_1 \cdot [UOH^{3+}] \cdot [O_2].$$

• Le produit membre à membre des deux relations fournit :

$$k_1 \cdot k_2 \cdot [O_2]^2 = k_3 \cdot k_4 \cdot [HO_2^*]^2 ;$$

$$\text{soit : } [HO_2^*] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot [O_2].$$

En reportant dans v :

$$v = -\frac{d[U^{4+}]}{dt} = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} \cdot [O_2] \cdot [UOH^{3+}] + k_1 \cdot [UOH^{3+}] \cdot [O_2].$$

Or d'après l'équilibre rapide de constante K :

$$[UOH^{3+}] = \frac{K \cdot [U^{4+}]}{h} \text{ en notant } h = [H^+]. \text{ Donc :}$$

$$v = -\frac{d[U^{4+}]}{dt} = K \left(k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} + k_1 \right) \cdot \frac{[U^{4+}] \cdot [O_2]}{[H^+]}$$

qui peut se mettre sous la forme :

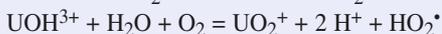
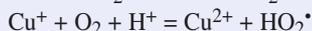
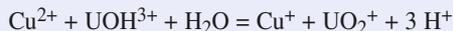
$$v = F \cdot \frac{[U^{4+}] \cdot [O_2]}{[H^+]}$$
 avec $F = K \cdot \left(k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} + k_1 \right)$.

2 ■ c) Opérer en milieu basique a un double intérêt :

– accélérer la réaction puisque $[H^+]$, qui figure au dénominateur de F , est alors très faible.

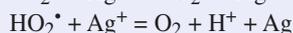
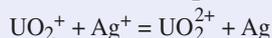
– déplacer l'équilibre chimique puisque $[H^+]$, qui est produit par la réaction, est alors consommé.

3 ■ a) Le bilan des deux étapes auxquelles participent les ions du cuivre est :



Les ions cuivre (II) sont régénérés avec augmentation du nombre de centres actifs UO_2^+ et HO_2^* , donc augmentation de la vitesse de la réaction : il y a bien catalyse par les ions Cu^{2+} .

b) Les deux étapes auxquelles participent les ions de l'argent font disparaître les centres actifs UO_2^+ et HO_2^* :



Il y a donc diminution de la vitesse de la réaction : les ions Ag^+ sont des *inhibiteurs* de la réaction.

11 Oxydation des hydrocarbures par le dioxygène en phase liquide

1 ■ $-\frac{d[RH]}{dt} = v_i + k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^*]$.

2 ■ L'A.E.Q.S. pour les intermédiaires réactionnels fournit trois relations :

$$(\alpha) : \frac{d[R^*]}{dt} = v_i - k_1 \cdot [R^*] \cdot [O_2] + k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^*] - 2 k_3 \cdot [R^*]^2 - k_4 \cdot [R^*] \cdot [RO_2^*] \approx 0 ;$$

$$(\beta) : \frac{d[RO_2^*]}{dt} = k_1 \cdot [R^*] \cdot [O_2] - k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^*] - k_4 \cdot [R^*] \cdot [RO_2^*] - 2 k_5 \cdot [RO_2^*]^2 \approx 0 ;$$

$$(\gamma) : (\alpha) + (\beta) : v_i - 2 k_3 \cdot [R^*]^2 - 2 k_4 \cdot [R^*] \cdot [RO_2^*] - 2 k_5 \cdot [RO_2^*]^2 \approx 0 .$$

v_i étant constant, l'établissement d'un régime quasi stationnaire n'est possible que si les concentrations des radicaux $[R^*]$ et $[RO_2^*]$ remplissent simultanément certaines conditions.

Supposons que les conditions $[R^*] < \left(\frac{v_i}{2k_3}\right)^{1/2}$ et

$[RO_2^*] < \left(\frac{v_i}{2k_5}\right)^{1/2}$ ne sont pas remplies :

• si $[R^*] > \left(\frac{v_i}{2k_3}\right)^{1/2}$, $v_i - 2 k_3 \cdot [R^*]^2 < 0$

ce qui est incompatible avec $(\alpha) + (\beta)$ (sauf à supposer $[RO_2^*]$ nul ce qui correspondrait à l'absence de réaction) ;

• si $[RO_2^*] < \left(\frac{v_i}{2k_5}\right)^{1/2}$, $v_i - 2 k_5 \cdot [RO_2^*]^2 < 0$

ce qui est incompatible avec $(\alpha) + (\beta)$ (sauf à supposer $[R^*]$ nul, ce qui correspondrait à l'absence de réaction).

3 ■ L'hypothèse des chaînes longues permet de considérer que les vitesses des actes d'initiation et de terminaison, v_i, v_3, v_4 et v_5 , sont négligeables devant celles des actes de propagation v_1 et v_2 .

L'A.E.Q.S. conduit alors à :

$$k_1 \cdot [R^*] \cdot [O_2] = k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^*] .$$

On exprime $[RO_2^*]$ en fonction de $[R^*]$ et on reporte dans (γ) :

$$[R^*] = \frac{k_2 \cdot [RH] \cdot \sqrt{v_i}}{\sqrt{2 \cdot \sqrt{(k_2)^2 \cdot k_3 \cdot [RH]^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [RH] \cdot [O_2] + (k_1)^2 \cdot k_5 \cdot [O_2]^2}}}$$
 ;

$$[RO_2^*] = \frac{k_1 \cdot [O_2] \cdot \sqrt{v_i}}{\sqrt{2 \cdot \sqrt{(k_2)^2 \cdot k_3 \cdot [RH]^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [RH] \cdot [O_2] + (k_1)^2 \cdot k_5 \cdot [O_2]^2}}}$$
 .

4 ■ D'après le mécanisme proposé, la vitesse de consommation du dioxygène est $-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 \cdot [R^*] \cdot [O_2]$.

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 \cdot [R^*] \cdot [O_2] .$$

D'après l'A.E.Q.S., elle peut également s'exprimer par :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^*] .$$

a) Si la concentration en dioxygène est très faible, $[R^*]$ tend

vers $\sqrt{\frac{v_i}{2k_3}}$.

Donc $-\frac{d[O_2]}{dt}$ tend vers $k_1 \cdot \sqrt{\frac{v_i}{2k_3}} \cdot [O_2]$.

Si la concentration en dioxygène est faible, la vitesse de consommation du dioxygène est du premier ordre par rapport au dioxygène, mais ne dépend pas de la concentration en hydrocarbure.

b) Si la concentration en dioxygène est forte, $[RO_2^*]$ tend

vers $\sqrt{\frac{v_i}{2k_5}}$.

Donc $-\frac{d[O_2]}{dt}$ tend vers $k_2 \cdot \sqrt{\frac{v_i}{2k_5}} \cdot [RH]$.

Si la concentration en dioxygène est forte, la vitesse de consommation du dioxygène est du premier ordre par rapport à l'hydrocarbure, mais ne dépend pas de la concentration en dioxygène.

5 ■ a)

$$[RO_2^*] = \frac{k_1 \cdot [O_2] \cdot \sqrt{v_i}}{\sqrt{2 \cdot \sqrt{(k_2)^2 \cdot k_3 \cdot [RH]^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot [RH] \cdot [O_2] + (k_1)^2 \cdot k_5 \cdot [O_2]^2}}}$$
 .

qui peut encore s'écrire :

$$[\text{RO}_2^*] = \sqrt{\frac{v_i}{2k_5} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \cdot \frac{k_3}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right) + 1}^{-1/2},$$

$$\text{ou } [\text{RO}_2^*] = [\text{RO}_2^*]_{\text{lim}} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \cdot \frac{k_3}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right) + 1}^{-1/2}.$$

On cherche à réaliser la condition : $\frac{[\text{RO}_2^*]}{[\text{RO}_2^*]_{\text{lim}}} \geq p$; cette

condition peut être mise sous la forme :

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \cdot \frac{k_3}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right) + 1 \geq p^2,$$

soit encore :

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \cdot \frac{k_3}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4}{k_5} \cdot \left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right) + 1 - \frac{1}{p^2} \leq 0.$$

p étant inférieur à 1, $\left(1 - \frac{1}{p^2}\right)$ est négatif ; l'équation du

deuxième degré ci-dessus a donc un discriminant toujours positif et admet deux racines réelles de signes opposés ;

l'inégalité est satisfaite dès que la quantité $\left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right)$ (positive)

est inférieure ou, à la limite, égale à la racine positive de l'équation du second degré.

On prend pour $\frac{k_2}{k_1}$ la valeur moyenne $5 \cdot 10^{-8}$; $\frac{k_3}{k_5} \approx 10^3$;

$$\frac{k_4}{k_5} \approx 30.$$

L'équation du second degré s'écrit, en notant X la quantité

$$\left(\frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]}\right) \text{ et en normant le terme de degré 2 :}$$

$$X^2 + 6 \cdot 10^4 \cdot X - 8,12 \cdot 10^8 = 0$$

dont la racine positive est $1,138 \cdot 10^4$.

La condition se traduit donc par $[\text{O}_2] \geq 8,79 \cdot 10^5 \cdot [\text{RH}]_0$.

$[\text{RH}]_0$ pouvant varier de 7,2 à 9,4 mol.L⁻¹, $[\text{O}_2]$ doit être supérieur à 0,75 mmol.L⁻¹ pour que la condition soit toujours remplie (0,5 mmol.L⁻¹ suffirait dans le premier cas).

s_0 représente la concentration d'une solution saturée en dioxygène sous une pression p^0 égale à 100 kPa.

On a alors la relation $[\text{O}_2] = \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^0}\right) \cdot s_0$. Pour que, quel

que soient l'hydrocarbure et la solubilité du dioxygène, $[\text{O}_2]$ soit supérieure à 0,75 mmol.L⁻¹, $p(\text{O}_2)$ doit être supérieure à 8,8 kPa.

Conclusion : quel que soit l'hydrocarbure utilisé, la concentration quasi stationnaire limite du radical RO_2^* pourra être réalisée à moins de 1% près en utilisant une

pression partielle de dioxygène, $p(\text{O}_2)$, supérieure ou égale à 9% de la pression atmosphérique.

Remarque : $p(\text{O}_2)$ dans l'air, qui est de l'ordre de 20 kPa, remplit donc la condition précédente.

b) Puisque la concentration $[\text{R}^*]$ reste constamment négligeable par rapport à la concentration $[\text{RO}_2^*]$, la probabilité de chocs entre R^* et R^* ou R^* et RO_2^* est très inférieure à celle des chocs entre RO_2^* et RO_2^* : on peut donc considérer que v_3 et v_4 sont négligeables par rapport à v_5 .

Remarque : La considération des constantes et des concentrations $[\text{RH}]_0$ et $[\text{O}_2]$ montre que $\frac{[\text{RO}_2^*]}{[\text{R}^*]}$ est au moins de

l'ordre de 10^4 ; avec les valeurs de $\frac{k_3}{k_5} \approx 10^3$; $\frac{k_4}{k_5} \approx 30$,

on vérifie bien que $\frac{v_3}{v_5} \approx 10^{-5}$; $\frac{v_4}{v_5} \approx 3 \cdot 10^{-3}$.

En revanche, il n'est pas possible de négliger v_2 par rapport à v_5 puisque $[\text{RO}_2^*]$ est très inférieur à $[\text{RH}]$; d'autre part, si l'on néglige v_1 , aucune réaction ne consomme R^* , donc $[\text{R}^*]$ croît, ce qui est contraire aux hypothèses de l'énoncé.

Le mélange est donc le siège des réactions (1), (2) et (5) :

(1) et (2) se compensent quasiment à tout moment :

$$\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{R}^*] \cdot [\text{O}_2] + k_2 \cdot [\text{RH}] \cdot [\text{RO}_2^*] \approx 0.$$

$$\text{Alors } \frac{d[\text{RO}_2^*]}{dt} = k_1 \cdot [\text{R}^*] \cdot [\text{O}_2] - k_2 \cdot [\text{RH}] \cdot [\text{RO}_2^*] - 2 k_5 \cdot [\text{RO}_2^*]^2 \approx -2 k_5 \cdot [\text{RO}_2^*]^2,$$

donc **seule l'acte élémentaire (5) est importante pour l'étude de la disparition du radical RO_2^* .**

La vitesse de disparition de RO_2^* est d'ordre 2 par rapport à RO_2^* ; d'où :

$$\frac{1}{[\text{RO}_2^*](t)} - \frac{1}{[\text{RO}_2^*](t_0)} = 2 k_5 \cdot (t - t_0).$$

c) À l'instant $t = t_0$, l'état quasi stationnaire pour $[\text{RO}_2^*]$

était réalisé ; donc $[\text{RO}_2^*](t_0) = \sqrt{\frac{v_i}{2k_5}}$.

On fait apparaître le rapport $\frac{[\text{RO}_2^*](t_0)}{[\text{RO}_2^*](t)}$ qui est la grandeur fournie par l'expérience :

$$\frac{[\text{RO}_2^*](t_0)}{[\text{RO}_2^*](t)} - 1 = 2 k_5 \cdot (t - t_0) \cdot [\text{RO}_2^*](t_0)$$

$$= 2 k_5 \cdot (t - t_0) \cdot \sqrt{\frac{v_i}{2k_5}}$$

$$= \sqrt{k_5} \cdot (t - t_0) \cdot \sqrt{2 v_i}.$$

$$k_5 = \frac{\left(\frac{[\text{RO}_2^*](t_0)}{[\text{RO}_2^*](t)} - 1\right)^2}{2 v_i \cdot (t - t_0)^2}.$$

3

Réactions chimiques en solution aqueuse

RAPPELS DE COURS

Ce chapitre présente des réactions en solution aqueuse. Il est principalement consacré aux réactions acido-basiques, aux réactions de complexation et à celles de précipitation. Les réactions d'oxydoréduction seront étudiées au chapitre 4.

▶ ACTIVITÉ, QUOTIENT DE RÉACTION, CONSTANTE D'ÉQUILIBRE, ÉQUILIBRE CHIMIQUE, ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

• L'activité $a(X)$ d'une espèce chimique X est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée :

• pour le solvant, l'eau en solution aqueuse :

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 ;$$

• pour un soluté X en solution diluée :

$$a(X) = [X] / c^0$$

où $c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[X]$ est la concentration du soluté en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

• pour un gaz X supposé parfait :

$$a(X) = p(X) / p^0$$

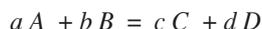
où p^0 est la pression standard de référence, $p^0 = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,

et p la pression du gaz X exprimé dans la même unité que p^0 ;

• pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase :

$$a(X) = 1,00.$$

• Soit un système constitué entre autres des espèces A , B , C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :



Cette réaction, avec cette équation, est caractérisée par son **quotient de réaction Q** défini par :

$$Q = \frac{(a(C))^c \cdot (a(D))^d}{(a(A))^a \cdot (a(B))^b}$$

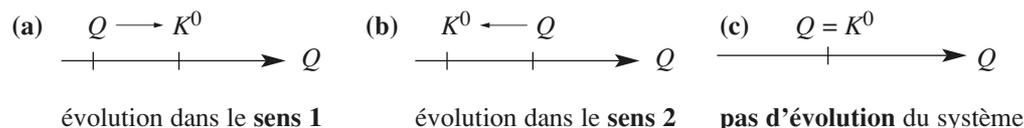
où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$ et $a(D)$ sont respectivement les activités des espèces A , B , C et D .

- Tout système évolue de façon telle que le quotient de réaction Q tend vers une valeur K^0 qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée, d'équation donnée. À l'équilibre chimique $Q_{\text{éq}} = K^0$.

K^0 est appelée **constante thermodynamique** ou **constante d'équilibre** ; comme le quotient de réaction Q , c'est une grandeur sans dimension.

Si, dans l'état considéré initialement :

- $Q < K^0$, le système évolue dans le sens direct ou sens 1 (a) ;
- $Q > K^0$, le système évolue dans le sens inverse ou sens 2 (b) ;
- $Q = K^0$, le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution (c).



► ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

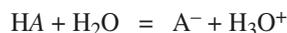
- En solution aqueuse diluée :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_e$$

soit : $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e$ avec $\text{p}X = -\log X$,

les concentrations étant exprimées en mol.L⁻¹.

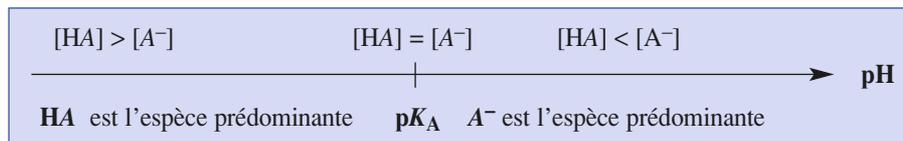
- Pour tout couple acide-base (HA / A⁻) l'équation de la réaction avec l'eau s'écrit :



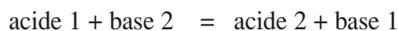
de constante K_A telle que :
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
 ;

soit :
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$
 ;

d'où le diagramme de prédominance des espèces :



- Toute réaction entre un acide 1 et une base 2 correspond à un transfert de protons de l'acide 1 vers la base 2, selon la réaction d'équation :



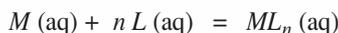
et de constante telle que :
$$K^0 = \frac{[\text{acide 2}] \cdot [\text{base 1}]}{[\text{acide 1}] \cdot [\text{base 2}]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1})}$$
.

- Un acide est d'autant plus fort que son $\text{p}K_A$ est faible.
- Une base est d'autant plus forte que le $\text{p}K_A$ de son acide de conjugué est élevé.

► ÉQUILIBRES DE COMPLEXATION

• Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés *ligands*.

Le complexe ML_n est un donneur de ligands L alors que l'ion métallique M en est un accepteur ; ces trois espèces sont en équilibre selon l'équation :

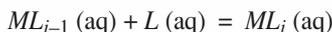


de constante d'équilibre en solution aqueuse diluée, telle que à l'équilibre :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}.$$

β_n est appelée constante globale de formation ou constante de stabilité du complexe.

• Pour la formation du complexe ML_i par la réaction d'équation :

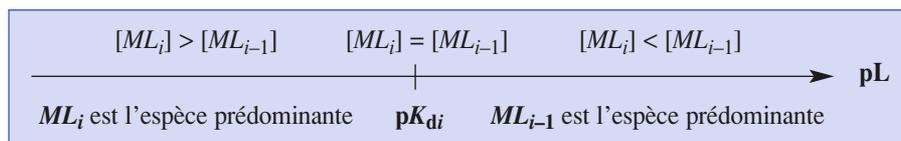


on définit la constante de formation successive K_{fi} et la constante de dissociation successive K_{di} :

$$K_{fi} = \frac{1}{K_{di}} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]};$$

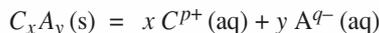
soit :
$$pL = -\log [L] = \log K_{fi} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}.$$

Le diagramme de prédominance des espèces s'en déduit :



► ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

• La constante de l'équilibre de la dissolution du composé de formule C_xA_y en solution aqueuse selon la réaction d'équation :



est appelée *produit de solubilité* ; elle est notée K_s .

En solution aqueuse diluée, elle est égale au quotient de réaction à l'équilibre :

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

• On appelle solubilité s d'un soluté dans un volume V , le quotient de la quantité de ce soluté qui a été dissous par le volume V de la solution saturée ainsi préparée à une température donnée ; elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Solubilité s et produit de solubilité K_s sont liés.

• Lorsqu'on ajoute un composé ionique à de l'eau pure, le composé se dissout et la solution n'est pas saturée tant que le quotient de réaction Q_a reste inférieur au produit de solubilité K_s .

Lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions C^{p+} à une solution contenant des ions A^{q-} , il y aura précipitation de $C_xA_y(\text{s})$ dès que :

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

Q_a étant le quotient de réaction calculé à partir des concentrations apportées de C^{p+} et A^{q-} exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

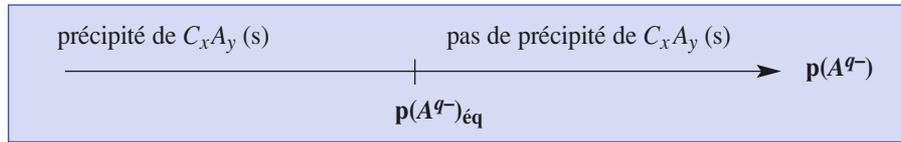
• La condition de précipitation permet de tracer le diagramme d'existence du précipité C_xA_y (s).

Pour une concentration donnée de C^{p+} , soit $[C^{p+}]_0$, il y aura précipité si :

$$[A^{q-}] \geq [A^{q-}]_{\text{éq}} ;$$

soit : $p(A^{q-}) \leq p(A^{q-})_{\text{éq}}$ avec $[A^{q-}]_{\text{éq}} = (K_s / [C^{p+}]_0)^{1/y}$;

d'où le diagramme d'existence du précipité C_xA_y (s) :



► RÉACTIONS DE DOSAGE

Doser une espèce X en solution, c'est déterminer sa concentration c dans la solution S considérée. Pour cela, on fait réagir un volume V connu de la solution contenant X , avec une solution S' contenant une espèce Y dont la concentration c' est connue, selon une réaction dite *réaction de dosage* qui doit être quantitative, unique et si possible rapide.

La nature de Y dépend bien sûr de celle de X ; si X est, par exemple, un acide, Y sera une base.

Lorsque X et Y ont été mélangés en proportions stœchiométriques de la *réaction de dosage*, le dosage est terminé ; on dit alors que l'on atteint l'**équivalence**.

En pratique, le repérage de l'équivalence peut se faire :

- à l'aide d'un indicateur coloré dont la teinte change lorsque l'équivalence est atteinte ;
- à partir de la mesure d'une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce dosée ou de celle d'un des produits de la réaction entre X et Y .

Les mesures les plus utilisées sont celles du pH, du potentiel redox, de la conductivité ou de l'absorbance de la solution.

Toutes ces méthodes sont présentées dans les *annexes* 1, 2, 3 et 4 pages 239 à 246 ; certaines ont déjà également été abordées au chapitre 1.

É N O N C É S

1 Activités d'espèces chimiques

1 ■ Un volume $V = 2,50$ L de solution aqueuse est préparé en dissolvant dans un volume suffisant d'eau :

- 250 mmol d'acide nitrique HNO_3 ;
- 10,1 g de nitrate de fer (III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$;
- 20,0 g de sulfate de fer (III) anhydre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Déterminer la quantité, puis la concentration et enfin l'activité de chacune des espèces ioniques présentes dans cette solution ; on admettra que chaque soluté est totalement dissocié en ions.

2 ■ Un système est constitué des gaz argon (Ar), hélium (He) et néon (Ne). Les pressions partielles de ces gaz valent $p(\text{Ar}) = 0,42$ bar ; $p(\text{He}) = 210$ kPa et $p(\text{Ne}) = 150$ mm Hg.

Déterminer l'activité de chacun de ces gaz.

Donnée :

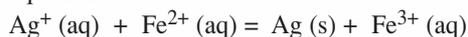
$$1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg.}$$

Conseils

- 1) Écrire les équations de dissolution de chacune des espèces considérées afin de déterminer leur quantité, puis leur concentration en solution.
- 2) Revoir si nécessaire la définition de l'activité d'un gaz.

2 Évolution de système

Une solution de volume $V = 500$ mL contient, entre autre, des ions argent (I) Ag^+ , fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} et un dépôt d'argent en poudre ; elle peut être le siège de la réaction d'équation :



et de constante d'équilibre $K^0 = 3,2$.

1 ■ Dans une première expérience, le système est tel que, initialement : $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $n(\text{Ag}) = 10$ mmol.

- a) Calculer le quotient de réaction avant toute réaction et en déduire le sens d'évolution du système.
- b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

2 ■ Dans une seconde expérience, le système est tel que, initialement : $[\text{Ag}^+] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $n(\text{Ag}) = 50$ mmol

- a) Calculer le quotient de réaction avant toute réaction et en déduire le sens d'évolution du système.
- b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Conseils

- 1) a) Revoir les *Rappels de cours* si nécessaire.
- b) Utiliser un tableau d'avancement volumique.
- 2) b) Admettre que la quantité de métal argent est suffisante, puis le vérifier en fin de résolution.

3 Couples acide-base

1 ■ Justifier le caractère acide des espèces suivantes :

- a) HC_2O_4^- ; b) CO_2 ; c) Al^{3+} ;
- d) SO_2 ; e) NH_3OH^+ ; f) Fe^{3+} .

Écrire la formule des couples correspondants et le schéma formel de transfert de protons.

2 ■ Justifier le caractère basique des espèces suivantes :

- a) HC_2O_4^- ; b) SO_3^{2-} ; c) $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$;
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; e) ZnO_2^{2-} .

Écrire la formule des couples correspondants et le schéma formel de transfert de protons.

3 ■ On donne les $\text{p}K_{\text{Ai}}$ des couples acido-basiques ci-dessus :

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{Aa}} &= 4,2 ; & \text{p}K_{\text{Ab}} &= 6,4 ; & \text{p}K_{\text{Ac}} &= 4,9 ; & \text{p}K_{\text{Ad}} &= 1,8 ; \\ \text{p}K_{\text{Ae}} &= 6,0 ; & \text{p}K_{\text{Af}} &= 3,05 ; & \text{p}K_{\text{Ag}} &= 1,2 ; & \text{p}K_{\text{Ah}} &= 7,1 ; \\ \text{p}K_{\text{Ai}} &= 9,2 ; & \text{p}K_{\text{Aj}} &= 4,6 ; & \text{p}K_{\text{Ak}} &= 12,7. \end{aligned}$$

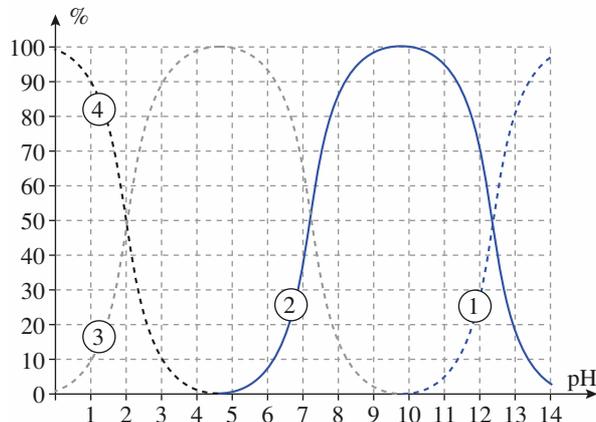
Quel est l'acide le plus fort ? le plus faible ? la base la plus forte ? la plus faible ? Des espèces ampholytes apparaissent-elles ? Lesquelles ?

Conseils

- 1) et 2) Revenir aux définitions des acides, bases et ampholytes.
- 3) Placer les différents couples acido-basiques sur un axe de $\text{p}K_{\text{A}}$.

4 Diagramme de distribution

L'acide orthophosphorique, de formule H_3PO_4 , est un triacide noté H_3A . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant A lorsque le pH varie.



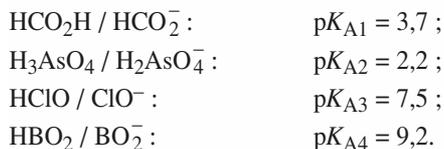
- 1 ■ Identifier chacune des courbes.
- 2 ■ En déduire les constantes $\text{p}K_{\text{Ai}}$ et K_{Ai} relatives aux trois couples mis en jeu.
- 3 ■ Déterminer les domaines de pH tels que :
 - a) $\% \text{H}_3\text{PO}_4 \geq 90 \%$;
 - b) $\% \text{HPO}_4^{2-} \geq 90 \%$.

Conseils

- 1) Analyser la composition de la solution en fonction du $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 2) Retrouver la valeur de pH lorsque $[\text{H}_i\text{A}^{-k}] = [\text{H}_{i-1}\text{A}^{-(k+1)}]$ et se placer au point correspondant du graphique.
- 3) Utiliser la définition des % et lire sur le graphe les valeurs correspondantes du pH.

5 Constantes de réactions acido-basiques

On considère les couples acido-basiques suivants dont on donne les $\text{p}K_{\text{A}}$:



- 1 ■ Tracer un diagramme de prédominance vertical de ces différentes espèces acido-basiques.

- 2 ■ Écrire l'équation et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de :

- a) l'ion formiate HCO_2^- avec l'acide hypochloreux HClO ;
- b) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion borate BO_2^- ;
- c) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion formiate HCO_2^- .

Conseil

Donner les expressions des constantes de réaction et en déduire leur expression en fonction des constantes d'acidité des couples mis en jeu.

6 Équilibres acido-basiques

On dissout dans de l'eau distillée une masse $m = 0,25$ g de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ d'un $\text{p}K_{\text{A}}$ égal à $\text{p}K_{\text{A}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{\text{A}1} = 4,2$ et un volume $V_0 = 10,0$ mL d'une solution S d'acide formique ($\text{p}K_{\text{A}}(\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-) = \text{p}K_{\text{A}2} = 3,7$), à $c = 0,10$ mol \cdot L $^{-1}$ pour obtenir un volume $V = 100,0$ mL.

- 1 ■ Tracer un diagramme de prédominance vertical des espèces mises en jeu.
- 2 ■ Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, calculer sa constante.
- 3 ■ Déterminer la composition finale du système ; en déduire une valeur approchée du pH.
- 4 ■ Comment a-t-on pu préparer un volume $V_{\text{S}} = 1,000$ L de la solution S à partir d'une solution commerciale d'acide formique de densité $d = 1,18$ et comportant 80 % en masse d'acide formique ?

Donnée :

Masse volumique de l'eau : $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,0$ g \cdot mL $^{-1}$.

Conseils

- 3) • Déterminer la concentration des espèces apportées en prenant garde :
 - à la dilution pour l'acide formique ;
 - à l'obtention des ions benzoate par dissolution de benzoate de sodium.
- Utiliser un tableau d'avancement et considérer que les autres réactions acido-basiques susceptibles de se produire ont un effet limité sur la valeur du pH.

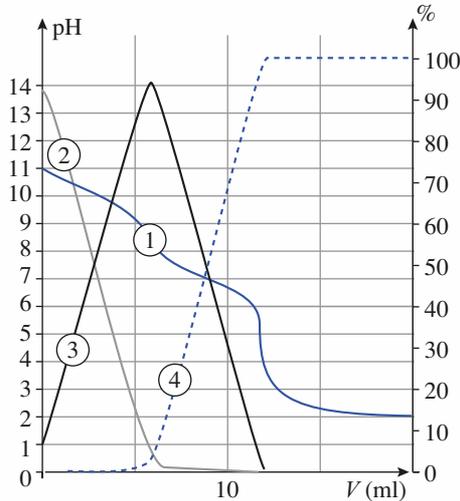
7 Simulations de dosages de l'éthylènediamine

L'éthylènediamine est une dibase notée *En*.

- 1 ■ On dose, par une solution d'acide chlorhydrique à $c_{\text{A}} = 0,050$ mol \cdot L $^{-1}$, $V_0 = 20,0$ mL d'une solution de cette

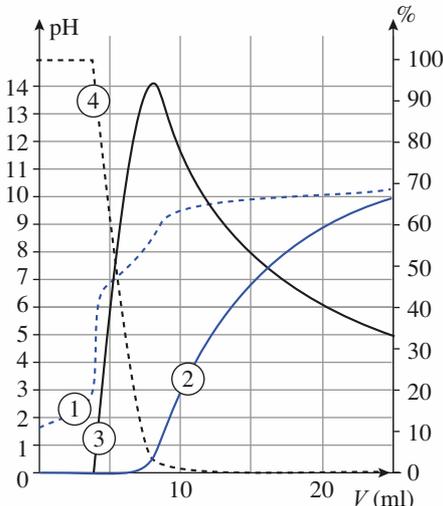
dibase de concentration c . La simulation de ce dosage par le logiciel *Simultit* est donnée ci-dessous.

- Identifier chacune des courbes représentées.
- Écrire les équations des réactions de dosages ; déterminer les volumes versés aux équivalences et en déduire la concentration de la solution étudiée.
- Déterminer les pK_A de l'éthylènediamine.



2 ■ On dose par une solution de cette même dibase de concentration c' , un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c'_A = 0,020$ mol.L⁻¹. La simulation de ce dosage par le logiciel *Simultit* est donnée ci-dessous.

- Identifier chacune des courbes représentées.
- Écrire les équations des réactions de dosages et déterminer leur constante de réaction respective. Ces réactions sont-elles successives ?
- Déterminer les volumes versés aux équivalences et en déduire la concentration c' de la solution étudiée.
- Retrouver les pK_A de l'éthylènediamine.



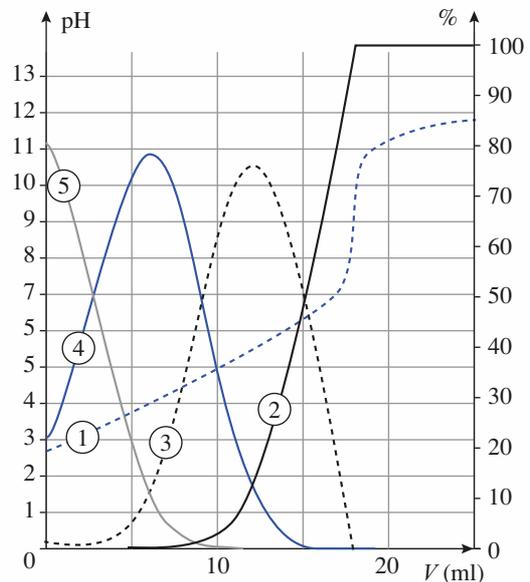
Conseils

- 1) a) Utiliser un diagramme de prédominance, même sans connaître les valeurs des pK_A , pour relier espèce majoritaire et pH.
b) Déduire les équations des réactions de dosages de l'évolution des pourcentages des espèces acido-basiques mises en jeu.
c) Faire une détermination graphique justifiée.
- 2) a) Utiliser le diagramme de prédominance du 1) a).
b) Exploiter les graphes de pourcentage des espèces.

8 Simulation du dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un triacide notée H_3A . On dose un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution d'acide citrique de concentration c par une solution de soude de concentration $c_B = 0,050$ mol.L⁻¹. Afin d'interpréter le graphe expérimental obtenu on réalise une simulation de ce dosage. La simulation par le logiciel *Simultit* est donnée ci-après.

Le maximum de la courbe dérivée, $\frac{dpH}{dV_B}$, non représentée sur le graphique ci-dessous, a pour abscisse $V_{Eg} = 18,0$ mL.



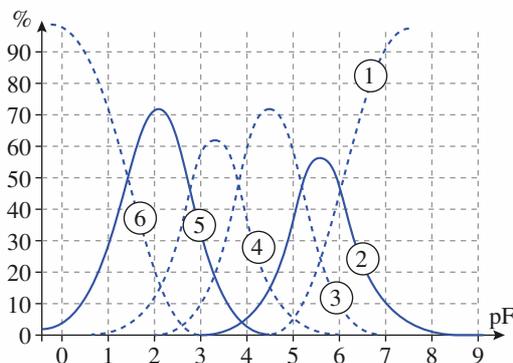
- 1 ■ Identifier chacune des courbes représentées ;
- 2 ■ Déterminer la concentration c utilisée pour la simulation ;
- 3 ■ Déterminer les pK_{A_i} de l'acide citrique.
- 4 ■ Montrer que les trois acidités de l'acide citrique ne sont pas dosées séparément et le justifier. Écrire les équations des réactions correspondantes et calculer leur constante de réaction respective.

Conseils

- 1) 2) et 3) Cf. exercice 7.
- 4) Établir votre démonstration à partir des valeurs des pK_{A_i} trouvées. On admettra que deux acides sont dosés séparément si l'un a réagi à plus de 99 % et l'autre à moins de 1 %.

9 Complexes ion aluminium (III) – ion fluorure

Le diagramme de distribution des espèces pour les complexes des ions fluorure F^- et des ions aluminium (III) en fonction de $pF = -\log [F^-]$ est donné ci-dessous. Le ligand est monodentate et l'indice de coordination de ces complexes varie de 1 à 5. Les courbes tracées représentent les pourcentages de chacune des espèces comportant l'élément aluminium lorsque pF varie.



- 1 ■ Donner la formule, l'indice de coordination et le nom de chacun des complexes intervenant.
- 2 ■ Identifier chacune des courbes.
- 3 ■ Déterminer les constantes de formation successives K_{f_i} de ces complexes et en déduire la constante globale de formation du complexe pentacoordiné.
- 4 ■ Lire le pF pour lequel $[[AlF_5]^{2-}] = [[AlF_3]]$ et retrouver ce résultat par le calcul.

Conseils

- 1) Cf. les Rappels de cours et l'annexe, page 248.
- 2) Analyser la composition de la solution en fonction du $pF = -\log [F^-]$.
- 3) Retrouver la valeur du pF lorsque $[[AlF_i]^k] = [[AlF_{i-1}]^{k-1}]$ et se placer au point correspondant du graphique.
- 4) Utiliser les expressions des constantes successives K_{f_4} et K_{f_5} et l'égalité proposée.

10 Réactions de complexation

On considère les ions complexes suivants dont on donne les $\log \beta_i$ (en notant Y^{4-} l'ion éthylènediaminetétra-acétate) :

- a) $[BaY]^{2-}$: $\log \beta = 7,1$;
- b) $[ZnY]^{2-}$: $\log \beta' = 16,3$;
- c) $[FeY]^{2-}$: $\log \beta'' = 14,3$;
- d) $[Cu(CN)_4]^{2-}$: $\log \beta_4 = 27,3$;
- e) $[Fe(CN)_6]^{3-}$: $\log \beta_6 = 31$.

1 ■ Quels sont les couples accepteur de ligands / donneur de ligands correspondants ?

2 ■ Tracer un diagramme de prédominance vertical, gradué en $pY = -\log [Y^{4-}]$, des espèces relatives aux couples a), b) et c).

3 ■ Écrire les équations et déterminer les constantes d'équilibre des réactions de :

- a) Fe^{2+} et $[BaY]^{2-}$;
- b) $[ZnY]^{2-}$ et Ba^{2+} ;
- c) $[ZnY]^{2-}$ et Fe^{2+} .

4 ■ Écrire l'équation de la réaction entre les ions hexacyanoferrate (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Cu^{2+} et déterminer la constante de réaction.

Conseils

- 2) et 3) Écrire les expressions des constantes de réaction et en déduire leur expression en fonction des constantes globales de formation des complexes mis en jeu.
- 4) Éliminer les ions cyanure CN^- lors de l'écriture de l'équation.

11 Dismutation de complexe

L'ion argent (I) donne avec l'ammoniac deux complexes : $[Ag(NH_3)]^+$, $\log \beta_1 = 3,3$ et $[Ag(NH_3)_2]^+$, $\log \beta_2 = 7,2$.

1 ■ Déterminer les constantes successives de dissociation de ces deux complexes et donner les couples accepteur de ligands / donneur de ligands correspondants.

2 ■ Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $pNH_3 = -\log [NH_3]$.

3 ■ En déduire que l'un des complexes se dismute, c'est-à-dire qu'il réagit en tant qu'accepteur de ligand d'un couple et donneur de ligand de l'autre couple pour donner les espèces conjuguées correspondantes. Déterminer la constante de cette réaction de dismutation.

Conseil

3) Utiliser le fait que deux espèces dont les diagrammes de prédominance sont disjoints réagissent entre elles selon une réaction de constante $K^0 > 1$.

12 Dosage des ions Mg^{2+} par l'EDTA

Le noir ériochrome T, ou NET, est un diacide noté H_2In^- de $pK_{A1} = 6,2$ et de $pK_{A2} = 11,6$; H_2In^- est rose ; HIn^{2-} est bleu ; In^{3-} est orangé.

L'acide éthylènediaminotétracétique ou EDTA, H_4Y , est un tétraacide de $pK_{Ai} = 2,0$; $2,7$; $6,2$ et $10,3$. L'EDTA donne un complexe incolore avec l'ion Mg^{2+} ($\log \beta_1([MgY]^{2-}) = 8,7$) et le NET donne un complexe rouge ($\log \beta_1([MgIn]^-) = 7,1$).

On effectue le dosage de $V_0 = 20,0$ mL d'une solution d'ions Mg^{2+} , tamponnée à $pH = 10,3$, par une solution d'EDTA à $c_1 = 0,0100$ mol.L⁻¹ en présence de NET comme indicateur. Le virage de l'indicateur a lieu pour $V_1 = V_E(EDTA) = 14,0$ mL.

1 ■ Tracer les diagrammes de prédominance, l'un en fonction du pH, l'autre en fonction de pMg.

2 ■ Écrire les équations de toutes les réactions qui se déroulent en solution et interpréter le virage observé. Pourquoi est-il nécessaire de tamponner le milieu ?

3 ■ Déterminer la concentration de la solution d'ions Mg^{2+} .

Conseils

1) Utiliser la définition de K_f pour trouver l'expression de pMg en fonction des concentrations en ligand et en complexe.

2) Utiliser les diagrammes pour identifier les espèces initialement présentes.

13 Précipitations compétitives (I)

À 10,0 mL d'une solution de sulfate de sodium telle que $[SO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, on ajoute 20,0 mL d'une solution de chlorure de magnésium (II) et 20,0 mL d'une solution de chlorure de baryum (II) toutes deux à $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

On donne $pK_s(MgSO_4) = 2,3$ et $pK_s(BaSO_4) = 9,9$. Observe-t-on la formation de précipité(s) ? Le(s)quel(s) ? Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Conseils

• Calculer les différentes concentrations apportées dans le mélange réactionnel, en prenant en compte la dilution lors du mélange des solutions.

• Déterminer les quotients de réactions relatifs aux deux réactions envisageables et les comparer aux K_s .

• Utiliser le caractère quantitatif de la (des) réaction(s) qui se déroule(nt).

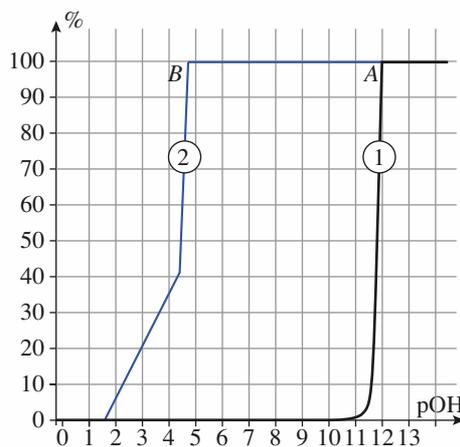
14 Précipitations compétitives (II)

En présence d'ions hydroxyde HO^- , les ions magnésium (II) donnent un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium (II) et les ions mercure (II) donnent un précipité orangé d'hydroxyde de mercure (II). Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate de mercure (II) à une solution contenant un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium (II), la phase solide se colore immédiatement en orange.

1 ■ Que peut-on conclure de ces observations ?

2 ■ Le document ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions hydroxyde à une solution équimolaire en ions Mg^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à $0,100$ mol.L⁻¹. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de :

$$pOH = -\log [HO^-] = -\log \omega.$$



Identifier les deux courbes tracées. Que représentent les deux points anguleux A et B ? En déduire les produits de solubilité de $Mg(OH)_2$ et $Hg(OH)_2$. On négligera la dilution.

3 ■ Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions Hg^{2+} à un précipité d'hydroxyde de magnésium (II).

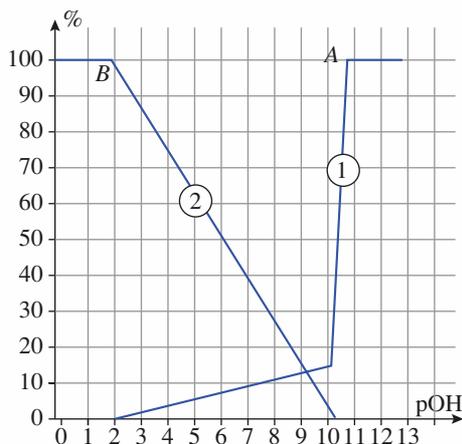
Conseils

- 1) Dédire des observations expérimentales le précipité le moins soluble.
- 2) Déterminer le précipité qui apparaît, à concentration identique en cation métallique, pour la concentration en ions hydroxyde la plus faible. Exploiter le fait que le point anguleux correspond à une brusque diminution de la concentration en cation métallique.
- 3) Donner l'expression de la constante de réaction et l'exprimer en fonction des produits de solubilité.

15 Précipitation et complexation

Le document ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution concentrée d'ions hydroxyde à une solution d'ions Al^{3+} à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage d'ions Al^{3+} ou $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ présents dans la solution par rapport à la totalité d'aluminium (III) du système considéré en fonction de :

$$\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] = -\log \omega.$$



- 1 ■ Identifier les deux courbes tracées.
- 2 ■ Dédire du graphe le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (III).
- 3 ■ Dans quelle zone de pH le précipité d'hydroxyde d'aluminium existe-t-il ?

- 4 ■ Déterminer la constante globale de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III).

Conseils

- 1) Analyser la composition de la solution en fonction du pOH.
- 2) Lorsque le pourcentage d'ions Al^{3+} diminue brusquement sans qu'il y ait formation notable d'ion complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, c'est que le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ apparaît.
- 3) La somme des pourcentages des espèces, solubles ou non, contenant l'aluminium est de 100 %.
- 4) Utiliser les résultats du 3), relier la constante globale de formation au produit de solubilité (relation valable en présence du précipité) et l'utiliser à la limite de disparition du précipité.

16 Séparation de cations métalliques par précipitation de sulfures

Une solution est maintenue saturée en sulfure d'hydrogène, H_2S , de façon telle que :

$$[\text{H}_2\text{S}] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On peut faire varier son pH à l'aide de solutions tampons. Déterminer pour quelles valeurs de pH précipitent MnS , FeS et CoS , si initialement :

$$[\text{Mn}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = c' = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Données :

$$\text{p}K_{\text{A}1}(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7,0 ; \quad \text{p}K_{\text{A}2}(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13 ;$$

$$\text{p}K_{\text{s}}(\text{MnS}) = 9,6 ; \quad \text{p}K_{\text{s}}(\text{FeS}) = 17,2 ;$$

$$\text{p}K_{\text{s}}(\text{CoS}) = 20,4.$$

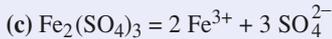
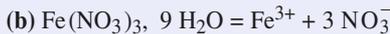
Conseil

Exprimer $[\text{S}^{2-}]$ en fonction de h , c , $K_{\text{A}1}$ et $K_{\text{A}2}$, puis utiliser la condition de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.

C O R R I G É S

1 Activités d'espèce chimiques

1 ■ Les équations de dissolution des différentes espèces s'écrivent :



Les quantités d'espèces dissoutes valent :

$$n(\text{HNO}_3) = n_a = 0,250 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}) = n_b = \frac{m}{M} = \frac{10,1}{404} = 0,025 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = n_c = \frac{m'}{M'} = \frac{20,0}{400} = 0,050 \text{ mol} ;$$

d'où :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_a = n_a = \mathbf{0,250 \text{ mol}} ;$$

$$n(\text{NO}_3^-) = n(\text{NO}_3^-)_a + n(\text{NO}_3^-)_b = n_a + 3 n_b = \mathbf{0,325 \text{ mol}} ;$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Fe}^{3+})_b + n(\text{Fe}^{3+})_c = n_b + 2 n_c = \mathbf{0,125 \text{ mol}} ;$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{SO}_4^{2-})_c = 3 n_c = \mathbf{0,150 \text{ mol}}.$$

Les concentrations s'en déduisent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} = \mathbf{0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ;$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{n(\text{NO}_3^-)}{V} = \mathbf{0,130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{V} = \mathbf{0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{V} = \mathbf{0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Ces espèces étant en solution, leur activité se détermine par

$$a(X) = \frac{[X]}{c^0} \text{ avec } c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où :}$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = \mathbf{0,100} ; \quad a(\text{NO}_3^-) = \mathbf{0,130} ;$$

$$a(\text{Fe}^{3+}) = \mathbf{0,050} ; \quad a(\text{SO}_4^{2-}) = \mathbf{0,060}.$$

2 ■ Pour un gaz X, $a(X) = \frac{p(X)}{p^0}$

avec $p^0 = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg}$, d'où :

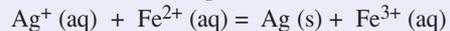
$$a(\text{Ar}) = \frac{p(\text{Ar})}{p^0} = \frac{0,42}{1,00} = \mathbf{0,42} ;$$

$$a(\text{He}) = \frac{p(\text{He})}{p^0} = \frac{210 \cdot 10^3}{1,00 \cdot 10^5} = \mathbf{2,10} ;$$

$$a(\text{Ne}) = \frac{p(\text{Ne})}{p^0} = \frac{150}{750} = \mathbf{0,200}.$$

2 Évolution de système

1 ■ a) Pour la réaction d'équation :



$$Q = \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Soit comme $a(\text{Ag}) = 1,00$:

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}.$$

Avec les valeurs de l'énoncé :

$$Q = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})}{(1,0 \cdot 10^{-1}) \cdot (4,0 \cdot 10^{-2})} = \mathbf{0,25}.$$

Q est inférieur à K^0 , le système évolue spontanément dans le sens direct, ou sens 1, de l'équation ci-dessus : des ions Ag^+ et Fe^{2+} sont consommés alors qu'il se forme des ions Fe^{3+} et que du métal argent Ag se dépose.

b) Utilisons un tableau d'avancement en notant ξ_V l'avancement volumique :

équation	$\text{Ag}^+ (\text{aq})$	$+ \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	$= \text{Ag} (\text{s})$	$+ \text{Fe}^{3+} (\text{aq})$
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	solide	$1,0 \cdot 10^{-3}$
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-1} - \xi_V$	$4,0 \cdot 10^{-2} - \xi_V$	solide	$1,0 \cdot 10^{-3} + \xi_V$

À l'équilibre : $Q_{\text{éq}} = K^0$;

$$\text{soit :} \quad 3,20 = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3} + \xi_V)}{(1,0 \cdot 10^{-1} - \xi_V) \cdot (4,0 \cdot 10^{-2} - \xi_V)} ;$$

$$\text{d'où :} \quad \xi_V = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$\text{et :} \quad [\text{Ag}^+] = \mathbf{9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}},$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}, \quad [\text{Fe}^{3+}] = \mathbf{9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

$$n(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) + V \cdot \xi_V = 10 \cdot 10^{-3} + 8,3 \cdot 10^{-3} \times 500 \cdot 10^{-3} = \mathbf{14 \text{ mmol}}.$$

2 ■ Pour le nouveau système :

$$Q = \frac{(1,0 \cdot 10^{-1})}{(5,0 \cdot 10^{-2}) \cdot (4,0 \cdot 10^{-2})} = \mathbf{50}.$$

Q est supérieur à K^0 , le système évolue spontanément dans le sens inverse ou sens 2 de l'équation ci-dessus : des ions Fe^{3+} et du métal argent sont consommés alors qu'il se forme des ions Fe^{2+} et Ag^+ .

b) Le système atteint un état d'équilibre si la quantité d'argent est suffisante. Supposons qu'il en soit ainsi et utilisons à

nouveau un tableau d'avancement en notant ξ_V l'avancement volumique que nous choisissons positif :

équation	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	5,0.10 ⁻² 4,0.10 ⁻² solide 1,0.10 ⁻¹
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	5,0.10 ⁻² + ξ_V 4,0.10 ⁻² + ξ_V solide 1,0.10 ⁻¹ - ξ_V

À l'équilibre : $Q_{\text{éq}} = K^0$;

soit :
$$3,20 = \frac{(1,0 \cdot 10^{-1} - \xi_V)}{(5,0 \cdot 10^{-2} + \xi_V) \cdot (4,0 \cdot 10^{-2} + \xi_V)}$$
 ;

d'où : $\xi_V = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

et : $[\text{Ag}^+] = 1,12 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$,

$[\text{Fe}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$n(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) - V \cdot \xi_V = 50 \cdot 10^{-3} - 6,2 \cdot 10^{-2} \times 500 \cdot 10^{-3}$;

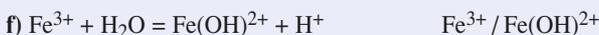
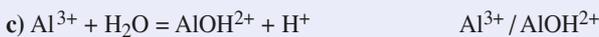
soit $n(\text{Ag}) = 19 \text{ mmol}$.

La quantité d'argent introduite initialement est suffisante, elle est supérieure à $V \cdot \xi_V$.

3 Couple acide-base

1 ■ Par définition, un acide au sens de Brønsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton H⁺ ou d'en provoquer la libération par le solvant.

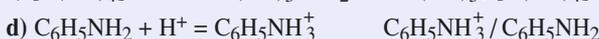
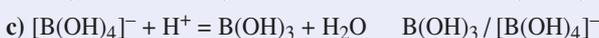
L'écriture du schéma formel correspondant permet de justifier le caractère acide des espèces proposées et d'écrire la formule du couple acido-basique correspondant.



Remarque : Les couples acido-basiques dans lesquels l'acide provoque la libération d'un proton par le solvant peuvent être notés de deux manières :



2 ■ Par définition, une base, au sens de Brønsted, est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton. L'écriture du schéma formel correspondant permet de justifier le caractère basique des espèces proposées.



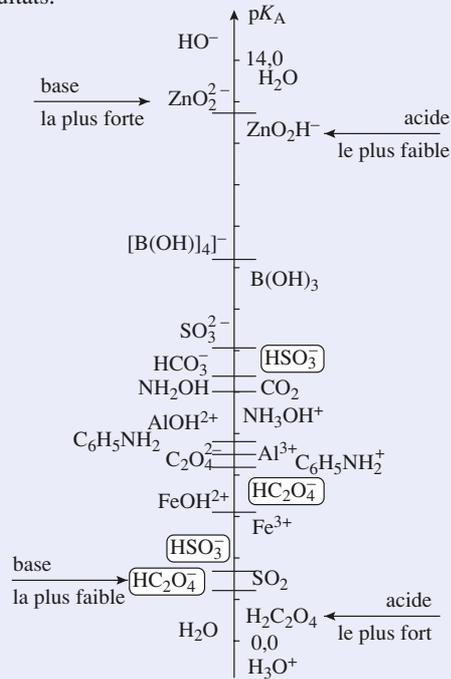
3 ■ L'acide le plus fort est celui dont le couple a le pK_A le plus faible, à savoir H₂C₂O₄.

L'acide le plus faible est celui dont le couple a le pK_A le plus élevé, à savoir : ZnO₂H⁻.

La base la plus forte est celle dont le couple a le pK_A le plus élevé : ZnO₂²⁻.

La base la plus faible est celle dont le couple a le pK_A le plus faible : HC₂O₄⁻.

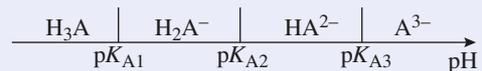
Un diagramme vertical gradué en pK_A permet d'illustrer ces résultats.



Une espèce qui constitue la base d'un couple et l'acide d'un autre couple est un ampholyte. C'est le cas des ions hydrogénosulfite HSO₃⁻ et hydrogéoaxalate HC₂O₄⁻. Ils sont entourés sur le diagramme ci-dessus.

4 Diagramme de distribution

1 ■ Un diagramme de prédominance permet de corréler la succession des espèces prédominantes relatives à l'acide phosphorique et l'évolution du pH.



Les différentes courbes apparaissant dans le diagramme de distribution sont ainsi identifiées :



2 ■ pH = pK_{Ai} lorsque [H_iA⁽³⁻ⁱ⁾⁻] = [H_{i-1}A⁽³⁻⁽ⁱ⁻¹⁾⁾⁻], c'est-à-dire lorsque les pourcentages correspondants sont égaux, ce qui correspond à l'intersection des courbes relatives aux espèces H_iA⁽³⁻ⁱ⁾⁻ et H_{i-1}A⁽³⁻⁽ⁱ⁻¹⁾⁾⁻.

Les constantes pK_{Ai} sont donc déterminées graphiquement et les constantes d'acidité K_{Ai} correspondantes sont déduites de la relation $K_{Ai} = 10^{-pK_{Ai}}$.

- % $H_3A = \% H_2A^-$: $pH = pK_{A1} = 2,1$, $K_{A1} = 7,9 \cdot 10^{-3}$.
- % $H_2A^- = \% HA^{2-}$: $pH = pK_{A2} = 7,2$, $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$.
- % $HA^{2-} = \% A^{3-}$: $pH = pK_{A3} = 12,4$, $K_{A3} = 4,0 \cdot 10^{-13}$.

3 ■ On détermine graphiquement les domaines de pH pour lesquels :

- a) % $H_3PO_4 \geq 90\%$: $pH \leq 1,1$;
- b) % $HPO_4^{2-} \geq 90\%$: $8,2 \leq pH \leq 11,5$.

5 Constantes de réactions acido-basiques

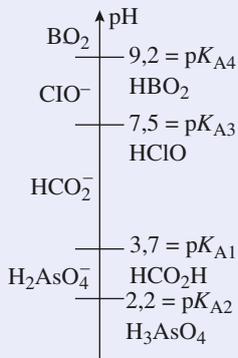
1 ■ Une espèce acide HA prédomine sur sa forme basique conjuguée A^- si $[HA] > [A^-]$.

Or : $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$.

HA prédomine sur A^- si $pH < pK_A$.

De même A^- prédomine sur HA si $pH > pK_A$.

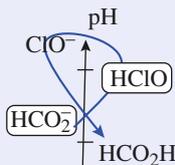
D'où le diagramme de prédominance vertical ci-dessous.



2 ■ a) $HCO_2^- + HClO = HCO_2H + ClO^-$ K_a^0 .

$$K_a^0 = \frac{[HCO_2H] \cdot [ClO^-]}{[HCO_2^-] \cdot [HClO]} = \frac{K_{A3}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A3})}$$

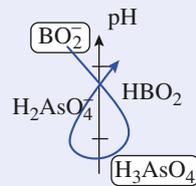
$$K_a^0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$$



b) $BO_2^- + H_3AsO_4 = HBO_2 + H_2AsO_4^-$ K_b^0 .

$$K_b^0 = \frac{[HBO_2] \cdot [H_2AsO_4^-]}{[BO_2^-] \cdot [H_3AsO_4]} = \frac{K_{A2}}{K_{A4}} = 10^{(pK_{A4} - pK_{A2})}$$

$$K_b^0 = 1,0 \cdot 10^7$$

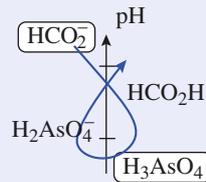


Cette réaction peut donc être considérée comme quantitative.

c) $H_3AsO_4 + HCO_2^- = H_2AsO_4^- + HCO_2H$ K_c^0 .

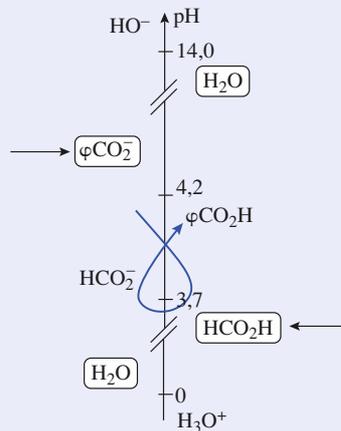
$$K_c^0 = \frac{[H_2AsO_4^-] \cdot [HCO_2H]}{[H_3AsO_4] \cdot [HCO_2^-]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})}$$

$$K_c^0 = 32$$



Remarque : Dans les cas b) et c), les espèces qui réagissent ont des domaines de prédominance disjoints, les constantes de réaction sont alors supérieures à 1 : ce résultat est général.

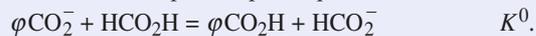
6 Équilibres acido-basiques



On note φ le groupe phényle C_6H_5

2 ■ Les espèces apportées sont l'acide formique, les ions benzoate et sodium et l'eau. On les repère en les encadrant dans le diagramme tracé en 1). On en déduit la nature de l'acide le plus fort apporté, l'acide formique, et de la base la plus forte apportée, l'ion benzoate.

La réaction entre ces espèces a pour équation :

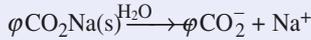


$$K^0 = \frac{[\varphi CO_2H] \cdot [HCO_2^-]}{[\varphi CO_2^-] \cdot [HCO_2H]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})} = 3,2$$

Remarque : La règle du γ permet de prévoir $K^0 > 1$ et donc de vérifier en partie la détermination de K^0 .

3 ■ Pour faire un bilan en concentrations, on détermine les concentrations apportées des espèces ci-dessus.

• Lors de la dissolution du benzoate de sodium, il se produit la réaction totale d'équation :



$$\begin{aligned} \text{D'où } [\varphi\text{CO}_2^-]_{\text{app}} &= \frac{n_0(\varphi\text{CO}_2\text{Na})}{V} = \frac{m(\varphi\text{CO}_2\text{Na})}{M(\varphi\text{CO}_2\text{Na}) \cdot V} \\ &= 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\bullet [\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{app}} = \frac{c \cdot V_0}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

équation	φCO_2^-	+	HCO_2H	=	$\varphi\text{CO}_2\text{H}$	+	HCO_2^-
concentrations (mol.L ⁻¹) : - apportées	1,7.10 ⁻²		1,0.10 ⁻²		0		0
- après R.P.	1,7.10 ⁻² - ξ_V		1,0.10 ⁻² - ξ_V		ξ_V		ξ_V

$$K^0 = \frac{\xi_V^2}{(1,7 \cdot 10^{-2} - \xi_V) \cdot (1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_V)} = 3,2.$$

Cette égalité conduit à l'équation du second degré :

$$2,16 \xi_V^2 - 8,65 \cdot 10^{-2} \xi_V + 5,49 \cdot 10^{-4} = 0 \quad (6.1)$$

La valeur maximale que peut prendre ξ_V est égale à la concentration apportée en acide formique :

$$\xi_V \leq 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'équation (6.1) admet deux solutions :

$$\begin{cases} \xi_{V1} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \xi_{V2} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{cases}$$

Seule la seconde solution peut être retenue. D'où :

$$[\varphi\text{CO}_2\text{H}] = [\text{HCO}_2^-] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\varphi\text{CO}_2^-] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour tout couple acide-base :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$$

$$\text{d'où : } \left(\frac{[\varphi\text{CO}_2^-]}{[\varphi\text{CO}_2\text{H}]} \right)^{\text{pH}} = \text{p}K_{A1} + \log$$

$$\text{On a aussi : } \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \left(\frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \right).$$

4 ■ Soit c_{com} la concentration molaire de la solution commerciale en acide formique et t_{com} sa concentration massique :

$$c_{\text{com}} = \frac{t_{\text{com}}}{M(\text{HCO}_2\text{H})} = \frac{\mu_{\text{sol}} \cdot \rho}{M(\text{HCO}_2\text{H})} = \frac{d \cdot \mu_{\text{eau}} \cdot \rho}{M(\text{HCO}_2\text{H})}.$$

La quantité d'acide formique nécessaire à la préparation de la solution S vaut :

$$c \cdot V_s = c_{\text{com}} \cdot V'.$$

$$\text{D'où } V' = \frac{c \cdot V_s}{c_{\text{com}}} = \frac{c \cdot V_s \cdot M(\text{HCO}_2\text{H})}{d \cdot \mu_{\text{eau}} \cdot \rho}, \text{ où } \rho = 0,80 ;$$

$$\text{soit : } V' = 4,9 \text{ mL}.$$

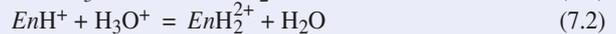
Il faut donc prélever à la pipette graduée 4,9 mL de solution commerciale d'acide formique, les introduire dans une fiole jaugée de 1 L contenant déjà de l'eau distillée (sécurité) pour moitié, homogénéiser et refroidir sous l'eau, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, boucher et homogénéiser.

7 Simulations de dosages de l'éthylènediamine

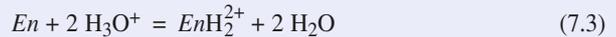
1 a) La corrélation entre la valeur du pH du mélange réactionnel et la nature des espèces majoritaires relatives à l'éthylènediamine permet d'identifier les différentes courbes :

$$\textcircled{1} : \text{pH} ; \textcircled{2} : \text{En} ; \textcircled{3} : \text{EnH}^+ ; \textcircled{4} : \text{EnH}_2^{2+}.$$

b) Les réactions de dosage ont pour équation :



L'équation de la réaction globale de dosage s'écrit :



La méthode des tangentes permet de déterminer l'équivalence globale du dosage : $V_{\text{Eg}} = 12,0 \text{ mL}$.

On en déduit les volumes versés :

$$\bullet \text{ à la première équivalence : } V_{\text{E1}} = \frac{V_{\text{Eg}}}{2} = 6,0 \text{ mL} ;$$

$$\bullet \text{ à la seconde équivalence : } V_{\text{E2}} - V_{\text{E1}} = \frac{V_{\text{Eg}}}{2},$$

$$\text{soit : } V_{\text{E2}} = 12,0 \text{ mL}.$$

À l'équivalence globale du dosage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (7.3) :

$$n_0(\text{En}) = \frac{1}{2} n_{\text{Eg}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{qui s'écrit : } c \cdot V_0 = \frac{1}{2} c_A \cdot V_{\text{Eg}},$$

$$\text{d'où : } c = \frac{1}{2} c_A \cdot \frac{V_{\text{Eg}}}{V_0} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) • $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ lorsque $[\text{En}] = [\text{EnH}^+]$, c'est-à-dire lorsque % $\text{En} = \% \text{EnH}^+$ ce qui correspond à l'intersection des courbes ② et ③ : $\text{p}K_{A2} = 10,0$.

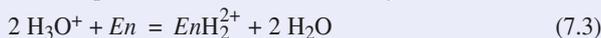
• $\text{pH} = \text{p}K_{A1}$ lorsque $[\text{EnH}^+] = [\text{EnH}_2^{2+}]$, soit :

% $\text{EnH}^+ = \% \text{EnH}_2^{2+}$, ce qui correspond à l'intersection des courbes ③ et ④ : $\text{p}K_{A1} = 7,0$.

2 a) La corrélation entre la valeur du pH et les espèces majoritaires relatives à l'éthylènediamine conduit aux identifications ci-après :

$$\textcircled{1} : \text{pH} ; \textcircled{2} : \text{En} ; \textcircled{3} : \text{EnH}^+ ; \textcircled{4} : \text{EnH}_2^{2+}.$$

b) Les équations des réactions de dosage s'écrivent :



$$K_{r1} = \frac{1}{K_{A2} \cdot K_{A1}} = 1,0 \cdot 10^{17}$$



$$K_{r2} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 1,0 \cdot 10^3$$

Ces deux réactions se produisent successivement. En effet, à la première équivalence, les ions éthylèneammonium EnH^+ ont quasiment tous été transformés en ions EnH_2^{2+} .

c) La méthode des tangentes permet de déterminer les coordonnées du premier point équivalent : $V_{E1} = 4,0 \text{ mL}$.

D'après les équations (7.3) et (7.4) :

$$V_{E2} = 2 V_{E1} = 8,0 \text{ mL}.$$

À la première équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (7.3) :

$$\frac{1}{2} n_0 (\text{H}_3\text{O}^+) = n_{E1} (\text{En}),$$

soit :
$$\frac{c'_A \cdot V_0}{2} = c' \cdot V_{E1}.$$

La concentration c' s'en déduit :

$$c' = c'_A \cdot \frac{V_0}{2 V_{E1}} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

d) • $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ lorsque $[\text{En}] = [\text{EnH}^+]$, c'est-à-dire lorsque $\% \text{En} = \% \text{EnH}^+$ ce qui correspond à l'intersection des courbes ② et ③.

On retrouve : $\text{p}K_{A2} = 10,0$.

• $\text{pH} = \text{p}K_{A1}$ lorsque $[\text{EnH}^+] = [\text{EnH}_2^{2+}]$ et donc lorsque $\% \text{EnH}^+ = \% \text{EnH}_2^{2+}$, ce qui correspond à l'intersection des courbes ③ et ④.

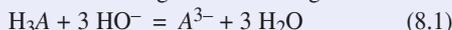
On retrouve : $\text{p}K_{A1} = 7,0$.

8 Simulation du dosage de l'acide citrique

1 ■ La corrélation entre la valeur du pH et la nature de l'espèce majoritaire relative à l'acide citrique conduit à l'identification ci-dessous :

$$\textcircled{1} : \text{pH}; \textcircled{5} : \text{H}_3\text{A}; \textcircled{4} : \text{H}_2\text{A}^-; \textcircled{3} : \text{HA}^{2-}; \textcircled{2} : \text{A}^{3-}.$$

2 ■ L'équation de la réaction globale de dosage s'écrit :



Le volume équivalent global se détermine grâce au maximum de la courbe dérivée :

$$V_{Eg} = 18,0 \text{ mL}.$$

À l'équivalence globale, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (8.1) :

$$n_0 (\text{H}_3\text{A}) = \frac{1}{3} n_{Eg} (\text{HO}^-),$$

soit :
$$c \cdot V_0 = \frac{c_B \cdot V_{Eg}}{3},$$

soit :
$$c = c_B \cdot \frac{V_{Eg}}{3 V_0} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 ■ • $\text{pH} = \text{p}K_{A1}$ lorsque $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]$, c'est-à-dire lorsque $\% \text{H}_3\text{A} = \% \text{H}_2\text{A}^-$, ce qui correspond à l'intersection des courbes ⑤ et ④ : $\text{p}K_{A1} = 3,1$.

• $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ lorsque $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{HA}^{2-}]$, c'est-à-dire à l'intersection des courbes ③ et ④ : $\text{p}K_{A2} = 4,8$.

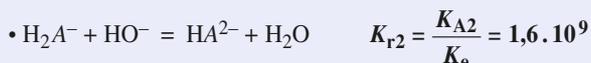
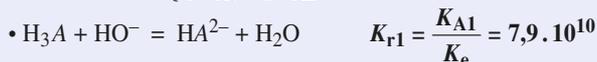
• $\text{pH} = \text{p}K_{A3}$ lorsque $[\text{HA}^{2-}] = [\text{A}^{3-}]$, c'est-à-dire à l'intersection des courbes ③ et ② : $\text{p}K_{A3} = 6,4$.

4 ■ On considère que deux acidités H_2A et HA^- sont dosées séparément lorsque plus de 99 % de H_2A a réagi et que moins de 1 % de HA^- l'a fait.

Les courbes simulées donnant les pourcentages des espèces intervenant montrent que ce n'est jamais le cas : les trois acidités de l'acide citrique ne sont pas dosées séparément.

Ceci découle de la faible différence entre les $\text{p}K_{A}$ successifs :

$$\begin{cases} \text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1} = 1,7 < 4; \\ \text{p}K_{A3} - \text{p}K_{A2} = 1,6 < 4. \end{cases}$$



Remarque : Ces réactions sont quantitatives, mais le rapport entre les constantes de réaction correspondantes ne permet pas de les considérer de manière séparée.

9 Complexes ion aluminium (III) – ion fluorure

1 ■ L'ion fluorure étant un ligand monodentate, n représente l'indice de coordination du complexe dans la formule $[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}$.

indice de coordination	formule	nom
1	$[\text{AlF}]^{2+}$	ion fluoroaluminium (III)
2	$[\text{AlF}_2]^+$	ion difluoroaluminium (III)
3	$[\text{AlF}_3]$	trifluoroaluminium (III)
4	$[\text{AlF}_4]^-$	ion tétrafluoroaluminate (III)
5	$[\text{AlF}_5]^{2-}$	ion pentafluoroaluminate (III)

2 ■ La constante de formation K_{fn} s'écrit :

$$K_{fn} = \frac{[[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}]}{[[\text{AlF}_{(n-1)}]^{(4-n)+}] \cdot [\text{F}^-]};$$

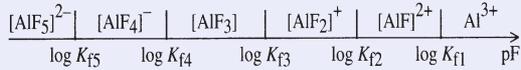
soit :
$$\text{pF} = \log K_{fn} + \log \frac{[[\text{AlF}_{(n-1)}]^{(4-n)+}]}{[[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}]} \quad (9.1)$$

Un ion complexe $[\text{AlF}_{(n-1)}]^{(4-n)+}$ prédomine sur le complexe $[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}$ si :

$$[[\text{AlF}_{(n-1)}]^{(4-n)+}] > [[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}]$$

c'est-à-dire, avec la relation (9.1), si $\text{pF} > \log K_{f_n}$.

On obtient ainsi le diagramme de prédominance :



On peut ainsi relier l'évolution des valeurs de pF et celle des espèces prédominantes, cela permet d'identifier chacune des courbes du graphique :

① : Al^{3+} ; ② : $[\text{AlF}]^{2+}$; ③ : $[\text{AlF}_2]^+$;

④ : $[\text{AlF}_3]$; ⑤ : $[\text{AlF}_4]^-$; ⑥ : $[\text{AlF}_5]^{2-}$.

3 ■ D'après la relation (9.1), $\text{pF} = \log K_{f_n}$ lorsque :

$$[[\text{AlF}_{(n-1)}]^{(4-n)+}] = [[\text{AlF}_n]^{(3-n)+}],$$

c'est-à-dire lorsqu'il y a égalité des pourcentages correspondants, ce qui correspond à l'intersection des courbes relatives aux pourcentages de chacune de ces espèces.

- $[\text{Al}^{3+}] = [[\text{AlF}]^{2+}]$, $\log K_{f1} = \text{pF} = 6,0$, $K_{f1} = 1,0 \cdot 10^6$.
- $[[\text{AlF}]^{2+}] = [[\text{AlF}_2]^+]$, $\log K_{f2} = \text{pF} = 5,2$, $K_{f2} = 1,6 \cdot 10^5$.
- $[[\text{AlF}_2]^+] = [[\text{AlF}_3]$, $\log K_{f3} = \text{pF} = 3,8$, $K_{f3} = 6,3 \cdot 10^3$.
- $[[\text{AlF}_3]] = [[\text{AlF}_4]^-]$, $\log K_{f4} = \text{pF} = 2,8$, $K_{f4} = 6,3 \cdot 10^2$.
- $[[\text{AlF}_4]^-] = [[\text{AlF}_5]^{2-}]$, $\log K_{f5} = \text{pF} = 1,4$, $K_{f5} = 25$.

Les constantes globales de formation de ces complexes se déduisent des constantes de formation successives grâce à la relation :

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_{fi} \quad \text{ou} \quad \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

$$\beta_1 = K_{f1} = 1,0 \cdot 10^6 ;$$

$$\beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2} = 1,6 \cdot 10^{11} ;$$

$$\beta_3 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} = 1,0 \cdot 10^{15} ;$$

$$\beta_4 = 6,3 \cdot 10^{17} ;$$

$$\beta_5 = 1,6 \cdot 10^{19}.$$

4 ■ Pour $[[\text{AlF}_5]^{2-}] = [[\text{AlF}_3]]$, on lit $\text{pF} = 2,1$.

$$\text{Or } K_{f5} = \frac{[[\text{AlF}_5]^{2-}]}{[[\text{AlF}_4]^-] \cdot [\text{F}^-]} \quad \text{et} \quad K_{f4} = \frac{[[\text{AlF}_4]^-]}{[[\text{AlF}_3]] \cdot [\text{F}^-]} ;$$

$$\text{soit :} \quad K_{f5} \cdot K_{f4} = \frac{[[\text{AlF}_5]^{2-}]}{[[\text{AlF}_3]] \cdot [\text{F}^-]^2}.$$

Avec $[[\text{AlF}_5]^{2-}] = [[\text{AlF}_3]]$, il vient :

$$K_{f5} \cdot K_{f4} = \frac{1}{[\text{F}^-]^2} ;$$

$$\text{soit :} \quad \text{pF} = -\log [\text{F}^-] = \frac{1}{2} (\log K_{f5} + \log K_{f4}) ;$$

d'où numériquement : **pF = 2,1**.

10 Réactions de complexation

1 ■ a) $\text{Ba}^{2+} / [\text{BaY}]^{2-}$; b) $\text{Zn}^{2+} / [\text{ZnY}]^{2-}$;

c) $\text{Fe}^{2+} / [\text{FeY}]^{2-}$; d) $\text{Cu}^{2+} / [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$;

e) $\text{Fe}^{3+} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2 ■ Un ion complexe $[\text{MY}]^{2-}$ prédomine sur le cation métallique correspondant M^{2+} si $[[\text{MY}]^{2-}] > [M^{2+}]$.

En tenant compte de l'expression de la constante de formation de l'ion complexe :

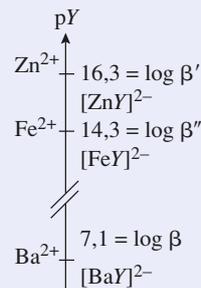
$$K_f = \frac{[[\text{MY}]^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

$$\text{il vient :} \quad \text{pY} = \log K_f + \log \left(\frac{[M^{2+}]}{[[\text{MY}]^{2-}]} \right).$$

On peut considérer que l'ion complexe prédomine sur le cation métallique si $\text{pY} < \log K_f$.

De même, le cation métallique prédomine sur l'ion complexe si $[M^{2+}] > [[\text{MY}]^{2-}]$, c'est-à-dire si $\text{pY} > \log K_f$.

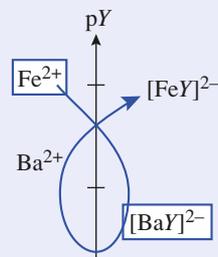
D'où le diagramme de prédominance vertical ci-dessous :



3 ■ a) $\text{Fe}^{2+} + [\text{BaY}]^{2-} = [\text{FeY}]^{2-} + \text{Ba}^{2+}$ K_A^0

$$K_A^0 = \frac{[[\text{FeY}]^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [[\text{BaY}]^{2-}]} = \frac{\beta''}{\beta} = 10^{7,2} = 1,6 \cdot 10^7.$$

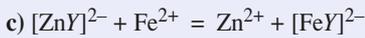
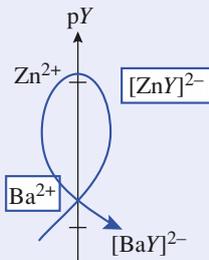
La réaction correspondante est quantitative. Le diagramme vertical ci-dessous confirme $K_A^0 > 1$.



b) $[\text{ZnY}]^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + [\text{BaY}]^{2-}$ K_B^0

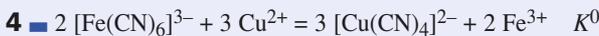
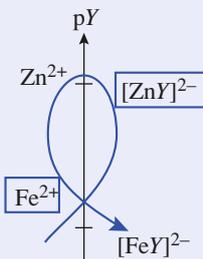
$$K_B^0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [[\text{BaY}]^{2-}]}{[[\text{ZnY}]^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]} = \frac{\beta}{\beta'} = 6,3 \cdot 10^{-10}.$$

La réaction correspondante est très peu avancée. Le diagramme vertical ci-dessous confirme $K_B^0 < 1$.



$$K_C^0 = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [FeY]^{2-}}{[[ZnY]^{2-}] \cdot [Fe^{2+}]} = \frac{\beta''}{\beta'} = 1,0 \cdot 10^{-2}$$

Le diagramme vertical ci-dessous confirme $K_C^0 < 1$.



$$K^0 = \frac{[Cu(CN)_4]^{2-}]^3 \cdot [Fe^{3+}]^2}{[Fe(CN)_6]^{3-}]^2 \cdot [Cu^{2+}]^3} = \frac{\beta_4^3}{\beta_6^2} = 7,9 \cdot 10^{19}$$

Cette réaction est quantitative.

11 Dismutation de complexe

1 ■ Soit K_{d1} la constante de dissociation de l'ion complexe $[Ag(NH_3)]^+$. Le couple correspondant est $Ag^+ / [Ag(NH_3)]^+$.

$$K_{d1} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[[Ag(NH_3)]^+]} = \frac{1}{K_{f1}} = \frac{1}{\beta_1} = 10^{-3,3} = 5,0 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{d1} = 3,3$$

Soit K_{d2} la constante de dissociation de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ en $[Ag(NH_3)]^+$. Le couple correspondant est $[Ag(NH_3)]^+ / [Ag(NH_3)_2]^+$.

$$K_{d2} = \frac{[[Ag(NH_3)]^+] \cdot [NH_3]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = \frac{\beta_1}{\beta_2} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{d2} = 3,9$$

2 ■ Un ion complexe $[ML_n]^{Z+}$ prédomine sur l'espèce $[ML_{n-1}]^{Z+}$ si $[[ML_n]^{Z+}] > [[ML_{n-1}]^{Z+}]$.

Soit en tenant compte de la constante de dissociation relative au couple accepteur de ligands / donneur de ligands correspondant :

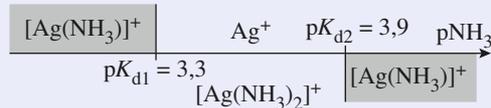
$$K_{dn} = \frac{[[ML_{n-1}]^{Z+}] \cdot [L]}{[[ML_n]^{Z+}]}$$

$$\text{qui s'écrit : } pL = pK_{dn} + \log \left(\frac{[[ML_{n-1}]^{Z+}]}{[[ML_n]^{Z+}]} \right)$$

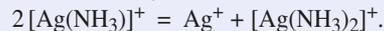
L'ion complexe $[ML_n]^{Z+}$ prédomine sur l'espèce $[ML_{n-1}]^{Z+}$ si $pL < pK_{dn}$.

De même, l'espèce $[ML_{n-1}]^{Z+}$ prédomine sur $[ML_n]^{Z+}$ si $[[ML_{n-1}]^{Z+}] > [[ML_n]^{Z+}]$, c'est-à-dire si $pL > pK_{dn}$.

On en déduit le diagramme de prédominance suivant :

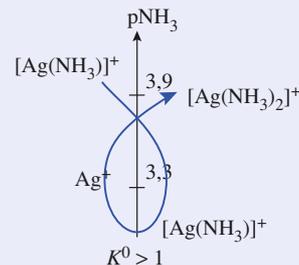


3 ■ Le domaine de prédominance de l'ion ammineargent (I) en tant qu'accepteur de ligands et celui en tant que donneur de ligands sont disjoints : cet ion complexe subit donc une réaction de dismutation (cf. schéma ci-dessous) selon :



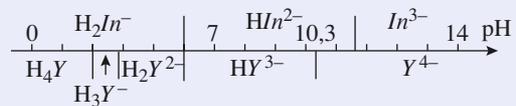
La constante d'équilibre K^0 de cette réaction vaut :

$$K^0 = \frac{[Ag^+] \cdot [[Ag(NH_3)_2]^+]}{[[Ag(NH_3)]^+]^2} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 4,0 > 1$$



12 Dosage des ions Mg^{2+} par l'EDTA

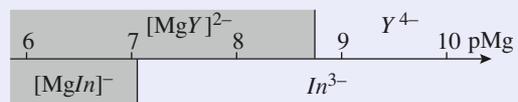
1 ■ On trace les deux diagrammes de prédominance, l'un en fonction du pH :



l'autre en fonction de $pMg = -\log [Mg^{2+}]$,

$$\text{avec } pMg = \log K_f + \log \left(\frac{[\text{ligand}]}{[\text{complexe}]} \right)$$

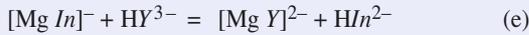
$$\text{ou } pMg = pK_d + \log \left(\frac{[\text{ligand}]}{[\text{complexe}]} \right)$$



2 ■ À $pH = 10,3$, les espèces à considérer sont :

- Y^{4-} , HY^{3-} ;
- HIn^{2-} , Mg^{2+} et HO^- .

Les réactions qui se produisent ont pour équation :



Avant introduction d'EDTA, il s'effectue la réaction (a) : la solution est rouge. Au fur et à mesure du dosage, il se produit d'abord (b) et (c), puis, lorsque la concentration en ion Mg^{2+} devient très faible, il se produit (d) et (e), l'apparition de HIn^{2-} se traduit par un virage au bleu de la solution.

Comme certaines réactions consomment ou produisent des ions HO^- , le milieu doit être tamponné afin, entre autre, que le virage du rouge au bleu soit net, H_2In^- et In^{3-} étant eux-mêmes colorés (en rose ou en orangé).

3 ■ À l'équivalence $n_0(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})_E$, d'où :

$$c_0 = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{c_1 \cdot V_E}{V_0} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

13 Précipitations compétitives (I)

1 ■ On écrit les équations des réactions de précipitation :

• du sulfate de magnésium :



• du sulfate de baryum :



Les quotients de réaction correspondants s'en déduisent :

$$Q_{r1} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{app}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{app}} ;$$

$$Q_{r2} = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{app}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{app}}$$

On détermine les concentrations apportées en ces différentes espèces.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{app}} = \frac{10 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{50} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{app}} = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{app}} = \frac{20 \times 2,0 \cdot 10^{-3}}{50} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans ces conditions :

• $Q_{r1} = 1,6 \cdot 10^{-7} < K_{s1} = 5,0 \cdot 10^{-3}$: le précipité de sulfate de magnésium n'apparaît pas ;

• $Q_{r2} = 1,6 \cdot 10^{-7} > K_{s2} = 1,3 \cdot 10^{-10}$: le précipité de sulfate de baryum apparaît.

On établit le bilan en concentrations, exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, correspondant à cette précipitation :

équation	Ba^{2+}	+	SO_4^{2-}	=	$\text{BaSO}_4(\text{s})$
concentrations : - apportées	$8,0 \cdot 10^{-4}$		$2,0 \cdot 10^{-4}$		-
- après R.P.	$6,0 \cdot 10^{-4}$		ε		solide

La solution finale étant saturée en sulfate de baryum, le produit de solubilité correspondant est vérifié :

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_{s2} ;$$

$$\text{d'où : } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{s2}}{[\text{Ba}^{2+}]} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La composition de la solution à l'équilibre est donc :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

14 Précipitations compétitives (II)

1 ■ Le précipité d'hydroxyde de magnésium (II) est plus soluble que celui d'hydroxyde de mercure (II) puisqu'il disparaît au profit de ce dernier.

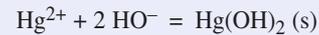
2 ■ Le précipité le moins soluble, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, est celui qui apparaît pour la concentration en ions hydroxyde la plus faible, c'est-à-dire pour :

$$-\log [\text{HO}^-] = -\log \omega = \text{pOH} \text{ le plus élevé.}$$

L'apparition du précipité coïncide avec une diminution de la concentration en ions Hg^{2+} de la solution, ce qui correspond à une diminution du pourcentage des ions mercure (II) en solution. Les ions Hg^{2+} correspondent donc à la courbe ① et les ions Mg^{2+} à la courbe ②.

Les deux points anguleux A et B correspondent à une brusque diminution du pourcentage, et par conséquent de la concentration des cations métalliques considérés, du fait de la réaction de précipitation de ces cations avec les ions hydroxyde. Les points anguleux correspondent donc à l'apparition des précipités.

• En A, l'hydroxyde de mercure (II) précipite selon la réaction d'équation :



On lit alors sur le graphique $\text{pOH}_A = 12,1$, soit :

$$\omega_A = 10^{-\text{pOH}_A} = 7,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or, en A, on est à la limite d'apparition du précipité :

$$[\text{Hg}^{2+}]_A = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À l'apparition du précipité, le quotient de réaction Q_r vaut :

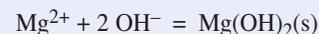
$$Q_r = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \omega^2 = K_s$$

On en déduit :

$$K_s(\text{Hg}(\text{OH})_2) = [\text{Hg}^{2+}]_A \cdot \omega_A^2 = 6,3 \cdot 10^{-26}$$

soit : $\text{p}K_s(\text{Hg}(\text{OH})_2) = -\log K_s(\text{Hg}(\text{OH})_2) = 25,2$.

• En B, l'hydroxyde de magnésium (II) précipite selon l'équation :



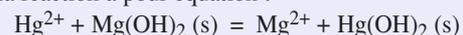
En opérant comme précédemment, on obtient :

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

et :

$$\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \text{p}K'_s = 10,6$$

3 ■ La réaction a pour équation :



La constante K^0 de cet équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{HO}^-]^2}$$

$$= \frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{Hg}(\text{OH})_2)} = 4,0 \cdot 10^{14}.$$

Cette réaction est donc quantitative.

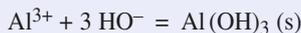
15 Précipitation et complexation

1 ■ Les ions Al^{3+} prédominent sur les ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ lorsque la concentration en ions hydroxyde est faible, c'est-à-dire lorsque : $\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-]$ est élevé.

Les ions Al^{3+} correspondent donc à la courbe ① et les ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à la courbe ②.

2 ■ Le point anguleux A correspond à l'apparition du précipité d'hydroxyde d'aluminium, puisque le pourcentage en ions Al^{3+} en solution chute brusquement, alors que celui en ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ n'a pas encore pris de valeur notable.

L'équation de cette réaction de précipitation s'écrit :



En A, on lit sur le graphique $\text{pOH}_A = 10,5$, soit $\omega_A = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On est alors à la limite d'apparition du précipité : $[\text{Al}^{3+}]_A = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À l'apparition du précipité, le quotient de réaction,

$$Q_r = [\text{Al}^{3+}] \cdot \omega^3, \text{ vaut } Q_r = K_s(\text{Al}(\text{OH})_3).$$

On en déduit $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = [\text{Al}^{3+}]_A \cdot \omega_A^3 = 3,2 \cdot 10^{-33}$;
soit : $\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,5$.

3 ■ Le précipité d'hydroxyde d'aluminium existe dans toute la zone du graphique pour laquelle :

$$\% \text{Al}^{3+} + \% [\text{Al}(\text{OH})_4]^- < 100.$$

En effet, ces pourcentages portent sur l'ensemble de l'aluminium (III).

Par conséquent, le précipité d'hydroxyde d'aluminium existe pour $2,1 \leq \text{pOH} \leq 10,5$, soit :

$$\text{avec } \text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH}, \text{ pour } 11,9 \geq \text{pH} \geq 3,5.$$

4 ■ Au point anguleux B, le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaît. Les courbes montrent que quasiment tout l'aluminium (III) est alors sous forme complexe.

Par conséquent : $[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À la limite de la disparition du précipité :

$$Q_r = [\text{Al}^{3+}]_B \cdot \omega_B^3 = K_s \quad (15.1)$$

On lit $\text{pOH}_B = 2,1$. Or la constante globale de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III) s'écrit :

$$\beta_4 = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot \omega^4}.$$

On peut donc exprimer $[\text{Al}^{3+}]_B$ en fonction de $[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_B$:

$$[\text{Al}^{3+}]_B = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_B}{\beta_4 \cdot \omega_B^4}.$$

En remplaçant dans la relation (15.1), il vient :

$$K_s = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_B}{\beta_4 \cdot \omega_B^4} \cdot \omega_B^3 = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_B}{\beta_4 \cdot \omega_B}.$$

$$\text{D'où : } \beta_4 = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_B}{K_s \cdot \omega_B} ;$$

soit : $\beta_4 = 4,0 \cdot 10^{33}$ et $\log \beta_4 = 33,6$.

16 Séparation de cations métalliques par précipitation de sulfures

Notons M^{2+} les cations métalliques ; il y aura précipité si les concentrations apportées en M^{2+} et en S^{2-} vérifient :

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] \geq K_s$$

$$\text{soit : } [S^{2-}] \geq \frac{K_s}{c'} \quad (a)$$

La concentration en sulfure d'hydrogène étant maintenant constante, $[S^{2-}]$ s'exprime simplement en fonction de K_{A1} , K_{A2} , c et $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\text{En effet : } K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[S^{2-}] \cdot h^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\text{d'où : } [S^{2-}] = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{h^2} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c}{h^2} \quad (b)$$

En reportant la relation (a) dans la relation (b), il vient :

$$\frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c}{h^2} \geq \frac{K_s}{c'}$$

$$\text{d'où : } h^2 \leq \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c \cdot c'}{K_s}$$

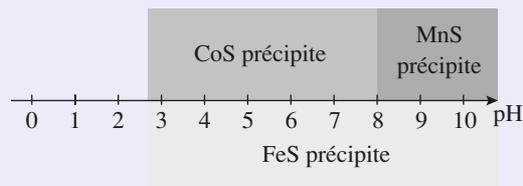
$$\text{soit : } \text{pH} \geq \frac{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} - \log(c \cdot c') - \text{p}K_s}{2} \quad (c)$$

Numériquement, le sulfure métallique MS , de produit de solubilité K_s , précipite si :

$$\text{pH} \geq 13 - \frac{1}{2} \text{p}K_s ;$$

- soit :
- pour MnS , si $\text{pH} \geq 8,2$;
 - pour FeS , si $\text{pH} \geq 4,4$;
 - pour CoS , si $\text{pH} \geq 2,8$.

Le document ci-dessous résume les résultats obtenus :



4

Équilibres d'oxydoréduction

RAPPELS DE COURS

► RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

- Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle des électrons sont échangés entre un réducteur et un oxydant.
- Un *réducteur* est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.
- Un *oxydant* est une espèce atomique, moléculaire ou ionique, susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons.

► NOMBRE D'OXYDATION

Le degré d'oxydation ou nombre d'oxydation, souvent noté n.o., permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément. C'est un nombre entier algébrique noté en chiffres romains qui se détermine à l'aide des quelques règles rappelées ci-dessous :

- le n.o. d'un élément dans un ion monoatomique est égal à son nombre algébrique de charge électrique ;
- dans un édifice polyatomique, on attribue *arbitrairement* les électrons des doublets qui lient deux éléments de l'édifice à celui de plus grande électronégativité, notée χ . Le n.o. de ces éléments est égal au nombre de charge qui leur est ainsi fictivement attribué (voir *chapitre 6*) ;
- d'après la conservation de la charge, dans un édifice polyatomique du type $(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 A_{x_3}^3)^z$:

$$\sum(x_i \times \text{n.o.}(A^i)) = z.$$

Ainsi, pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2 \text{ n.o.}(\text{Cr}) + 7 \text{ n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$.

- Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, divalent, est lié à des éléments moins électronégatifs que lui et $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$.

Des exceptions sont à noter pour :

- les peroxydes dans lesquels existe une liaison O – O, où $n.o.(O) = -I$;
- le difluorure d'oxygène OF_2 dans lequel $n.o.(O) = +II$, car $\chi(F) > \chi(O)$.
- Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, monovalent, est lié à des éléments plus électronégatifs que lui et $n.o.(H) = +I$.

Des exceptions pour les hydrures métalliques dans lesquels $n.o.(H) = -I$, car $\chi(H) > \chi(M)$.

- Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; il diminue lorsque l'élément est réduit.

- Une réaction chimique au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie est une réaction rédox.

La variation du nombre d'oxydation de chaque élément concerné correspond au nombre d'électrons échangés (*application à l'équilibrage des demi-équations électroniques*) :

$$\Delta n.o. \text{ positif} \Leftrightarrow \Delta n.o. \text{ électrons perdus}$$

$$\Delta n.o. \text{ négatif} \Leftrightarrow |\Delta n.o.| \text{ électrons gagnés.}$$

La somme des variations des n.o. des éléments concernés affectés de leurs nombres stœchiométriques est nulle (*application à l'équilibrage des équations des réactions rédox*).

► PILES ÉLECTROCHIMIQUES

- Une demi-pile est constituée par l'oxydant et le réducteur conjugués d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur.

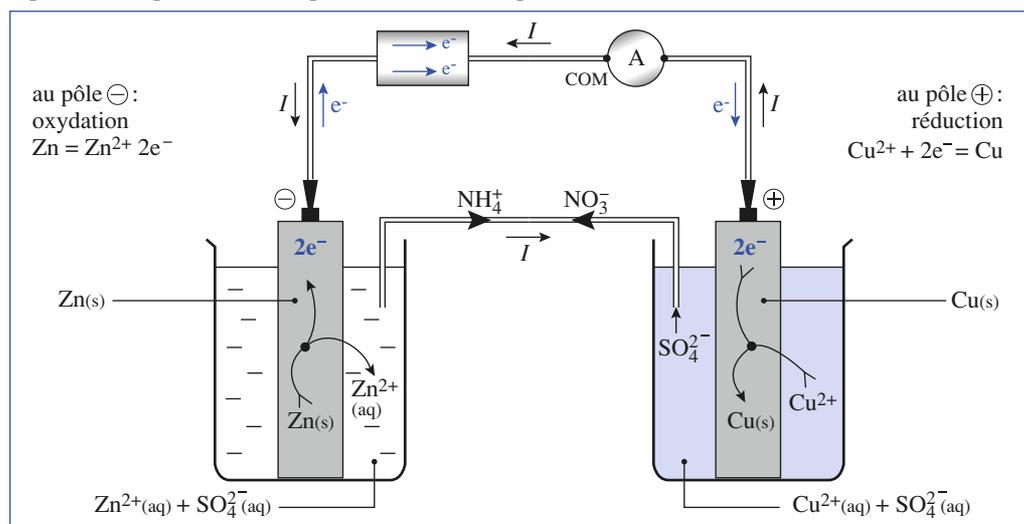
Le conducteur assurant la jonction avec le milieu extérieur est appelé *électrode*.

Une électrode siège d'une oxydation est une *anode*.

Une électrode siège d'une réduction est une *cathode*.

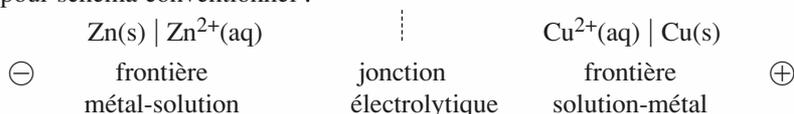
- Une cellule électrochimique est constituée par deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique (paroi poreuse ou solution gélifiée d'électrolyte).

Le terme « pile » désigne une cellule électrochimique fonctionnant en générateur. Le *document 1* représente la pile réalisée à partir des deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu :



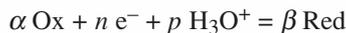
Doc. 1.

Cette pile a pour schéma conventionnel :



► FORMULE DE NERNST – APPLICATIONS

• Soit un couple rédox dont la demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique s'écrit :



Ce couple est caractérisé par un potentiel d'oxydoréduction, noté $E(\text{Ox} / \text{Red})$, dont la valeur est donnée par la *formule de Nernst* :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^0(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha (a(\text{H}_3\text{O}^+))^p}{(a(\text{Red}))^\beta} \right) \quad (1)$$

expression dans laquelle :

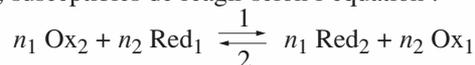
- $E^0(\text{Ox} / \text{Red})$ est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T ;
- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- T est la température exprimée en kelvin (K) ;
- F est la constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $a(\text{Ox})$ est l'activité de l'espèce oxydante, $a(\text{Red})$ celle de l'espèce réductrice et $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ celle de l'ion H_3O^+ , avec :
 - pour le solvant, ici l'eau, $a(\text{H}_2\text{O}) = 1,00$;
 - pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase : $a(X) = 1,00$;
 - pour un gaz X supposé parfait : $a(X) = \frac{p(X)}{p^0}$ avec $p^0 = 1,00 \text{ bar}$;
 - pour un soluté X dilué : $a(X) = \frac{[X]}{c^0}$ avec $c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Par souci de simplification, on n'écrit généralement pas c^0 et p^0 dans les relations de Nernst, mais alors $[X]$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p(X)$ en bar.

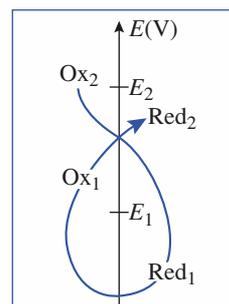
À 25°C , on prendra souvent $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$, ou même $0,060 \text{ V}$, *mais attention aux chiffres significatifs lors des calculs !*

- L'électrode choisie pour référence est l'électrode standard à hydrogène, qui met en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. À toute température : $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.
- Les domaines de prédominance, ou d'existence selon le cas, des espèces Ox et Red se déduisent de cette expression. On peut distinguer différentes situations (*cf.* tableau, page suivante).
- Lorsqu'on met en présence les constituants de deux couples rédox, la réaction naturelle qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel rédox le plus élevé, sur le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel rédox le plus faible (règle dite du gamma γ) : la réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs n'a pas été totalement consommé (*doc.* 2).

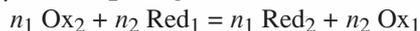
Soit un couple $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$, de potentiel d'oxydoréduction E_1 , et un couple $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$, de potentiel d'oxydoréduction E_2 , susceptibles de réagir selon l'équation :



- Si $E_2 > E_1$, la réaction a lieu dans le sens 1 ou sens direct.
- Si $E_2 < E_1$, la réaction a lieu dans le sens 2 ou sens inverse.
- Si $E_2 = E_1$, le système est en équilibre et n'évolue pas.



Doc. 2. Règle du γ : avec $E_2 > E_1$ la réaction naturelle correspond à :



les deux espèces Ox et Red sont en solution		l'une des espèces est en solution, l'autre est solide	l'une des espèces est en solution, l'autre est gazeuse
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{s})$ $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-$ $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$
$E = E^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$	$E = E^0 + 0,01 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$	$E = E^0 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$	$E = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{p(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$
La frontière correspond toujours à E^0 , car $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$	La frontière dépend des concentrations des espèces, des conventions choisies pour les concentrations sur la frontière (bien lire l'énoncé !) et du pH	La frontière dépend de la concentration limite fixée pour $\text{Fe}^{2+} : c$	La frontière dépend de $p(\text{Cl}_2)$ et de $[\text{Cl}^-]$ imposées dans l'énoncé

• Dans un système en équilibre, tous les couples Ox / Red présents ont le même potentiel E . Cette propriété est utilisée pour :

1) déterminer la constante d'équilibre d'une réaction rédox :

$$n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 = n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1, \quad K^0 = \frac{(a(\text{Ox}_1)_{\text{éq}})^{n_2} (a(\text{Red}_2)_{\text{éq}})^{n_1}}{(a(\text{Red}_1)_{\text{éq}})^{n_2} (a(\text{Ox}_2)_{\text{éq}})^{n_1}};$$

en écrivant que :

$$E_{1\text{éq}} = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)_{\text{éq}}}{a(\text{Red}_1)_{\text{éq}}} \right) = E_{2\text{éq}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)_{\text{éq}}}{a(\text{Red}_2)_{\text{éq}}} \right).$$

il vient :

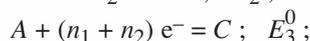
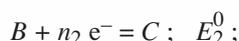
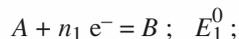
$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}. \quad (2)$$

Attention ! si $n_1 = n_2 = n$:

$$\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Red}_2 + \text{Ox}_1 \quad \text{et} \quad K^0 = 10^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}.$$

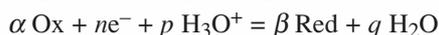
Si l'écart des potentiels rédox $E_2^0 - E_1^0$ est supérieur à 0,25 V, la réaction est quantitative ;

2) déterminer le potentiel standard d'un couple rédox à partir d'autres potentiels connus :



en écrivant que $(n_1 + n_2) E_{3\text{éq}} = n_1 E_{1\text{éq}} + n_2 E_{2\text{éq}}$, il vient $E_3^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$.

• Le pouvoir oxydant d'un couple Ox / Red peut dépendre du pH :



$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha \cdot h^p}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$= E^0 - \frac{0,06 \times p}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right).$$

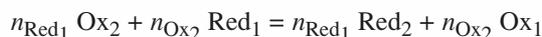
$E'^0 = E^0 - \frac{0,06 \times p}{n} \text{pH}$ est appelé potentiel standard apparent en fonction du pH.

• Le pouvoir oxydant du couple Ox / Red diminue si l'espèce oxydante participe à des réactions de précipitation ou de complexation ; il augmente si c'est le réducteur qui participe à de telles réactions.

▮ DOSAGES D'OXYDORÉDUCTION

• Doser une espèce en solution, c'est déterminer sa concentration dans cette solution.

La réaction utilisée pour un tel dosage doit être unique, rapide et quantitative :



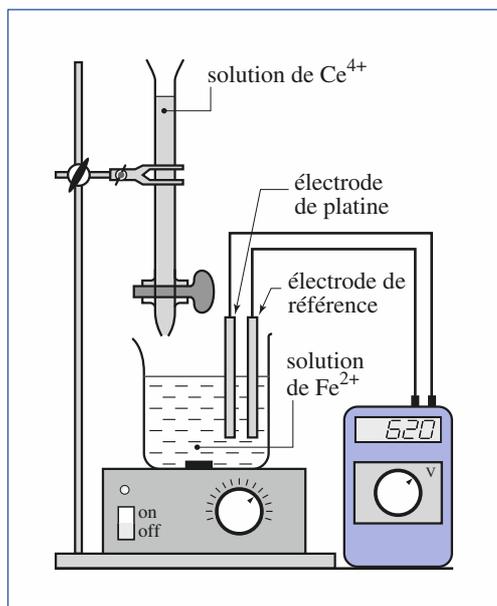
• À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire que la quantité d'électrons que peut capter l'oxydant est alors égale à la quantité d'électrons que peut céder le réducteur :

$$n_{\text{Ox}_2} C_{\text{Ox}_2} V_{\text{Ox}_2} = n_{\text{Red}_1} C_{\text{Red}_1} V_{\text{Red}_1}. \quad (3)$$

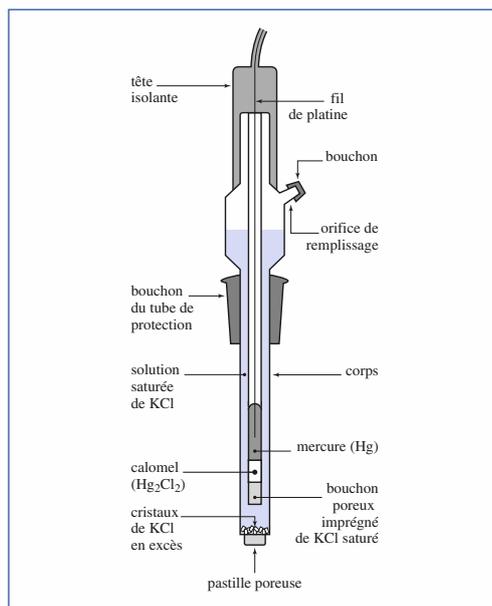
• Le dosage peut être :

– colorimétrique : l'équivalence est alors repérée par le changement de teinte du mélange réactionnel si un des réactifs est coloré ou le changement de teinte d'un indicateur coloré rédox dont le potentiel rédox se situe au voisinage du potentiel rédox des couples du mélange réactionnel à l'équivalence ;

– potentiométrique : on mesure la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure (électrode de platine donnant le potentiel des couples présents en solution par exemple) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé) (*doc. 3 et 4*). L'évolution du potentiel des couples en solution lors du dosage permet de déterminer l'équivalence, les potentiels rédox standard de certains couples rédox pourront alors se déduire des tracés effectués.



Doc. 3. Dispositif utilisé pour le dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .



Doc. 4. Schéma d'une électrode au calomel saturé.

É N O N C É S

1 Réactions rédox en milieu acide

Équilibrer les équations des réactions, qui se produisent en milieu acide, proposées ci-dessous :

- a) $\text{HBrO} + \text{Br}^- = \text{Br}_2$
 b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- = \text{Cr}^{3+} + \text{I}_3^-$
 c) $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_3^- + \text{O}_2$

Conseils

Équilibrer une équation revient à ajuster ses nombres stœchiométriques.

- Rechercher le n.o. des éléments mis en jeu.
- Assurer la conservation des éléments autres que H et O, puis déterminer les coefficients stœchiométriques de manière que la somme de variations des n.o. des éléments mis en jeu, affectés de leurs coefficients, soit nulle.
- Assurer la conservation de la charge globale à l'aide d'ions H_3O^+ (milieu acide).
- Assurer la conservation des éléments hydrogène et oxygène à l'aide de molécules H_2O .

2 Réactions rédox en milieu basique

Équilibrer les équations des réactions, qui se produisent en milieu basique, proposées ci-dessous :

- a) $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 = \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$
 b) $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^{2-}$
 c) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- = \text{I}^- + \text{HAsO}_4^-$

Conseils

- Opérer comme pour l'exercice 3 en assurant la conservation de la charge à l'aide d'ions HO^- (milieu basique). On peut aussi équilibrer avec H_3O^+ et H_2O , puis éliminer les ions H_3O^+ en ajoutant autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H_3O^+ et tenir compte de la réaction acido-basique $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$.

3 Potentiel d'électrode

1 ■ Écrire les demi-équations électroniques en solution aqueuse relatives aux couples proposés ci-dessous :

- a) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$; b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{g})$;
 c) $\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; d) $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$;
 e) HClO/Cl^- ; f) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
 g) $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$; h) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}(\text{s})$.

2 ■ Écrire les relations de Nernst correspondantes.

3 ■ En déduire le potentiel que prend, par rapport à une électrode à hydrogène, une électrode :

- a) d'argent dans une solution saturée de chlorure d'argent ;
 b) de platine dans une solution contenant du thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du tétrathionate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 c) d'argent dans une solution de dicyanoargentate (I) de sodium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de cyanure de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 d) de platine dans une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est égal à zéro et dans laquelle barbote du dioxyde de carbone sous une pression de $0,60 \text{ bar}$;
 e) de platine dans une solution de sulfate de sodium à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est égal à zéro et dans laquelle barbote du dioxyde de soufre sous la pression de $0,25 \text{ bar}$.

Données :

- $E^0(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,221 \text{ V}$;
 $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{g})) = 0,17 \text{ V}$;
 $E^0(\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$;
 $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$;
 $E^0([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}(\text{s})) = -0,38 \text{ V}$;
 $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_A(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,2$.

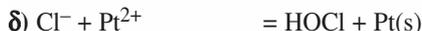
On prendra $\frac{RT}{F} \ln(X) = 0,059 \log(X)$.

Conseils

- 1) Utiliser la variation du n.o. de l'élément mis en jeu pour déterminer le nombre d'électrons échangés.
- 2) Vérifier l'état physique des espèces intervenant. Ne pas oublier les éventuels coefficients stœchiométriques, ainsi que les espèces autres que Ox et Red qui apparaissent dans la demi-équation électronique.
- 3) a) Utiliser le fait que la solution est saturée en chlorure d'argent.

4 Réactions rédox

Ajuster les nombres stœchiométriques des équations des réactions suivantes, réalisées en milieu acide et déterminer les constantes d'équilibre de chacune de ces réactions.



Données :

$$E^0([\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}/\text{Hg}_2(\text{SCN})_2(\text{s})) = 0,238 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ; E^0(\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{CO}_2) = 0,25 \text{ V} ;$$

$$E^0([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,59 \text{ V} ; E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1,52 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}(\text{s})) = 1,20 \text{ V} ; E^0(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V}.$$

Conseils

- Écrire et utiliser les demi-équations électroniques en utilisant la variation du n.o. de l'élément mis en jeu pour déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Déduire de l'équation l'expression de la constante d'équilibre. Pour les relations de Nernst, revoir le conseil de l'exercice 3 à la question 2) Utiliser l'égalité des potentiels rédox de tous les couples rédox présents à l'équilibre.

5 Oxydation du plomb

À $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute une masse m de plomb.

1 ■ Tracer les diagrammes de prédominance, ou d'existence, des espèces relatives à ces couples en prenant comme concentrations limites c_1 pour le couple relatif à l'argent et $\frac{c_1}{2}$ pour le couple relatif au plomb.

2 ■ Écrire l'équation de la réaction qui se produit et déterminer sa constante de réaction.

3* ■ Déterminer la composition finale de la solution, ainsi que le potentiel, par rapport à l'électrode standard à hydrogène, d'une électrode d'argent plongeant dans la solution si la masse m de plomb introduite vaut :

a) $m = 1,20 \text{ g}$; b) $m = 0,41 \text{ g}$.

Données :

$$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V} ; E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ;$$

$$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Conseils

- 1) Écrire les demi-équations électroniques. Donner la relation de Nernst et calculer la valeur correspondante dans les conditions proposées. En déduire le domaine d'existence de chacun des métaux.
- 2) Déduire de l'équation l'expression de la constante d'équilibre. Utiliser l'égalité des potentiels rédox de tous les couples rédox présents à l'équilibre.
- 3) Étudier la quantitativité éventuelle de la réaction. Déterminer la nature du réactif limitant et en déduire la composition du système final. Utiliser la relation de Nernst sans oublier de repasser des quantités de matière aux concentrations.

6 Degrés d'oxydation de l'uranium

D'après Mines de Paris MP, 2000.

On donne ci-dessous les potentiels rédox standard (à $\text{pH} = 0$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) des principaux couples de l'uranium. Les indices (s) et (aq) désignent respectivement les espèces en phase solide et en solution aqueuse.

Couple rédox	$\text{U}^{3+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})$	$\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}^{3+}(\text{aq})$	$\text{UO}_2^+(\text{aq})/\text{U}^{4+}(\text{aq})$	$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})/\text{UO}_2^+(\text{aq})$
$E^0(\text{V})$	-1,80	-0,63	+0,60	+0,05

On prendra $(RT \ln(10))/F = 0,060 \text{ V}$ à 298 K .

1 ■ Donner le degré (ou nombre) d'oxydation de l'uranium dans chacune des espèces indiquées.

2 ■ Calculer le potentiel rédox standard du couple $\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})$.

3 ■ En milieu acide, $\text{UO}_2^+(\text{aq})$ subit une dismutation. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation de la réaction de dismutation. Définir, puis calculer la constante de la réaction de dismutation.

Conseils

- 1) L'oxygène est plus électronégatif que l'uranium. Revoir, si nécessaire, les *Rappels de cours* sur le nombre d'oxydation.
- 2) Écrire la demi-équation d'oxydoréduction et en déduire la relation de Nernst en tenant compte de l'état physique des espèces mises en jeu.
- 3) Dans une réaction de *dismutation*, le réactif est une espèce amphotère qui réagit en tant qu'oxydant et en tant que réducteur. Utiliser les différents degrés d'oxydation de l'uranium pour trouver son réducteur conjugué et son oxydant conjugué.

7 Médiامتutation

1 ■ Établir l'expression du potentiel rédox des couples IO_3^-/I_2 et I_2/I^- en fonction du pH en prenant les concentrations des espèces considérées égales à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et calculer ces potentiels à $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 10,0$.

2 ■ Tracer un diagramme de prédominance, à $\text{pH} = 0$, et $\text{pH} = 10$, des espèces relatives aux couples rédox IO_3^-/I_2 et I_2/I^- en prenant les concentrations des espèces considérées égales à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la frontière. Que peut-on en déduire quant à la stabilité du diiode à ces pH ?

3 ■ On dispose d'un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de $\text{pH} = 10$ contenant $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'iodate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{IO}_3^-$) et $n_2 = 0,020 \text{ mol}$ d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$).

Que va-t-il se passer si on acidifie la solution ?

4* ■ Quelle concentration maximale en diiode peut-on ainsi obtenir, si on considère que cette addition n'entraîne pas de variation du volume de la solution ?

Quel est alors le pH de la solution ?

Quelle est la quantité d'acide fort qu'il faut ajouter à cette solution pour obtenir 90 % de cette concentration maximale ?

Données :

$$E^0(\text{IO}_3^- / \text{I}_2(\text{aq})) = 1,19 \text{ V} ; E^0(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}.$$

Conseils

1) Écrire les demi-équations électroniques et les relations de Nernst correspondantes.

2) Des espèces de domaine de prédominance disjoints ne peuvent coexister en tant qu'espèces majoritaires.

3) Déduire la réaction qui se produit de la nature de l'espèce iodée stable en milieu acide.

4) Déterminer la constante de la réaction.

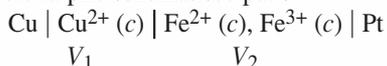
Déterminer la nature du réactif limitant et la concentration maximale en diiode c_{max} du système final.

En déduire l'avancement volumique de la réaction correspondant à $[\text{I}_2] = 0,90 c_{\text{max}}$, la concentration en ions hydronium correspondante et le pH final.

Déduire de la stœchiométrie de la réaction, des pH initial et final et de l'avancement volumique de la réaction la quantité d'acide fort alors ajoutée.

8 Pile

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; V_1 et V_2 étant les volumes des solutions de chacun des compartiments.

1 ■ Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et sa f.é.m. initiale.

2 ■ Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de cette pile et calculer la constante de réaction correspondante.

3 ■ Une solution de nitrate d'ammonium assure la jonction électrique entre les deux demi-piles.

Analyser les déplacements des porteurs de charges à l'intérieur de la pile, sous oublier le pont, au cours de son fonctionnement.

4* ■ Les métaux étant présents en net excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition de chaque compartiment de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qu'elle a globalement débité pour :

a) $V_1 = V_2 = 25,0 \text{ mL}$; b) $V_1 = 25,0 \text{ mL}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$.

Données :

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

Conseils

1) Écrire les demi-équations électroniques et les relations de Nernst correspondantes ; calculer les potentiels rédox dans ces conditions. Faire un schéma de la pile.

2) Déduire de la polarité de la pile le sens du courant à l'extérieur de la pile, les réactions aux électrodes et donc la réaction de fonctionnement.

3) Déduire, de l'équation de la réaction rédox qui a lieu, l'expression de la constante d'équilibre. Utiliser l'égalité des potentiels rédox de tous les couples rédox présents à l'équilibre.

4) La pile cesse de débiter lorsque sa f.é.m. s'annule, c'est-à-dire lorsque le système électrochimique est en équilibre.

Utiliser la quantitativité éventuelle de la réaction.

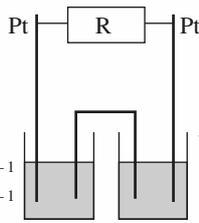
Travailler en concentrations lorsque les volumes des solutions des deux demi-piles sont égaux, mais en quantités de manière lorsqu'ils sont différents et déterminer la composition des demi-piles à l'équilibre final.

À l'aide d'une demi-équation électronique, relier la quantité d'électrons échangés à la variation de la quantité de réactif limitant.

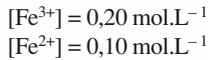
9 Pile de concentration

D'après e3a PC, 2001.

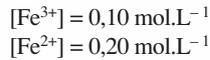
Le système réactionnel est une pile électrochimique utilisant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, schématisée sur la figure ci-dessous :



becher A :



becher B :



Dans le becher A, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux, $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, et $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique, $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$, totalement dissous.

Dans le becher B, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux, $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, et $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique, $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$, totalement dissous.

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au chlorure de sodium KCl. R est une grande résistance.

Dans la relation de Nernst, on prendra $RT \ln(10)/F = 0,059 \text{ V}$. À titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est $E^0 = 0,77 \text{ V}$.

1 ■ Déterminer la différence de potentiel $V_A - V_B$ initiale dans cette pile. Dans quel sens les électrons circulent-ils ?

2 ■ En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le becher correspondant (par exemple Fe_A^{3+} pour les Fe^{3+} du becher A), écrire l'équation traduisant le fonctionnement de la pile. Quelle est sa constante d'équilibre ?

3 ■ Déterminer les concentrations finales en Fe^{3+} et Fe^{2+} à l'équilibre.

Conseils

A. 1) Cf. exercice 8.

3) Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement en distinguant par des indices les espèces des deux demi-piles.

La pile cesse de débiter lorsque sa f.é.m. s'annule, c'est-à-dire lorsque le système électrochimique est en équilibre. Travailler en concentrations puisque les volumes des solutions des deux demi-piles sont égaux. Déterminer la composition des demi-piles à l'équilibre final en distinguant à l'aide des indices A et B les concentrations des espèces dans les deux demi-piles après avoir déterminé l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.

10 Pile à combustible

D'après Concours Mines d'Als, 2001.

L'extraction du pétrole s'accompagne de la libération de méthane ; l'exploitation terrestre permet la récupération de ce gaz et son acheminement par gazoduc, ce qui n'est pas

possible à partir d'une plate-forme d'exploitation offshore. Aujourd'hui, le méthane ainsi libéré s'échappe dans l'atmosphère. Pour diminuer le rejet de ce gaz qui contribue à l'effet de serre, les pétroliers envisagent de le recueillir pour le transformer en méthanol, plus facile à transporter. Le méthanol peut être ensuite utilisé en synthèse organique ; il peut aussi servir de combustible thermique, ou encore alimenter une pile d'oxydoréduction.

Données :

e = charge élémentaire = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/F = 0,060 \text{ V}$; produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

$\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$, potentiel standard à $\text{pH} = 0$: $E^0_1 = 0,18 \text{ V}$;

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, potentiel standard à $\text{pH} = 0$: $E^0_2 = 1,78 \text{ V}$;

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$, potentiel standard à $\text{pH} = 0$: $E^0_3 = 0,68 \text{ V}$.

1 ■ Le fonctionnement de la pile envisagée suppose l'oxydation du méthanol en ion carbonate. Écrire la demi-équation rédox correspondante et calculer la masse de méthanol oxydée par heure pour un courant de 1,0 A.

Compte tenu des objectifs écologiques annoncés, pourquoi faudra-t-il effectuer la réaction en milieu basique ?

2 ■ On réalise une pile utilisant des électrodes de platine, les combustibles étant le méthanol et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée) ; faire un schéma de principe de la pile. On placera, en justifiant : anode, cathode, pôles « plus » et « moins ».

3 ■ Écrire les demi-équations rédox mises en jeu dans cette pile, ainsi que les potentiels de Nernst correspondants.

4 ■ Écrire l'équation de fonctionnement de la pile, en milieu basique ; se fera-t-elle d'autant mieux que le milieu sera plus ou moins basique ?

Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

Conseils

1) Utiliser la demi-équation d'oxydoréduction et relier la quantité d'électrons échangés à :

1. l'avancement de la réaction ;

2. la quantité d'électricité mise en jeu $Q = I \cdot \Delta t$

Pour simplifier la résolution du problème, on écrira les demi-équations d'oxydoréduction en milieu acide.

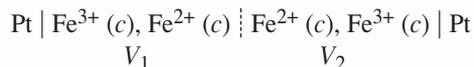
2) Revoir, si nécessaire, le fonctionnement d'une pile dans les *Rappels de cours*.

3) Revoir, si nécessaire, l'exercice 3.

4) Revoir, si nécessaire, les *Rappels de cours*. Prendre en compte la basicité du milieu et utiliser le produit ionique de l'eau.

11 Formation d'un complexe

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = V_2 = 50,0 \text{ mL}$.

On ajoute une quantité $n = 5,00 \text{ mmol}$ de fluorure de sodium dans le compartiment ① de cette pile et on mesure une f.é.m. $\mathcal{E} = 0,66 \text{ V}$.

- 1 ■ Quelle est la polarité de la pile ainsi réalisée ?
- 2* ■ Déterminer la constante de formation globale de l'ion complexe tétrafluoroferrate (III) $[\text{FeF}_4]^-$.
- 3* ■ Déterminer $E^0([\text{FeF}_4]^-/\text{Fe}^{2+})$; conclure.

Donnée :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

Conseils

- 1) Déduire de la réaction de complexation qui a lieu dans la demi-pile ① une relation d'ordre sur les concentrations en ions fer (II) et (III).
- 2) Exprimer la f.é.m. de cette pile en fonction de la concentration (inconnue) en ions fer (III) dans la demi-pile ①.
En déduire $[\text{Fe}^{3+}]_1$.
Faire un tableau d'avancement.
- 3) Exprimer la relation de Nernst pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $[\text{FeF}_4]^-/\text{Fe}^{2+}$, et procéder par identification en faisant apparaître β_4 .

12 Détermination d'un produit de solubilité

D'après Concours Centrale M et Mines d'Albi, Alès.

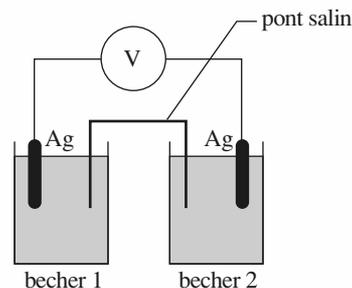
On réalise la pile ci-dessous.

Deux électrodes d'argent plongent dans deux bechers et sont reliées par un millivoltmètre. Entre les deux bechers se trouve un pont salin contenant une solution gélifiée de nitrate d'ammonium.

Dans le becher 1, on introduit 25 mL de chlorure de potassium de concentration $c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ plus une goutte de solution très diluée de nitrate d'argent : on observe un léger trouble blanchâtre.

Dans le becher 2, on introduit 25 mL de nitrate d'argent de concentration $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La tension lue sur le millivoltmètre est 298 mV. La température des solutions est 25 °C.



- 1 ■ Exprimer le potentiel d'oxydoréduction d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions argent (I) à la concentration c .
- 2 ■ Quel est le rôle du pont salin dans la pile ?
- 3 ■ Donner la représentation conventionnelle de cette pile.
- 4 ■ Calculer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent à 25 °C.
- 5 ■ Déterminer $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag})$; conclure.

Donnée :

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}.$$

Conseils

- 1) Utiliser la relation de Nernst.
- 3) Déterminer la nature du trouble blanchâtre observé.
En déduire une relation d'ordre entre les concentrations en ions dans les deux demi-piles, puis la polarité de la pile.
- 4) Donner l'expression de la f.é.m. de la pile en fonction de $[\text{Ag}^+]_2$ et $[\text{Cl}^-]_1$.
Vu la très faible quantité d'ions Ag^+ ajoutés dans la demi-pile ①, $[\text{Cl}^-]_1 \approx [\text{Cl}^-]_1 \text{ init}$.
- 5) Écrire la relation de Nernst pour Ag^+/Ag et AgCl/Ag ; procéder alors par identification en faisant apparaître $pK_s(\text{AgCl})$.

13 Dosage indirect d'une eau de chlore

On considère qu'une eau de chlore est équivalente à une solution contenant uniquement c_1 mole de dichlore dissous par litre de solution. On désire doser cette eau de chlore par iodométrie. On fait réagir une solution d'iodure de potassium en excès sur un volume $V = 1,00 \text{ mL}$ d'eau de chlore de concentration c_1 , préalablement étendue d'eau.

La solution ainsi obtenue est dosée par une solution S de thiosulfate de sodium à $c = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 ■ Écrire l'équation de la réaction rédox du dichlore dissous avec les ions iodure en excès.
Quelle couleur prend la solution ?

2 ■ Écrire l'équation de la réaction de titrage par les ions thiosulfate.

3 ■ Sachant que $V_E = 7,4$ mL de solution S sont nécessaires pour obtenir la décoloration, déterminer c_1 .

4 ■ Sachant que 1°Ch (degré chlorométrique) correspond à une solution réalisée en dissolvant 1,00 L de dichlore gazeux (dans des conditions telles que le volume molaire des gaz $V_m = 22,4$ L.mol⁻¹) dans 1,00 L de solution, exprimer le titre de cette eau de chlore en degré chlorométrique.

Données :

$$E^0(\text{Cl}_2(\text{gaz})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ; E^0(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} ; E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}.$$

L'eau de chlore est une solution aqueuse de dichlore.

●● Conseils

1) et 2) Déduire le sens de la réaction rédox des potentiels rédox standard des couples rédox en présence et utiliser l'équation correspondante.

3) À l'équivalence du dosage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques. Déduire de la stœchiométrie de la réaction du 1), les relations entre les variations des concentrations des espèces intervenant et la quantité initiale de dichlore (ions iode en excès).

14 Dosage d'excès

1 ■ On prélève $V = 5,00$ mL de solution commerciale S de formol (solution aqueuse de méthanal) de concentration c qu'on étend à 1,000 L ; soit S_1 la solution obtenue de concentration c_1 .

Établir la relation existant entre c et c_1 .

2 ■ On prélève dans un erlenmeyer de 250 mL, $V_0 = 20,00$ mL d'une solution de diiode de concentration $c_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans de l'iodure de potassium en excès (on considère, pour simplifier, que la solution de diiode dans l'iodure de potassium contient I_2 dissous, noté I_{2d}) : la solution est brune.

On ajoute 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 2,5 mol.L⁻¹ : la solution devient incolore.

Donner l'équation de la réaction expliquant la décoloration de la solution en milieu basique.

Quelle est alors l'espèce présente susceptible d'oxyder le formol ? Justifier.

3 ■ On ajoute alors $V_1 = 10,00$ mL de solution S_1 à doser, on bouche, on agite et on laisse reposer 15 min à l'obscurité : la solution reste incolore.

Pourquoi laisse-t-on reposer la solution ?

Donner l'équation de la réaction d'oxydation du formol en milieu basique.

4 ■ Au bout des 15 minutes, on ajoute 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à environ 3 mol.L⁻¹ : la solution est alors acide et redevient brune.

Établir l'équation de cette régénération du diiode en excès en milieu acide.

5 ■ On dose alors le diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_2 = 0,0100$ mol.L⁻¹ en ajoutant du thiodène ou de l'empois d'amidon quand la solution devient jaune très pâle : soit $V_2 = 6,50$ mL le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

Quel est le rôle du thiodène, ou de l'empois d'amidon, dans le repérage de l'équivalence ?

Écrire l'équation de la réaction de dosage.

6* ■ À partir des équations des diverses réactions mises en jeu, établir la relation permettant d'obtenir c_1 , puis c . Déterminer c .

Données :

$$E^0(\text{I}_{2d}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,26 \text{ V à pH} = 14,0 ;$$

$$E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_{2d}) = 0,19 \text{ V à pH} = 14,0 ;$$

$$E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{HCOO}^-/\text{HCHO}) = -1,08 \text{ V à pH} = 14,0 ;$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,29 \text{ V à pH} = 14.$$

(E^0 : potentiel standard apparent à pH = 14.)

●● Conseils

1) Au cours de la dilution, la quantité globale de méthanal est conservée.

2) Déduire des potentiels rédox fournis, la nature des espèces iodées stables en milieu basique.

4) Déduire des potentiels rédox fournis, la nature des espèces iodées stables en milieu acide.

5) Écrire, pour chacune des réactions ayant successivement lieu, les relations existant entre les variations des quantités de leurs réactifs et de leurs produits et expliciter les relations obtenues en considérant ces réactions comme totales.

Traduire l'équivalence du dosage réalisé.

15 Dosage potentiométrique (1)

D'après Concours ENS Cachan.

On désire suivre par potentiométrie l'évolution d'une solution de chlorure d'étain (II) dans laquelle on ajoute progressivement du chlorure de fer (III) en milieu très acide.

1 ■ Faire un schéma du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.

2* ■ À un volume $V_0 = 20,0$ mL de chlorure d'étain (II) à $c_0 = 0,100$ mol.L⁻¹, on ajoute progressivement une

solution de chlorure de fer (III) à $c = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume versé.

Donner la valeur numérique de la f.é.m. \mathcal{E} de la pile ainsi constituée pour les valeurs de V suivantes :

5,0 mL, 10,0 mL, 15,0 mL et 20,0 mL,

en justifiant l'emploi des relations utilisées.

Tracer l'allure de $\mathcal{E} = f(V)$.

3 ■ Quelles doivent être les propriétés d'un indicateur rédox pour réaliser un dosage colorimétrique ?

Parmi les indicateurs rédox proposés ci-dessous, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	couleurs (Ox, Red)	$E^0(\text{V})$
rouge neutre	rouge, incolore	0,24
bleu de méthylène	bleu pâle, incolore	0,52
diphénylamine	violet, incolore	0,76
acide <i>N</i> -phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E_2^0 = 0,13 \text{ V}.$$

Pour l'électrode au calomel saturé, $E_{\text{réf}} = 0,24 \text{ V}$.

Conseils

1) Déduire des potentiels rédox standard le sens de la réaction rédox qui a lieu et écrire son équation.

2) Déterminer la constante de cette réaction et vérifier qu'elle est bien quantitative.

Déterminer le volume équivalent et faire un bilan en quantités avant l'équivalence, et après l'équivalence. En déduire, dans chaque cas, les concentrations des deux membres d'un couple et, à l'aide de la relation de Nernst, exprimer la f.é.m. mesurée.

3) Revoir les *Rappels de cours*.

16 Dosage potentiométrique (2)

On veut doser, en milieu très acide, $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de fer (II) de concentration $c_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de peroxodisulfate de potassium ($2 \text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de même concentration. Soit V le volume versé.

1 ■ Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2 ■ Faire un schéma du montage envisagé.

Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.

3* ■ Quel est le volume V_E versé à l'équivalence de ce dosage ?

Calculer le potentiel des couples en solution à l'équivalence.

4* ■ Établir la relation entre le potentiel E des couples présents en solution et le volume V avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de $E = f(V)$ après avoir déterminé les volumes V_1 et V_2 pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement E_1^0 et E_2^0 .

5 ■ Parmi les indicateurs rédox proposés ci-dessous, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus à 0,05 mL près ?

indicateur	couleurs (Ox, Red)	$E^0(\text{V})$
diphénylamine	violet, incolore	0,76
acide <i>N</i> -phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
<i>o</i> -phénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitro- <i>o</i> -phénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V} ;$$

$$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E_2^0 = 2,01 \text{ V}.$$

Conseils

1) Déterminer le n.o. des éléments mis en jeu.

Déduire des potentiels rédox standard le sens de la réaction rédox qui a lieu et écrire son équation.

3) Traduire l'équivalence du dosage.

Déterminer la constante de la réaction et vérifier qu'elle est quantitative.

En déduire le bilan en quantités du système, puis les concentrations à l'équilibre correspondant à l'équivalence.

4) Opérer de la même façon en limitant le bilan aux espèces qui ne sont pas ultraminoritaires.

5) À $V_E - 0,05 \text{ mL}$, l'indicateur coloré doit être majoritairement sous sa forme réduite.

À $V_E + 0,05 \text{ mL}$, l'indicateur coloré doit être majoritairement sous sa forme oxydée.

17 *Propriétés réductrices de la vitamine C

D'après Concours G2E, 2001.

Dans l'organisme humain, la vitamine C intervient du point de vue physiologique surtout par ses propriétés réductrices. Elle permet de maintenir à l'état réduit

certaines composés comme, par exemple, l'ion fer (II) de l'hémoglobine. Elle participe à certaines synthèses biologiques (du collagène, de l'adrénaline...). Au cours de ces réactions, la vitamine C passe de sa forme réduite et active acide ascorbique, $C_6H_8O_6$, à sa forme oxydée et inactive, l'acide déshydroascorbique, $C_6H_6O_6$.

1 ■ Écrire l'équation du couple d'oxydoréduction $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$.

2 ■ On étudie le titrage potentiométrique d'une solution de vitamine C par une solution de sulfate de cérium (IV). Un volume $V_a = 40,0$ mL de solution d'acide ascorbique de concentration molaire $c_a = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ est placé dans un becher de 150 mL. On plonge dans cette solution deux électrodes, une électrode de référence au calomel (dichlorure de dimercure (I)) et une électrode de mesure en platine. Ces deux électrodes sont reliées à un millivoltmètre de haute impédance. Le tout étant placé sur un agitateur magnétique, on verse progressivement dans la solution d'acide ascorbique, avec une burette graduée, une solution de sulfate de cérium (IV), $Ce^{4+} + 2 SO_4^{2-}$, de concentration molaire $c_0 = 4,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le volume de sulfate de cérium (IV) est noté V_0 . Calculer la constante d'équilibre $K^0(298\text{ K})$ de la réaction qui se produit entre l'acide ascorbique et l'ion $Ce^{4+}(aq)$. Conclure sur la validité de ce titrage potentiométrique. La valeur de la constante d'équilibre est-elle le seul critère à retenir ? Justifier.

3 ■ Faire un schéma simplifié de l'électrode au calomel qui montre la chaîne électrochimique de cette électrode. Écrire le potentiel de Nernst de cette électrode et donner la condition pour laquelle cette électrode peut servir de référence.

4 ■ La solution de sulfate de cérium (IV) de concentration c_0 doit être préparée dans une solution d'acide sulfurique environ 2 mol.L⁻¹. Justifier ce mode opératoire en utilisant les produits de solubilité de l'hydroxyde de cérium (IV) et de l'hydroxyde de cérium (III).

5 ■ Déterminer la valeur du volume V_E de solution de sulfate de cérium (IV) versé à l'équivalence et le potentiel alors indiqué par l'électrode de platine, par rapport à E.S.H., en admettant que le pH de la solution est égal à zéro.

6 ■ Pour $0 < V_0 < V_E$, donner l'expression du potentiel indiqué par l'électrode de platine, par rapport à E.S.H., en fonction de V_0 et V_E .

Faire l'application numérique pour $V_0 = 5, 10$ et 15 mL. On admettra que le pH de la solution reste égal à zéro.

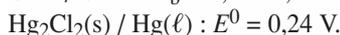
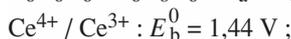
7 ■ Pour $V_0 > V_E$, donner l'expression du potentiel indiqué par l'électrode de platine, par rapport à E.S.H., en fonction de V_0 et V_E .

Faire l'application numérique pour $V_0 = 25, 30$ et 40 mL.

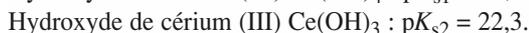
8 ■ Tracer l'allure de la courbe donnant le potentiel de l'électrode de platine E_{Pt} , par rapport à E.S.H., en fonction du volume V_0 de cérium (IV) versé. Préciser les points particuliers.

Données :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :



Produits de solubilité à 298 K :



Produit ionique de l'eau à 298 K : $pK_e = 14,0$.

$RT \ln(10)/F = 0,060 \text{ V à } 298 \text{ K.}$

●● Conseils

- 2) Revoir, si nécessaire, l'exercice 4.
- 3) Revoir, si nécessaire, les *Rappels de cours*. Prendre garde à l'état physique des espèces chimiques intervenant.
- 4) Revoir, si nécessaire, les conditions de précipitation dans les *Rappels de cours* du chapitre 4.
- 5) 6) 7) Le système obtenu, après chaque addition de réactif, évolue toujours vers un état d'équilibre.

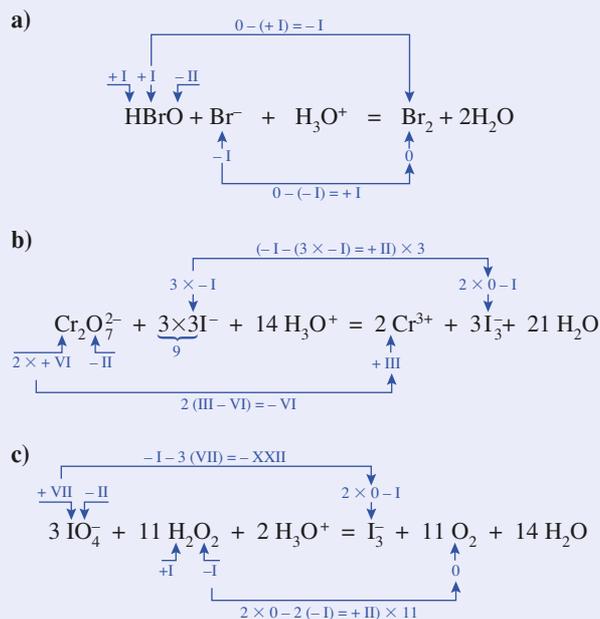
C O R R I G É S

1 Réactions rédox en milieu acide

L'équilibrage, ou ajustement des nombres stœchiométriques, d'une réaction rédox en milieu acide se déroule en quatre phases :

- détermination des coefficients (ou nombres) stœchiométriques des réactifs et des produits de manière à ce que la somme des variations des n.o. des éléments concernés (après avoir assuré leur conservation) affectés de leur coefficient stœchiométrique soit nulle ;
- conservation des autres éléments lorsqu'ils diffèrent de H et O ;
- conservation de la charge globale à l'aide d'ions H_3O^+ ;
- conservation des éléments H et O à l'aide de H_2O .

En opérant ainsi, on obtient :

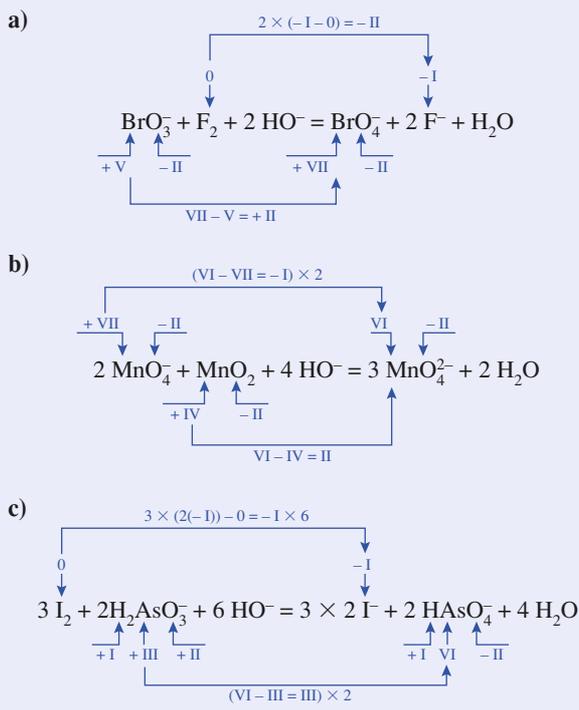


2 Réactions rédox en milieu basique

L'équilibrage, ou ajustement des nombres stœchiométriques, d'une réaction rédox en milieu basique se déroule en quatre phases :

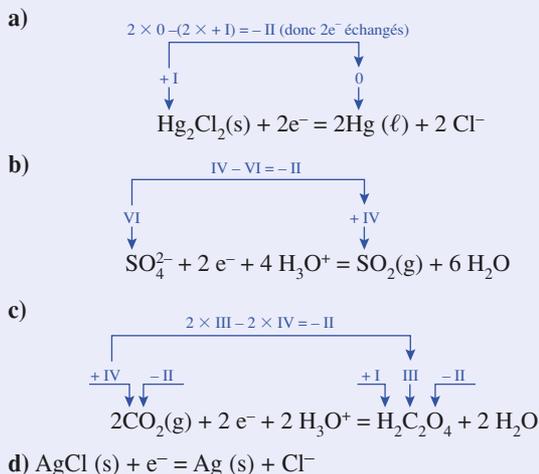
- détermination des coefficients (ou nombres) stœchiométriques des réactifs et des produits de manière à ce que la somme des variations des n.o. des éléments concernés (après avoir assuré leur conservation) affectés de leur coefficient stœchiométrique soit nulle ;

- conservation des autres éléments lorsqu'ils diffèrent de H et O ;
 - conservation de la charge globale à l'aide d'ions HO^- ;
 - conservation des éléments H et O à l'aide de H_2O .
- En opérant ainsi, on obtient :

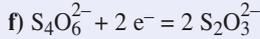
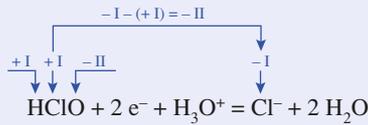


3 Potentiel d'électrode

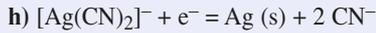
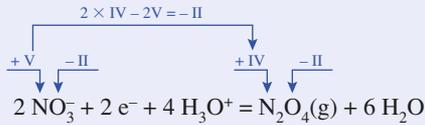
1 ■ On écrit les demi-équations électroniques des couples considérés.



e)



g)



2 ■ Les équations de Nernst se déduisent des demi-équations électroniques :

$$E_a = E_a^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E_a^0 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] ;$$

$$E_b = E_b^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p^0}{p(\text{SO}_2)} \right) ;$$

$$E_c = E_c^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p^2(\text{CO}_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(p^0[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4])^2} \right) ;$$

$$E_d = E_d^0 + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_d^0 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] ;$$

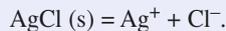
$$E_e = E_e^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) ;$$

$$E_f = E_f^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right) ;$$

$$E_g = E_g^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p^0}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \right) ;$$

$$E_h = E_h^0 + 0,059 \log \left(\frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{CN}^-]^2} \right) .$$

3 ■ a) Une solution saturée de chlorure d'argent est telle que :



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] , \text{ soit } [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} .$$

$$E_d = E_d^0 - 0,059 \log \sqrt{K_s} = 0,221 + \frac{0,059}{2} pK_s = \mathbf{0,51 \text{ V}} .$$

$$\text{b) } E_f = 0,08 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{0,010}{(0,020)^2} \right) = \mathbf{0,12 \text{ V}} .$$

$$\text{c) } E_h = -0,38 + 0,059 \log \left(\frac{0,010}{(0,10)^2} \right) = \mathbf{-0,38 \text{ V}} .$$

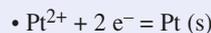
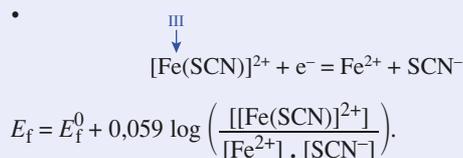
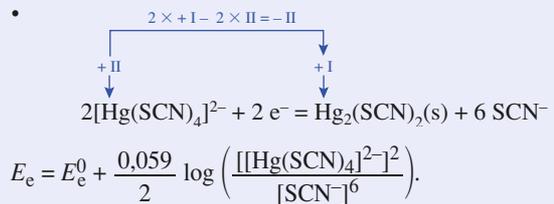
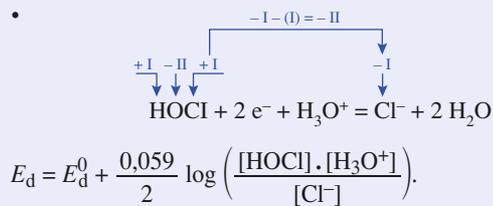
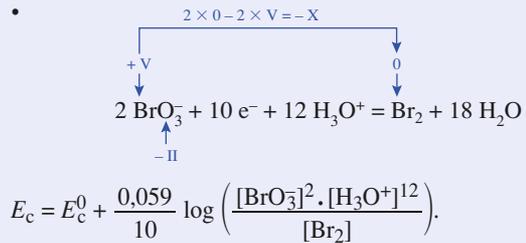
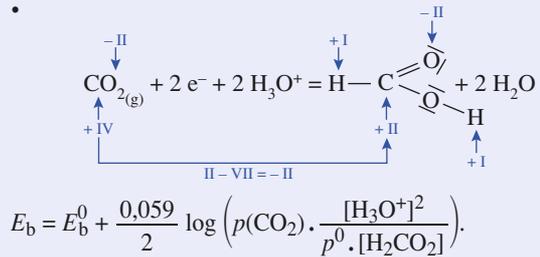
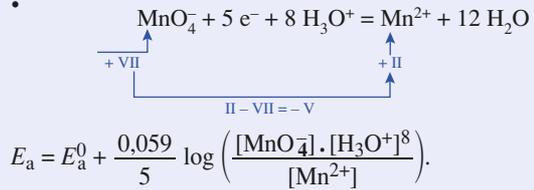
d) Au pH = 0 imposé à la solution, l'acide oxalique est l'espèce majoritaire $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$E_c = -0,49 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(0,60)^2 \times 1^2}{(1,0)^2 \times 0,030} \right) = \mathbf{-0,46 \text{ V}} .$$

$$\text{e) } E_b = 0,17 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{0,05 \times 1^4 \times 1,0}{0,25} \right) = \mathbf{0,15 \text{ V}} .$$

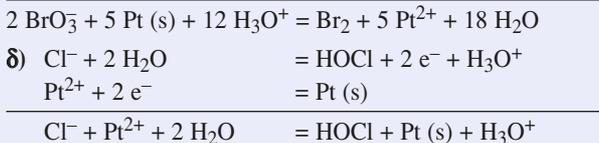
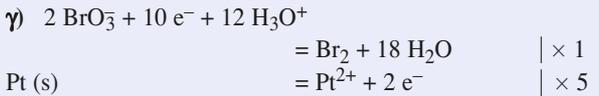
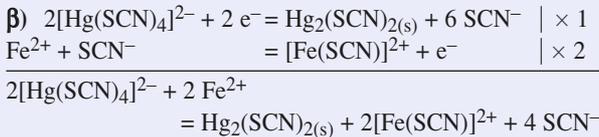
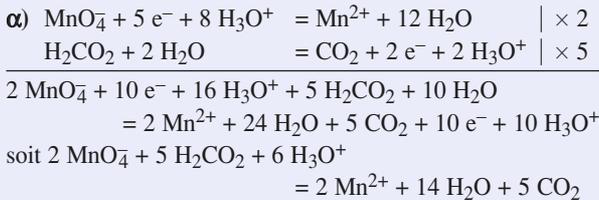
4 Réactions rédox

Puisqu'on doit ajuster les nombres stœchiométriques des équations et déterminer leur constante d'équilibre, on écrit les demi-équations d'oxydoréduction des couples considérés, puis les relations de Nernst correspondantes.



$$E_g = E_g^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pt}^{2+}] .$$

Combinons les demi-équations d'oxydoréduction



La constante d'une réaction rédox se détermine en écrivant qu'à l'équilibre les potentiels de tous les couples présents sont égaux.

Ainsi, pour la réaction α) :

$$\begin{aligned} K_\alpha &= \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot p^5(\text{CO}_2)}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_2]^5 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^6 p^{0,5}} \\ E_a &= E_a^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]^8} \right) = E_b \\ &= E_b^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p(\text{CO}_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p^0 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_2]} \right), \text{ soit :} \\ E_a^0 - E_b^0 &= \frac{0,059}{10} \log \left(\frac{p^5(\text{CO}_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{10}}{p^{0,5} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_2]^5} \times \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}} \right) \\ &= \frac{0,059}{10} \log K_\alpha, \text{ d'où :} \end{aligned}$$

$$K_\alpha = 10^{\frac{2 \times 5(E_a^0 - E_b^0)}{0,059}} = 3,6 \cdot 10^{213}$$

De la même façon :

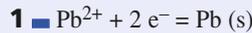
$$\begin{aligned} K_\beta &= \frac{[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]^2 \cdot [\text{SCN}^-]^4}{[[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2} = 10^{\frac{2 \times 1(E_c^0 - E_d^0)}{0,059}} \\ &= 1,2 \cdot 10^{-12} \\ K_\gamma &= \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Pt}^{2+}]^5}{[\text{BrO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} = 10^{\frac{2 \times 5(E_c^0 - E_d^0)}{0,059}} = 1,7 \cdot 10^{54} \end{aligned}$$

En opérant de même pour la réaction δ) (où $n_1 = n_2$) :

$$\begin{aligned} E_d &= E_d^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{HOCl}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) \\ &= E_g = E_g^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pt}^{2+}], \text{ soit :} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_g^0 - E_d^0 &= \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{HOCl}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \times \frac{1}{[\text{Pt}^{2+}]} \right) \\ &= \frac{0,059}{2} \log K_\delta, \text{ d'où :} \\ K_\delta &= \frac{[\text{HOCl}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]} = 10^{\frac{2(E_g^0 - E_d^0)}{0,059}} = 6,8 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

5 Oxydation du plomb



La relation de Nernst s'écrit :

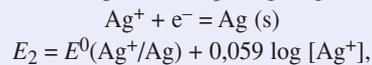
$$E_1 = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$

À la frontière F , correspondant à la concentration limite

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{lim}} = \frac{c_1}{2} :$$

$$\begin{aligned} E_{1F} &= E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{c_1}{2} \right) \\ &= -0,13 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{2} \right) = -0,18 \text{ V.} \end{aligned}$$

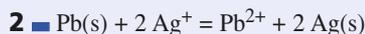
En opérant de même pour le couple Ag^+/Ag :



soit, pour une concentration limite $[\text{Ag}^+]_{\text{lim}} = c_1$ à la frontière F' :

$$\begin{aligned} E_{2F'} &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log c_1 \\ &= 0,80 + 0,059 \log (5,0 \cdot 10^{-2}) = 0,72 \text{ V.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{c} -0,18 \qquad \text{Ag} \qquad \qquad \qquad \text{Ag}^+ \\ \text{Pb} \quad | \quad \text{Pb}^{2+} \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad \text{Ag}^+ \end{array} \rightarrow E(\text{V})$$



$$K_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

À l'équilibre, les potentiels rédox de tous les couples présents sont égaux :

$$\begin{aligned} E_{1\text{éq}} &= E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = E_{2\text{éq}} \\ &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+], \end{aligned}$$

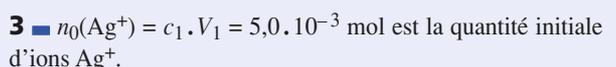
d'où :

$$\begin{aligned} E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) \\ &= 0,059/2 \log K_r \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$K_r = 10^{\frac{2[E_0^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_0^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})]}{0,059}} = 3,3 \cdot 10^{31}$$

La réaction est donc quantitative.



$$a) n_0(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{M(\text{Pb})} = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Comme $n_0(\text{Pb}) > \frac{n_0(\text{Ag}^+)}{2}$: le plomb est en excès.

équation	Pb	+ 2 Ag ⁺	=	Pb ²⁺	+ 2 Ag
quantités (mol) :					
- apportées	5,79 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻³		0	0
- finales	3,29 · 10 ⁻³	ε		2,5 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻³

La concentration finale de la solution en ions Pb²⁺ est :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n_f(\text{Pb}^{2+})}{V_1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La constante de la réaction permet de déterminer la concentration finale de la solution en ions Ag⁺ :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_r}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3,3 \cdot 10^{31}}} = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À l'équilibre, les potentiels de tous les couples présents sont égaux, ainsi :

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \log(2,5 \cdot 10^{-2}) = -0,18 \text{ V.}$$

De même :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,059 \log(2,8 \cdot 10^{-17}) = -0,18 \text{ V.}$$

$$b) n_0(\text{Pb}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < \frac{n_0(\text{Ag}^+)}{2}.$$

Le plomb est donc le réactif limitant.

équation	Pb	+ 2 Ag ⁺	=	Pb ²⁺	+ 2 Ag
quantités (mol) :					
- apportées	2,0 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻³		0	0
- finales	0	1,0 · 10 ⁻³		2,0 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻³

Le système final ne correspond pas à une situation d'équilibre chimique, tout le plomb a été consommé.

Le potentiel de l'électrode d'argent est celui du seul couple présent Ag⁺/Ag :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 0,68 \text{ V}$$

puisque :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V_1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6 Degrés d'oxydation de l'uranium

1 ■ U(s) : degré d'oxydation 0 ;

U³⁺(aq) : degré d'oxydation + III ;

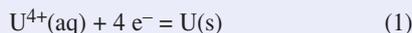
U⁴⁺(aq) : degré d'oxydation + IV.

UO₂⁺ : n.o.(U) + 2 n.o.(O) = + I ;

soit, avec n.o.(O) = - II, n.o.(U) = + V.

UO₂²⁺ : en procédant de même, on obtient n.o.(U) = + VI.

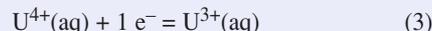
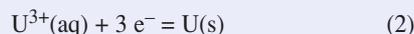
2 ■ La demi-équation d'oxyréduction du couple U⁴⁺(aq)/U(s) s'écrit :



D'où la relation de Nernst correspondante :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,060}{4} \log [\text{U}^{4+}] \text{ avec } E_1^0 = E^0(\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})).$$

Écrivons les demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu U⁴⁺(éq) ou U(s) :



Les relations de Nernst correspondantes s'écrivent :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,060}{3} \log [\text{U}^{3+}] ;$$

$$E_3 = E_3^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{U}^{3+}]} \right).$$

À l'équilibre d'un système comportant toutes ces espèces, les potentiels d'oxydoréduction de tous les couples présents sont égaux :

$$E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}} = E_{3\text{éq}}.$$

Par suite : $4 E_{1\text{éq}} = 3 E_{2\text{éq}} + E_{3\text{éq}}$;

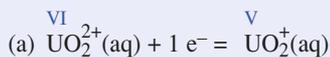
soit $4 E_1^0 + 0,060 \log [\text{U}^{4+}]$

$$= 3 E_2^0 + E_3^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{U}^{4+}] [\text{U}^{3+}]}{[\text{U}^{3+}]} \right).$$

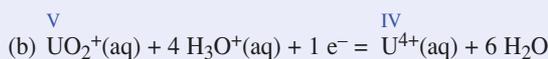
Par identification, il vient :

$$E_1^0 = \frac{3 E_2^0 + E_3^0}{4} = -1,51 \text{ V.}$$

3 ■ L'espèce amphotère UO₂⁺ est l'oxydant conjugué du réducteur U⁴⁺ et le réducteur conjugué de l'oxydant UO₂²⁺. Écrivons les demi-équations d'oxydoréduction et les relations de Nernst correspondant à ces deux couples rédox :

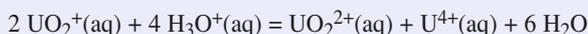


$$E_a = E_a^0 = 0,060 \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{UO}_2^+]} \right).$$



$$E_b = E_b^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{UO}_2^+] \cdot h^4}{[\text{U}^{4+}]} \right).$$

L'équation de la réaction de dismutation s'en déduit :



Soit K la constante d'équilibre associée :

$$K = \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^+]^2 \cdot h^4}.$$

À l'équilibre, les potentiels d'oxydoréduction de tous les couples d'oxydoréduction présents sont égaux :

$$E_a \text{ éq} = E_b \text{ éq} ;$$

$$\text{soit } E_a^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{UO}_2^+]} \right) = E_b^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{UO}_2^+] \cdot h^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) ;$$

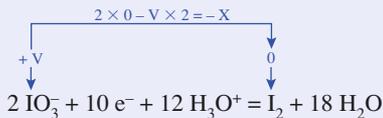
$$E_b^0 - E_a^0 = 0,060 \log K.$$

$$\text{D'où } K = 10^{\left(\frac{E_b^0 - E_a^0}{0,060} \right)} = 1,2 \cdot 10^9.$$

La réaction de dismutation est donc quantitative.

7 Médiatisation

1 ■ La demi-équation d'oxydoréduction du couple IO_3^-/I_2 s'écrit :



La formule de Nernst permet de déterminer son potentiel rédox :

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_1^0 + \frac{0,059}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) \\
 &= 1,19 + 0,0059 \log (0,10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}), \text{ soit :} \\
 E_1 &= \mathbf{1,18 - 0,071 \text{ pH}}.
 \end{aligned}$$

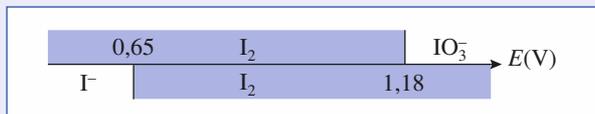
À pH = 0 : $E_1 = 1,18 \text{ V}$ et à pH = 10 : $E_1 = 0,47 \text{ V}$.

• En opérant de même pour le couple I_2/I^- , il vient :

$$\begin{aligned}
 & \text{I}_{2\text{aq}} + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ I}^- \\
 E_2 &= E_2^0 + 0,059/2 \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \\
 E_2 &= 0,62 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{0,10} \right) \\
 E_2 &= \mathbf{0,65 \text{ V}} \text{ indépendant du pH}.
 \end{aligned}$$

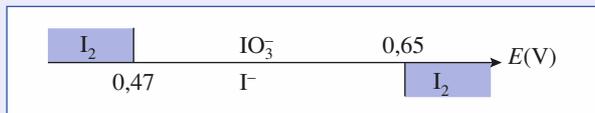
2 ■ Les potentiels déterminés dans la question 1) correspondant aux potentiels aux frontières. Les diagrammes demandés s'en déduisent :

• à pH = 0



Les domaines de prédominance du diiode en tant qu'oxydant et en tant que réducteur ont une partie commune importante : il est donc stable en solution à pH = 0.

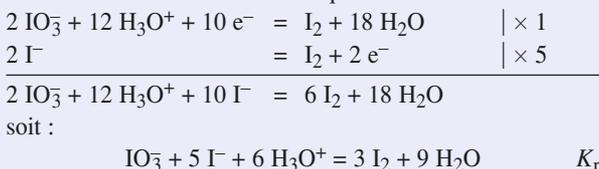
• À pH = 10,0



Les domaines de prédominance du diiode en tant qu'oxydant et en tant que réducteur sont disjoints :

le diiode n'est donc pas stable en solution à pH = 10,0 ; il se dismute en ions iodure et iodate.

3 ■ En milieu acide, les domaines de prédominance des ions iodure et iodate sont disjoints : ils ne peuvent donc coexister en solution et réagissent pour donner du diiode selon une réaction de médiatisation d'équation :



$$4 \quad K_r = \frac{[\text{I}_2]^3}{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{I}^-]^5 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^6}.$$

On exprime l'égalité des potentiels rédox des couples présents à l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 E_{1\text{éq}} &= E_1^0 + \frac{0,059}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) = E_{2\text{éq}} \\
 &= E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right), \text{ soit :}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_1^0 - E_2^0 &= \frac{0,059}{10} \log \left(\frac{[\text{I}_2]^5 \cdot [\text{I}^-]}{[\text{I}^-]^{10} \cdot [\text{IO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} \right) \\
 &= \frac{0,059}{2} \log K_r^2, \text{ d'où :}
 \end{aligned}$$

$$K_r = 10^{\frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{48}}.$$

La réaction peut donc être considérée comme quantitative.

équation	IO_3^-	$+ 5 \text{ I}^-$	$+ 6 \text{ H}_3\text{O}^+ =$	$3 \text{ I}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O}$
concentrations (mol. L⁻¹) :				
- apportées	1,0 · 10 ⁻³	0,20	$h_0 + \frac{n}{V}$	0
- finales	1,0 · 10 ⁻³ - ξ_V	0,20 - 5 ξ_V	h	3 ξ_V

La concentration maximale de diiode qu'on peut obtenir vaut donc, en considérant le volume de la solution comme constant :

$$\begin{aligned}
 c_{\text{max}} &= [\text{I}_2]_{\text{max}} = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{0,30 \cdot 10^{-3}}{0,100} \\
 &= 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Lorsque $[\text{I}_2] = 90 \%$, $c_{\text{max}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\xi_V = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La constante de la réaction permet de déterminer la concentration finale en ions hydronium de la solution et donc son pH :

$$K_r = \frac{(3 \xi_V)^3}{(1,0 \cdot 10^{-3} - \xi_V) \cdot (0,20 - 5 \xi_V)^5 \cdot h^6}, \text{ d'où :}$$

$$h = \sqrt[6]{\frac{(3 \xi_V)^3}{K_r (1,0 \cdot 10^{-3} - \xi_V) (0,20 - 5 \xi_V)^5}}$$

donc $h = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = -\log h = \mathbf{8,1}$.

La quantité n d'acide fort ajoutée pour cela se déduit des résultats ci-dessus :

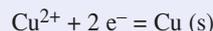
$$h = h_0 + \frac{n}{V} - 6 \xi_V; \text{ d'où } n = V(h + 6 \xi_V - h_0).$$

$$\text{ Or } \begin{cases} h \ll 6 \xi_V \text{ donc } n \approx 6 \xi_V \cdot V, \text{ soit } n = \mathbf{5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \\ h_0 \ll 6 \xi_V \end{cases}$$

8 Pile

1 ■ Le potentiel de chaque électrode est le potentiel rédox du couple présent dans la demi-pile correspondante.

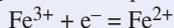
• Pour la demi-pile ①, on a le couple Cu^{2+}/Cu de demi-équation d'oxydoréduction :



Son potentiel rédox se détermine avec la formule de Nernst :

$$E_1 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = \mathbf{0,31 \text{ V}}$$

• Pour la demi-pile ②, on a le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

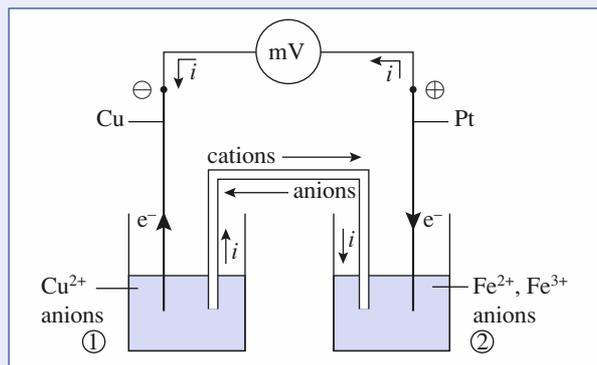


$$E_2 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = \mathbf{0,77 \text{ V}}$$

• $E_2 > E_1$: c'est l'électrode de platine qui constitue la borne positive de la pile.

\mathcal{E}_0 est la f.é.m. initiale de la pile considérée.

$$\mathcal{E}_0 = E_2 - E_1 = \mathbf{0,46 \text{ V}}$$

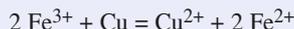


2 ■ À l'extérieur de la pile, le courant circule de la borne positive vers la borne négative et les électrons circulent en sens inverse, c'est-à-dire de l'électrode de cuivre vers l'électrode de platine.

Les réactions aux électrodes s'en déduisent :

- électrode de cuivre : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$
- électrode de platine : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit donc :



Lorsque la pile fonctionne, le système évolue dans le sens direct, ou sens 1, de cette équation.

La constante K_r de cette réaction se détermine en exprimant l'égalité des potentiels de ces deux couples à l'équilibre :

$$E_1 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = E_2$$

$$= E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right);$$

soit :

$$\begin{aligned} E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) \\ &= \frac{0,059}{2} \times \log K_r; \end{aligned}$$

d'où :

$$K_r = 10^{\frac{2(E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))}{0,059}} = \mathbf{3,8 \cdot 10^{14}}$$

3 ■ Lorsque la pile débite, les ions sont responsables du passage du courant à l'intérieur de celle-ci : les cations se déplacent dans le même sens que le courant et les anions en sens contraire. Ainsi :

- dans la demi-pile ① : des ions Cu^{2+} pénètrent dans le pont, des ions NO_3^- quittent le pont et passent en solution ;
- dans la demi-pile ② : des ions NH_4^+ quittent le pont et passent en solution, des anions présents pénètrent dans le pont.

4 ■ Puisque le cuivre métallique est en excès, la pile cesse de débiter quand sa f.é.m. s'annule, c'est-à-dire quand le système électrochimique est en équilibre.

a) Les deux volumes étant égaux, on peut établir un bilan en concentrations :

équation	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$			
concentrations (mol. L ⁻¹) :				
- apportées	0,10	excès	0,10	0,10
- finales	ε	excès	0,20	0,15

La constante de la réaction permet de déterminer la concentration finale en ions fer (III) :

$$K_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2}, \text{ d'où :}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{K_r}} = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La quantité $n(e^-)$ d'électrons globalement échangés se déduit de la demi-équation relative au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par exemple :

$$n(e^-) = -\Delta n(\text{Fe}^{3+}) = n_0(\text{Fe}^{3+}).$$

Par suite, la quantité d'électricité globalement débitée par la pile vaut :

$$Q = n(e^-) \cdot F = n_0(\text{Fe}^{3+}) \cdot F = c \cdot V \cdot F = \mathbf{2,4 \cdot 10^2 \text{ C}}$$

b) Les deux volumes sont différents, on doit établir un bilan en quantités de matière :

équation	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$			
quantités (mmol) :				
- apportées	1,0	excès	1,0	2,5
- finales	ε	excès	2,0	3,0

Les concentrations finales des différentes espèces ioniques valent donc :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \mathbf{0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ; [\text{Cu}^{2+}] = \mathbf{0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{K_r}} = \mathbf{3,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

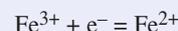
En opérant comme en a) :

$$Q = n_0(\text{Fe}^{3+}) \cdot F,$$

$$\text{soit : } Q = \mathbf{96,5 \text{ C}}$$

9 Pile de concentration

1 ■ La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :



La relation de Nernst correspondante s'en déduit :

$$E = E^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

avec $E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

Déterminons les potentiels des électrodes plongeant dans les solutions A et B :

$$E_A = E^0 + 0,059 \log \left(\frac{0,20}{0,10} \right);$$

$$E_B = E^0 + 0,059 \log \left(\frac{0,10}{0,20} \right).$$

Ainsi $E_A > E_B$.

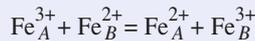
$$V_A - V_B = E_A - E_B = 0,059 \log(4,0) = \mathbf{0,036 \text{ V}}.$$

L'électrode de platine de la demi-pile A constitue la borne positive de cette pile : les électrons circulent, à l'extérieur de la pile, de l'électrode B vers l'électrode A.

2 ■ Écrivons les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface des électrodes lorsque la pile fonctionne :



D'où l'équation de fonctionnement, écrite de façon à ce que son sens direct corresponde au sens d'évolution de ce système.



soit K la constante d'équilibre qui lui est associée :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_A \cdot [\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{3+}]_A \cdot [\text{Fe}^{2+}]_B} = \mathbf{1}.$$

3 ■ Les solutions des deux demi-piles ont le même volume, nous pouvons donc établir un bilan en concentrations, en mol.L⁻¹ :

équation	Fe _A ³⁺	+ Fe _B ²⁺	= Fe _A ²⁺	+ Fe _B ³⁺
concentrations : - apportées	0,20	0,20	0,10	0,10
- finales	0,20 - ξ _V	0,20 - ξ _V	0,10 + ξ _V	0,10 + ξ _V

$$\text{soit : } \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} \right) = \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B} \right);$$

$$\text{donc : } \log \left(\frac{0,20 - \xi_V}{0,10 + \xi_V} \right) = \log \left(\frac{0,10 + \xi_V}{0,20 - \xi_V} \right);$$

$$\text{par suite : } 0,20 - \xi_V = \pm (0,10 + \xi_V).$$

Ces équations admettent pour unique solution :

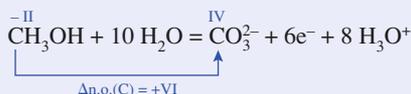
$$\xi_V = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Les concentrations à l'équilibre s'en déduisent :

$$[\text{Fe}^{3+}]_A = [\text{Fe}^{2+}]_B = [\text{Fe}^{2+}]_A = [\text{Fe}^{3+}]_B = \mathbf{0,15 \text{ mol.L}^{-1}}.$$

10 Pile à combustible

1 ■ La demi-équation d'oxydoréduction traduisant l'oxydation du méthanol en ion carbonate s'écrit :



La quantité d'électrons échangés est proportionnelle à la variation de la quantité de méthanol :

$$-\Delta n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(e^-)}{6}. \quad (1)$$

Elle est aussi proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu :

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}. \quad (2)$$

Or, en notant $m(\text{CH}_3\text{OH})$ la masse de méthanol oxydée :

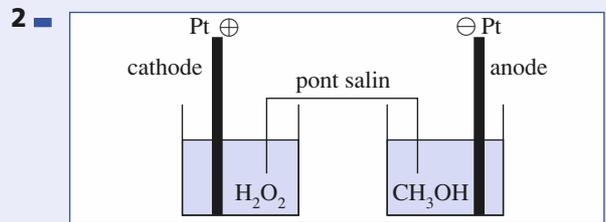
$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = -\Delta n(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{OH}). \quad (3)$$

Les égalités (1), (2) et (3) permettent alors d'écrire :

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{CH}_3\text{OH})}{6F} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{CH}_3\text{OH})}{6e \cdot \mathcal{N}_A}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = \mathbf{0,20 \text{ g}}.$$

En milieu acide, il y aurait formation de dioxyde de carbone, diacide conjugué de la dibase CO_3^{2-} . Or le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre, ce qui va à l'encontre du but écologique recherché.



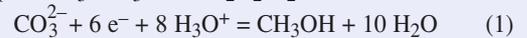
Le méthanol est oxydé en ions carbonate. L'électrode plongeant dans le méthanol constitue donc l'anode.

Des électrons quittent cette électrode et vont dans le circuit extérieur. Par conséquent, dans le circuit extérieur à la pile, le courant circule vers cette électrode qui constitue donc la borne négative de la pile.

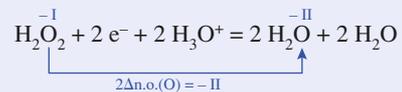
L'électrode plongeant dans l'eau oxygénée est donc la cathode et constitue la borne positive de la pile.

L'eau oxygénée est réduite à la cathode.

3 ■ Écrivons les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,060}{6} \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot h^8}{[\text{CH}_3\text{OH}]} \right)$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,060}{2} \log ([\text{H}_2\text{O}_2] \cdot h^2)$$

4 ■ En milieu basique, l'équation de fonctionnement de la pile s'écrit : $\text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{HO}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$

Lors de l'évolution du système dans le sens direct de l'équation, qui correspond au fonctionnement de la pile, des ions hydroxyde sont consommés. **La réaction se fera d'autant mieux que le milieu sera plus basique.**

Soit K la constante d'équilibre associée à cette équation :

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^3 \cdot [\text{HO}^-]^2}.$$

Vu la très faible quantité d'ions Ag^+ ajoutée en (1), on peut considérer que :

$$[\text{Cl}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c = [\text{Ag}^+]_{(2)}$$

Par suite :

$$K_s = c^2 \cdot 10^{-\frac{\%}{0,059}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ et } \text{p}K_s = 9,7.$$

5 ■ $E_a = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$ pour :
 $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$

$$E_b = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}^+) + 0,059 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

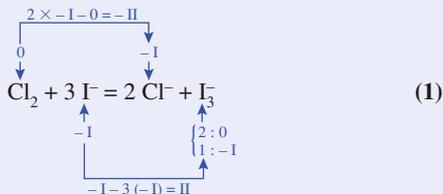
pour : $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$E_a = E_b$, d'où $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{ p}K_s$,
 soit $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,23 \text{ V}$.

La précipitation de Ag^+ abaisse son pouvoir oxydant.

13 Dosage indirect d'une eau de chlore

1 ■ D'après les potentiels rédox standard les couples Cl_2/Cl^- et I_3^-/I^- , le dichlore oxyde les ions iodure selon :



La solution brunit puisque des ions triiodure I_3^- apparaissent au cours de la réaction.

2 ■ $E^0(\text{I}_3^-/\text{I}^-) > E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$: la réaction de titrage des ions triiodure formés par les ions thiosulfate a pour équation :

$$\text{I}_3^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \quad (2)$$

3 ■ À l'équivalence du dosage (2), repérée par la décoloration correspondant à la disparition des ions I_3^- , les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{I}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{c \cdot V_E}{2}$$

Or, puisque la réaction (1) a été réalisée avec des ions iode en excès, tout le dichlore présent dans le prélèvement a été réduit. D'après l'équation (1) :

$$-\Delta n(\text{Cl}_2) = n_0(\text{Cl}_2) = \Delta n(\text{I}_3^-) = n(\text{I}_3^-).$$

On peut déduire de ces résultats :

$$n_0(\text{Cl}_2) = \frac{c \cdot V_E}{2}$$

Or : $n_0(\text{Cl}_2) = c_1 \cdot V$, donc :

$$c_1 \cdot V = \frac{c \cdot V_E}{2}$$

d'où : $c_1 = c \cdot \frac{V_E}{2V} = \frac{0,030 \times 7,4}{2 \times 1,00}$,

soit : $c_1 = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 ■ La solution étudiée a pour concentration en dichlore $c = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut considérer qu'elle a été réalisée

en dissolvant une quantité de dichlore n correspondant à un volume $V_{(g)}$ de dichlore gazeux, $V_{(g)} = c \cdot V' \cdot V_m = 2,5 \text{ L}$, dans $V' = 1 \text{ L}$ de solution.

Le titre de cette eau de chlore est donc de 2,5 °Ch.

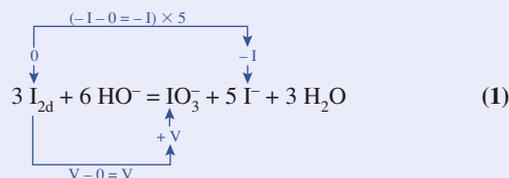
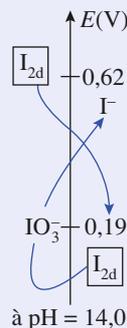
14 Dosage d'excès

1 ■ La quantité globale de méthanal se conserve au cours de la dilution, soit $n(\text{H}_2\text{CO}) = c \cdot V = c_1 \cdot V'$, avec $V' = 1,000 \text{ L}$, d'où :

$$c_1 = c \cdot \frac{V}{V'} = c \cdot \left(\frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{1,000} \right) = 5,00 \cdot 10^{-3} c,$$

soit $c = 100 c_1$.

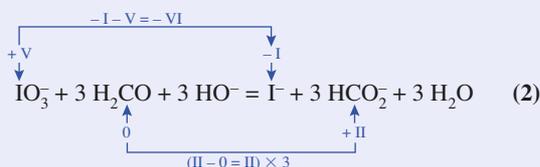
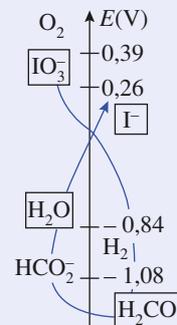
2 ■ Si la solution brune de diiode se décolore lors de l'addition de solution d'hydroxyde de sodium, c'est que le diiode est consommé. L'examen des produits rédox des couples mettant en jeu I_{2d} montre qu'en milieu basique (les espèces apportées sont encadrées dans le diagramme ci-contre), il subit une réaction de dismutation d'équation :



En milieu fortement basique, les espèces qui prédominent en solution sont donc IO_3^- , I^- , H_2CO , HO^- et H_2O .

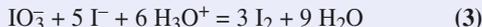
L'espèce susceptible d'oxyder le formol est donc l'ion iodate IO_3^- .

3 ■ D'après les potentiels rédox des couples rédox mis en jeu, la réaction prépondérante qui se produit a pour équation :



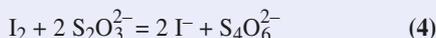
On laisse reposer la solution, car la réaction rédox qui se produit n'est pas instantanée : cela permet au système d'atteindre son état d'équilibre final.

4 ■ Les ions iodate en excès, qui n'ont donc pas réagi avec le formol, réagissent avec les ions iodure présents en excès lors de l'acidification selon une réaction de *médiamutation* d'équation :



5 ■ Le thiodène, ou l'empois d'amidon, permet de repérer plus précisément l'équivalence du dosage.

En effet, en fin de dosage, la solution devient jaune de plus en plus pâle au fur et à mesure de la consommation du diiode. Il est difficile dans ces conditions de repérer l'instant où la solution se décolore totalement. En revanche, en présence de thiodène ou d'empois d'amidon, le diiode donne un complexe fortement coloré (en bleu-noir) : la fin du dosage est alors repérée par la décoloration brutale de la solution.



6 ■ $n_0(\text{I}_2) = c_0 \cdot V_0$ est la quantité initiale de diiode.

• Or, d'après l'équation (1) considérée comme totale :

$$\frac{n_0(\text{I}_2)}{3} = n_0(\text{IO}_3^-) \text{ quantité globale d'ions iodate.}$$

• D'après l'équation (2) :

$$-\Delta n(\text{IO}_3^-) = -\frac{\Delta n(\text{H}_2\text{CO})}{3},$$

$$\text{soit : } n_0(\text{IO}_3^-) - n^f(\text{IO}_3^-) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{CO})}{3},$$

où $n^f(\text{IO}_3^-)$ désigne la quantité d'ions iodate en excès

$$n_0(\text{H}_2\text{CO}) = c_1 \cdot V_1.$$

• D'après l'équation (3) : $n^f(\text{IO}_3^-) = \frac{n^f(\text{I}_2)}{3}$,

où $n^f(\text{I}_2)$ désigne la quantité de diiode régénéré lors de l'acidification.

• D'après l'équation (4) :

$$n^f(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{2}.$$

On en déduit :

$$c_1 \cdot V_1 = 3(n_0(\text{IO}_3^-) - n^f(\text{IO}_3^-)) = \frac{3}{2} (n_0(\text{I}_2) - n^f(\text{I}_2)).$$

$$\text{Soit } c_1 \cdot V_1 = c_0 \cdot V_0 - \frac{c_2 \cdot V_2}{2} \text{ d'où } c_1 = \frac{1}{V_1} \left(c_0 \cdot V_0 - \frac{c_2 \cdot V_2}{2} \right).$$

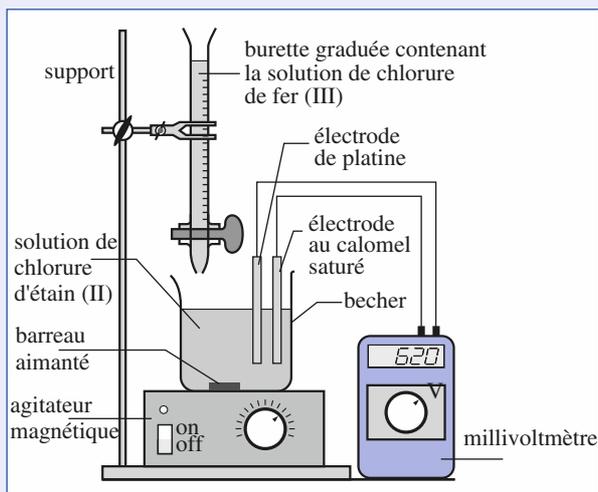
$$\text{Soit } c_1 = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Et d'après (1) : } c = \frac{c_1}{5,00 \cdot 10^{-3}} = 1,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

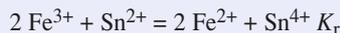
15 Dosage potentiométrique (1)

1 ■ Le montage est représenté ci-dessous. Deux électrodes sont nécessaires :

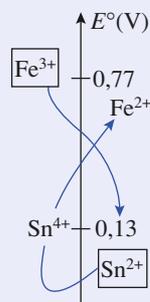
- une électrode de mesure : électrode de platine ;
- une électrode de référence : électrode au calomel saturé, par exemple.



2 ■ Lors de l'addition de la solution de chlorure de fer (III) à la solution de chlorure d'étain (II), il se produit la réaction d'équation (voir le diagramme ci-contre où les espèces apportées sont encadrées) :



$$K_r = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}.$$



La constante de la réaction se détermine en écrivant l'égalité des potentiels des couples rédox en présence à l'équilibre :

$$E_{1\text{éq}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$= E_{2\text{éq}} = E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2} \right)$$

$$= \frac{0,059}{2} \log K_r ;$$

$$\text{d'où } K_r = 10^{\frac{2(E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))}{0,059}} = 4,95 \cdot 10^{21}.$$

La réaction est quantitative.

On détermine le volume V_E versé à l'équivalence de ce dosage, c'est-à-dire lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques :

$$n_0(\text{Sn}^{2+}) = \frac{n(\text{Fe}^{3+})_E}{2} \text{ soit } c_0 \cdot V_0 = \frac{c \cdot V_E}{2},$$

$$\text{d'où } V_E = 2 \frac{c_0}{c} \cdot V_0 = 10,0 \text{ mL}.$$

- On fait un bilan en quantités de matière **avant l'équivalence**, donc pour $V < V_E = 10,0 \text{ mL}$:

équation	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$c \cdot V$	0	0
- finales	$c_0 \cdot V_0 - \frac{c \cdot V}{2}$	ε	$\frac{c \cdot V}{2}$	$c \cdot V$

La f.é.m. \mathcal{E} de la pile constituée par l'électrode de mesure et l'électrode de référence plongeant dans la solution est donnée par :

$$\mathcal{E} = E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}} = E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{c \cdot V}{2 c_0 \cdot V_0 - c \cdot V} \right)$$

- $E_{\text{réf}} = 0,24 \text{ V}$, à $V = 5,0 \text{ mL}$ (demi-équivalence) :
- $\mathcal{E}' = E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}} = 0,13 - 0,24 = -0,11 \text{ V}$.

• **Équivalence** : $V = 10,0 \text{ mL}$

équation	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$2 c_0 \cdot V_0$	0	0
- finales	ε	2ε	$c_0 \cdot V_0$	$2 c_0 \cdot V_0$

La constante de réaction permet de déterminer ε :

$$K_r = \frac{c_0 \cdot V_0 (2 c_0 \cdot V_0)^2 (V + V_0)^3}{\varepsilon (2 \varepsilon)^2 (V + V_0)^3} = \frac{c_0^3 \cdot V_0^3}{\varepsilon^3}$$

$$\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{4 c_0^3 \cdot V_0^3}{4 K_r}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

Par conséquent :

$$\mathcal{E} = E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{c_0 \cdot V_0}{\varepsilon} \right) - E_{\text{réf}} = 0,34 - 0,24,$$

$$\mathcal{E} = +0,10 \text{ V}$$

- Dans le cas présent, on peut aussi calculer \mathcal{E}_E en écrivant qu'à l'équilibre, les potentiels de tous les couples présents sont égaux :

$$E_E = E_E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E_E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}),$$

$$\text{soit } 3 E_E = 2 E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]_E \cdot [\text{Fe}^{3+}]_E}{[\text{Sn}^{2+}]_E \cdot [\text{Fe}^{3+}]_E} \right)$$

Le bilan réalisé à l'équivalence conduit à :

$$E_E = \frac{2 E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{3} = 0,34 \text{ V} ;$$

soit $\mathcal{E}_E = E_E - E_{\text{réf}} = 0,10 \text{ V}$.

• **Après l'équivalence** : $V > 10,0 \text{ mL}$

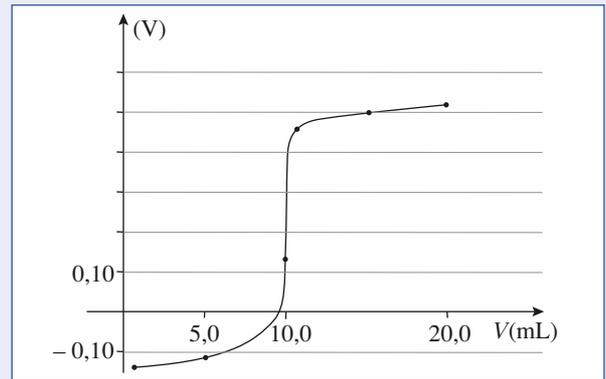
équation	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$c \cdot V$	0	0
- finales	ε	$c \cdot V - 2 c_0 \cdot V_0$	$c_0 \cdot V_0$	$2 c_0 \cdot V_0$

$$\mathcal{E} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) - E_{\text{réf}}$$

$$\mathcal{E} = 0,53 + 0,059 \log \frac{cV - 2 c_0 \cdot V_0}{2 c_0 \cdot V_0}$$

À $V = 15,0 \text{ mL}$, $\mathcal{E} = 0,51 \text{ V}$.

À $V = 20,0 \text{ mL}$, $\mathcal{E} = 0,53 \text{ V}$.

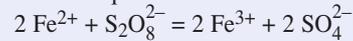


3 ■ Le potentiel rédox de l'indicateur coloré doit se situer au voisinage du potentiel rédox des couples présents en solution à l'équivalence, soit $0,34 \text{ V}$.

Le rouge neutre répond bien à ce critère.

16 Dosage potentiométrique (2)

1 ■ Vu les espèces mises en présence (Fe^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et K^+) et les potentiels rédox des couples ainsi mis en jeu, lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de fer (II), il se produit une réaction rédox d'équation :



2 ■ Cf. exercice 15, 1).

3 ■ À l'équivalence de ce dosage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques ; soit :

$$\frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{2} = n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_E, \text{ soit } \frac{c_0 \cdot V_0}{2} = c_0 \cdot V_E,$$

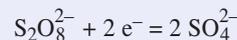
d'où $V_E = V_0/2 = 5,0 \text{ mL}$.

On vérifie que la réaction qui se produit lors de ce dosage est quantitative et on détermine sa constante de réaction en exprimant l'égalité des potentiels des couples présents à l'équilibre :

$$E_{1\text{éq}} = E^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_{2\text{éq}}$$

$$= E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \right),$$

puisque la demi-équation électronique du couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ s'écrit :



$$\text{d'où, avec } K_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$$

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = \frac{0,059}{2} \log K_r ;$$

$$K_r = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}} = 1,1 \cdot 10^{42}$$

On fait un bilan en quantités de matière :

équation	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$\frac{c_0 \cdot V_0}{2}$	0	$c_0 \cdot V_0$
- finales	ε	$\frac{\varepsilon}{2}$	$c_0 \cdot V_0$	$2 c_0 \cdot V_0$

La constante de réaction permet de déterminer ε (qui s'exprime dans ce bilan en moles ; d'où la nécessité de diviser par le volume !) :

$$K_r = \frac{(c_0 \cdot V_0)^2 (2 c_0 \cdot V_0)^2 (V_E + V_0)^3}{\frac{\varepsilon^3}{2} \cdot (V_E + V_0)^4} = \frac{8 c_0^4 \cdot V_0^4}{(V_E + V_0) \cdot \varepsilon^3};$$

$$\text{d'où } \varepsilon = \sqrt[3]{\frac{8 c_0^4 \cdot V_0^4}{(V_E + V_0) \cdot K_r}}, \text{ soit :}$$

$$\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-18} \text{ mol avec } V_0 + V_E = 15 \text{ mL.}$$

On en déduit les concentrations des espèces intervenant :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\varepsilon}{V_0 + V_E} = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2} = 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{SO}_4^{2-}] = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{d'où } E = E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E = 0,77 + 0,059 \log \left(\frac{3,3 \cdot 10^{-2}}{2,1 \cdot 10^{-16}} \right) = \mathbf{1,61 \text{ V.}}$$

4 ■ On fait un bilan en quantités de matière, avant l'équivalence : $V < 5,0 \text{ mL}$:

équation	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$c_0 \cdot V$	0	$c_0 \cdot V_0$
- finales	$c_0 \cdot (V_0 - 2 V)$	ε	$2 c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot (V_0 + 2 V)$

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$= E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{2 c_0 \cdot V}{c_0 (V_0 - 2 V)} \right),$$

soit numériquement avec V exprimé en mL :

$$E = \mathbf{0,77 + 0,059 \log \left(\frac{V}{5,0 - V} \right)} \quad (1).$$

On détermine $V = V_1$ tel que $E = E_1^0$; alors $V_1 = 5,0 - V_1$,

d'où $V_1 = 2,5 \text{ mL} = \frac{V_E}{2}$, c'est la demi-équivalence.

• En opérant de manière identique après l'équivalence, soit pour $V > 5,0 \text{ mL}$.

équation	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$			
quantités : - apportées	$c_0 \cdot V_0$	$c_0 \cdot V$	0	$c_0 \cdot V_0$
- finales	ε	$c_0 \cdot V - \frac{c_0 \cdot V_0}{2}$	$c_0 \cdot V_0$	$2 c_0 \cdot V_0$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \right)$$

$$= E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{c_0 \left(V - \frac{V_0}{2} \right) (V_0 + V)^2}{4 c_0^2 \cdot V_0^2 (V_0 + V)} \right)$$

$$= E_2^0 + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{(2V - V_0)(V_0 + V)}{8 c_0 \cdot V_0^2} \right),$$

soit numériquement avec V exprimé en mL :

$$E = \mathbf{2,01 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{2V^2 + 10,0V - 100}{40,0} \right)}. \quad (2)$$

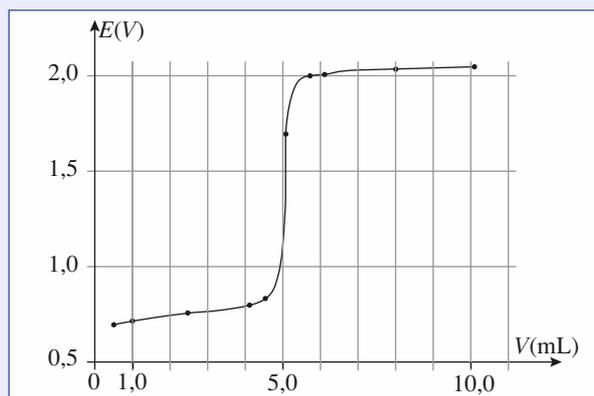
$E = E_2^0$ pour $V = V_2$ tel que $2V_2^2 + 10,0V_2 - 100 = 40,0$;

d'où $V_2 = \mathbf{6,2 \text{ mL}} < 2V_E$.

Pour tracer la courbe demandée, on détermine E pour quelques valeurs de V , sachant qu'à $V = 0$ le potentiel n'est pas défini pour les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ puisqu'en toute rigueur la solution ne contient que des ions Fe^{2+} et SO_4^{2-} .

V(mL)	1,0	2,5	4,0	5,0	6,0	6,2	8,0	10,0
E(V)	0,73	0,77	0,805	1,61	2,00	2,01	2,02	2,03

On obtient alors le tracé ci-après :



5 ■ Pour pouvoir réaliser colorimétriquement ce dosage à 0,05 mL près, l'indicateur coloré doit être majoritairement :

• sous sa forme réduite pour $V = 4,95 \text{ mL}$.

Le potentiel des couples présents en solution vaut alors, d'après la relation (1) : $E_r = 0,89 \text{ V}$;

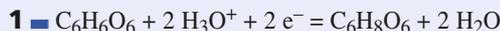
• sous sa forme oxydée pour $V = 5,05 \text{ mL}$.

Le potentiel des couples présents en solution vaut alors, d'après la relation (2) : $E_0 = 1,97 \text{ V}$.

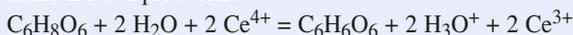
Il est donc nécessaire que le potentiel rédox standard de l'indicateur coloré $E^0(\text{I.C.})$ soit compris entre ces deux limites : $E_r < E^0(\text{I.C.}) < E_0$.

Seules l'*o*-phénantroline ferreuse et la 5-nitro-*o*-phénantroline ferreuse obéissent à ce critère.

17 Propriétés réductrices de la vitamine C



2 ■ L'équation de la réaction entre les ions cérium (IV) et l'acide ascorbique s'écrit :



La constante d'équilibre qui lui est associée a pour expression :

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] \cdot h^2 \cdot [\text{Ce}^{3+}]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2}$$

Pour déterminer sa valeur, traduisons l'égalité des potentiels d'oxydoréduction de tous les couples présents dans un système à l'équilibre :

$$E_{a\text{éq}} = E_{b\text{éq}}$$

Avec les notations **a** pour le couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et **b** pour le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Les relations de Nernst correspondant à ces couples permettent d'écrire :

$$E_a^0 + \frac{0,060}{2} \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] \cdot h^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} \right) = E_b^0 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right);$$

d'où :

$$E_b^0 - E_a^0 = 0,030 \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] \cdot h^2 \cdot [\text{Ce}^{3+}]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2} \right) = 0,030 \log K;$$

$$\text{soit : } K = 10^{\left(\frac{E_b^0 - E_a^0}{0,030} \right)} = 5 \cdot 10^{43}.$$

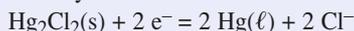
La réaction est quantitative ; elle peut donc être utilisée pour un dosage.

Cependant, la valeur de la constante associée à la réaction de dosage n'est pas le seul critère à retenir.

La réaction de dosage doit être quantitative, unique et rapide.

3 ■ Le schéma de l'électrode au calomel est donné dans les *Rappels de cours*.

Cette électrode met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$ de demi-équation d'oxydoréduction :



La relation de Nernst correspondante s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0,060}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E^0 - 0,060 \log [\text{Cl}^-].$$

Cette électrode peut servir de référence si son potentiel est constant, ce qui est réalisé si la concentration en ions chlorure est constante. C'est le cas si cette concentration est imposée par une solution saturée de chlorure de potassium.

4 ■ L'hydroxyde de cérium (IV) précipite lorsque :

$$Q_{r0} \geq K_{s1} \text{ c'est-à-dire } [\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{HO}^-]^4 \geq K_{s1}.$$

$$\text{Avec } \begin{cases} [\text{Ce}^{4+}] = c_0 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{h} \end{cases}$$

$$\text{cette condition s'écrit : } h^4 \leq \frac{c_0 \cdot K_e^4}{K_{s1}}$$

Or $\text{pH} = -\log h$;

$$\text{d'où } \text{pH} \geq \frac{1}{4} (4 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1} - \log c_0)$$

$$\text{pH} \geq 0,6.$$

• De même, l'hydroxyde de cérium (III) précipite lorsque :

$$[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 \geq K_{s2}, \text{ soit } h^3 \leq \frac{c_0 \cdot K_e^3}{K_{s2}},$$

ce qui conduit à l'inégalité : $\text{pH} \geq \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\text{p}K_{s2} + \log c_0)$; soit $\text{pH} \geq 7,0$.

La solution de sulfate de cérium (IV) doit être préparée dans une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est négatif, ce qui évite la précipitation de l'hydroxyde de cérium (IV).

Cela permet de ne pas diminuer le pouvoir oxydant du cérium au degré d'oxydation IV.

5 ■ À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage :

$$n_{\text{app}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{n_E(\text{Ce}^{4+})}{2};$$

$$\text{soit } c_a \cdot V_a = \frac{c_0 \cdot V_E}{2} \text{ d'où } V_E = \frac{2 c_a \cdot V_a}{c_0} = 20,0 \text{ mL.}$$

À l'équilibre de l'équivalence :

$$\bullet (1) \begin{cases} [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_{\text{Ééq}} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{Ééq}}}{2} \\ [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_{\text{Ééq}} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{Ééq}}}{2} \end{cases}$$

$$\bullet E_{a\text{Ééq}} = E_{b\text{Ééq}} = E_{\text{Ééq}}$$

$$\text{Par suite : } E_{\text{Ééq}} = \frac{2 E_{a\text{Ééq}} + E_{b\text{Ééq}}}{3} \quad (2)$$

Avec les relations de Nernst des deux couples, l'égalité (2) devient :

$$E_{\text{Ééq}} = \frac{1}{3} (2 E_a^0 + E_b^0) + \frac{0,060}{3} \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_{\text{Ééq}} \cdot h^2 \cdot [\text{Ce}^{4+}]_{\text{Ééq}}}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_{\text{Ééq}} / [\text{Ce}^{3+}]_{\text{Ééq}}} \right).$$

En simplifiant à l'aide des égalités du système (1), on obtient à $\text{pH} = 0$ ($h = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$E_{\text{Ééq}} = \frac{1}{3} (2 E_a^0 + E_b^0) = 0,57 \text{ V.}$$

6 ■ $0 < V < V_E$ en notant exc. pour excès

équation	$C_6H_8O_6$	+	$2 H_2O$	+	$2 Ce^{4+}$	=	$C_6H_6O_6$	+	$2 H_3O^+$	+	$2 Ce^{3+}$
concentrations apportées	$\frac{c_a \cdot V_a}{V + V_a}$		exc.		$\frac{c_0 \cdot V}{V + V_a}$		0		exc.		0
concentrations à l'équilibre	$\frac{c_a \cdot V_a}{V + V_a} - \xi_V$		exc.		$\frac{c_0 \cdot V}{V + V_a} - 2 \xi_V$		ξ_V		exc.		$2 \xi_V$
(*)	$\frac{c_0(V_E - V)}{2(V + V_a)}$		exc.		ε		$\frac{c_0 \cdot V}{2(V + V_a)}$		exc.		$\frac{c_0 \cdot V}{V + V_a}$

(*) concentration à l'équilibre en utilisant l'égalité

$$c_a \cdot V_a = \frac{c_0 \cdot V_E}{2}$$

$E_{\text{éq}} = E_{a\text{éq}} = E_{\text{éq}}$ puisque le système évolue jusqu'à l'équilibre.

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_a^0 + 0,03 \log \left(\frac{[C_6H_6O_6] \cdot h^2}{[C_6H_8O_6]} \right) \\ &= E_a^0 + 0,030 \log \left(\frac{V}{V_E - V} \right) \text{ à pH} = 0. \end{aligned}$$

Nous en déduisons les valeurs ci-dessous :

V(mL)	5,0	10	15
E(V)	0,12	0,13	0,14

Point particulier :

$$V = \frac{V_E}{2} = 10 \text{ mL} ; E = E_a^0$$

7 ■ $V > V_E$

Après l'équivalence, il y a un excès d'ions cérium (IV). D'où :

$$[Ce^{4+}] = \frac{c_0 \cdot (V - V_E)}{V + V_a} ; [Ce^{3+}] = \frac{c_0 \cdot V_E}{V + V_a}$$

À l'équilibre correspondant :

$$E_{\text{éq}} = E_{a\text{éq}} = E_{b\text{éq}} = E_b^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) ;$$

$$E_{\text{éq}} = E_b^0 + 0,06 \log \left(\frac{V - V_E}{V_E} \right).$$

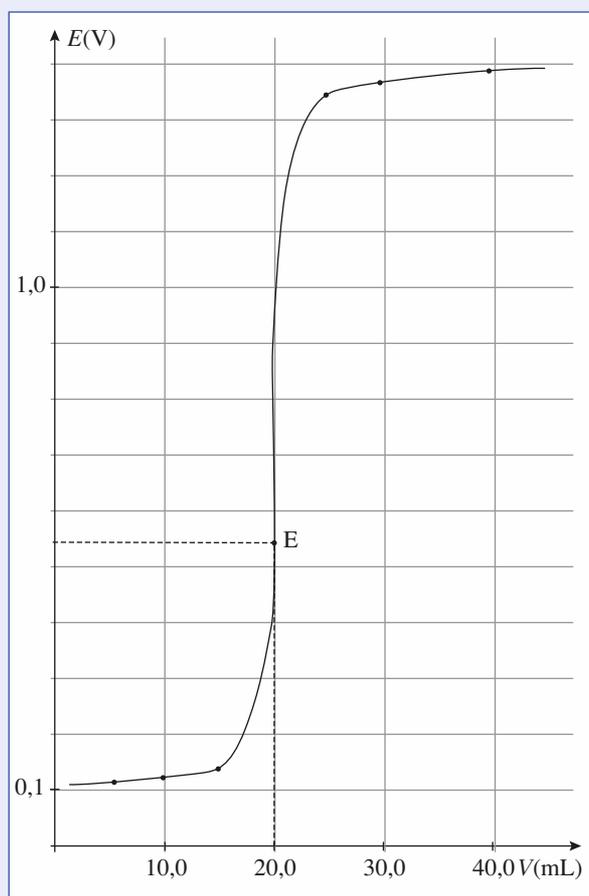
Nous en déduisons les valeurs ci-dessous :

V(mL)	25	30	40
E(V)	1,40	1,42	1,44

Point particulier :

$$V = 2 V_E = 40 \text{ mL} ; E = E_b^0$$

8 ■ À l'aide des valeurs trouvées il est possible de tracer le graphe $E = f(V)$. Ce graphe montre qu'il est déconseillé d'utiliser la méthode des tangentes pour déterminer l'équivalence d'un dosage rédox.



5

Structure électronique de l'atome et classification périodique des éléments

RAPPELS DE COURS

► LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique quantique, qui s'applique au monde submicroscopique, admet qu'il n'est pas possible de connaître, simultanément et avec précision, la vitesse et la position d'un électron dans son mouvement autour d'un noyau.

Cet électron peut être caractérisé par son énergie et sa probabilité de présence dans une région de l'espace.

► LES NOMBRES QUANTIQUES

En mécanique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres dits *quantiques* et notés : n , ℓ , m_ℓ et m_s .

Ces nombres constituent le quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

- n est appelé **nombre quantique principal**. C'est un nombre entier positif non nul : $n \in \mathbb{N}^*$.
- ℓ est appelé **nombre quantique secondaire ou azimutal**. C'est un nombre entier positif ou nul inférieur ou égal à $n - 1$:

$$\ell \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq \ell \leq n - 1.$$

- m_ℓ est appelé **nombre quantique magnétique**. C'est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$:

$$m_\ell \in \mathbb{Z}, \quad -\ell \leq m_\ell \leq +\ell.$$

- m_s est appelé **nombre quantique magnétique de spin**.

Pour un électron, m_s peut prendre deux valeurs seulement :

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } m_s = -\frac{1}{2}.$$

► ÉNERGIE D'UN ATOME

- **Atome polyélectronique**

• Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie caractérisés par le doublet (n, ℓ) . Ces niveaux sont repérés par des notations systématiques comme l'indique le tableau ci-après.

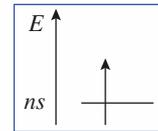
Chaque niveau d'énergie de doublet (n, ℓ) correspond à $2\ell + 1$ orbitales atomiques, notées O.A. Chaque orbitale atomique est caractérisée par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) . Elle est associée à un niveau d'énergie orbitalaire.

doublet (n, ℓ)	$(n, 0)$	$(n, 1)$	$(n, 2)$	$(n, 3)$
niveau d'énergie	ns	np	nd	nf
nombre d'orbitales atomiques	1	3	5	7

Lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit **dégénéré**. C'est le cas des niveaux np , nd et nf .

• L'état d'un électron dans un atome est décrit par une orbitale atomique, associée à un niveau d'énergie orbitalaire, et par un état de spin, correspondant à l'une des deux valeurs $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ du nombre quantique magnétique de spin.

On peut représenter schématiquement cet état (doc. 1).



Doc. 1

Ainsi, pour un électron décrit par le quadruplet $(n, 0, 0, +\frac{1}{2})$, la flèche est

orientée vers le haut pour $m_s = \frac{1}{2}$ et vers le bas pour $m_s = -\frac{1}{2}$.

• L'énergie électronique d'un atome est la somme des énergies de ses différents électrons ; elle ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées : elle est quantifiée.

• L'état de plus basse énergie d'un atome est son **état fondamental** : c'est l'état le plus stable. Les états d'énergie supérieure sont dit **excités**.

• Cas particulier de l'atome d'hydrogène

Cet atome est constitué d'un noyau et d'un unique électron. Les différents niveaux d'énergie électronique de cet atome ne dépendent que du nombre quantique principal :

$$E_n = -\frac{E}{n^2} \text{ avec } E = 13,6 \text{ eV.}$$

La désexcitation d'un atome d'un niveau d'énergie E_q vers un niveau d'énergie E_n s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence $\nu_{q \rightarrow n}$ et de longueur d'onde dans le vide $\lambda_{q \rightarrow n}$ telle que (doc. 2) :

$$h \cdot \nu_{q \rightarrow n} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{q \rightarrow n}} = E_q - E_n$$

où h est la constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

et c la célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

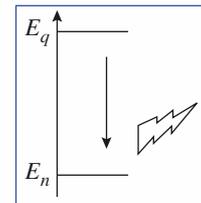
Soit avec $\sigma_{q \rightarrow n}$ le nombre d'onde correspondant :

$$\sigma_{q \rightarrow n} = \frac{1}{\lambda_{q \rightarrow n}} = \frac{E_q - E_n}{c \cdot h} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{q^2} \right)$$

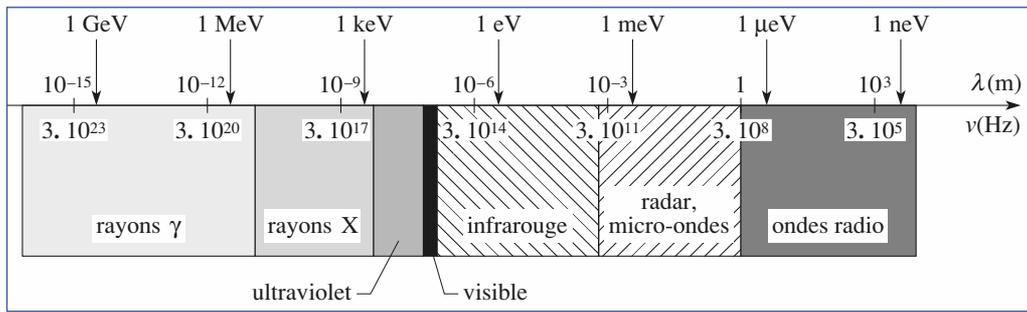
où R_H est la constante de Rydberg.

Les différentes raies d'émission obtenues sont groupées en série. L'ensemble des radiations correspondant à toutes les désexcitations vers un niveau de nombre quantique n constitue une série.

Selon leur fréquence ou leur longueur d'onde dans le vide, les radiations appartiennent à différents domaines des ondes électromagnétiques (doc. 3).



Doc. 2

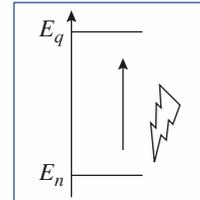


Doc. 3

De la même façon, seront absorbées les radiations de longueur d'onde dans le vide $\lambda_{n \rightarrow q}$ telle que (doc. 4) :

$$h \cdot \nu_{n \rightarrow q} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{n \rightarrow q}} = E_q - E_n$$

provoquant ainsi l'excitation de l'atome d'hydrogène de niveau E_n vers le niveau E_q .



Doc. 4

► CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME OU D'UN ION

• Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, de ses électrons dans les différents niveaux d'énergie, ou sous-couches, $1s, 2s, 2p, \dots$ le nombre d'électrons dans chaque sous-couche étant noté en exposant.

Le principe de Pauli et la règle de Klechkowski permettent d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, c'est-à-dire le plus stable.

La règle de Hund permet de prévoir la répartition des électrons dans les sous-couches non saturées correspondant à l'état fondamental.

• Principe de Pauli :

Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Une orbitale atomique ne peut décrire au maximum que deux électrons.

Ainsi, une sous-couche ns contient au maximum deux électrons, une sous-couche np en contient six au maximum, une sous-couche nd dix et une sous-couche nf quatorze.

• Règle de Klechkowski :

Dans un atome polyélectronique, ou dans un anion, l'ordre de remplissage des sous-couches, caractérisées par le doublet (n, ℓ) est celui pour lequel la somme $(n + \ell)$ croît.

Quand deux sous-couches différentes ont la même valeur pour la somme $(n + \ell)$, la sous-couche qui est occupée en premier est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.

• Règle de Hund :

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

• Pour établir la *configuration électronique d'un anion monoatomique* dans son état fondamental, on procède comme pour un atome.

• Pour établir la *configuration électronique d'un cation monoatomique* dans son état fondamental, on part de la configuration électronique de l'atome correspondant dans son état fondamental et on arrache les électrons de la dernière sous-couche occupée, sauf pour les atomes des blocs d ou f pour lesquels ce sont les électrons de la sous-couche s occupée de nombre quantique principal le plus élevé qui sont arrachés en premier.

- On appelle *élément de transition*, un élément caractérisé par une sous-couche $(n - 1)d$, ou $(n - 2)f$, incomplètement remplie à l'état atomique ou dans un état d'oxydation stable (état dans lequel l'atome a formellement perdu des électrons).
- Les **électrons de valence** sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé ou ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage. Les électrons de l'atome qui ne sont pas des électrons de valence sont des **électrons de cœur**.
- Un atome, un ion ou un édifice polyatomique qui possède des électrons célibataires, c'est-à-dire non appariés, est **paramagnétique** ; dans le cas contraire, il est **diamagnétique**.

► CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

- Le nombre de protons que contient un noyau est appelé **numéro (ou nombre) atomique** et noté **Z**. Le nombre de nucléons (protons et neutrons) que contient un noyau est appelé **nombre de masse** et noté **A**. C'est le numéro atomique qui caractérise un élément chimique.
- Les éléments chimiques sont rangés de la gauche vers la droite dans le tableau périodique selon leur numéro atomique croissant.

Chaque ligne du tableau, appelée **période**, commence avec le remplissage de la sous-couche ns et finit, pour $n > 1$, avec le remplissage de la sous-couche np . Le dernier élément correspondant est un gaz rare. Sa configuration électronique permet d'écrire la configuration de cœur des atomes des éléments de la période suivante.

- Les atomes des éléments appartenant à une même colonne du tableau périodique ont la même configuration électronique de valence. Ils ont donc les mêmes propriétés chimiques et constituent une famille chimique (*doc. 5*).

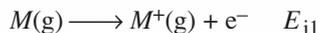
numéro de colonne	famille chimique	exemples	électrons de valence
1	alcalins	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	ns^1
2	alcalino-terreux	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	ns^2
16	chalcogènes	O, S, Se, Te	ns^2np^4
17	halogènes	F, Cl, Br, I	ns^2np^5
18	gaz nobles ou rares	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	ns^2np^6

Doc. 5

- Les éléments peuvent être regroupés en blocs. Le bloc s correspond au remplissage des sous-couches ns (colonnes 1 et 2), le bloc d à celui des sous-couches $(n - 1)d$ (colonnes 3 à 12), le bloc p à celui des sous-couches np (colonnes 13 à 18) et le bloc f à celui des sous-couches $(n - 2)f$: il est constitué par les deux lignes situées sous le tableau (les lanthanides et les actinides).

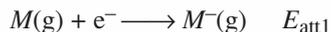
► PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

- L'énergie de première ionisation E_{i1} est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome gazeux dans son état fondamental :



L'énergie de première ionisation augmente de la gauche vers la droite au sein d'une même période et du bas vers le haut dans une colonne ; elle est toujours positive.

- L'énergie de premier attachement électronique E_{att1} est l'énergie mise en jeu pour attacher un électron à un atome gazeux :



Les atomes dont les énergies de premier attachement électronique sont les plus négatives sont les atomes d'halogène qui acquièrent la structure électronique d'un gaz noble en captant un électron. Les atomes dont les énergies de premier attachement électronique sont positives ou nulles sont les atomes dont les sous-couches sont toutes saturées, c'est le cas des atomes des éléments des seconde, douzième et dix-huitième colonne de la classification périodique.

- L'affinité électronique A.E. est l'opposée de l'énergie de premier attachement électronique :

$$\text{A.E.} = -E_{\text{att1}}$$

Elle est souvent positive.

- L'électronégativité est une grandeur relative sans dimension qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome.

Elle peut être définie de différentes manières.

Selon Mulliken :

$$\chi_{\text{M}} = k_{\text{M}} \cdot \frac{(E_{\text{i1}} + \text{A.E.})}{2} \quad \text{avec } k_{\text{M}} = 1,00 \text{ eV}^{-1}.$$

En excluant la dix-huitième colonne, elle augmente de la gauche vers la droite et du bas vers le haut dans le tableau périodique : le fluor est l'élément le plus électronégatif.

ÉNONCÉS

1 Nombres quantiques et orbitale atomique

1 ■ Un triplet de trois nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) caractérise toute orbitale atomique.

Préciser les valeurs possibles de n et les relations entre ces nombres.

2 ■ Indiquer, parmi les triplets suivants, celui (ceux) qui est (sont) impossible(s) :

a) $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = 0$; b) $n = 2 ; \ell = 2 ; m_\ell = -1$;
c) $n = 3 ; \ell = 0 ; m_\ell = 3$; d) $n = 3 ; \ell = -2 ; m_\ell = 0$.

3 ■ Indiquer, après avoir rappelé la nomenclature des orbitales selon la valeur du nombre quantique azimutal ℓ , si les différents symboles caractérisent ou non une orbitale atomique :

a) $1p$; b) $3f$; c) $5g$; d) $4s$; e) $2d$.

4 ■ Désigner les orbitales atomiques correspondant aux électrons caractérisés par les ensembles de nombres quantiques suivants :

a) $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = 1$; b) $n = 2 ; \ell = 1 ; m_\ell = 0$;
c) $n = 1 ; \ell = 0 ; m_\ell = 0$; d) $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = -2$;
e) $n = 4 ; \ell = 2 ; m_\ell = 0$; f) $n = 3 ; \ell = 1 ; m_\ell = -1$.

5 ■ Dénombrer les orbitales atomiques de type ng . Préciser ensuite la valeur minimale de n pour laquelle elles apparaissent et le nombre maximal d'électrons qu'elles peuvent contenir.

●● Conseil

Revoir la définition des nombres quantiques et la notation des orbitales atomiques dans les *Rappels de cours* ou dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI*, page 176.

2 Spectre de l'atome d'hydrogène

L'existence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, soumis à irradiation lumineuse, a été prouvée expérimentalement bien avant que la théorie de Bohr n'en propose une explication plausible. Les nombres d'onde σ des diverses raies sont empiriquement liés par la relation de Ritz :

$$\sigma_{p \rightarrow n} = \frac{1}{\lambda_{p \rightarrow n}} = R_H \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right] \quad n < p \in \mathbb{N}^*$$

1 ■ Exprimer la longueur d'onde $\lambda_{p \rightarrow n}$ correspondante en fonction de R_H , n et p .

2 ■ Établir, à partir de la relation de Ritz, l'expression de l'énergie d'un niveau E_n .

3 ■ Calculer, en J et en eV, l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un tel atome.

4 ■ Déterminer les valeurs des longueurs d'onde des première et dernière raies des séries de Lyman ($n = 1$), Balmer ($n = 2$), Paschen ($n = 3$), Brackett ($n = 4$) et Pfund ($n = 5$) de l'atome d'hydrogène. Préciser à quel domaine des ondes électromagnétiques ces radiations appartiennent.

5 ■ Une cellule photoélectrique contient un élément pour lequel l'énergie d'extraction (énergie minimale à fournir pour lui arracher un électron ou *énergie d'ionisation du solide*) est $E_0 = 2,25$ eV. Elle est éclairée par un faisceau polychromatique constitué de raies du spectre d'émission de l'hydrogène après excitation de celui-ci par de la lumière blanche.

Identifier toutes les transitions $p \rightarrow n$ susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule.

●● Conseils

2) Revoir l'expression des énergies électroniques permises pour l'atome d'hydrogène.

3) Prendre garde aux unités.

5) L'énergie des photons permettant l'ionisation du solide doit être égale à l'énergie d'extraction. La lumière utilisée pour exciter les atomes d'hydrogène appartient au domaine du visible.

3 Ion hydrogénéoïde

On appelle ion hydrogénéoïde un ion constitué d'un noyau de numéro atomique Z et d'un seul électron.

1 ■ Les ions Be^+ ($Z(\text{Be}) = 4$) et Li^{2+} ($Z(\text{Li}) = 3$) sont-ils des ions hydrogénéoïdes ? Quel est l'ion hydrogénéoïde correspondant à l'élément carbone ($Z(\text{C}) = 6$) ?

2 ■ a) Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Quelle est sa valeur ?

b) Les énergies d'ionisation de He^+ , ($Z(\text{He}) = 2$) et de Li^{2+} valent respectivement 54,4 eV et 122,4 eV. Peut-on trouver une relation simple entre leur nombre de charge, leur énergie d'ionisation et celle de l'atome d'hydrogène ?

3 Les valeurs de l'énergie propre de ces systèmes satisfont à la relation : $E_n = -E_i/n^2$ où n est un entier positif.

a) Calculer la valeur de l'énergie propre des quatre premiers niveaux d'énergie des ions He^+ et Li^{2+} ainsi que celle de l'atome d'hydrogène. Les comparer.

b) Pourquoi peut-on dire que l'électron unique d'un système hydrogénoïde devient de plus en plus lié lorsque Z augmente ?

Donnée :

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation (lorsque E_n est exprimée en eV) :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ où } n \text{ est un entier positif.}$$

Conseils

- 2) Utiliser la valeur du numéro atomique et revoir la définition de cette grandeur.
- 3) Réfléchir à la signification de E_n lorsque n tend vers l'infini.

4 Excitation par choc

Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :

$$E_n = -13,6 / n^2 \text{ (eV),}$$

n étant un nombre entier.

1 Quelle est l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène ?

2 Quelle est l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer, par choc, l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental ($n = 1$) à son premier niveau excité ($n = 2$) ? Sous quelle tension minimale cet électron, initialement au repos, a-t-il été accéléré ?

3 L'atome d'hydrogène précédemment excité revient à l'état fondamental ($n = 1$) avec émission d'un photon. Quelle est sa longueur d'onde ? À quel domaine de radiations appartient cette onde ?

Données : $1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Conseils

- 1) Revoir la définition de l'énergie d'ionisation.
- 2) La variation d'énergie d'un électron accéléré sous une tension U est égale à eU . Penser à la définition d'un électronvolt.
- 3) Revoir le document 3 les *Rappels de cours*.

5 Spectre de l'hélium ionisé

L'hélium a pour numéro atomique $Z = 2$.

1 Combien d'électrons possède l'ion He^+ ?

2 Le spectre d'émission de l'ion He^+ est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Les niveaux d'énergie de l'ion He^+ dépendent du nombre quantique principal n par la relation: $E_n = -E/n^2$ où n est le nombre quantique principal. Une série de raies est constituée par l'ensemble des radiations correspondant aux désexcitations vers un niveau donné. La série de Pickering correspond aux transitions vers le niveau $n = 4$.

a) Déterminer les longueurs d'onde dans le vide des radiations correspondantes appartenant au domaine du visible.

b) Quelle est la plus petite longueur d'onde de cette série ? À quel domaine appartient-elle ?

Données :

$$E = 54,4 \text{ eV} ; h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} ;$$

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} ; 1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Conseils

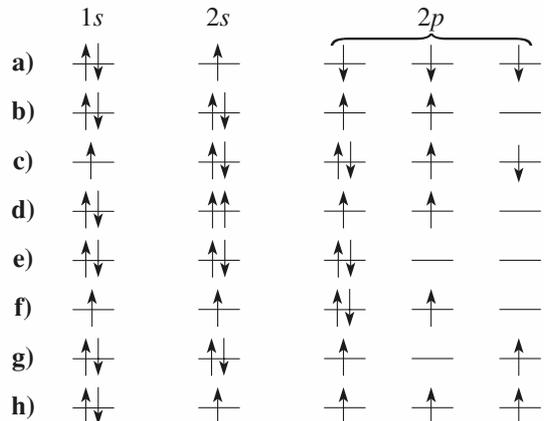
- 2) L'énergie électronique d'un ion hydrogénoïde est quantifiée. L'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde dans le vide.

6 Configurations électroniques interdites

1 Identifier, parmi les configurations électroniques suivantes, celles à exclure parce que violant le principe de Pauli :

- a) $1s^2 2s^2 2p^7$; b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{12} 4s^2$;
- c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$; d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

2 Indiquer, parmi les configurations électroniques suivantes celle(s) qui représente(nt) l'état fondamental, un état excité ou une configuration interdite de l'atome de carbone ($Z = 6$).



3 ■ Classer, par énergie croissante, les diverses configurations de l'atome de nickel ($Z = 28$) :

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$;
 b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$;
 c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

●● Conseil

2) Revoir les règles permettant de déterminer les O.A. occupées dans l'état fondamental d'un atome.

7 Configuration électronique du tungstène

D'après Centrale TSI, 2003.

Le tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$; son nombre de masse est $A = 184$.

- 1 ■ Quelle est la composition d'un atome de tungstène ?
- 2 ■ Donner le nom des quatre nombres quantiques.
- 3 ■ Les orbitales atomiques (ou sous-couches) sont désignées par des lettres s , p , d et f . À quoi correspondent ces lettres ?
- 4 ■ Rappeler la règle de Klechkowski. Elle s'applique au tungstène : écrire la configuration électronique du tungstène dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il ?

●● Conseil

1) Revoir la définition du numéro atomique et du nombre de masse.

8 Architecture atomique

- 1 ■ Établir le schéma qui détermine l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour un atome dans son état fondamental.
- 2 ■ Énoncer le principe de Pauli.
- 3 ■ Préciser la dégénérescence d'un niveau de type ns , np , nd ou nf . Énoncer la règle de Hund.
- 4 ■ Dénombrer, à partir des relations entre les nombres quantiques, le nombre de quadruplets (n , ℓ , m_ℓ , m_s) associés à une valeur de n . En déduire le nombre total d'éléments représentés pour $n \in [1 ; 5]$.
- 5* ■ Positionner la première sous-couche ng dans la séquence de remplissage des niveaux électroniques. En déduire le numéro atomique du premier élément comportant ce niveau dans la classification périodique.

●● Conseil

Revoir les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

9 Célibat et magnétisme

On considère les atomes de numéro atomique Z inférieur ou égal à 10 dans leur état fondamental.

- 1 ■ Déterminer le nombre d'électrons célibataires qu'ils possèdent.
- 2 ■ Quels sont ceux qui sont diamagnétiques ?
- 3 ■ Quels sont ceux qui sont paramagnétiques ?
- 4 ■ Quels sont ceux qui sont paramagnétiques à l'état fondamental mais peuvent être diamagnétiques dans un état excité ?

●● Conseils

- Revoir les définitions des termes paramagnétiques et diamagnétiques.
- Répartir les électrons de valence dans les orbitales atomiques.

10 Classification périodique

1 ■ Établir la configuration dans leur état fondamental des atomes correspondant aux éléments suivants :

- a) potassium K, $Z(K) = 19$;
 b) iode I, $Z(I) = 53$;
 c) hafnium Hf, $Z(Hf) = 72$.

2 ■ En déduire leur place dans la classification. Nommer la famille à laquelle ils appartiennent lorsque vous la connaissez et citer quelques propriétés chimiques des corps simples correspondants.

3 ■ Quelle est la configuration électronique des atomes de l'élément situé dans la classification périodique à :

- a) la quatrième période et à la quinzième colonne ;
 b) la cinquième période et à la septième colonne ;
 c) la sixième période et à la treizième colonne.

●● Conseils

- Revoir les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
- Revoir la structure de la classification périodique.

11 Configurations électroniques d'ions

1 ■ Établir la configuration dans leur état fondamental des cations suivants :

- a) Ti^{2+} ($Z(Ti) = 22$) ; b) Ga^{3+} ($Z(Ga) = 31$) ;
 c) Ho^{2+} ($Z(Ho) = 67$) ; d) Pb^{2+} ($Z(Pb) = 82$).

2 ■ Établir la configuration dans leur état fondamental des anions suivants :

a) Se^{2-} ($Z(\text{Se}) = 34$) ;

b) I^- ($Z(\text{I}) = 53$).

●● Conseils

- Revoir les règles permettant d'établir la configuration électronique des ions monoatomiques dans leur état fondamental. Prendre garde aux éléments du bloc d ou du bloc f .
- Réordonner les configurations par n croissant.

12 Éléments de transition

1 ■ Rappeler la définition d'un élément de transition.

2 ■ Les ions Cu^{2+} correspondent à un degré d'oxydation stable de l'élément cuivre ($Z = 29$), les ions Ag^+ correspondent au degré d'oxydation stable de l'argent ($Z(\text{Ag}) = 47$) et les ions Zn^{2+} correspondent au degré d'oxydation stable de l'élément zinc ($Z(\text{Zn}) = 30$). Les éléments cuivre, argent et zinc sont-ils des éléments de transition ?

●● Conseils

- Revoir la définition des éléments de transition.
- Utiliser la configuration électronique des atomes et cations considérés dans leur état fondamental.

13 Degrés d'oxydation

Un élément est au degré d'oxydation x lorsqu'il semble avoir formellement perdu x électrons.

Quel(s) degré(s) d'oxydation peut-on prévoir pour les éléments :

a) calcium Ca ($Z = 20$) ;

b) sodium Na ($Z = 11$) ;

c) chlore Cl ($Z = 17$) ;

d) manganèse Mn ($Z = 25$) ?

●● Conseil

Utiliser la configuration électronique de valence des atomes des éléments considérés.

14 Énergie de première ionisation

Le calcium est le troisième élément de la seconde colonne.

1 ■ Quelle est la configuration électronique de ses atomes dans leur état fondamental ? En déduire son numéro atomique.

2 ■ Le tableau ci-dessous donne les énergies de première ionisation des atomes des éléments de la période du calcium par ordre croissant de leur numéro atomique en omettant les éléments du bloc d .

élément	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
E_{il} (eV)	4,34	6,11	6,00	7,9	9,81	9,75	11,81	14,00

a) Comment varie globalement l'énergie de première ionisation en fonction de Z ? Que peut-on en déduire ?

b) Expliquer les deux singularités présentées par le calcium et l'arsenic.

●● Conseils

- 1) Revoir la structure de la classification périodique.
- 2) Rechercher la nature des électrons qui sont arrachés le plus facilement et s'intéresser aux configurations électroniques des atomes et des cations correspondants.

15 Électronégativité de Mulliken

1 ■ Rappeler la définition de l'électronégativité de Mulliken.

2 ■ Le tableau ci-dessous donne les énergies de premier attachement électronique et les énergies de première ionisation des atomes des éléments alcalins.

élément	Li	Na	K	Rb	Cs
E_{att1} (kJ · mol ⁻¹)	-60	-53	-49	-47	-46
E_{il} (eV)	5,4	5,14	4,34	4,18	3,89

a) Où sont situés les éléments alcalins dans la classification périodique ?

b) Déterminer l'électronégativité de Mulliken des différents alcalins.

c) Comment ces électronégativités varient-elles ? Cette évolution était-elle prévisible ?

Données :

$$N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; 1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

●● Conseils

Revoir les *Rappels de cours* si nécessaire.
Prendre garde aux unités.

16 Réactivité des dihalogènes

1 ■ Où est située la famille des halogènes dans la classification ? Quelle est la configuration de valence des atomes correspondants dans leur état fondamental ?

2 ■ Quels sont les corps simples correspondant aux halogènes ?

3 ■ a) Dans un tube à essai, on introduit 1 mL de solution de sulfate de fer (II), $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, acidifiée à l'acide sulfurique, de concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute, avec précaution, 1 mL d'eau de dichlore, on bouche et on agite.

On répartit la solution obtenue dans deux tubes à essai I et II et on ajoute :

– dans I, 1 mL de solution de thiocyanate de potassium : on obtient une solution limpide rouge sang, couleur due à l'ion $[\text{FeSCN}]^{2+}$;

– dans II, 1 mL de solution de soude, $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$: on obtient un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

On recommence en remplaçant l'eau de dichlore quasi incolore par :

– de l'eau de dibrome orangée : les résultats obtenus sont similaires ;

– une solution de diiode brune : on n'observe pas aucune évolution.

Que peut-on en conclure ?

Écrire l'équation des réactions mises en jeu.

b) Dans un tube à essai, on introduit 1 mL de solution de diiode et 1 mL de solution de thiosulfate de sodium, $2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: la couleur du diiode disparaît.

Sachant qu'il s'est formé des ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ au cours de cette réaction, conclure et écrire l'équation des réactions mises en jeu.

c) Peut-on dire que les dihalogènes en solution aqueuse sont des oxydants ? Pourquoi ? Tous les halogènes ont-ils le même pouvoir oxydant ?

d) Quelle manipulation permettrait de comparer directement le pouvoir oxydant des dihalogènes ?

●● Conseils

- Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur.
- Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
- Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

17 Abondance relative

1 ■ Définir le terme isotope.

2 ■ Le cuivre possède deux isotopes : le cuivre 63 de masse molaire atomique $M(^{63}\text{Cu}) = 62,930 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le cuivre 65 de masse molaire atomique $M(^{65}\text{Cu}) = 64,928 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse molaire du mélange isotopique naturel vaut $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle est l'abondance relative dans la nature des deux isotopes du cuivre ?

●● Conseil

La masse molaire du mélange isotopique naturel est une moyenne pondérée des masses molaires atomiques des différents isotopes existant dans la nature pour l'élément considéré.

C O R R I G É S

1 Nombres quantiques et orbitale atomique

1 ■ Le nombre quantique principal n est un entier strictement positif.

Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) ℓ est un entier, positif ou nul, appartenant à l'intervalle $[0 ; (n - 1)]$; il y a donc n valeurs différentes de ℓ .

Le nombre quantique magnétique m_ℓ est un entier relatif tel que $m_\ell \in [-\ell ; +\ell]$; il y a alors $(2\ell + 1)$ valeurs différentes de m_ℓ .

2 ■ La combinaison **a)** est seule permise. Les autres propositions sont impossibles :

- **b)** parce que ℓ est obligatoirement inférieur à n ;
- **c)** car m_ℓ ne peut dépasser ℓ , en valeur absolue ;
- **d)** puisque ℓ ne peut prendre des valeurs négatives.

3 ■ Pour une valeur donnée de n , les états électroniques sont caractérisés par les différentes valeurs de ℓ .

ℓ	symbole de l'état	origine du symbole
0	<i>s</i>	sharp
1	<i>p</i>	principal
2	<i>d</i>	diffuse
3	<i>f</i>	fondamental
4	<i>g</i>	alphabet *

(*) Au-delà de $\ell = 3$, les divers états sont désignés, en poursuivant l'ordre alphabétique.

Les propositions **a)**, **b)** et **e)** sont incorrectes, les symboles *s*, *p*, *f* et *d* sous-tendant des valeurs de ℓ qui surpassent $(n-1)$. En revanche, les propositions **c)** et **d)** sont envisageables, les états $4s$ (avec $\ell = 0$) et $5g$ (avec $\ell = 4$) étant permis.

- 4 ■** **a)** O.A. $3d$; **b)** O.A. $2p$;
c) O.A. $1s$; **d)** O.A. $3d$;
e) O.A. $4d$; **f)** O.A. $3p$.

Une orbitale atomique est caractérisée par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) . Les appellations *ns*, *np*, ... caractérisent en fait les sous-couches. De ce fait, les triplets **a)** et **d)** définissent chacun une O.A. $3d$. Nous verrons au chapitre 3 le rôle joué par m_ℓ dans la dénomination des orbitales *p* ou *d*.

5 ■ À une valeur donnée de ℓ , correspondent $(2\ell + 1)$ orbitales atomiques. Pour $\ell = 4$, il en résulte neuf orbitales atomiques pouvant contenir chacune deux électrons, soit un total de 18 électrons.

La valeur minimale de n est alors $n = \ell + 1 = 5$.

2 Spectre de l'atome d'hydrogène

1 ■ D'après la relation de Ritz (1) :

$$\sigma_{p \rightarrow n} = R_H \frac{p^2 - n^2}{n^2 \cdot p^2} = \frac{1}{\lambda_{p \rightarrow n}}$$

Son inverse, la longueur d'onde $\lambda_{p \rightarrow n}$, est alors :

$$\lambda_{p \rightarrow n} = \frac{n^2 \cdot p^2}{p^2 - n^2} \cdot \frac{1}{R_H}$$

2 ■ L'émission d'un photon implique :

$$h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \sigma = -\Delta E = -(E_n - E_p)$$

Le remplacement de σ par son expression tirée de (1) conduit, par identification, à :

$$E_n = -h \cdot c \cdot R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

3 ■ L'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour expulser l'électron de son niveau fondamental ($n = 1$) jusqu'à l'infini, d'où :

$$E_i = E_\infty - E_n = -h \cdot c \cdot R_H \cdot \left[\frac{1}{\infty} - \frac{1}{n^2} \right] \\ = + h \cdot c \cdot R_H$$

$$E_i = 6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8 \times 1,097 \cdot 10^7 \\ = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J,}$$

soit : $E_i = 13,60 \text{ eV}$.

Remarque :

Cette valeur de 13,6 eV est celle qui apparaît dans la formule des énergies propres de l'atome d'hydrogène.

4 ■ Pour la première raie d'une série :

$$\lambda_1 = \lambda_{(n+1) \rightarrow n} = \frac{n^2 (n+1)^2}{2n+1} \cdot \frac{1}{R_H}$$

Pour la dernière raie d'une série :

$$\lambda_{\text{lim}} = \lambda_{\infty \rightarrow n} = \frac{n^2}{1 - \frac{n^2}{p^2}} \cdot \frac{1}{R_H} = \frac{1}{R_H} \cdot n^2$$

série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
n	1	2	3	4	5
$\lambda_1(\text{nm})$	125,1	656,2	1 875	4 051	7 458
$\lambda_{\text{lim}}(\text{nm})$	91,16	364,2	820,4	1 459	2 279
domaine	U.V.	visible et U.V.	I.R.	I.R.	I.R. lointain

5 ■ La lumière blanche est la lumière visible ($\lambda \in [400 ; 750]$ nm). Les seules raies d'émission qu'elle peut engendrer appartiennent à la série de Balmer, donc $n = 2$.

$$E_0 \leq E_{p \rightarrow 2} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{p \rightarrow 2}}, \text{ soit } \lambda_{p \rightarrow 2} \leq 552 \text{ pm},$$

ce qui impose, d'après la relation de $\lambda_{p \rightarrow n}$, la condition :

$$400 \leq \frac{4 p^2}{p^2 - 4} 552 \quad \text{avec } p \text{ entier.}$$

La résolution donne $p = 4 ; 5 ; 6$.

D'où les transitions :

$$4 \rightarrow 2 ; 5 \rightarrow 2 ; 6 \rightarrow 2.$$

3 Ion hydrogénoïde

1 ■ Un ion hydrogénoïde est un système à deux particules : le noyau et l'unique électron.

L'atome de béryllium possède quatre électrons, l'ion Be^+ en possède donc trois : ce n'est pas un ion hydrogénoïde.

L'atome de lithium possède trois électrons, l'ion Li^{2+} en possède donc un : c'est un ion hydrogénoïde.

L'atome de carbone possède six électrons ; l'ion hydrogénoïde correspondant en possède un : il s'agit donc de l'ion C^{5+} .

2 ■ a) C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron. L'atome d'hydrogène ionisé a une énergie électronique nulle lorsque l'électron arraché ne possède pas d'énergie cinétique. Cela correspond à la limite $n \rightarrow \infty$.

E_i : énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

$$E_i = 0 - E_1 = 13,6 \text{ eV.}$$

$$\text{b) } \frac{E_i(\text{He}^+)}{E_i(\text{H})} = 4 ; \frac{E_i(\text{Li}^{2+})}{E_i(\text{H})} = 9.$$

Ces rapports peuvent être comparés au carré des numéros atomiques :

$$(Z(\text{He}))^2 = 4 ; (Z(\text{Li}))^2 = 9.$$

Pour un ion hydrogénoïde X^{p+} l'énergie vaut :

$$E_n = -\frac{(Z(X))^2 \cdot E_i(\text{H})}{n^2} \quad \text{avec } E_i(\text{H}) = 13,6 \text{ eV.}$$

3 ■ a) E_i représente l'énergie d'ionisation de ces systèmes (cf. 2) a).

Le calcul des valeurs de l'énergie des quatre premiers niveaux de ces systèmes permet d'établir le tableau ci-après :

entité	$E_1(\text{eV})$	$E_2(\text{eV})$	$E_3(\text{eV})$	$E_4(\text{eV})$
H	-13,6	-3,40	-1,51	-0,85
He^+	-54,4	-13,6	-6,04	-3,40
Li^{2+}	-122,4	-30,6	-13,6	-7,65

$$\text{b) } E_n(\text{H}) > E_n(\text{He}^+) > E_n(\text{Li}^{2+}).$$

Plus le niveau d'énergie électronique est bas, plus l'électron est lié au noyau. Cette stabilité croît avec Z .

4 Excitation par choc

1 ■ Lorsque l'atome d'hydrogène est ionisé (proton infiniment éloigné de l'électron ; l'électron ne possédant pas d'énergie cinétique) l'énergie de l'atome est nulle, ce qui correspond à la valeur limite $n \rightarrow \infty$.

Soit E_i , l'énergie d'ionisation :

$$E_i = 0 - E_1 = 13,6 \text{ eV.}$$

2 ■ Soit E_c l'énergie cinétique de l'électron ; traduisons la conservation de l'énergie lors du choc :

$$E_1 + E_{c \text{ min}} = E_2.$$

Si l'électron possède une énergie cinétique supérieure, il repart avec l'énergie cinétique E_c :

$$E_{c \text{ min}} = E_2 - E_1 = -13,6 \left(\frac{1}{2^2} - 1 \right) = 10,2 \text{ eV ;}$$

$$E_{c \text{ min}} = e \cdot U ; \text{ d'où } U = 10,2 \text{ V.}$$

Remarque :

$$\bullet E_{c \text{ min}} = 10,2 \text{ eV} = 10,2 \times e \text{ J} = e \times 10,2 \text{ C} \cdot \text{V}$$

$$\bullet E_{c \text{ min}} = e \cdot U.$$

L'utilisation de l'électronvolt comme unité d'énergie permet de déterminer simplement la tension U .

3 ■ Lors de la désexcitation de l'atome d'hydrogène, un photon d'énergie ε est émis :

$$\varepsilon = E_2 - E_1 = \frac{h \cdot c}{\lambda}.$$

$$\text{D'où :} \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1} ;$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{13,6 \times 1,60 \cdot 10^{-19} \left(1 - \frac{1}{2^2} \right)} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 122 \text{ nm.}$$

Cette radiation appartient au domaine de l'ultraviolet (U.V.).

5 Spectre de l'hélium ionisé

1 ■ L'ion He^+ possède un électron.

2 ■ a) L'énergie ε_i des photons émis est telle que :

$\varepsilon_i = E_i - E_4$ pour une désexcitation du niveau $n = i$ vers le niveau $n = 4$;

$$\varepsilon_i = \frac{h \cdot c}{\lambda_i} ; \text{ soit } \lambda_i = \frac{h \cdot c}{E_i - E_4}.$$

$\lambda_5 = 1 \text{ 015 nm}$ n'appartient pas au domaine du visible mais à celui des radiations infrarouges.

$\lambda_6 = 658 \text{ nm}$; $\lambda_7 = 543 \text{ nm}$; $\lambda_8 = 487 \text{ nm}$; $\lambda_9 = 455 \text{ nm}$;
 $\lambda_{10} = 435 \text{ nm}$; $\lambda_{11} = 421 \text{ nm}$; $\lambda_{12} = 411 \text{ nm}$;
 $\lambda_{13} = 404 \text{ nm}$; $\lambda_{14} = 398 \text{ nm}$: cette radiation est à la frontière du domaine visible ($\lambda \in [400 \text{ nm}, 750 \text{ nm}]$).

b) $\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{0 - E_4}$ puisque la différence d'énergie entre les

niveaux mis en jeu et la longueur des radiations correspondantes sont inversement proportionnelles.

$\lambda_{\min} = 3,65 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 365 \text{ nm}$: domaine des U.V.

C'est une désexcitation du niveau $E_\infty = 0$ vers le niveau E_4 .

6 Configurations électroniques interdites

1 ■ Les configurations qui ne respectent pas le principe de Pauli sont les configurations a), b) et c) car une sous-couche np ne peut contenir que six électrons, une sous-couche nd dix électrons et une sous-couche ns deux électrons.

2 ■ La configuration d) est interdite puisque deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

• Les configurations b) et g) représentent l'état fondamental de l'atome de carbone puisqu'elles vérifient les règles de Klechkowski et de Hund.

• Les configurations a), e) et h) représentent des états excités de l'atome de carbone puisque e) ne vérifie pas la règle de Hund, h) ne vérifie pas la règle de Klechkowski et a) ne vérifie aucune de ces deux règles.

La configuration c) représente un état excité de l'anion C^- et la configuration f) un état excité du cation C^+ .

3 ■ La configuration b) est interdite puisqu'elle ne vérifie pas le principe de Pauli ($3p^8$!).

La configuration c) vérifie la règle de Klechkowski, ce qui n'est pas le cas de la configuration a) qui est donc moins stable : $E_a > E_c$.

7 Configuration électronique du tungstène

1 ■ L'atome de tungstène est constitué d'un noyau, comportant $Z = 74$ protons et $A - Z = 110$ neutrons, et de 74 électrons.

2 ■ n est le nombre quantique principal.

ℓ est le nombre quantique secondaire ou azimutal.

m_ℓ est le nombre quantique magnétique.

m_s est le nombre quantique magnétique de spin.

3 ■ Une sous-couche s correspond au nombre quantique secondaire $\ell = 0$, une sous-couche p à $\ell = 1$, une sous-couche d à $\ell = 2$ et une sous-couche f à $\ell = 3$.

4 ■ La configuration électronique d'un atome dans son état

fondamental s'obtient en occupant les sous-couches, caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ , selon les valeurs croissantes de $(n + \ell)$ et à même valeur de $(n + \ell)$ selon les valeurs croissantes de n .

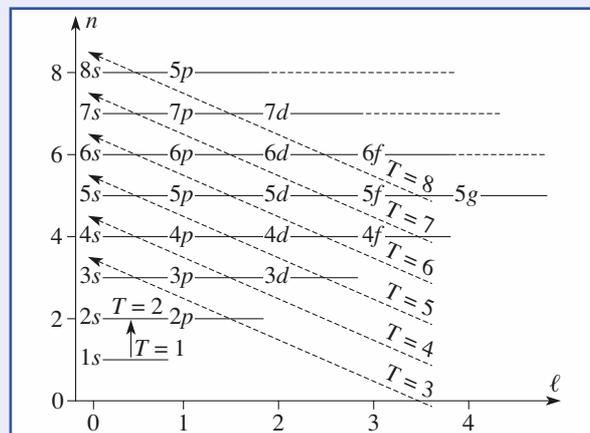
W : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$

Le tungstène appartient au bloc d ; c'est un métal de transition.

8 Architecture atomique

1 ■ Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales suit la règle de Klechkowski, les niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$ sont occupés selon les valeurs croissantes du total $T = n + \ell$. Si plusieurs orbitales correspondent à une même valeur de T , l'ordre est fixé par des valeurs croissantes de n .

Le schéma mnémotechnique proposant, indépendamment de la valeur exacte de $E_{n,\ell}$, l'ordre de remplissage des niveaux orbitaux est donné ci-dessous.



2 ■ Deux électrons d'un édifice monoatomique doivent être décrits par des quadruplets (n, ℓ, m_ℓ, m_s) différents.

3 ■ La dégénérescence d'un niveau est égale au nombre de valeurs possibles de m_ℓ , soit $(2\ell + 1)$.

La dégénérescence des niveaux ns , np , nd ou nf est donc respectivement de **1, 3, 5 ou 7**.

La règle de Hund indique que l'état de plus basse énergie d'un niveau dégénéré est celui où les électrons de même nombre quantique magnétique de spin occupent le maximum d'O.A.

4 ■ Pour une couche, définie par le nombre quantique principal n , les relations entre les nombres quantiques entraînent l'existence d'O.A.

ℓ	m_ℓ	nombre d'O.A.
0	0	1
1	-1, 0, +1	3
2	-2, -1, 0, +1, +2	5
⋮	⋮	⋮
$n - 1$	$-(n - 1), \dots, 0, \dots, + (n + 1)$	$(2n - 1)$

Le nombre d'orbitales atomiques est égal à la somme de la série de nombre impairs :

$$S = 1 + 3 + \dots + (2n - 1) = n^2.$$

Pour $n = 3$, il y a ainsi 9 O.A. :

$$\begin{array}{cccccccccc}
 m_\ell & 0 & +1 & 0 & -1 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \\
 \hline
 & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & & \\
 & 3s (\ell = 0) & 3p (\ell = 1) & & & 3d (\ell = 2) & & & &
 \end{array}$$

Chaque orbitale pouvant accueillir deux électrons différenciés par leur valeur de m_s (un électron α avec $m_s = +1/2$, un électron β avec $m_s = -1/2$), le nombre d'éléments possibles pour une valeur donnée n_i de n est ainsi de $2n_i^2$.

Le nombre total N_n d'éléments est alors $N_n = 2 \sum_{i=1}^n n_i^2$.

n	1	2	3	4	5
N_n	2	10	28	60	110

5 ■ D'après le schéma de la question 1), le remplissage de la sous-couche 5g interviendrait entre celui des sous-couches 8s et 6f.

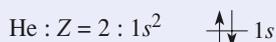
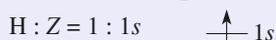
Le premier élément du bloc g devrait donc comporter la configuration électronique :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^1.$$

Il aurait alors le numéro atomique $Z = 121$.

9 Célibat et magnétisme

1 ■ Déterminons les configurations électroniques correspondantes et la répartition des électrons dans la dernière sous-couche occupée.



Possèdent des électrons célibataires : **H, Li, B, C, N, O et F.**

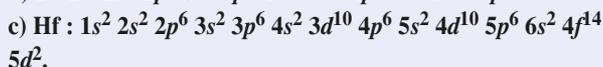
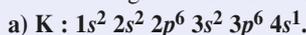
2 ■ Sont diamagnétiques, c'est-à-dire ne possèdent pas d'électrons célibataires : **He, Be et Ne.**

3 ■ Sont paramagnétiques les atomes possédant des électrons célibataires, c'est-à-dire : **H, Li, B, C, N, O et F.**

4 ■ Les atomes, qui sont paramagnétiques à l'état fondamental mais peuvent être diamagnétiques dans un état excité, doivent posséder un nombre pair d'électrons. C'est le cas de **C et O.**

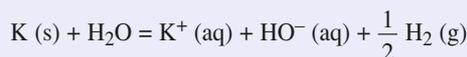
10 Classification périodique

1 ■ La configuration électronique des atomes dans leur état fondamental s'établit en respectant le principe de Pauli et en suivant la règle de Klechkowski.

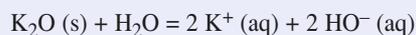
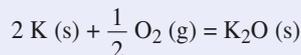


2 ■ a) **K** appartient à la quatrième période et à la première colonne. C'est un **alcalin**.

Le corps simple correspondant est un métal réducteur. Il réduit l'eau selon la réaction d'équation :



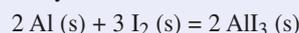
Il brûle dans le dioxygène en donnant un oxyde basique :



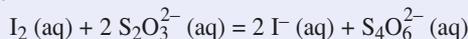
b) **I** appartient à la cinquième période et à la dix-septième colonne. C'est un **halogène**.

Le corps simple correspondant est le diiode I_2 (s). Il a un caractère oxydant marqué.

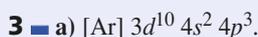
À l'état solide, il oxyde l'aluminium selon :



Lorsqu'il est dissous dans l'eau, il oxyde les ions thiosulfate selon :



c) **Hf** appartient à la sixième période et à la quatrième colonne.



11 Configurations électroniques d'ions

1 ■ Établissons la configuration électronique des atomes dans leur état fondamental en respectant le principe de Pauli et en suivant la règle de Klechkowski.

La configuration électronique des cations dans leur état fondamental s'en déduit en ôtant les électrons des dernières sous-couches occupées et en ôtant les électrons ns lorsque la

dernière sous-couche occupée est une sous-couche $(n-1)d$ ou $(n-2)f$.

a) Ti : [Ar] $3d^2 4s^2$; Ti^{2+} : [Ar] $3d^2$.

b) Ga : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$; Ga^{3+} : [Ar] $3d^{10}$.

c) Ho : [Xe] $4f^{11} 6s^2$; Ho^{2+} : [Ar] $4f^{11}$.

d) Pb : [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$; Pb^{2+} : [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$.

2 ■ La configuration électronique des anions se détermine en procédant comme pour les atomes.

a) Se^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$: [Kr].

b) I^- : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$: [Xe].

12 Éléments de transition

1 ■ Un élément de transition est un élément qui présente une sous-couche $(n-1)d$ ou $(n-2)f$ non saturée à l'état atomique ou dans un état d'oxydation stable.

2 ■ Déterminons la configuration électronique dans leur état fondamental des atomes et des cations correspondant aux degrés d'oxydation stables cités.

Cu : [Ar] $3d^{10} 4s^1$: c'est une exception à la règle de Klechkowski. Cu^{2+} : [Ar] $3d^9$.

La sous-couche $3d$ est insaturée : le cuivre est donc un élément de transition.

• **Zn** : [Ar] $3d^{10} 4s^2$; Zn^{2+} : [Ar] $3d^{10}$.

La sous-couche $3d$ est saturée dans Zn et Zn^{2+} : le zinc n'est pas un élément de transition.

• **Ag** : [Kr] $4d^{10} 5s^1$; Ag^+ : [Kr] $4d^{10}$.

L'argent n'est donc pas un élément de transition.

13 Degrés d'oxydation

1 ■ Établissons les configurations électroniques dans leur état fondamental des atomes considérés en respectant le principe de Pauli et en suivant la règle de Klechkowski.

a) **Ca** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Il possède deux électrons de valence. On peut prévoir les degrés d'oxydation +I et +II.

b) **Na** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Il possède un électron de valence, on peut prévoir le degré d'oxydation +I.

c) **Cl** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Il possède sept électrons de valence, on peut prévoir les degrés : +I, +II, ..., +VII, mais aussi le degré d'oxydation -I car Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$: [Ar].

d) **Mn** : [Ar] $3d^5 4s^2$.

Il possède sept électrons de valence, on peut prévoir les degrés : +I, +II, ..., +VII.

14 Énergie de première ionisation

1 ■ L'élément calcium appartient à la quatrième période puisque la première période ne comporte pas d'élément à la deuxième colonne.

On en déduit sa configuration électronique : [Ar] $4s^2$ et son numéro atomique : $Z = 20$.

2 ■ a) L'énergie de première ionisation augmente globalement avec le numéro atomique. Les électrons de valence sont donc de plus en plus liés au noyau.

b) • $E_{i1}(Ca) < E_{i1}(Ga)$. Cette singularité peut s'expliquer à l'aide des configurations électroniques de valence de ces atomes dans leur état fondamental :

Ca : [Ar] $4s^2$;

Ga : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$.

C'est un électron $4s$ qui est arraché lors de l'ionisation de l'atome de calcium et un électron $4p$, moins lié au noyau qu'un électron $4s$, lors de l'ionisation du gallium, d'où l'évolution constatée.

• $E_{i1}(As) > E_{i1}(Se)$.

Les configurations électroniques des atomes correspondants :

As : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$;

Se : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$;

montrent qu'un électron $4p$ est arraché lors de ces deux ionisations.

La singularité observée est due à la stabilité particulière des sous-couches à demi remplies.

Cette stabilité est perdue lors de l'ionisation d'un atome d'arsenic. Elle est gagnée lors de l'ionisation du sélénium.

Remarque :

L'énergie d'ionisation est toujours positive ; le cation obtenu est donc toujours moins stable que l'atome.

15 Électronégativité de Mulliken

1 ■ L'électronégativité d'un atome B traduit son aptitude à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome. D'après Mulliken :

$$\chi_M(B) = k_M \cdot \left(\frac{E_{i1}(B) + A.E._1(B)}{2} \right)$$

$$\chi_M(B) = k_M \cdot \left(\frac{E_{i1}(B) - E_{att1}(B)}{2} \right)$$

avec $k_M = 1,00 \text{ eV}^{-1}$ si l'énergie de première ionisation E_{i1} et l'affinité électronique $A.E._1$ sont exprimées en eV.

2 ■ a) Les alcalins sont situés dans la première colonne de la classification périodique.

b) En convertissant l'énergie de premier attachement électronique en eV, il vient :

$$E_{att1}(Li) = \frac{-60 \cdot 10^3}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = -0,62 \text{ eV} ;$$

$$\chi_M(Li) = k_M \left(\frac{E_{i1}(Li) - E_{att1}(Li)}{2} \right) = \left(\frac{5,4 + 0,62}{2} \right)$$

avec $k_M = 1,00 \text{ eV}^{-1}$,

$\chi_M(\text{Li}) = 3,0$.

En procédant de même, on obtient :

$\chi_M(\text{Na}) = 2,8$;

$\chi_M(\text{K}) = 2,4$;

$\chi_M(\text{Rb}) = 2,3$;

$\chi_M(\text{Cs}) = 2,2$.

c) On vérifie bien que lorsqu'on descend dans une colonne, l'électronégativité des éléments correspondants diminue.

16 Réactivité des dihalogènes

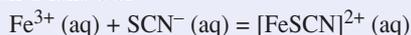
1 ■ La famille des halogènes est située à la dix-septième colonne de la classification périodique.

La configuration de valence des atomes d'halogène est de la forme $ns^2 np^5$ lorsqu'ils sont dans leur état fondamental.

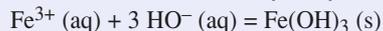
2 ■ Les corps simples correspondant aux halogènes sont des molécules diatomiques.

3 ■ a) Lors de la réaction entre le dichlore et les ions fer (II) Fe^{2+} , il s'est formé des ions Fe^{3+} caractérisés par :

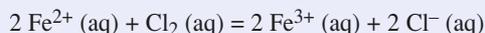
• l'addition d'ions SCN^- :



• l'addition de soude, et donc d'ions hydroxyde :



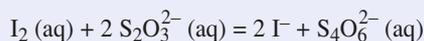
Les ions Fe^{2+} ont donc été oxydés par le dichlore. Ce dernier a été réduit en ions chlorure Cl^- selon la réaction :



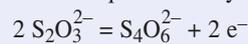
Les résultats sont similaires avec le dibrome.

Le dichlore et le dibrome sont donc des oxydants.

b) Le diiode n'est pas capable d'oxyder les ions Fe^{2+} dans ces conditions. Cependant, il oxyde les ions thiosulfate selon :



comme le montre la demi-équation d'oxydoréduction :



c) Les dihalogènes en solution aqueuse sont donc des oxydants. Ils n'ont pas le même pouvoir oxydant puisque le diiode n'est pas capable d'oxyder les ions fer (II) contrairement au dichlore et au dibrome.

d) On pourrait ajouter :

\alpha) une solution de dichlore à une solution contenant des ions bromure Br^- ;

\beta) une solution de dibrome à une solution contenant des ions chlorure Cl^- .

Si la coloration du dibrome apparaît en **\alpha**) et ne disparaît pas en **\beta**), le dichlore est plus oxydant que le dibrome, lui-même plus oxydant que le diiode.

17 Abondance relative

1 ■ Deux isotopes ont des noyaux possédant le même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents.

2 ■ Soient $P(^{63}\text{Cu})$, le pourcentage en cuivre 63 dans le mélange isotopique naturel, et $P(^{65}\text{Cu})$, le pourcentage en cuivre 65 dans le mélange isotopique naturel.

$$1 = P(^{63}\text{Cu}) + P(^{65}\text{Cu}) ;$$

$$M(\text{Cu}) = P(^{63}\text{Cu}) \cdot M(^{63}\text{Cu}) + P(^{65}\text{Cu}) \cdot M(^{65}\text{Cu}) \\ = P(^{63}\text{Cu}) \cdot M(^{63}\text{Cu}) + (1 - P(^{63}\text{Cu})) \cdot M(^{65}\text{Cu}).$$

$$\text{D'où } P(^{63}\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu}) - M(^{65}\text{Cu})}{M(^{63}\text{Cu}) - M(^{65}\text{Cu})} = 0,692 ;$$

Par suite, $P(^{65}\text{Cu}) = 0,308$.

Le mélange isotopique naturel contient **69,2 % de cuivre 63** et **30,8 % de cuivre 65**.

6

Structure électronique des molécules

RAPPELS DE COURS

► MODÈLE DE LEWIS

• Définitions

• **Liaison covalente** : Paire(s) électronique(s) associant deux atomes par la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul. Une liaison peut être simple, double ou triple suivant le nombre de doublets engagés.

• **Règle de l'octet** : Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur est nécessaire pour la réalisation de leurs octets (seul H se limite à un doublet).

Le nombre x de liaisons covalentes, ou *valence*, que peut former un atome dépend du nombre N_v de ses électrons de valence. Les atomes de la seconde période, et en particulier ceux de carbone C, azote N, oxygène O et fluor F ne peuvent pas être entourés de plus de huit électrons ; pour ces éléments $x = 8 - N_v$.

• **Règle des dix-huit électrons ou règle de Sigdwick** : À partir de la quatrième période ($Z > 18$), un élément tend à constituer des doublets covalents en nombre tel qu'ils confèrent dix-huit électrons à sa couche de valence.

• Espèces à liaisons localisées

• **Représentation de Lewis** : écriture symbolique nécessitant la série d'étapes suivantes :

- décompte de l'ensemble N_e des électrons de valence de l'espèce considérée ;
- assemblage des symboles chimiques des atomes en s'aidant éventuellement des propriétés chimiques connues ;
- formation de liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins ;
- obtention de l'octet de chaque atome externe par apport de doublets ;
- attribution de tous les doublets restants (et de l'électron célibataire quand N_e est impair) aux atomes centraux en commençant par ceux qui engagent le moins de liaisons ;
- formation de liaisons multiples si les atomes centraux n'ont pas tous leur octet ;
- détermination du nombre de charges formelles de chaque atome en vérifiant que leur somme correspond au nombre de charges électriques de l'espèce.

- **Charges formelles** : Résultat de la comparaison du nombre d'électrons de valence attribués à un atome dans l'édifice considéré N_a au nombre réel N_v d'électrons de valence de cet atome : $z_F = N_v - N_a$, où N_a se détermine en considérant que toute paire de liaison se partage équitablement entre les deux atomes qu'elle lie, les électrons d'un doublet libre appartenant en propre à l'atome sur lequel il est localisé.

La somme des charges formelles des atomes constituant l'espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci :

$$\sum z_F = 0 \quad \text{pour une molécule ;}$$

$$\sum z_F = z \quad \text{pour un ion de charge } q = z \cdot e.$$

• Espèces à liaisons délocalisées

- **Principe de la mésomérie** : L'ensemble des représentations de Lewis écrites pour une espèce chimique et ne différant que par la répartition des électrons autour des noyaux, définit l'ensemble des *formules mésomères*. Ces représentations constituent des formules limites, ou formules mésomères.

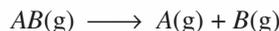
- **Principales formules mésomères** : Les représentations de Lewis qui décrivent les configurations les plus stables d'une molécule ou d'un ion sont celles qui vérifient la règle de l'octet pour C, N, O et F et pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale. La (ou les) formule(s) de Lewis la (ou les) plus probable(s) est (sont) généralement celle(s) qui attribue(nt) la charge négative à l'atome le plus électronégatif et la charge positive à l'atome le moins électronégatif.

- **Hybride de résonance** : Structure électronique réelle, d'un ion ou d'une molécule, correspondant à une moyenne pondérée de toutes les formules mésomères.

- **Liaison covalente délocalisée** : Une double liaison est délocalisée si elle met en jeu plus de deux atomes.

• Caractéristiques des liaisons

- **Énergie de liaison E_ℓ (ou de dissociation D_{AB})** : Énergie à fournir, à l'état gazeux, pour dissocier la molécule AB en deux atomes A et B et constituer ainsi deux radicaux A et B :



Une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte ; l'énergie de liaison D_{AB} est alors d'autant plus grande.

- **Caractère acido-basique de Lewis** : Un acide de Lewis est un accepteur de doublet, une base de Lewis un donneur de doublet.

- **Moment dipolaire d'une liaison** : Grandeur vectorielle traduisant la polarisation d'une liaison $A - B$, orientée du pôle $-$ vers le pôle $+$, et de norme $\|\vec{p}\| = q \cdot d_{AB}$ avec q = charge électrique transférée et d_{AB} la distance internucléaire.

$$A \overset{+q}{\longleftarrow} \vec{p} \overset{-q}{\longrightarrow} B \quad \vec{p} = q \cdot \overrightarrow{BA} \quad \text{avec} \quad q = \delta e \quad \text{et} \quad 0 < \delta < 1$$

- **Moment dipolaire d'une molécule AX_m** :

Le moment dipolaire d'une molécule AX_m est, en première approximation, la somme vectorielle des moments dipolaires, \vec{p}_i de chacune des liaisons $A - X_i$:

$$\vec{p}(AX_m) = \sum_{i=1}^{i=m} \vec{p}_i.$$

Le caractère ionique, ou pourcentage ionique I_{AB} , d'une liaison $A - B$ dépend des moments dipolaires expérimental p_{exp} et théorique p_{th} , moment dipolaire obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique.

$$I_{AB} = \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{th}}}.$$

► GÉOMÉTRIE DES ESPÈCES POLYATOMIQUES

• **Modèle V.S.E.P.R. (Répulsion des Paires d'Électrons de la Couche de Valence)**

• **Principe :** Toutes les paires liantes et libres de la couche externe d'un atome A considéré comme central se trouvent statistiquement à la même distance du noyau de cet atome à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Les électrons correspondants se localisent le plus loin possible les uns des autres afin de minimiser les répulsions.

• **En première approximation :**

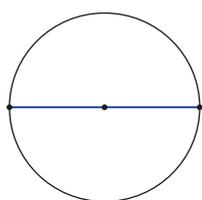
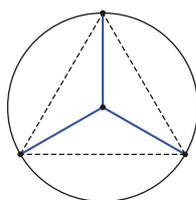
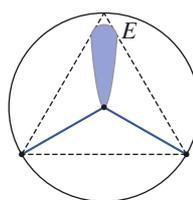
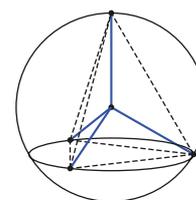
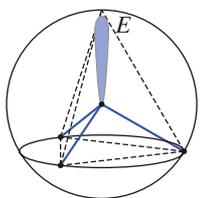
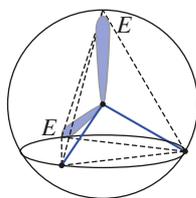
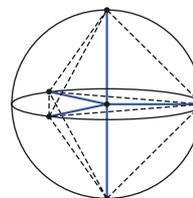
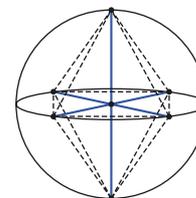
- les liaisons multiples sont traitées comme des liaisons simples ;
- un électron célibataire est traité comme un doublet libre.

• **Formulation V.S.E.P.R. :** Écriture symbolique de type AX_mE_n qui précise les nombres m d'atomes X liés à l'atome central A et n celui de ses propres doublets ou électron célibataire.

La somme $(m + n)$ définit la géométrie de la molécule.

• **Géométrie des édifices selon leur formulation V.S.E.P.R. AX_mE_n**

$m + n = 2$	AX_2E_0 linéaire (a)		
$m + n = 3$	AX_3E_0 triangulaire (b)	AX_2E_1 coudé (c)	
$m + n = 4$	AX_4E_0 tétraédrique (d)	AX_3E_1 pyramidal à base triangulaire (e)	AX_2E_2 coudé (f)
$m = 5$	AX_5E_0 bipyramidal à base triangulaire (g)		
$m = 6$	AX_6E_0 octaédrique (h)		

(a) AX_2E_0 (b) AX_3E_0 (c) AX_2E_1 (d) AX_4E_0 (e) AX_3E_1 (f) AX_2E_2 (g) AX_5E_0 (h) AX_6E_0

• **Conséquences structurales**

• *Les angles de liaison peuvent être modifiés et les structures géométriques prévues déformées par le fait que :*

– les répulsions électroniques entre doublets se classent ainsi :

non liant/non liant > non liant/liant > liant/liant

– un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet ;

– une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.

• La géométrie d'une espèce présentant plusieurs formules mésomères est proche de celle de l'hybride de résonance dont la géométrie dépend des formules mésomères les plus contributives.

• **Polarisation moléculaire** : Une molécule est polaire chaque fois que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas avec l'atome central A ; c'est le cas pour $AX_pX'_qE_m$ où lorsque A porte des ligands X et X' différents, ou des doublets non liants.

ÉNONCÉS

1 Introduction à la liaison covalente

Lewis a proposé la première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires.

L'élaboration de la formule de Lewis d'une espèce chimique implique le décompte des électrons de valence des atomes associés par liaison covalente.

Calculer le nombre d'électrons de valence mis en jeu dans chacun des édifices des séries suivantes :

- a) N_2 CN^- NO^+ CO
 b) HO^- NH_4^+ NH_3 NH_2^- BH_4^-
 c) H_3PO_2 H_3PO_3 HPO_4^{2-} PO_4^{3-} PH_4^+ $POCl_3$
 d) HCO_2H CH_3CHO CH_3NH_2 CH_3COOH $CH_3CO_2^-$

Conseils

- Repérer la place des éléments dans la classification et en déduire le nombre d'électrons de valence mis en jeu par chaque atome.
- Tenir alors compte de la charge de chaque édifice.

2 Recherche d'une structure de Lewis

1 ■ Établir la représentation de Lewis de l'acide hypochloreux $HClO$.

2 ■ Dans les acides α -aminés, un atome de carbone porte simultanément un groupe carboxyle et un groupe amino. Proposer la représentation de Lewis de l'alanine, acide α -aminé de formule brute $C_3H_7NO_2$.

3 ■ Les molécules chlorées connues pour les éléments appartenant à la deuxième période de la classification périodique sont $LiCl$, $BeCl_2$, BCl_3 , CCl_4 , NCl_3 , OCl_2 et FCl .

a) Donner la représentation de Lewis des atomes. Justifier l'absence de dérivé chloré du néon et rappeler la règle déduite de cette observation.

b) Déterminer le nombre de doublets de valence de chacune de ces molécules. Représenter leurs formules de Lewis et préciser celles qui vérifient la règle de l'octet.

c) Dans le cadre de la théorie de Lewis, la molécule CCl_4 est considérée comme une espèce *neutre*, $LiCl$, $BeCl_2$ et BCl_3 comme des *acides* de Lewis, NCl_3 , OCl_2 et FCl comme des *bases* de Lewis.

Commenter ce classement en précisant en quoi consiste une réaction acido-basique au sens de Lewis.

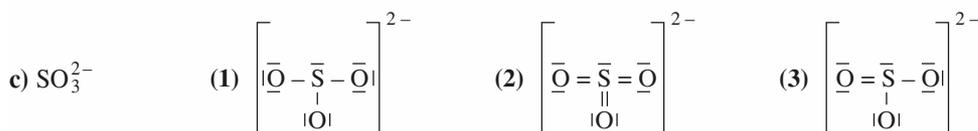
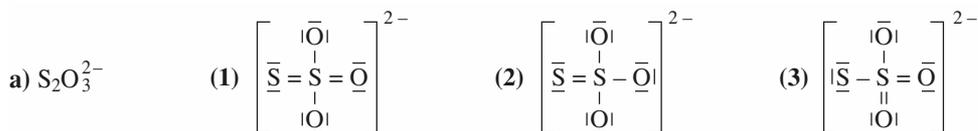
Appliquer l'analyse aux adduits $F_3B - NH_3$, $AlCl_4^-$ et $ROH - ZnCl_2$.

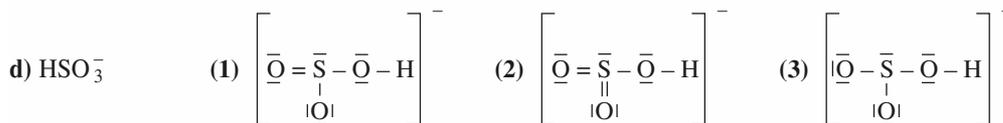
Conseils

- Utiliser le numéro atomique des éléments considérés ou leur place dans la classification pour déterminer leur nombre d'électrons de valence.
- Revoir, dans les *Rappels de cours*, la méthode de détermination d'une structure de Lewis.
- 3) c) Revoir, si nécessaire, les *Rappels de cours*.

3 Représentations de Lewis

1 ■ Calculer les charges formelles dans les dérivés du soufre suivants :





2 ■ Préciser la structure la plus probable pour chacune des espèces ci-dessus.

3 ■ Compléter les représentations de Lewis suivantes en ajoutant les doublets libres (ou non liants) nécessaires. Indiquer les charges formelles et en déduire la structure la plus probable.

- a) CO_2 (1) $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ (2) $\text{O} \equiv \text{C} - \text{O}$
 (3) $\text{O} - \text{C} \equiv \text{O}$
- b) NCO^- (1) $\text{N} \equiv \text{C} - \text{O}$ (2) $\text{N} = \text{C} = \text{O}$
 (3) $\text{N} - \text{C} \equiv \text{O}$
- c) NO_2^+ (1) $\text{O} - \text{N} = \text{O}$ (2) $\text{O} = \text{N} = \text{O}$
 (3) $\text{O} - \text{N} \equiv \text{O}$
- d) NO_2^- (1) $\text{O} - \text{N} = \text{O}$ (2) $\text{O} - \text{N} - \text{O}$
 (3) $\text{O} = \text{N} - \text{O}$

●● Conseils

- 3) Déterminer le nombre d'électrons de valence pour chaque atome mis en jeu.
- Revoir les *Rappels de cours*.
 - Revoir la méthode de calcul du nombre apparent d'électrons N_a de valence et de la charge formelle d'un atome z_F selon le modèle de Lewis dans les *Rappels de cours*.

4 Le monoxyde de carbone

L'oxygène et le carbone d'électronégativité respective $\chi(\text{O}) = 3,44$ et $\chi(\text{C}) = 2,55$ dans l'échelle de Pauling s'associent pour former le monoxyde de carbone CO de moment dipolaire expérimental $p = 0,13 \text{ D}$ orienté du carbone vers l'oxygène. La longueur d de la liaison CO vaut $d = 113 \text{ pm}$.

1 ■ Donner la structure de Lewis du monoxyde de carbone qui respecte la règle de l'octet pour les deux atomes et justifier le sens de \vec{p} .

2 ■ a) Préciser si les charges qui apparaissent dans cette formule sont en accord avec les électronégativités des atomes.

b) Calculer, à l'aide de la formule empirique de Pauling, le pourcentage ionique de la liaison, soit I'_{CO} et en déduire le moment dipolaire théorique p' correspondant.

3 ■ Déterminer le pourcentage ionique expérimental I_{CO} de la liaison, puis comparer p et p' . Commenter l'écart observé.

4 ■ L'ion cyanure CN^- et le monoxyde de carbone sont des agents complexants du fer (II) présent dans la molécule d'hémoglobine, vecteur du transport du dioxygène dans le sang. Le diazote est sans interaction avec les ions fer (II).

a) Donner les formules de Lewis des espèces CN^- , N_2 et O_2 . Le dioxygène est paramagnétique ; que penser de la formule de Lewis qui lui est généralement attribuée ?

b) L'ion cyanure et le monoxyde de carbone se lient au fer (II) par l'atome de carbone ; commenter.

c) Les ions cyanure et le monoxyde de carbone sont des poisons du sang ; proposer une interprétation de cette propriété.

●● Conseils

1) Partir de la configuration électronique des deux atomes, puis faire un bilan des électrons perdus ou gagnés par chaque élément lors de l'établissement de la liaison.

2) Dans la théorie de Pauling le pourcentage ionique I_{AB} de la liaison AB vaut :

$$I_{AB} = 1 - \exp\left(\frac{-(\chi(\text{A}) - \chi(\text{B}))^2}{4}\right).$$

4) Revoir la structure et les caractéristiques des complexes au *chapitre 4*.

5 Règle des dix-huit électrons

D'après Concours Communs Polytechniques, 2003.

L'existence d'un certain nombre de complexes et notamment celle des métaux carbonyles peut se prévoir par la règle de Sigdwick ou règle des dix-huit électrons.

1 ■ Rappeler la définition d'un complexe.

2 ■ Montrer que l'ammoniac et le monoxyde de carbone sont des ligands.

3 ■ a) Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'atome de zinc Zn et de l'ion Zn^{2+} .

b) Justifier l'existence de l'ion complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

4 ■ Justifier de même l'existence :

a) des complexes de formule $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Cr}(\text{CO})_6$;

b) des complexes $[\text{MnCl}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ et $[\text{MnCl}(\text{CO})_6]^+$.

5 ■ Justifier que $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ soit un intermédiaire réactionnel alors que son dimère de formule $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ soit un solide stable.

6 ■ Justifier l'existence de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et de $\text{V}(\text{CO})_6$. Indiquer le complexe le plus stable.

7 ■ Les ions cyanure donnent avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} les ions complexes hexacyanoferrate (II) et hexacyanoferrate (III). Ces ions vérifient-ils la règle des dix-huit électrons ?

Conseils

1) Revoir si nécessaire les *Rappels de cours* du chapitre 3.

3) et 4) Chercher le numéro atomique des éléments métalliques considérés.

5) $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ présente une liaison Mn – Mn.

6) Revoir si nécessaire la nomenclature des complexes à l'annexe 5 page 247.

6 Hybrides de résonance

Dans un nombre important de composés chimiques, l'explication correcte des longueurs de liaisons expérimentales fait appel au concept de la mésomérie. Les distances d_{AB} , relatives aux trois éléments carbone, azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison $A - B$:

$A - B$	d_{A-B} (en pm)	$d_{A=B}$ (en pm)	$d_{A\equiv B}$ (en pm)
C – C	154	134	120
C – N	147	126	116
C – O	143	120	113
N – N	145	125	110
N – O	145	120	–
O – O	147	121	–

1 ■ Le triène cyclique C_6H_6 , bien connu sous le nom de benzène, comporte six liaisons C – C identiques de longueur $d_{\text{CC}} = 139$ pm.

a) Expliquer sa différence avec l'hypothétique molécule cyclohexa-1,3,5-triène.

b) Représenter les formules mésomères du benzène. En déduire l'hybride de résonance.

2 ■ Les ions carbonate et nitrate AO_3^{q-} ($A = \text{C}, \text{N}$) ont des structures quasiment identiques :

$\text{O} - \text{A} - \text{O} = 120^\circ$; $d_{\text{CO}} = 129$ pm ; $d_{\text{NO}} = 122$ pm.

a) Montrer que ces ions sont des espèces isoélectroniques.

b) Donner leurs formules limites.

c) Interpréter leur structure en termes d'hybride de résonance.

d) Discuter la valeur des longueurs réelles d_{CO} et d_{NO} .

3 ■ Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule N_2O .

a) Écrire toutes les formules mésomères possibles pour N_2O selon que l'atome central est un atome d'azote ou l'atome d'oxygène.

b) Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote N_2O .

c) Commenter ce résultat sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement $d_{\text{NN}} = 113$ pm et $d_{\text{NO}} = 119$ pm.

4 ■ L'ion azide N_3^- présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison $d_{\text{NN}} = 116$ pm est expérimentalement observée dans ce composé.

a) Établir les différentes formules mésomères de cet ion.

b) Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance.

c) Le méthylazide CH_3N_3 dérive de l'ion azide.

Rechercher ses diverses formules de résonance et expliquer pourquoi l'une d'entre elles n'a qu'une contribution limitée à l'hybride de résonance.

Conseils

Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome, puis de chaque édifice considéré.

2) 3) 4) Revoir si nécessaire dans les *Rappels de cours* les règles d'écriture des formules mésomères.

7 Résonance dans les ions de transition

Les éléments chrome ($Z = 24$) et manganèse ($Z = 25$) se rencontrent en solution sous forme d'ions oxygénés : permanganate MnO_4^- violet, manganate MnO_4^{2-} vert, chromate CrO_4^{2-} jaune, et dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ orangé.

1 ■ Identifier les formules de Lewis limites pour ces ions sachant que l'ion dichromate peut être écrit $[\text{O}(\text{CrO}_3)_2]^{2-}$.

2 ■ En déduire leurs formules structurales les plus probables. Préciser si la règle de Sidgwick s'applique.

3 ■ Justifier le caractère magnétique de ces ions.

4 ■ Déterminer le nombre d'oxydation du chrome et du manganèse dans ces ions.

5 ■ Différencier ensuite les deux couples $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$.

Conseils

- 1) Relire les *Conseils* de l'exercice 6.
- 2) Revoir l'exercice 5.
- 4) Utiliser la règle suivante : quand deux atomes sont unis par liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif et le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.
- 5) Écrire des équations formelles à l'aide d'électrons e^- ou de protons $H^+(aq)$.

8 Modèle de Lewis et propriétés de dérivés oxygénés de l'azote

L'ion nitrosyle NO^+ dérive du monoxyde d'azote NO qui est paramagnétique comme le dioxyde d'azote NO_2 . Ces deux oxyde se dimérisent facilement en N_2O_2 et N_2O_4 qui présentent tous deux une liaison N-N.

- 1 ■ Proposer des formules de Lewis pour l'ion NO^+ ; les discuter.
- 2 ■ Proposer des formules de Lewis pour NO ; les discuter, puis justifier sa facile dimérisation.
- 3 ■ Faire de même pour le dioxyde d'azote NO_2 .
- 4 ■ Justifier le caractère paramagnétique de NO et de NO_2 . L'utilisation du modèle de Lewis permet-il toujours de prévoir le caractère paramagnétique ou non d'une molécule ?
- 5 ■ a) Déterminer, à partir des formules de Lewis, les degrés d'oxydation de l'azote dans NO , NO^+ , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4 et NO_3^- .
b) Identifier la nature de la réaction d'équation :

$$N_2O_4(\ell) = NO^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Conseils

- 1) 2) et 3) : Écrire les diverses formules mésomères possibles, puis analyser leur validité selon les différents critères repris dans les *Rappels de cours*.
- 4) Revoir la question 4) a) de l'exercice 4.
- 5) Utiliser la règle suivante : quand deux atomes sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif et le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

9 Liaisons π en chimie minérale

Les liaisons π localisées et les système π ($n e^-$) délocalisés se rencontrent également en chimie minérale.

- 1 ■ Décrire le système de liaisons de la molécule linéaire de cyanure d'hydrogène HCN .
- 2 ■ Dans l'ion nitrite NO_2^- , les deux liaisons azote-oxygène sont identiques ($d_{NO} = 123 \text{ pm}$).
a) Identifier, à l'aide des données du tableau de l'exercice 6, l'ordre expérimental des liaisons N – O.
b) Déterminer cet ordre de liaison dans l'hypothèse d'un système π ($4 e^-$) délocalisé sur les trois atomes.
c) Calculer l'ordre de liaison associé aux formules mésomères de l'ion nitrite.
d) Proposer une représentation de Lewis compatible avec les résultats expérimentaux. Indiquer le modèle mis alors en défaut.

3* ■ Le borazène $B_3N_3H_6$ admet une structure plane cyclique dans laquelle alternent les atomes de bore et d'azote. La géométrie de son système électronique va être établie par approches successives.

- a) Représenter le squelette σ dans lequel chaque atome contribue de la même manière au doublet électronique. Commenter le caractère acido-basique des atomes d'azote et de bore.
- b) Écrire, en termes de structure de Lewis, le résultat de la réaction acido-basique interne alors mise en jeu.

Préciser la nature et l'ordre des liaisons B – N.

- c) Montrer que le borazène admet plusieurs formules mésomères. En déduire l'analogie du borazène avec un certain composé organique.

Conseils

- Ordre de liaison et nombre de liaisons (simple, double, triple) sont synonymes dans cet exercice.
- 1) Revoir le cours dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 7 § 1.3.2*.
 - 2) a) Comparer la valeur donnée dans l'énoncé à celles du tableau pour d_{NO} .
 - 3) Rechercher le nombre d'électrons de valence de B, C, N.

10 Théorie V.S.E.P.R. et géométrie des molécules

Dans le modèle V.S.E.P.R., l'arrangement des liaisons autour d'un atome central dépend à la fois du nombre de paires d'électrons de valence et des caractéristiques des orbitales occupées.

1 ■ Dans les espèces AB_m , la géométrie de la molécule est celle de la figure géométrique de coordination que les m atomes B constituent autour de l'atome central A .

a) Décrire la nature et représenter cette figure dans le cas d'une géométrie :

- (1) linéaire ; (2) triangulaire ; (3) tétraédrique ;
(4) bipyramidale triangulaire ; (5) octaédrique.

b) En déduire l'indice de coordination I_c de l'atome central A .

c) Indiquer la (ou les) valeur(s) des angles de valence α pour chacune des géométries (1) à (5).

2 ■ La géométrie du système électronique met en jeu les doublets de l'atome central.

a) Classer par ordre décroissant les forces d'interaction entre paires électroniques.

b) Corréler les électronégativités du ligand ou de l'atome central au volume occupé par une paire d'électrons de liaison.

3 ■ Un tétraèdre s'inscrit dans un cube en prenant un sommet sur deux.

Calculer l'angle de valence $\alpha = B - A - B$ relatif à ce polyèdre, A étant au centre du cube.

4 ■ Dans les espèces AB_2 et AB_3 , l'évolution de l'angle de valence $\alpha = B - A - B$ ($^\circ$) repose sur divers paramètres.

a) Préciser la formulation de Gillespie pour les molécules des séries ci-dessous dont l'angle α ($^\circ$) est précisé :

(1)	(2)	(3)
OF_2 : 103,2	NF_3 : 102,2	NCl_3 : 107,1
OCl_2 : 111,0	PF_3 : 97,8	PCl_3 : 100,3
	AsF_3 : 96,1	$AsCl_3$: 98,6
	SbF_3 : 87,3	$SbCl_3$: 97,2

b) Proposer une explication à l'évolution anormale de l'angle α dans la série (1) par rapport aux autres.

c) Confirmer l'idée précédente en commentant l'évolution angulaire des espèces homologues dans les séries (2) et (3).

Conseils

- 1) 2) Revoir, si nécessaire, les *Rappels de cours*.
3) 4) Revoir les notions élémentaires de géométrie plane et dans l'espace et les *Rappels de cours*.

11 Composés de l'azote et modèle V.S.E.P.R.

L'élément azote se rencontre dans un nombre considérable de composés, tant de la chimie organique que minérale. La connaissance de leur formulation de Gillespie constitue un bon moyen d'approche des propriétés structurales de ces composés.

1 ■ Les structures du chlorure de nitrosyle $ClNO$, du chlorure de nitrile $ClNO_2$ et du nitrate de chlore $ClNO_3$ viennent d'être récemment déterminées à l'état solide. Ces trois composés, dans lesquels l'atome d'azote est l'atome central, sont covalents.

a) Identifier les espèces chimiques que suggère la nomenclature traditionnelle.

b) Donner les formules de Lewis de ces espèces sachant qu'il existe une séquence $Cl - O - NO_2$, et proposer leur structure moléculaire à l'aide du modèle V.S.E.P.R.

2 ■ Préciser la géométrie du protoxyde d'azote N_2O dont les formules de résonance ont été établies à l'exercice 6.

3 ■ L'oxyde N_2O_5 présente, à l'état gazeux, une structure covalente avec deux liaisons $N - O$ de 150 pm et quatre autres de 119 pm qui sous-tendent un angle $N - O - N$ de 112° et deux angles $O - N - O$ de 133° . En revanche, il existe à l'état solide sous la forme d'assemblages ioniques $[NO_2]^+[NO_3]^-$.

Représenter la géométrie des diverses espèces.

4 ■ Les nitroxides R_2NO sont utilisés en résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) pour caractériser l'environnement sur lequel ils se trouvent fixés dans les protéines.

a) Donner la formulation de Lewis expliquant leur utilisation en R.P.E.

b) Préciser la géométrie de l'atome d'azote central.

5* ■ À $25^\circ C$, le difluorodiazène N_2F_2 existe sous la forme de deux isomères *cis-trans* (avec une proportion de 90 % de l'isomère *cis*) ; l'hydrazine N_2H_4 présente une conformation décalée.

a) Donner les formulations de Lewis de ces deux espèces.

b) Prévoir la conformation de l'hydrazine selon le modèle V.S.E.P.R.

c) Préciser la configuration attendue pour le difluorodiazène d'après ce modèle.

Conseils

- 4) a) Rechercher à quelle condition une espèce est paramagnétique.
5) Revoir les notions de conformation et de configuration vues en Première et en Terminale S.

12 Composés du phosphore et modèle V.S.E.P.R.

L'élément phosphore, avec sa possibilité d'étendre ses couches de valence, intervient aussi dans une vaste chimie, tant organique que minérale.

1 ■ Déterminer les structures des dérivés chlorés suivants pour lesquels la liaison P – Cl présente le caractère d'une simple liaison :

a) PCl_3 b) PCl_4^+ c) PCl_5 d) PCl_6^-

2 ■ On considère l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'oxychlorure de phosphore POCl_3 .

Donner, pour chaque espèce, une formulation de Lewis, puis préciser sa structure spatiale selon le modèle V.S.E.P.R.

3 ■ Les associations du phosphore avec l'élément hydrogène peuvent conduire à des espèces neutres ou chargées.

a) Décrire les espèces suivantes :

1) PH_2^- 2) PH_3 3) PH_4^+

b) Préciser la stéréochimie du phosphore dans ces trois composés.

4 ■ Analyser l'évolution de l'angle de valence $X - P - X$ ($^\circ$) dans la série :

PF_3 : 97,8 ; PCl_3 : 100,3 ; PBr_3 : 101,1 ; PI_3 : 102,0 .

Conseils

1) Écrire au préalable la configuration électronique du phosphore.

2) Analyser l'ensemble des formules de Lewis avant de déterminer la structure géométrique.

13 Le soufre et ses dérivés oxygénés

D'après Concours ENGEES, 2003.

Le soufre, élément de la troisième période, peut donner des composés *hypervalents*.

1 ■ Donner la configuration du soufre et justifier qu'il puisse avoir des degrés d'oxydation allant de $-II$ à $+VI$.

2 ■ Le soufre moléculaire a pour formule S_8 ; dans cette structure les angles S-S-S valent 107° .

a) Discuter la valeur de cet angle.

b) Représenter la molécule S_8 ; est-elle plane ?

c) Le cation S_8^{2+} existe ; justifier qu'il soit formé de deux cycles pentagonaux possédant un côté commun.

3 ■ Préciser les structures électroniques, puis géométriques du dioxyde de soufre SO_2 et du trioxyde de soufre SO_3 . Préciser ce qu'est un composé *hypervalent*.

4 ■ a) Donner la formule de Lewis du chlorure de thionyle SOCl_2 et du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 .

b) De quels acides dérivent-ils ?

c) L'un d'eux est une base de Lewis, lequel ?

5 ■ L'ion sulfate a pour formule SO_4^{2-} et l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

a) Proposer des formules de Lewis pour ces deux ions.

b) En déduire leur structure géométrique.

c) Déterminer les nombres d'oxydation du soufre dans les ions sulfate et thiosulfate.

6 ■ L'ion dithionite a pour formule $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, il présente une liaison S-S et quatre liaisons soufre-oxygène. L'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ présente l'enchaînement S-S-S-S et six liaisons soufre-oxygène mettant en jeu les atomes de soufre en gras. L'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ présente l'enchaînement S-O-O-S et huit liaisons soufre-oxygène .

Proposer une structure de Lewis pour chacun de ses ions et en déduire le nombre d'oxydation de chaque atome de soufre présent.

7 ■ Analyser d'un point de vue structural les deux couples redox $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ et les demi-équations électroniques correspondantes.

8 ■ Proposer une formule de Lewis et une représentation spatiale pour les molécules de formule SF_2 , SF_6 et S_2F_2 .

Conseils

4) Un chlorure d'acide résulte du remplacement dans la formule de l'acide du groupe OH par un atome de chlore.

5) et 6) Utiliser la règle suivante : quand deux atomes sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif et le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

7) Exploiter l'écriture formelle : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

14 Dérivés halogénés

L'hydrogène donne, avec les halogènes, les halogénures d'hydrogène H-X.

1 ■ Nommer les quatre halogénures usuels et donner leur représentation de Lewis.

2 ■ a) Rappeler la définition d'un moment dipolaire, préciser son unité dans le système international, puis celle couramment utilisée.

b) À quelle condition une molécule diatomique est-elle polaire ? Même question pour une molécule polyatomique de formule AX_n (avec $n > 2$).

3 ■ On relève dans une table les valeurs suivantes :

molécule HX	HF	HCl	HBr	HI
p (D)	1,83	1,08	0,82	0,44
$d_{\text{H-X}}$ (pm)	92	127	141	161

a) L'évolution des moments dipolaires étaient-elles prévisibles ?

b) Calculer le pourcentage ionique de chacune des liaisons H - X. Conclure.

4 ■ a) Que peut-on dire du moment dipolaire de BCl_3 et de PCl_5 ?

b) Les tables donnent $p(\text{NF}_3) = 0,23$ D, $p(\text{PF}_3) = 1,03$ D et $p(\text{AsF}_3) = 2,57$ D. Commenter ces valeurs.

Conseils

- 2) b) Admettre l'additivité vectorielle des moments dipolaires.
- 3) Revoir la définition du moment dipolaire.
- 4) Rechercher la place des éléments N, P et As dans la classification périodique.

15 Moment dipolaire et architecture moléculaire

La connaissance du moment dipolaire d'une molécule permet, dans de nombreux cas, de proposer une structure pour celle-ci.

1 ■ Préciser comment le moment dipolaire d'une molécule se détermine, en théorie, à partir des moments dipolaires de liaisons. Démontrer, pour $m \in [2 ; 6]$, l'absence de moment dipolaire des molécules de formulation V.S.E.P.R. AX_mE_0 .

2 ■ Le nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ est une molécule polaire. Montrer que cette propriété s'explique à l'aide des formules mésomères ; en déduire le type de pôle que constitue le groupe nitro.

3 ■ La molécule d'eau est une molécule coudée caractérisée par un angle $\widehat{\text{H-O-H}}$ de $\alpha = 104,5^\circ$ et une longueur de liaison O - H $d = 95,7$ pm ; son moment dipolaire est $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ D.

a) Évaluer le moment dipolaire de liaison p_{HO} et comparer ce résultat à celui obtenu en partant de son caractère ionique I_{HO} .

b) Justifier par la théorie V.S.E.P.R. la non planéité de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

c) À l'état gazeux, la structure de la molécule H_2O_2 se caractérise par un angle dièdre φ de 94° entre ses deux

plans $\widehat{(\text{H-O-O})}$, l'angle $\widehat{\text{O-O-H}}$ étant de $\theta = 101,5^\circ$. Calculer le moment dipolaire de cette molécule en admettant que p_{HO} garde la même valeur dans l'eau et le peroxyde d'hydrogène.

Conseils

- 1) Revoir les *Rappels de cours*.
- 2) Respecter la règle de l'octet pour C, N et O.
- 3) • Admettre l'additivité vectorielle des moments dipolaires : $\vec{p} = \sum \vec{p}_i$.
- Utiliser la relation rappelée à l'exercice 4 :

$$I_{\text{OH}} = 1 - \exp\left(\frac{-(\chi(\text{O}) - \chi(\text{H}))^2}{4}\right).$$

16 Moment dipolaire et chimie organique

1 ■ Le dichlorobenzène et le dichloroéthylène existent tous deux sous trois formules qui ne diffèrent que par la position relative des atomes de chlore.

a) Préciser le caractère polaire, ou non, de chacun des trois isomères.

b) Calculer le moment dipolaire des trois dichlorobenzènes sachant que le chlorobenzène possède un moment dipolaire de 1,56 D.

c) Attribuer les valeurs de moment dipolaire 0 ; 1,30 et 1,91 D aux trois isomères du dichloroéthylène.

d) Préciser si les données expérimentales précédentes permettent de définir un moment dipolaire pour la liaison C - Cl.

2 ■ Le nitrobenzène présente un moment polaire $p_1 = 4,24$ D.

a) Dans le toluène, de moment dipolaire $p_2 = 0,36$ D, le pôle CH_3 est de signe opposé à celui du groupe NO_2 dans le nitrobenzène.

Commenter la valeur expérimentale $p_3 = 4,68$ D obtenue pour le moment dipolaire du 4-nitrotoluène.

b)* Les moments dipolaires de l'anisole (ou méthoxybenzène) et du 1-méthoxy-4-nitrobenzène sont respectivement de $p_4 = 1,38$ D et $p_5 = 5,26$ D.

Préciser la direction et le sens du moment dipolaire de l'anisole. Proposer une formule mésomère qui justifie cette évolution.

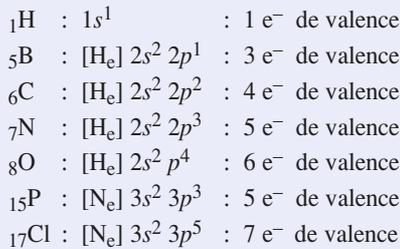
Conseils

- 1) b) On prendra $\vec{p}(\text{C-H}) = \vec{0}$.
- 2) a) Faire au préalable l'exercice 15 question 2).
- b) L'anisole a pour formule $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$.

C O R R I G É S

1 Introduction à la liaison covalente

Les configurations électroniques des éléments considérés s'écrivent :



Le nombre d'électrons de valence des différents édifices proposés s'en déduit.

a) Dans une espèce de charge $q = z \cdot e$ ($z = 0$ pour une molécule), le nombre N_e d'électrons de valence est égal à la somme des nombres N_v d'électrons de valence de tous les atomes qui constituent l'espèce diminuée de la valeur du nombre de charge z :

$$N_e = \sum N_v - z$$

Toutes les espèces proposées appartiennent à une série isoélectronique à $N_e = 10$.

b) Il s'agit d'une série isoélectronique à $N_e = 8$.

c) Dans le décompte de N_e les atomes sont classés par numéros atomiques croissants (H, O, P, Cl) :

$$\text{H}_3\text{PO}_2 \quad N_e = [(3 \times 1) + (2 \times 6) + (1 \times 5)] + 0 = 20$$

$$\text{H}_3\text{PO}_3 \quad N_e = [(3 \times 1) + (3 \times 6) + (1 \times 5)] + 0 = 26$$

$$\text{HPO}_4^{2-} \quad N_e = [(1 \times 1) + (4 \times 6) + (1 \times 5)] + 2 = 32$$

$$\text{PO}_4^{3-} \quad N_e = [(4 \times 6) + (1 \times 5)] + 3 = 32$$

$$\text{PH}_4^+ \quad N_e = [(4 \times 1) + (1 \times 5)] - 1 = 8$$

$$\text{POCl}_3 \quad N_e = [(1 \times 6) + (1 \times 5) + (3 \times 7)] + 0 = 32$$

d) La méthode est identique au cas précédent.

$$\text{HCO}_2\text{H} \quad N_e = [(2 \times 1) + (1 \times 4) + (2 \times 6)] + 0 = 18$$

$$\text{CH}_3\text{CHO} \quad N_e = [(4 \times 1) + (2 \times 4) + (1 \times 6)] + 0 = 18$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \quad N_e = [(5 \times 1) + (1 \times 4) + (1 \times 5)] + 0 = 14$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \quad N_e = [(4 \times 1) + (2 \times 4) + (2 \times 6)] + 0 = 24$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \quad N_e = [(3 \times 1) + (2 \times 4) + (2 \times 6)] + 1 = 24$$

2 Recherche d'une structure de Lewis

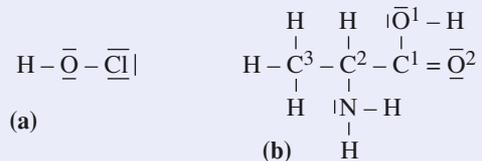
Pour les questions 1) et 2) utilisons les configurations électroniques établies à l'exercice 1.

1 ■ La molécule d'acide hypochloreux HClO comprend $N_e = (1 \times 1) + (1 \times 7) + (1 \times 6) = 14$ électrons de valence, soit 7 doublets électroniques.

Son caractère acide implique que l'atome H, qui ne peut se lier qu'une fois pour atteindre la structure de l'hélium, est lié à l'atome O. Celui-ci constitue donc l'atome central de la molécule qui doit comporter deux liaisons simples O – H et O – Cl (schéma (a)).

Cinq doublets restent disponibles. Le chlore, placé en position terminale, en prend trois pour constituer son octet. Les deux derniers sont enfin attribués à l'atome O.

Tous les atomes de la molécule HClO respectent ainsi la règle de l'octet.



2 ■ La molécule d'alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ comprend $N_e = (3 \times 4 + 7 \times 1 + 5 + 2 \times 6) = 36$ électrons de valence, soit 18 doublets.

Les notions de chimie organique permettent d'orienter le choix de la représentation de Lewis en dégageant les groupes fonctionnels associés à l'atome de carbone C^2 qui constitue la position clé de la molécule (schéma (b)) : – COOH (liaisons $\text{C}^1 - \text{O}^1 - \text{H}$ et $\text{C}^1 = \text{O}^2$), – NH_2 , – CH_3 et – H. Il y a donc formation de treize liaisons (onze simples et une double). Les cinq doublets restant confèrent l'octet aux atomes N, O^1 et O^2 .

3 ■ a) La configuration de Lewis tend à respecter les règles de remplissage des niveaux électroniques (règles de Klechkowski et de Hund).



L'absence de composé chloré pour le néon reflète la stabilité particulière d'une configuration à quatre doublets qui a donné lieu à la règle de l'octet et justifie le caractère inerte de cet élément.

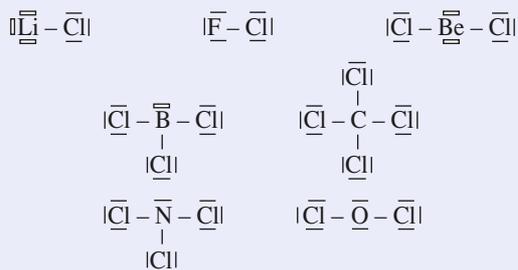
b) Dans les molécules ACl_n , le nombre de total de doublets est $N_d = \frac{1}{2} N_e$.

Avec un nombre x de liaisons covalentes donné, pour $4 \leq N_v \leq 8$, par la relation $x = 8 - N_v$, l'atome de chlore n'est lié qu'une fois. Son octet est atteint par l'adjonction de trois doublets libres.

L'atome central A, engagé dans n liaisons chimiques avec le chlore (quatre doublets consommés pour chaque Cl), dispose (éventuellement) de $(N_d - 4n)$ doublets libres. Il satisfait alors la règle de l'octet si $N_d - 3n = 4$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

ACl_n	N_d	$N_d - 3n$	octet
LiCl	4	1	non
BeCl ₂	8	2	non
BCl ₃	12	3	non
CCl ₄	16	4	oui
NCl ₃	13	4	oui
OCl ₂	10	4	oui
FCl	7	4	oui

La règle de l'octet n'est pas donc pas vérifiée dans le cas des chlorures de lithium, de béryllium et de bore, les éléments Li, Be, B présentant un octet réduit ou déficitaire :

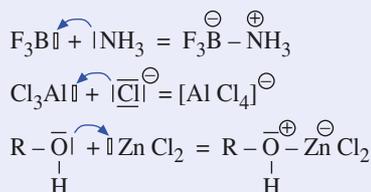


c) La réactivité des chlorures ACl_n est largement dépendante de celle de l'atome A. Les espèces, considérées au sens de Lewis comme des acides, sont ainsi celles pour lesquelles l'atome central A comporte un octet déficitaire. Elles présentent alors des lacunes électroniques.

Le tétrachlorure de carbone, considéré comme neutre, est la seule espèce à comporter un atome central sans lacune ni doublet libre. Cette caractéristique explique son large emploi en tant que solvant inerte.

Dans les bases de Lewis, l'atome A possède un (ou plusieurs) doublet(s) libre(s) susceptibles de créer une liaison covalente par coordination.

Une réaction acido-basique au sens de Lewis consiste alors en la formation d'une liaison covalente par coordination dans laquelle un atome porteur de doublet d'une espèce basique le cède à un atome lacunaire d'une espèce acide. L'ensemble des deux molécules (ou ions) forme un adduit, comme un acide et une base de Brønsted forment un sel :

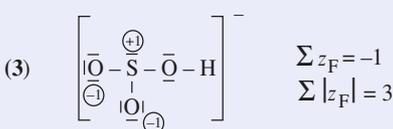
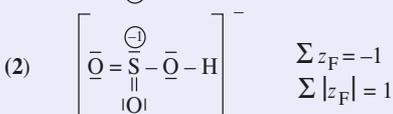
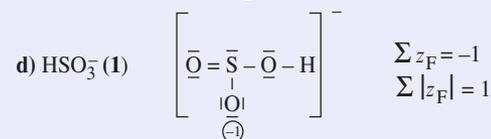
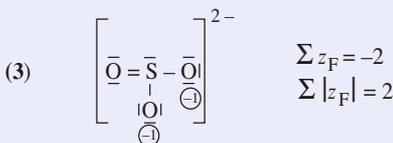
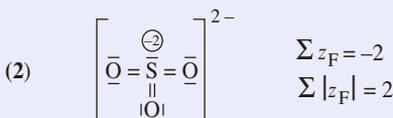
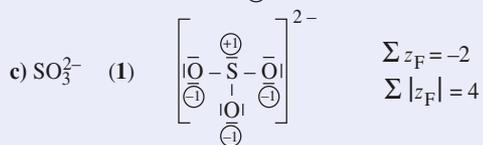
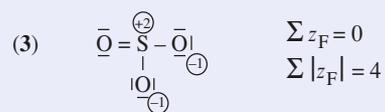
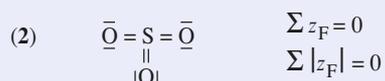
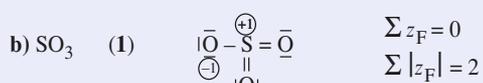
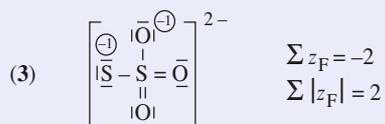
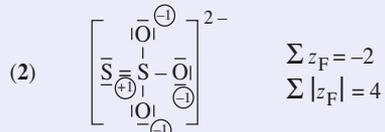
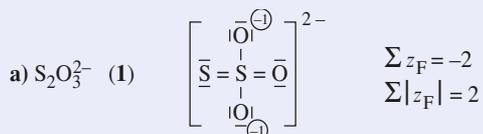


3 Représentation de Lewis

1 ■ Le décompte de la charge formelle z_F d'un atome est obtenu par la relation $z_F = N_v - N_a$. La méthode de calcul de N_a implique que toute liaison se partage entre les deux atomes

qu'elle lie. Les électrons d'un doublet libre appartiennent en propre à l'atome sur lequel ils sont localisés.

Seules les charges formelles non nulles sont indiquées sur les schémas moléculaires ci-après.



Remarque : Vérifier que Σz_F est égal à la charge électrique globale de l'espèce mentionnée à l'extérieur des crochets.

2 ■ Pour Lewis, la structure la plus probable est celle ne faisant pas apparaître de charges et celle pour laquelle le nombre $\Sigma |z_F|$ est minimal. À égalité de valeurs (cas **a** et **d**), la structure la plus probable est celle pour laquelle l'attribution des charges est conforme aux électronégativités des atomes ($\chi_S < \chi_O$). La prise en compte de ces deux critères conduit parfois au non respect de la règle de l'octet (ex : SO_3).

espèce	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3	SO_3^{2-}	HSO_3^-
schéma	1	2	3	1

3 ■ a) CO_2 (1) $\bar{\text{O}} = \text{C} = \bar{\text{O}}$ $\Sigma |z_F| = 0$

(2) $\overset{\oplus}{\text{O}} \equiv \text{C} - \overset{\ominus}{\text{O}}$ $\Sigma |z_F| = 2$

(3) $\overset{\ominus}{\text{O}} - \text{C} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$ $\Sigma |z_F| = 2$

b) $[\text{NCO}]^-$ (1) $\left[\text{N} \equiv \text{C} - \overset{\ominus}{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 1$

(2) $\left[\overset{\ominus}{\text{N}} = \text{C} = \bar{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 1$

(3) $\left[\overset{\ominus}{\text{N}} - \text{C} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 3$

c) $[\text{NO}_2]^+$ (1) $\left[\overset{\oplus}{\text{O}} - \bar{\text{N}} = \bar{\text{O}} \right]^+$ $\Sigma |z_F| = 1$

(2) $\left[\bar{\text{O}} = \overset{\oplus}{\text{N}} = \bar{\text{O}} \right]^+$ $\Sigma |z_F| = 1$

(3) $\left[\overset{\ominus}{\text{O}} - \overset{\oplus}{\text{N}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}} \right]^+$ $\Sigma |z_F| = 3$

d) $[\text{NO}_2]^-$ (1) $\left[\overset{\ominus}{\text{O}} - \bar{\text{N}} = \bar{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 1$

(2) $\left[\overset{\ominus}{\text{O}} - \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 3$

(3) $\left[\bar{\text{O}} = \bar{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}} \right]^-$ $\Sigma |z_F| = 1$

En fonction des règles énoncées ci-dessus, les représentations de Lewis recherchées sont :

a : 1 b : 1 c : 2 d : 1 ou 3.

Une indétermination existe en effet pour la structure de NO_2^- , les représentations (1) et (3) pour lesquelles la charge négative est localisée alternativement sur l'un ou l'autre des atomes d'oxygène constituant des formes mésomères.

La règle de l'octet, parfois mise en défaut avec le soufre, élément de la troisième période, s'applique strictement pour l'azote, élément de la deuxième période. Le soufre peut participer à plus de quatre liaisons et être entouré de plus de huit électrons dans des composés dits, pour cela, *hypervalents*.

4 Le monoxyde de carbone

1 ■ Pour le carbone $Z = 6$ soit $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ et pour l'oxygène $Z = 8$ et $[\text{He}] 2s^2 2p^4$, le monoxyde de carbone CO possède donc dix électrons de valence, soit cinq doublets.

Le respect de l'octet pour chaque atome et le calcul des charges formelles conduit à $z_F(\text{C}) = -1$ et $z_F(\text{O}) = +1$ soit :



Le moment dipolaire \vec{p} est ainsi orienté du carbone vers l'oxygène.

2 ■ a) Les charges formelles présentes dans la formule de Lewis ne sont pas en accord avec l'ordre des électronégativités :

$$\chi(\text{O}) > \chi(\text{C}).$$

b) D'après la formule empirique de Pauling :

$$I'_{\text{CO}} = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta\chi^2}{4}\right) = 0,18, \text{ soit } I'_{\text{CO}} = \mathbf{18 \%}.$$

Le moment dipolaire p' vaut alors $p' = I_{\text{CO}} \cdot p_{\text{th}}$ où

$$p_{\text{th}} = q \cdot d = e \cdot d; \text{ soit } p_{\text{th}} = 1,81 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$$

$$\text{Avec } 1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm, } p_{\text{th}} = 5,4 \text{ D}$$

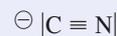
et $p' = \mathbf{0,97 \text{ D}}$.

3 ■ Expérimentalement $p_{\text{CO}} = p = 0,13 \text{ D}$, le pourcentage ionique réel de la liaison est en fait :

$$I_{\text{CO}} = \frac{p}{p_{\text{th}}}, \text{ soit } I_{\text{CO}} \approx \mathbf{2 \%}.$$

L'écart entre les valeurs réelles (I_{CO}) et théorique (I'_{CO}) montre les limites du modèle retenu par Pauling pour décrire une liaison telle que celle existant entre C et O dans le monoxyde de carbone. Le modèle quantique aujourd'hui utilisé permet de réduire l'écart théorie-expérience et de justifier, contrairement au modèle de Pauling, le sens réel de \vec{p} , de C vers O.

4 ■ a) Avec $Z = 7$, N a pour configuration électronique $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. L'ion cyanure CN^- avec dix électrons de valence est isoélectronique du monoxyde de carbone CO , d'où :



• Pour le diazote avec dix électrons de valence, la formule de Lewis s'écrit :



• Pour le dioxygène avec douze électrons de valence, le respect de la règle de l'octet pour chaque atome d'oxygène conduit à la formule de Lewis suivante :



• Le dioxygène est paramagnétique et possède donc des électrons célibataires ce dont ne rend pas compte la formule de Lewis ci-dessus. Le modèle quantique appliqué aux molécules permet de justifier le paramagnétisme de O_2 .

b) Le monoxyde de carbone CO et l'ion cyanure CN^- sont des ligands car ils possèdent au moins un doublet libre. L'expérience montre que ces deux ligands se lient par leur atome de carbone, porteur d'une charge négative \ominus .

c) Le dioxygène forme également un complexe avec le fer (II) de l'hémoglobine mais ce complexe a une faible constante de stabilité, ce qui facilite les échanges gazeux au niveau du sang. En revanche, les complexes formés par le monoxyde de carbone CO et l'ion cyanure CN^- sont très stables. Les sites de l'hémoglobine occupés par CO ou CN^- ne peuvent plus fixer le dioxygène O_2 : le monoxyde de carbone et l'ion cyanure sont donc des poisons du sang.

5 Règle des dix-huit électrons

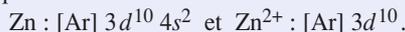
1 ■ Un complexe est un édifice polyatomique neutre ou chargé, constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

2 ■ À l'aide des configurations électroniques rappelées à l'exercice 4, les structures de Lewis du monoxyde de carbone CO et de l'ammoniac s'écrivent :



Les doublets libres portés par l'atome de carbone et par l'atome d'azote confèrent au monoxyde de carbone et à l'ammoniac le caractère de ligand.

3 ■ a) Avec $Z = 30$, Zn et Zn^{2+} ont pour configuration électronique :



Le métal zinc possède douze électrons de valence et l'ion Zn^{2+} dix.

b) Dans $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, chaque atome d'azote apporte un doublet à l'ion Zn^{2+} ; celui-ci est alors entouré par $10 + 4 \times 2 = 18$ électrons de valence respectant ainsi la règle de Sigdwick.

4 ■ a) $_{28}Ni$ de configuration électronique $[Ar] 3d^8 4s^2$ possède dix électrons de valence, $_{26}Fe$ ($[Ar] 3d^6 4s^2$) a huit électrons de valence et $_{24}Cr$ ($[Ar] 3d^5 4s^1$) présente six électrons de valence. Chaque molécule de monoxyde de carbone apporte un doublet d'électrons aussi :

– le nickel en fixant quatre molécules de CO,

– le fer en fixant cinq molécules de CO,

– le chrome en fixant six molécules de CO,

acquièrent tous une structure où ils sont entourés de dix-huit électrons de valence.

b) Le manganèse avec $Z = 25$ ($[Ar] 3d^5 4s^2$) dispose de sept électrons de valence.

• Dans $[Mn(CO)_5Cl]$ les cinq molécules de monoxyde de carbone apportent dix électrons et l'atome de chlore ($[Ne] 3s^2 3p^5$) schématisé par $|\bar{Cl} \cdot$ apporte un électron au manganèse. L'atome de manganèse est alors entouré par dix-huit électrons ($7 + 5 \times 2 + 1$).

• Pour $[Mn(CO)_5]^-$ le décompte des électrons entourant Mn donne le même résultat ($7 + 5 \times 2 + 1$) que pour $[Mn(CO)_5Cl]$.

• Pour $[Mn(CO)_6]^+$ le décompte donne $7 + 6 \times 2 - 1$, soit encore dix-huit électrons.

Ces trois complexes respectent la règle de Sigdwick.

5 ■ Dans $[Mn(CO)_5]$ le manganèse est entouré par $7 + 5 \times 2$, soit dix-sept électrons. Ceux-ci se répartissent en huit doublets et un électron célibataire. Ce dernier confère au pentacarbonylfer un caractère de radical paramagnétique.

• En mettant en commun leurs électrons célibataires deux radicaux $[Mn(CO)_5]$ se lient par établissement d'une liaison covalente entre les deux atomes de manganèse. Dans le déca-carbonyldimanganèse $[Mn_2(CO)_{10}]$, chaque atome de manganèse vérifie la règle de Sigdwick.

6 ■ La configuration électronique du vanadium ($Z = 23$) s'écrit $[Ar] 3d^3 4s^2$.

Le vanadium possède cinq électrons de valence et peut donc accepter les six doublets d'électrons apportés par six molécules de monoxyde de carbone pour donner $V(CO)_6$.

Le chrome a six électrons de valence, en fixant six molécules de monoxyde de carbone il s'entoure de dix-huit électrons dans $Cr(CO)_6$ (voir question 4 a)).

$Cr(CO)_6$ satisfait à la règle de Sigdwick, ou règle des dix-huit électrons, ce qui n'est pas le cas de $V(CO)_6$. L'hexacarbonylchrome $Cr(CO)_6$ est donc plus stable que l'hexacarbonylvandium $V(CO)_6$.

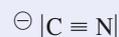
7 ■ Avec $Z = 26$ pour l'élément fer, les ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ont pour configuration électronique :

• $Fe^{2+} : [Ar] 3d^6$ soit six électrons de valence ;

• $Fe^{3+} : [Ar] 3d^5$ soit cinq électrons de valence.

L'ion hexacyanoferrate (II) a pour formule $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et l'ion hexacyanoferrate (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Chaque ion cyanure CN^- , dont la formule de Lewis a été établie à l'exercice 4 :



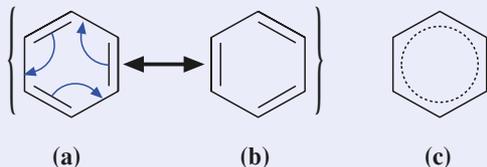
apporte un doublet aux ions fer.

• Pour le complexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$, l'ion Fe^{2+} est entouré de $(6 + 6 \times 2)$ dix-huit électrons et la règle de Sigdwick est respectée. Ce n'est pas le cas pour $[Fe(CN)_6]^{3-}$ où l'ion Fe^{3+} est entouré de $(5 + 6 \times 2)$ dix-sept électrons.

6 Hybrides de résonance

1 ■ a) Dans l'hypothétique molécule de cyclohexa-1,3,5-triène, les liaisons C – C alterneraient entre une double et une simple liaison ; elles auraient pour longueurs $d_{C-C} = 154$ pm et $d_{C=C} = 134$ pm. Tel n'est pas le cas dans le benzène pour lequel les six liaisons C – C ont une même longueur, avec une valeur proche de la demi-somme ($d_1 + d_2$).

b) Dans le cyclohexa-1,3,5-triène, chaque atome de carbone forme deux liaisons avec deux atomes de carbone voisins et une autre avec un atome d'hydrogène. Il lui reste une orbitale à demi-remplie pour construire des liaisons de type π , soit six électrons π pour l'ensemble de la molécule. Ceux-ci s'associent en trois liaisons localisées, ce qui conduit à deux possibilités, **(a)** et **(b)**, représentations longtemps dénommées *formules de Kékulé*. Ces dernières constituent les formules de résonance (ou formules limites ou encore formes mésomères) du benzène.

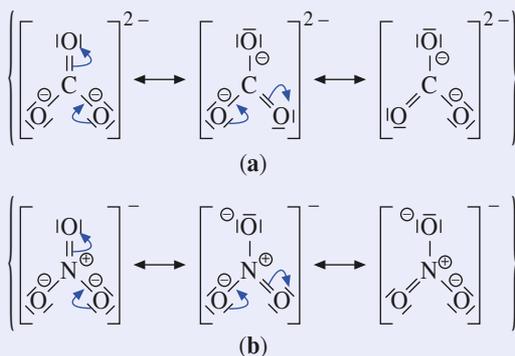


La structure réelle du benzène, qui correspond à une configuration unique des électrons de valence, est intermédiaire entre les deux. Elle se décrit par l'hybride de résonance **(c)**.

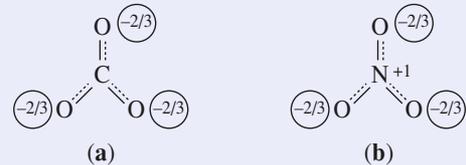
Remarque : Lorsqu'une espèce chimique admet plusieurs formules mésomères, celles-ci se représentent dans un ensemble entre crochets, le passage de l'une à l'autre étant schématisé par une flèche double. Au sein d'une forme limite, une flèche curviligne explicite le transfert électronique à l'origine de la suivante.

2 ■ a) L'ion nitrate NO_3^- possède $[(1 \times 5) + (3 \times 6) + 1]$ soit 24 électrons de valence. Il en va de même pour l'ion carbonate CO_3^{2-} : $[(1 \times 4) + (3 \times 6) + 2]$.

b) Les diverses formules mésomères sont données dans les schémas **(a)** pour CO_3^{2-} et **(b)** pour NO_3^- . Le calcul de la charge formelle fait apparaître une charge positive sur l'atome central dans le cas du nitrate, alors qu'il est neutre dans le cas du carbonate.

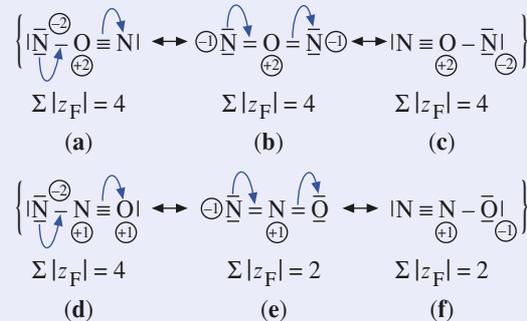


c) L'hybride de résonance est la moyenne des trois structures limites (ici équivalentes) pour chacun des ions **(a)** pour l'ion carbonate, **(b)** pour l'ion nitrate). Dans ces schémas, les pointillés traduisent la délocalisation de deux électrons sur quatre centres. En outre, vu les valeurs respectives des liaisons A – O et A = O, il serait logique que les longueurs de liaisons soient voisines pour ces deux ions.



d) Les valeurs réelles des liaisons C – O et N – O ne s'écartent en fait que de peu des valeurs caractéristiques portées dans le tableau pour des doubles liaisons. Avec un allongement respectivement de 9 pm et de 2 pm au regard des données expérimentales, il convient donc d'admettre pratiquement un véritable caractère de double liaison, ce que ne peut traduire la formulation de Lewis. Une plus courte longueur de liaison N – O tient au caractère plus covalent de celle-ci puisque $\Delta\chi(\text{NO}) < \Delta\chi(\text{CO})$.

3 ■ a) Deux composés différents, isomères de constitution, sont envisageables avec la formule N_2O : N – O – N et N – N – O, chacun d'eux présentant trois formules de Lewis.

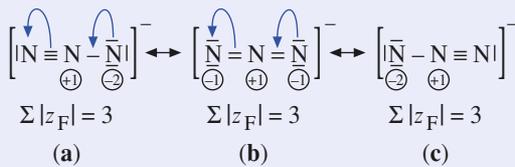


b) Les règles permettant de sélectionner la (ou les) formule(s) de Lewis de probabilité maximale ont été rappelées à l'exercice 3 question 2). Il s'agit, parmi les structures pour lesquelles la somme arithmétique des charges formelles est minimale, de celle qui satisfait le mieux à l'électronégativité des divers atomes.

Dans le cas de N_2O , avec une somme arithmétique des charges formelles égale à 4, toutes les configurations de type N – O – N, ainsi que la configuration **(d)** de N – N – O, semblent à exclure. Le choix final de **(f)** est lié à l'électronégativité supérieure de l'oxygène ; l'expérience confirme l'enchaînement N – N – O.

c) Le fait expérimental traduit un très fort caractère de triple liaison pour la liaison azote-azote (en accord avec **(f)**) et un caractère de double liaison parfaite pour la liaison azote-oxygène (en accord avec **(e)**). La réalité est donc logiquement intermédiaire entre ces deux formulations de Lewis.

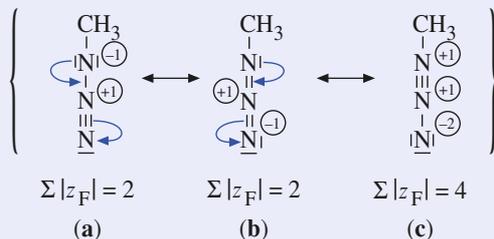
4 a) Trois formules de Lewis sont possibles pour l'ion azide.



b) Les trois formules ont même valeur de $\Sigma |z_F|$. La formule **(b)** est la plus probable, car d'une part les charges négatives y sont équitablement réparties, et d'autre part, elle coïncide avec la formulation de l'hybride de résonance. Elle est aussi compatible avec une égalité de longueur de liaison. Cependant, la valeur expérimentale de 116 pm, bien éloignée de la valeur théorique de 125 pm d'une double liaison N = N révèle un fort caractère de triple liaison qui montre que la contribution des formules limites **(a)** et **(c)** est, ici, loin d'être négligeable.

c) L'ion méthylazide se décrit également avec trois formules de Lewis.

La formule **(c)** est à exclure dans l'hybride de résonance. L'effet donneur du groupe méthyle apporte un excès de densité électronique sur l'atome d'azote auquel il est lié ; ce phénomène contribue alors à stabiliser la structure **(b)**, qui est donc la plus probable.



7 Résonance dans les ions de transition

1 Dans chacun des trois ions AO_n^{q-} proposés, le nombre x de doubles liaisons A – O peut varier de 0 à 4 autour de l'atome de transition occupant la position centrale, modifiant ainsi sa charge formelle.

À chaque représentation il correspond y structures analogues qui ne diffèrent que par la position de la (ou des) double(s) liaison(s). Mathématiquement on peut établir que, avec $0! = 1$:

$$y = \frac{4!}{x!(4-x)!}$$

Il existe ainsi cinq représentations de Lewis différentes pour les ions permanganate MnO_4^{2-} (figure A), manganate MnO_4^{2-} (figure B) et chromate CrO_4^{2-} (figure C), et neuf pour l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (figure D). Vu le nombre de ces dernières, seules quelques-unes sont représentées dans la figure D, leurs caractéristiques (valeurs de x_i , y_i et z_{Fi} pour chacun des deux

atomes de chrome, notés Cr^1 et Cr^2 , valeurs de y et de $\Sigma |z_F|$ pour l'ion $Cr_2O_7^{2-}$) étant décrites dans le tableau du bas de la page suivante.

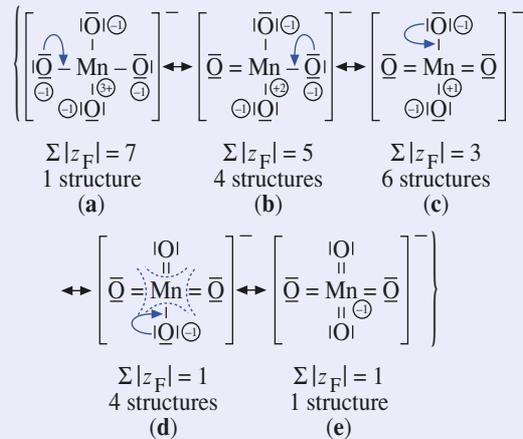


figure A

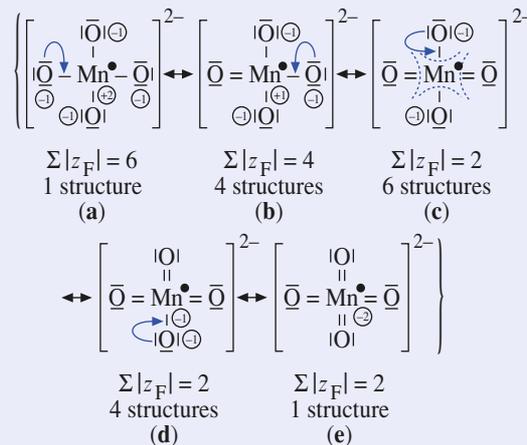


figure B

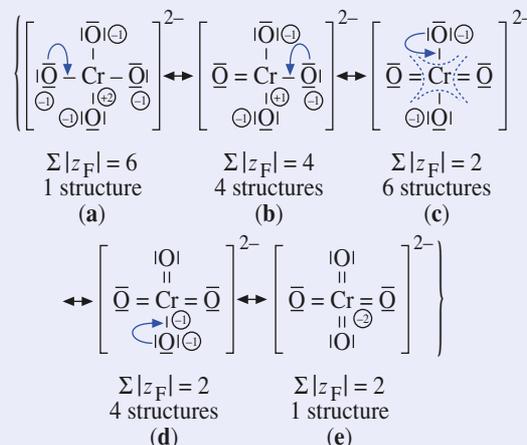


figure C

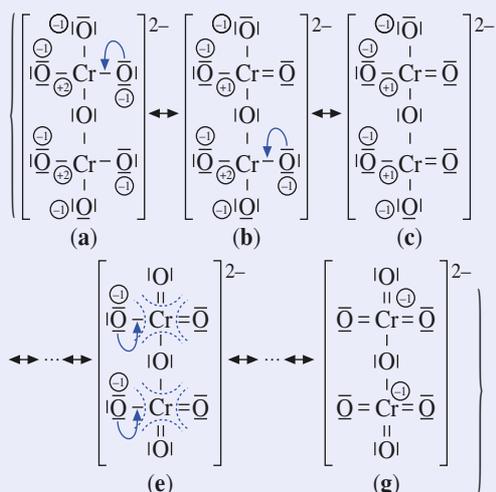


figure D

2) Pour chacun de ces ions, les structures de Lewis les plus stables sont celles pour lesquelles la charge arithmétique totale $\sum |z_F|$ est minimale. Il s'agit alors des structures (d) et (e) pour l'ion permanganate (figure A), (c), (d) et (e) pour les ions manganate (figure B) et chromate (figure C) et (e), (f) et (g) pour l'ion dichromate (figure D).

Le critère de sélection final repose sur l'absence prioritaire de charge sur l'atome central. Les formulations de Lewis les plus probables sont ainsi les quatre structures (d) pour MnO_4^{2-} (A), les six structures (e) pour MnO_4^{2-} (B), les six structures (c) pour CrO_4^{2-} (C) et les trente-six structures (e) pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (D).

Les déterminations structurales ont montré que les quatre liaisons A – O sont égales dans les ions MnO_4^{2-} ($d_A = 164$ pm), MnO_4^{2-} ($d_B = 168$ pm) et CrO_4^{2-} ($d_C = 167$ pm), tous trois de symétrie tétraédrique, alors que dans le cas de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la structure du sel $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, récemment déterminée, révèle l'existence de six liaisons Cr–O courtes avec $d_D = 162$ pm et

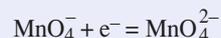
deux plus longues avec $d'_D = 177$ pm, compatibles avec l'association de deux tétraèdres CrO_4 par un sommet.

3 ■ Les ions permanganate, chromate et dichromate ne possédant pas d'électron célibataire, sont diamagnétiques à la différence de l'ion manganate qui est paramagnétique.

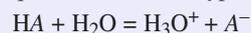
4 ■ Il est possible de déterminer le nombre (ou degré) d'oxydation d'un élément à partir de considérations électroniques. Cette détermination repose sur l'attribution des doublets de liaison à l'atome le plus électronégatif.

Elle est facilitée en utilisant la structure de Lewis la plus probable. Cette attribution est visualisée par des pointillés sur les représentations A(d), B(c), C(c) et D(e). Dans ces conditions, l'élément manganèse se trouve respectivement aux degrés d'oxydation +VII et +VI dans les ions permanganate et manganate. En revanche, l'élément chrome conserve le même degré d'oxydation +VI dans les ions chromate et dichromate.

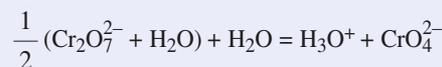
5 ■ Le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ constitue donc un couple rédox :



alors que les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} sont associées dans une réaction acido-basique de Brønsted du type :



ce qui impose alors l'écriture :



8 Modèle de Lewis et propriétés de dérivés oxygénés de l'azote

1 ■ Constitué des atomes d'azote ($Z = 7$) et d'oxygène ($Z = 8$), de configurations électroniques respectives :

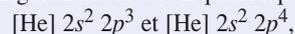


schéma	atome Cr ¹			atome Cr ²			ion Cr ₂ O ₇ ²⁻	
	x ₁	y ₁	z _{F,1}	x ₂	y ₂	z _{F,2}	$\sum z_F $	y = y ₁ y ₂
a	0	1	2	0	1	2	10	1
b	1	4	1	0	1	2	8	4
c	1	4	1	1	4	1	6	16
d	2	6	0	1	4	1	4	24
e	2	6	0	2	6	0	2	36
f	3	4	-1	2	6	0	2	24
g	3	4	-1	3	4	-1	2	16
h	4	1	-2	3	4	-1	4	4
i	4	1	-2	4	1	-2	6	1

l'ion nitrosyle NO^+ peut être représenté par les formules mésomères suivantes :



Dans (I) l'azote ne respecte pas la règle de l'octet mais porte la charge positive, ce qui est conforme à l'ordre des électro-négativités ($\chi(\text{N}) < \chi(\text{O})$).

Dans (II) chaque atome respecte la règle de l'octet mais c'est l'élément le plus électro-négatif, l'oxygène, qui porte la charge \oplus .

Seule la connaissance du sens de \vec{p} permettrait de choisir la structure la plus représentative.

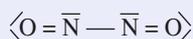
2 ■ Le monoxyde d'azote NO possède onze électrons de valence, d'où les deux formules mésomères possibles :



Aucune des formules ne permet aux deux atomes de respecter la règle de l'octet. La formule (I) qui ne présente pas de charge formelle semble plus probable que la formule (II), qui fait apparaître deux charges formelles de signes contraires à l'ordre des électro-négativités ($\chi(\text{O}) > \chi(\text{N})$).

La dimérisation du monoxyde d'azote NO résulte de l'établissement d'une liaison covalente entre deux atomes d'azote par mise en commun de leurs électrons célibataires.

À partir de la formule mésomère (I), la structure électronique de N_2O_2 est immédiate :

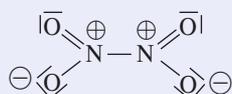


3 ■ Le dioxyde d'azote NO_2 possède dix-sept électrons de valence, soit huit doublets et un électron célibataire. Parmi les formules mésomères possibles :



sont les plus probables (deux atomes respectent la règle de l'octet et les charges sont conformes à l'ordre des électro-négativités $\chi(\text{N}) < \chi(\text{O})$).

L'atome d'azote portant un électron célibataire le dioxyde d'azote peut se dimériser pour donner N_2O_4 de formule de Lewis :



Remarque : De nombreuses formules mésomères peuvent être écrites pour N_2O_4 ; celle représentée ci-dessus est l'une des plus probables.

4 ■ Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 possèdent tous deux un électron célibataire : ils sont paramagnétiques.

Lorsque le nombre d'électrons de valence est impair la molécule considérée est nécessairement paramagnétique. En revanche, il est possible que le nombre d'électrons soit pair et que la molécule soit paramagnétique, c'est le cas du dioxygène O_2 , contrairement à ce que laisserait prévoir sa formule de Lewis $\langle \text{O} = \text{O} \rangle$

5 ■ a) Par application de la règle rappelée dans les *Conseils*, il est possible de déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans chacune des espèces considérées :

• NO : $\langle \text{N}^{\oplus}=\text{O} \rangle$: l'atome d'azote a fictivement perdu deux

électrons, d'où $\text{n.o.}(\text{N}) = + \text{II}$.

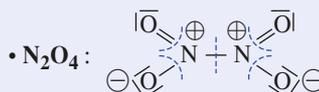
• NO^{\oplus} : $\langle \text{N}^{\oplus} \equiv \text{O} \rangle$: $\text{n.o.}(\text{N}) = + \text{III}$.

• NO_2 : $\langle \text{O}=\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus} \rangle$: l'atome d'azote a fictivement perdu

les trois électrons engagés dans des liaisons avec les deux atomes d'oxygène ; d'autre part il porte une charge \oplus et ne « possède » donc plus qu'un électron. Alors qu'il possède cinq électrons à l'état d'atome, il ne « possède » plus qu'un électron dans NO_2 ; son nombre d'oxydation est donc $+ \text{IV}$.

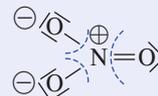
• N_2O_2 : $\langle \text{O}=\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}=\text{O} \rangle$

Le doublet entre les deux atomes d'azote est équitablement réparti ; chaque atome d'azote a fictivement perdu deux électrons, d'où $\text{n.o.}(\text{N}) = + \text{II}$.



Comme dans son monomère NO_2 , chaque atome d'azote ne « possède » plus qu'un électron (celui mis en commun avec celui de l'autre atome d'azote), aussi $\text{n.o.}(\text{N}) = + \text{IV}$.

• NO_3^- : la structure de Lewis de l'ion nitrate a été établie à l'exercice 6 :



L'atome d'azote est « dépossédé » de ses cinq électrons, d'où $\text{n.o.}(\text{N}) = + \text{V}$.

Remarque : Les valeurs trouvées sont identiques à celles données par le calcul en attribuant à l'oxygène un nombre d'oxydation égal à $- \text{II}$. Nous verrons à l'exercice 13 que l'utilisation de la structure de Lewis pour déterminer un nombre d'oxydation est nécessaire lorsqu'un élément est présent plusieurs fois dans un édifice, mais avec un environnement différent (S dans $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ou $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

b) Dans N_2O_4 , n.o.(N) = + IV, dans NO^+ n.o.(N) = + III et dans NO_3^- , n.o.(N) = + V, la réaction d'équation :

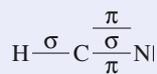


est donc une réaction d'oxydoréduction. Elle met en jeu les couples N_2O_4 / NO^+ et NO_3^- / N_2O_4 .

Au cours de cette réaction, le nombre d'oxydation de l'élément azote croît de IV à V et décroît de IV à III, cette réaction est une *dismutation*.

9 Liaisons π en chimie minérale

1 ■ D'après sa formule de Lewis, l'acide cyanhydrique HCN comporte une simple liaison C – H et une triple liaison $C \equiv N$:

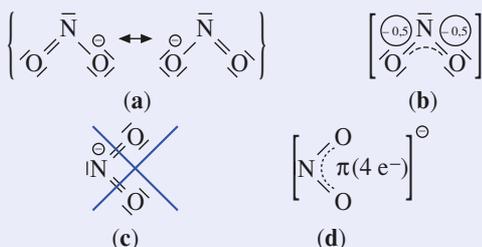


Sa structure linéaire, orientée selon l'axe (Oz), implique un carbone central digonal engagé dans deux liaisons σ avec les atomes de H et N voisins. Deux liaisons de type pi (π) lient également les atomes de carbone et d'azote.

2 ■ a) Les données du tableau de l'exercice 6 montrent que, dans l'ion nitrite NO_2^- , la liaison N – O possède un caractère proche de celui d'une double liaison.

b) Dans l'hypothèse d'un nuage électronique π ($4 e^-$) délocalisé sur trois centres, il y aurait statistiquement deux électrons π , soit l'équivalent d'une liaison, entre l'atome d'azote central et chacun des atomes d'oxygène. L'ordre de la liaison N – O serait ainsi de 2.

c) L'ion nitrite admet deux formules mésomères (schéma (a)).

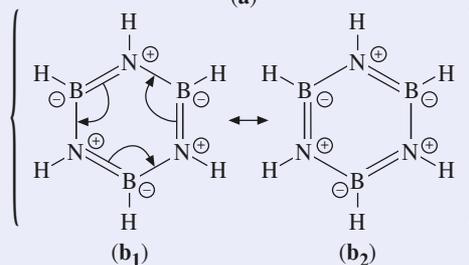
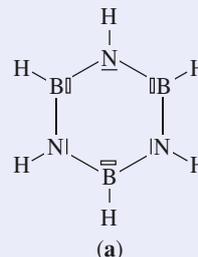


Chacune d'elles comportant une double liaison N = O et une simple liaison N – O, l'hybride de résonance (schéma (b)), qui décrit la situation intermédiaire, présente alors un ordre de liaison de 1,5.

d) L'écriture d'une formule de Lewis comportant des liaisons N = O afin de satisfaire aux données structurales conduit à une représentation qui met en défaut la règle de l'octet pour l'atome d'azote (schéma (c)), ce qui est impossible.

Cette représentation (c) pourrait toutefois s'expliquer en admettant une simple superposition, au squelette σ de la molécule, d'un nuage π à quatre électrons dont trois proviendraient des atomes de la molécule et le quatrième de la charge associée à l'espèce (schéma (d)).

3 ■ a) Le squelette σ (géométrie trigonale des atomes d'azote et de bore) fait intervenir tous les électrons de valence du bore et uniquement trois des cinq électrons de valence de l'azote. Il est décrit par le schéma (a).



Les atomes de bore présentent alors, avec leur déficit électronique, un caractère acide et les atomes d'azote, avec leur doublet libre, un caractère basique, au sens de Lewis.

b) Le résultat d'une réaction acido-basique interne, à partir de l'espèce fictive correspondant à la structure (a) conduirait à la structure (b₁) par suite de la formation de trois liaisons de coordination B – N nouvelles. Il y aurait ainsi alternance de liaisons B – N, doubles et simples.

c) En fait, une seconde formulation (b₂) de l'espèce (b), équivalente, montre la possibilité de mésomérie. L'hybride de résonance présente donc un ordre de 1,5 pour toute liaison B – N.

Un tel résultat avait déjà été mis en évidence dans la molécule de benzène (cf. exercice 6, 2)). Ce phénomène n'est pas en soi surprenant puisque les paires BN et C_2 sont isoélectroniques.

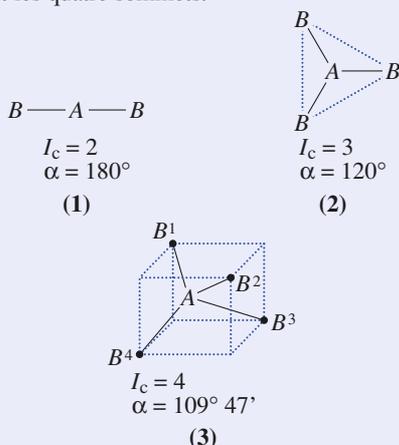
Le borazène est donc isoélectronique du benzène, d'où le nom de *benzène minéral* qui lui est parfois attribué. La seule différence entre eux tient en l'origine de leurs six électrons π . Fournis par les six atomes de carbone dans le benzène, ils sont apportés uniquement par les trois atomes d'azote dans le borazène.

10 Théorie V.S.E.P.R. et géométrie des molécules

1 ■ a) Une géométrie linéaire (1) décrit une molécule AB_2 dans laquelle l'atome central A occupe le milieu du segment BB.

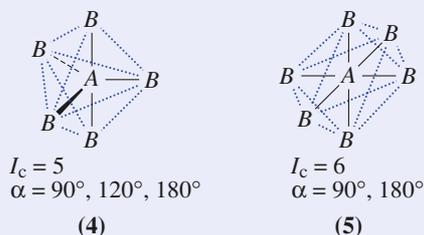
Une géométrie triangulaire (2) décrit une molécule plane AB_3 dans laquelle l'atome A est au centre de gravité d'un triangle équilatéral dont les atomes B occupent les sommets.

Une géométrie tétraédrique (3) décrit une molécule AB_4 dans laquelle l'atome A se trouve au barycentre d'un tétraèdre, solide régulier à quatre faces triangulaires, dont les atomes B occupent les quatre sommets.



Une géométrie bipyramidale trigonale (4) décrit une molécule AB_5 dans laquelle l'atome A au centre d'une bipyramide, solide régulier à six faces triangulaires, dont les atomes B occupent les cinq sommets.

Une géométrie octaédrique (5) décrit une molécule AB_6 dans laquelle l'atome A se place au centre d'un octaèdre, solide régulier à huit faces triangulaires, dont les atomes B occupent les six sommets.



b) L'indice de coordination I_c est un entier qui indique le nombre de plus proches voisins de l'atome central.

Pour les géométries (1) à (5), il a pour valeurs :

type	1	2	3	4	5
I_c	2	3	4	5	6

c) Les valeurs des angles de valence α relatifs à chacune des géométries considérées sont portées sur la figure. Selon le cas, il existe ainsi de une à trois valeurs de α différentes.

Dans la pratique, ces angles n'ont que des valeurs indicatives ; les valeurs réelles sont en particulier modifiées si l'atome A comporte un (ou plusieurs) doublet(s) libre(s), si l'ordre des diverses liaisons $A - B$ n'est pas constant, ou si l'atome A est associé à plusieurs ligands de nature différente.

2 ■ a) Le modèle V.S.E.P.R. distingue les paires liantes (X) des paires libres (E) ; il convient donc de faire la distinction essentielle entre la notion de géométrie de la molécule AB_m (cf. question 1 a)) et celle du système électronique de valence,

de formulation AX_mE_n , qui décrit la façon dont l'atome central s'entoure de $(m + n)$ doublets électroniques.

En fonction de leur extension dans l'espace 3D, les forces de répulsion sont maximales entre paires non liantes, minimales entre paires de liaison, et d'intensité intermédiaire entre paires liantes et non liantes.

Dans un radical, où les paires non liantes sont remplacées par des électrons célibataires, la force de répulsion électron isolé-paire liante est naturellement plus faible que celle entre deux paires liantes.

b) Lorsque l'électronégativité du ligand augmente, le doublet de liaison tend à se localiser davantage sur celui-ci, de sorte que le volume d'espace occupé par la paire électronique liante au niveau de l'atome central diminue.

À l'inverse, si l'électronégativité de l'atome central augmente, les électrons de liaisons tendent à se localiser à son niveau ; il en résulte une répulsion croissante entre doublets de liaison à son voisinage immédiat.

3 ■ L'inscription d'un tétraèdre AB_4 dans un cube d'arête a permet (schéma (3)) de caractériser le triangle AB^1B^2 isocèle en A , de côtés $AB^1 = a\sqrt{3}/2$ et $B^1B^2 = a\sqrt{2}$. L'angle de valence $\alpha = \widehat{B^1 - A - B^2}$ satisfait à la relation métrique classique pour un triangle :

$$\overline{B^1B^2}^2 = \overline{AB^1}^2 + \overline{AB^2}^2 - 2 \overline{AB^1} \cdot \overline{AB^2} \cos \alpha,$$

$$\text{soit } \cos \alpha = -\frac{(a\sqrt{2})^2 - 2(a\sqrt{3}/2)^2}{2(a\sqrt{3}/2)^2} = -\frac{1}{3},$$

et $\alpha = 109,5^\circ$.

4 ■ a) Dans la série (1), correspondant à des espèces AB_2 , la formulation électronique de l'atome central est AX_2E_2 . Pour les autres séries, correspondant à des espèces AB_3 , elle est AX_3E_1 .

b) Dans les séries (2) et (3), l'atome terminal est toujours le même, l'atome central de moins en moins électronégatif. Les doublets liants s'éloignent de l'atome central, ce qui affaiblit leur répulsion électronique. L'angle α diminue donc.

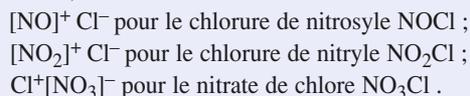
Dans la série (1), les modifications concernent la nature de l'atome B . Le fluor, plus électronégatif, attire davantage à lui le doublet que ne le fait le chlore. Il en résulte une diminution de la répulsion entre doublets liants, d'où une réduction de l'angle.

c) Dans les séries (2) et (3), l'angle augmente systématiquement en passant d'une espèce fluorée à l'espèce chlorée correspondante, propriété encore à attribuer à l'attraction du doublet liant supérieure pour le fluor.

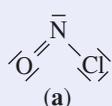
11 Composés de l'azote et modèle V.S.E.P.R.

1 ■ a) En nomenclature minérale, le suffixe *-ure* caractérise la présence d'un degré d'oxydation négatif (uniquement $-I$ pour le chlore) ; de même, le suffixe *-ate* sous-tend que l'élément est à son état d'oxydation le plus élevé ($+V$ pour l'azote).

La nomenclature proposée suggère donc, même si l'écriture ionique est peu compatible avec le caractère covalent précisé dans l'énoncé, les formules suivantes :

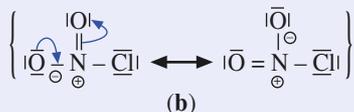


b) La séquence Cl – O – NO₂ donnée dans l'énoncé correspond au composé NO₃Cl. Dans NOCl, correspondant à la structure de Lewis (a), les formulations des divers atomes sont respectivement du type AX₂E₁ pour N, AX₁E₂ pour O et AX₁E₃ pour Cl. Alors que le système électronique est de géométrie trigonale autour des atomes d'azote et d'oxygène, il est de géométrie tétragonale autour de l'atome de chlore. La

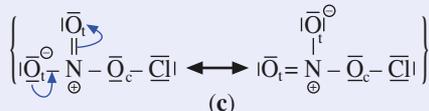


molécule est de structure coudée. La valeur expérimentale de l'angle de valence Cl – N = O égale à 111° est un compromis entre plusieurs effets pour lesquels domine l'effet répulsif de la paire

libre sur les liaisons double N = O et simple N – Cl. Dans NO₂Cl, correspondant à la formulation de Lewis (b), les formulations des différents atomes sont du type AX₃E₀ pour N, AX₁E₂ pour O et AX₁E₃ pour Cl. La présence d'un atome d'azote trigonal implique une structure plane pour la molécule et la dissymétrie entre atomes d'oxygène et atome de chlore explique que les trois angles ne sont pas égaux à 120°. L'effet des deux liaisons à caractère double, plus répulsif que celui entre liaison double-liaison simple, induit des angles Cl – N – O de 115° nettement plus fermés que l'angle O – N – O de 130°.

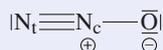


Dans NO₃Cl, molécule décrite par la représentation de Lewis (c), les formulations des différents atomes sont du type AX₃E₀ pour N, AX₁E₂ pour O_c qui joue le rôle d'atome ponteur, AX₂E₂ pour O_t en positions terminales et AX₁E₃ pour Cl.

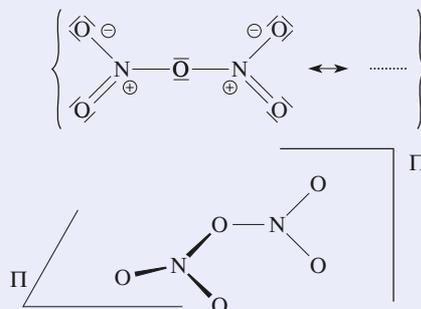


L'atome d'azote étant trigonal, les trois atomes d'oxygène et lui-même sont coplanaires. Le caractère tétragonal du système électronique de l'oxygène O_c implique que l'atome de chlore soit situé en dehors de ce plan.

2 ■ Dans la molécule de protoxyde d'azote N₂O, selon les résultats établis à l'exercice 6, la liaison N – N de longueur 113 pm présente un caractère de triple liaison. Les formulations V.S.E.P.R. des différents atomes sont du type AX₁E₁ pour N_t, AX₂E₀ pour N_c et AX₁E₂ pour O. Ainsi, avec un atome d'azote central dans une géométrie digonale, la molécule présente une structure linéaire.



3 ■ Dans la molécule de pentoxyde de diazote N₂O₅, représenté par l'une de ses formulations de Lewis, les atomes d'azote sont dans une géométrie trigonale de type AX₃E₀ tandis que l'atome d'oxygène central est du type AX₂E₂, avec, par conséquent, un environnement électronique tétragonal. La molécule présente donc des groupements NO₃ dans deux plans différents π et π' et se trouve coudée au niveau de l'atome d'oxygène central.



La structure de ce composé, de type covalent à l'état gazeux, devient à l'état solide du type ioniques avec des ions isolés NO₂⁺ et NO₃⁻ assurant la cohésion cristalline.

L'ion NO₂⁺ est étudié à l'exercice 3 question 3) c) ; de type AX₂E₀, cet ion est linéaire.

L'ion NO₃⁻ est étudié aux exercices 6 et 9 ; de type AX₃E₀, cet ion est plan.

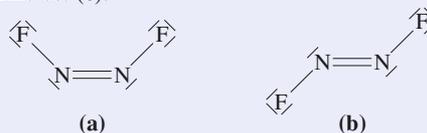
4 ■ a) Avec un nombre impair d'électrons de valence, la formulation de Lewis des nitroxides R₂NO ne vérifie pas la règle de l'octet pour l'élément azote.

La présence d'un électron célibataire sur cet atome explique le caractère paramagnétique de la molécule et son utilisation en R.P.E.

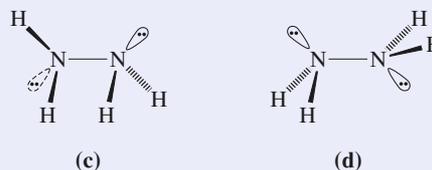


b) La formulation V.S.E.P.R. est de type AX₃E₁. L'atome d'azote présente une géométrie électronique tétragonale et la structure de la molécule est donc en forme de parapluie.

5 ■ a) Les deux structures de Lewis du difluorodiazène sont (a) pour l'isomère *cis* et (b) pour l'isomère *trans*, celle de l'hydrazine est (c).



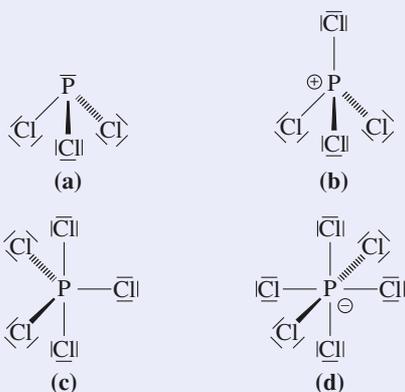
b) Selon le modèle V.S.E.P.R., du fait d'un maximum d'interaction entre les doublets libres des deux atomes d'azote, l'hydrazine ne devrait pas exister avec une conformation gauche (c), mais uniquement anti (d).



c) D'après le modèle V.S.E.P.R., les deux atomes d'azote du difluorodiazène N_2F_2 sont de type AX_2E_1 , avec deux isomères Z et E possibles. D'après la théorie de Gillespie, l'isomère *trans* devrait être prépondérant puisqu'il éloigne au maximum les deux doublets non liants portés par les atomes d'azote. L'inversion de prépondérance observée expérimentalement tient en réalité compte de l'ensemble des répulsions entre les doublets libres des atomes de fluor et d'azote.

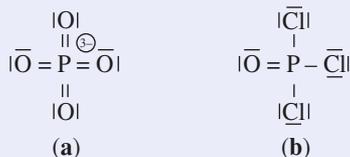
12 Composés du phosphore et modèle V.S.E.P.R.

1 ■ Dans ces quatre dérivés chlorés l'atome de phosphore présente des indices de coordination de 3, 4, 5 et 6. Les schémas de Lewis sont donnés ci-après :



Pour (a), avec une formulation AX_3E_1 pour l'élément phosphore, la structure est pyramidale, pour (b), elle est AX_4E_0 et la structure est tétraédrique. Alors qu'il vérifie la règle de l'octet pour ces deux premiers composés, le phosphore présente une hypervalence dans (c) et (d) pour lesquels s'identifient géométrie électronique et structure de coordination avec des formulations AX_5E_0 et AX_6E_0 .

2 ■ De très nombreuses formules de Lewis sont envisageables pour l'ion phosphate PO_4^{3-} (a) et l'oxychlorure de phosphore (b). Elles attribuent à l'atome de phosphore la formulation AX_4E_0 qui explique la structure tétraédrique de ces deux espèces, idéale pour l'ion phosphate, où toutes les liaisons phosphore-oxygène sont identiques, déformée pour l'oxychlorure à cause de l'électronégativité différente des éléments O et Cl.

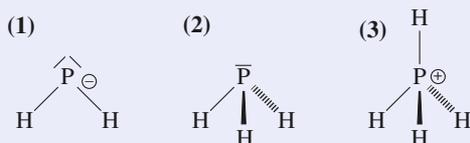


Remarque : Une formule de Lewis du type : POCl_3

présente de nombreuses formules mésomères ; toutes identiques, elles assurent l'identité des quatre liaisons phosphore-oxygène.

3 ■ a) Selon un modèle *iono-covalent* de la liaison chimique, NaPH_2 est une association entre le cation Na^+ et l'anion PH_2^- tandis que PH_4Cl est celle entre l'anion Cl^- et le cation PH_4^+ .

b) Les espèces covalentes PH_2^- (1), PH_3 (2) et PH_4^+ (3) contiennent toutes trois un atome de phosphore dont la géométrie électronique est tétragonale. Toutefois, leur structure est de type coudé pour la première (AX_2E_2), pyramidal pour la seconde (AX_3E_1) et tétraédrique pour la troisième (AX_4E_0).



4 ■ Dans cette série l'atome de phosphore central présente une structure pyramidale avec une formulation AX_3E_1 . L'évolution angulaire est cohérente : croissance angulaire concomitante à la diminution de l'électronégativité et à la taille croissance des atomes d'halogène.

13 Le soufre et ses dérivés oxygénés

1 ■ De numéro atomique $Z = 16$, le soufre a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ soit $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

L'atome de soufre peut « capter » deux électrons (dans S^{2-} ou H_2S par exemple) ou « perdre » tout ou partie de ses six électrons de valence : ses degrés d'oxydations peuvent prendre toutes les valeurs de $-II$ à $+VI$.

2 ■ a) Dans S_8 chaque atome de soufre participe à deux liaisons $\text{S}-\text{S}$ et porte donc deux doublets libres. Sa formulation dans le modèle de la V.S.E.P.R. est AX_2E_2 . Chaque atome de soufre a un environnement tétraédrique. Cependant, les répulsions dues aux doublets libres étant plus fortes que celles dues aux doublets liants, l'angle SSS est un peu refermé par rapport à la valeur de $109,5^\circ$ calculée à l'exercice 10.

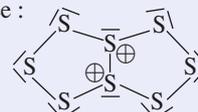
b) La somme des angles d'un polygone plan quelconque à n côtés est égale à $(n-2)\pi$.

Pour un octogone régulier cette formule donne pour chaque angle $\theta(^{\circ}) = \frac{(8-2) \times 180}{8}$ soit $\theta = 135^\circ$.

Avec un angle $\text{SSS} = 107^\circ$, S_8 n'est pas plan, d'où sa représentation :

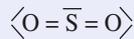


c) S_8^{2+} possède $(8 \times 6 - 2) 46$ électrons de valence, soit 23 doublets répartis en neuf doublets liants et 14 doublets libres dans la structure proposée :

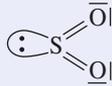


3 ■ Le soufre et l'oxygène appartiennent tous deux à la seizième colonne de la classification périodique, ils possèdent donc six électrons de valence.

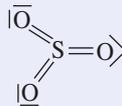
• Dans le dioxyde de soufre SO_2 , il y a dix-huit électrons de valence répartis en neuf doublets, soit :



De formulation AX_2E_1 dans le modèle de la V.S.E.P.R. la molécule de SO_2 est une molécule coudée :



• Dans le trioxyde de soufre SO_3 il y a vingt-quatre électrons de valence répartis en douze doublets, soit :



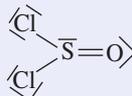
De formulation AX_3 dans le modèle de la V.S.E.P.R. la molécule de SO_3 est plane, les atomes d'oxygène sont au sommet d'un triangle équilatéral dont l'atome de soufre occupe le centre.

Un composé hypervalent est un composé dans lequel un (ou plusieurs) atome(s) est engagé dans plus de quatre liaisons simples ou est entouré de plus de quatre doublets.

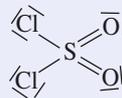
C'est le cas de l'atome de soufre dans SO_2 et SO_3 qui sont des composés hypervalents.

4 ■ a) Avec $Z = 17$ le chlore a pour configuration électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.

• Dans SOCl_2 il y a 26 électrons ($6 + 6 + 2 \times 7$) de valence, soit 13 doublets ; d'où :



• Dans SO_2Cl_2 il y a 32 électrons ($6 + 2 \times 6 + 2 \times 7$) de valence, soit 16 doublets ; d'où :



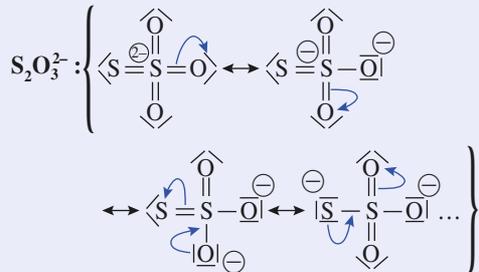
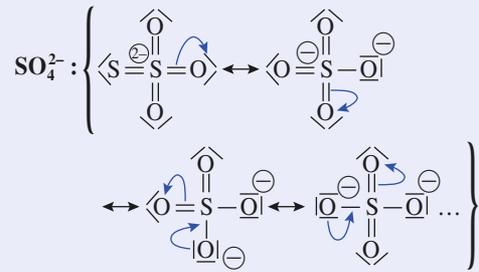
SOCl_2 et SO_2Cl_2 sont des composés hypervalents.

b) SOCl_2 dérive de l'acide sulfureux H_2SO_3 , $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, souvent assimilé à $(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O})$.

SO_2Cl_2 dérive de l'acide sulfurique H_2SO_4 , $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$.

c) SOCl_2 possède un doublet libre sur l'atome de soufre, c'est donc une base de Lewis.

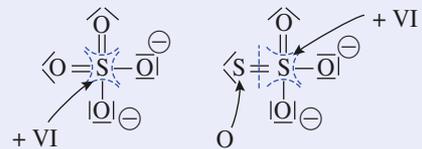
5 ■ a) SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sont isoélectroniques au niveau des électrons de valence : tous deux en possèdent 32 répartis en 16 doublets. Pour chacun d'eux il est possible d'écrire plusieurs formules mésomères :



b) Les diverses formules mésomères de SO_4^{2-} montrent que les liaisons S – O sont toutes identiques.

Aussi SO_4^{2-} , de formulation V.S.E.P.R. AX_4E_0 a une structure tétraédrique régulière. En revanche, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a une structure tétraédrique non régulière étant donné qu'un atome de soufre a remplacé un atome d'oxygène.

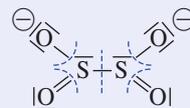
c) Les nombres d'oxydation des atomes de soufre se déduisent des formules de Lewis :



• Pour déterminer les nombres d'oxydation à partir des formules de Lewis il convient de considérer celle qui respecte l'électronégativité des éléments considérés pour l'attribution des charges formelles.

Ici comme $\chi(\text{O}) > \chi(\text{S})$ il convient de considérer pour l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, les formules où ce sont les atomes d'oxygène qui portent les charges négatives et non les atomes de soufre.

6 ■ • $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ possède 38 électrons de valence répartis en 19 doublets. En attribuant les charges \ominus aux atomes d'oxygène la formule de Lewis suivante peut être proposée :

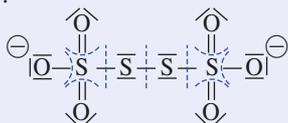


De très nombreuses formules mésomères peuvent être proposées, celle représentée est l'une des plus probables.

Dans cet ion **n.o.(S) = + III**.

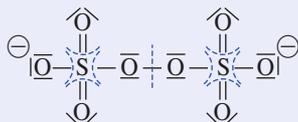
• $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: Avec 62 électrons de valence répartis en 31 doublets, l'ion tétrathionate peut être représentée par la formule de Lewis

suivante (une des nombreuses formules mésomères parmi les plus probables) :



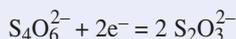
Les deux atomes de soufre centraux ont un nombre d'oxydation égal à 0, les deux autres sont au degré + V.

• $S_2O_8^{2-}$: La structure de l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ se déduit de celle de l'ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ en remplaçant les deux atomes de soufre centraux par deux atomes d'oxygène, d'où :

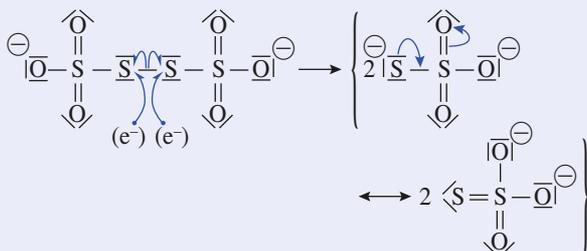


Les deux atomes de soufre sont au degré + VI alors que les deux atomes d'oxygène centraux sont au degré de - I, les autres étant au degré - II.

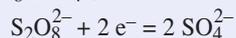
7 ■ Pour le couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ la demi-équation électrochimique s'écrit :



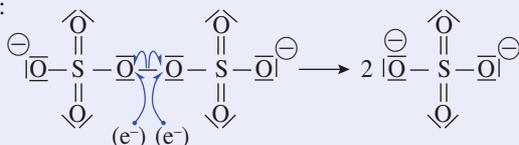
que l'on peut retrouver à partir des formules de Lewis :



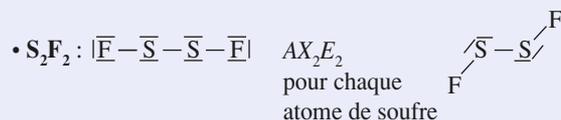
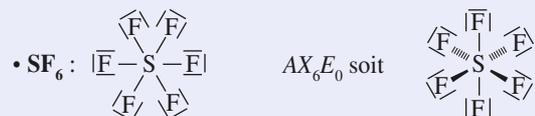
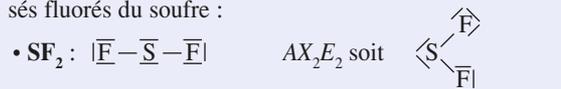
Pour le couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, on a de même :



soit :



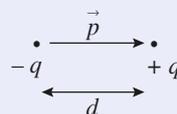
8 ■ Le fluor avec $Z = 9$ possède 7 électrons de valence d'où les formules de Lewis et les structures spatiales des composés fluorés du soufre :



14 Dérivés halogénés

1 ■ HF : fluorure d'hydrogène ou acide fluorhydrique ;
HCl : chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique ;
HBr : bromure d'hydrogène ou acide bromhydrique ;
HI : iodure d'hydrogène ou acide iodhydrique.

2 ■ a) Soit deux charges $-q$ et $+q$ non confondues et situées à la distance d ; elles constituent un dipôle électrostatique :



$$\vec{p} = |q| \cdot d$$

Dans le Système International d'unités p est en coulomb mètre C.m. Plus couramment on utilise le debye D :

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$$

b) Une molécule diatomique $A - B$ est polaire si A et B sont différents et présentent une différence d'électronégativité : $\chi(A) \neq \chi(B)$.

Une molécule AX_n (avec $n > 2$) est polaire si :

$$\vec{p} = \sum \vec{p}_i; (A - X) \neq \vec{0}$$

C'est en particulier le cas si AX_n ne présente pas de centre ou d'axes de symétrie (voir exercice 15).

3 ■ a) Le moment dipolaire de $H - X$ décroît de $H - F$ à $H - I$ ce qui est en accord avec la décroissance de l'électronégativité des halogènes du fluor F à l'iode I.

b) Le pourcentage ionique des halogénures d'hydrogène HX est égal au quotient du moment dipolaire expérimental par le moment dipolaire dans le cadre d'une liaison purement ionique :

$$I(H - X) = \frac{p}{e \cdot d}$$

En exprimant p en debye (D) et d en picomètre, il vient :

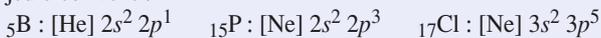
$$I(HX) = \frac{3,33 \cdot 10^{-30} \cdot p}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-12} d} = 20,8 \times \frac{p}{d}$$

d'où les valeurs de $I(HX)$:

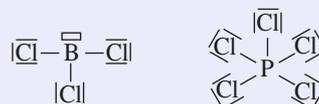
H - X	H - F	H - Cl	H - Br	H - I
I (HX)	41 %	18 %	12 %	6 %

Le pourcentage ionique décroît avec l'électronégativité de l'halogène mis en jeu, ce qui était prévisible.

4 ■ a) Les configurations électroniques des atomes mis en jeu s'écrivent :

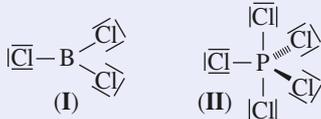


Les formules de Lewis de BCl_3 et PCl_5 s'en déduisent :



De formulation AX_3E_0 dans le modèle de la V.S.E.P.R., BCl_3 a une géométrie plane régulière, les atomes de chlore occupant les sommets d'un triangle équilatéral dont l'atome de bore est au centre (I).

PCl_5 de formulation V.S.E.P.R. AX_5E_0 a une géométrie bipyramidale à base triangulaire régulière (II).



En raison de la géométrie régulière de ces deux structures :

$$\vec{p}(BCl_3) = \sum_i \vec{p}(B-Cl_i) = \vec{0}$$

et
$$\vec{p}(PCl_5) = \sum_i \vec{p}(P-Cl_i) = \vec{0}$$

comme il est établi à l'exercice 15 question 1).

b) L'azote N, le phosphore P et l'arsenic As appartiennent à la même colonne, la quinzième.

Leur électronégativité décroît de l'azote à l'arsenic, aussi les différences des électronégativités $\Delta\chi(A-F) = \chi(F) - \chi(A)$ (avec $A = N, P$ ou As) croient-elles de l'azote à l'arsenic :

$$\Delta\chi(N-F) < \Delta\chi(P-F) < \Delta\chi(As-F) ;$$

d'où l'évolution des moments dipolaires :

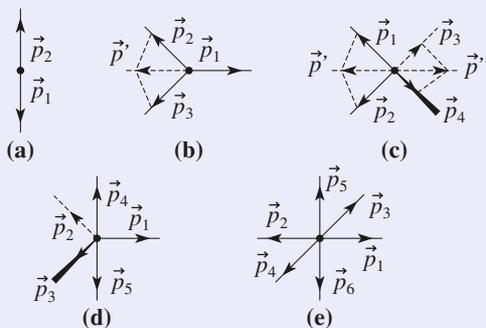
$$p(NF_3) < p(PF_3) < p(AsF_3).$$

15 Moment dipolaire et architecture moléculaire

1 ■ L'hypothèse de la constance des moments dipolaires des liaisons et ce, quel que soit leur environnement, permet de calculer théoriquement le moment dipolaire d'une molécule en effectuant une sommation vectorielle des différents moments dipolaires de liaison.

Dans les molécules de type AX_nE_0 , pour $n \in [2 ; 6]$, les moments dipolaires de liaison se compensent :

$$\sum \vec{p}_i = \vec{0}.$$



Avec une géométrie digonale ($n = 2$), la molécule est centrosymétrique (a), d'où $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$.

Dans une géométrie trigonale ($n = 3$), la somme de deux vecteurs est l'opposé du troisième (b).

D'où :
$$\vec{p}_2 + \vec{p}_3 = \vec{p}' = -\vec{p}_1.$$

Dans le cas d'une géométrie tétragonale ($n = 4$), la somme de deux vecteurs est l'opposé de la somme de deux autres (c), d'où :

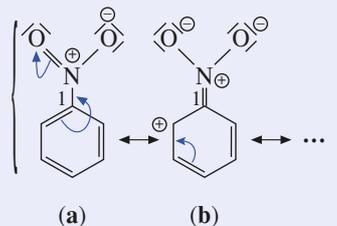
$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}' = -(\vec{p}_3 + \vec{p}_4) = -\vec{p}''.$$

Dans le cas d'une géométrie bipyramidale triangulaire ($n = 5$), le système vectoriel se décompose en la somme d'un système digonal axial et d'un système trigonal équatorial tous deux à résultante nulle (d).

Avec une géométrie octaédrique ($n = 6$), la molécule est centrosymétrique (e).

2 ■ Le respect de la règle de l'octet pour les atomes du groupe nitro revient à attribuer une charge positive à l'atome d'azote et une charge négative à l'un des atomes d'oxygène.

Parmi les sept formules mésomères du nitrobenzène, quatre d'entre elles, de type (a), ne modifient pas le noyau aromatique et correspondent à une charge nulle du groupe nitro. Les trois autres, de type (b), impliquent l'apparition d'une charge positive nouvelle sur le noyau aromatique et par conséquent d'une seconde charge négative sur le groupe nitro.



Ce dernier constitue ainsi le pôle négatif du dipôle associé au nitrobenzène. Le moment dipolaire \vec{p}_1 du nitrobenzène est ainsi orienté dans la direction $O_2N - C^1$.

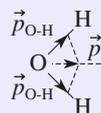
3 ■ a) Le moment dipolaire \vec{p} de la molécule d'eau est porté par la bissectrice de l'angle $\overline{H-O-H}$.

Il en résulte un moment dipolaire égal à :

$$p(H_2O) = 2 p_{H-O} \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1,85 \text{ D},$$

ce qui détermine un moment dipolaire de liaison :

$$p_{H-O} = 1,51 \text{ D}.$$



Pour une liaison $H-O$ supposée totalement ionique, le moment dipolaire de liaison théorique, calculé d'après la relation $p_{th} = q \cdot d$, est $p_{th}(H-O) = 4,59 \text{ D}$.

Le pourcentage ionique I_p , déterminé à partir de la relation

$$\frac{P}{P_{th}},$$

est alors de 32,9 %.

Le modèle de Pauling, avec une différence d'électronégativité de 1,24 entre les éléments, prévoit, d'après la relation rappelée dans les *Conseils*, un caractère ionique $I_\chi = 31,9 \%$ pour la liaison hydrogène-oxygène.

L'accord entre les deux types d'approche est ici excellent.

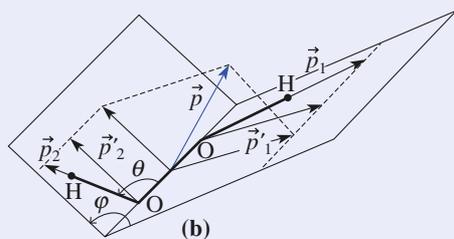
b) La formulation de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène $H - O - O - H$ montre que les deux atomes d'oxygène sont porteurs de deux doublets libres et donc du type AX_2E_2 . La géométrie tétragonale de leur système électronique et la nécessité de minimiser les interactions de répulsion entre les quatre doublets libres induisent une géométrie non coplanaire.

c) Le moment dipolaire de la molécule de peroxyde d'hydrogène est, dans l'hypothèse d'une contribution nulle des doublets libres, la somme des vecteurs \vec{p}_1 et \vec{p}_2 de liaison (b). Son module fait intervenir leurs projections, $\vec{p}'_i = \vec{p}_i \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)$, sur un plan normal à l'arête du dièdre,

puis les projections de ces dernières, $\vec{p}''_i = \vec{p}'_i \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)$, sur le plan bissecteur de l'angle dièdre :

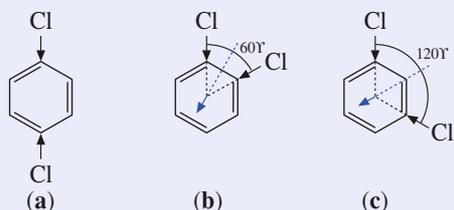
$$p(H_2O_2) = 2 \|\vec{p}''_i\| = 2 p_{H-O} \cdot \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

$$p(H_2O_2) = 2,02 \text{ D} .$$

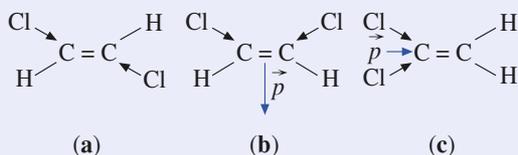


16 Moment dipolaire et chimie organique

1 - a) Parmi les isomères du dichlorobenzène, l'isomère *para* (ou 1,4-dichlorobenzène) (a) est une molécule apolaire, car centrosymétrique. En revanche, les isomères *ortho* (ou 1,2-dichlorobenzène) (b) et *méta* (ou 1,3-dichlorobenzène) (c) sont polaires.



Parmi les isomères du 1,2-dichloroéthylène, l'isomère *E* (a) est non polaire, car centrosymétrique. Son homologue *Z* (b) et le 1,1-dichloroéthylène (c) possèdent pour leur part un moment dipolaire.



b) Dans l'hypothèse de l'additivité des moments dipolaires et de leur constance d'un composé à l'autre, le moment dipolaire de 1,56 D donné pour le chlorobenzène détermine, à condition de négliger le moment dipolaire de la liaison $C - H$, celui de la liaison $C - Cl$ pour cette famille de molécules.

Le moment dipolaire p_i des dichlorobenzènes étant alors la somme des contributions des deux liaisons $C - Cl$, il résulte des relations métriques dans les triangles $a^2 = b^2 + c^2 - 2b \cdot c \cdot \cos(\vec{b}, \vec{c})$:

$$p_i^2 = 2 p_{C-Cl}^2 [1 + \cos\beta]$$

avec $\beta = \pi - (\vec{b}, \vec{c})$ angle entre les deux liaisons $C - Cl$, respectivement égal à 60, 120 et 180° pour les dérivés *ortho*, *méta* et *para*. D'où :

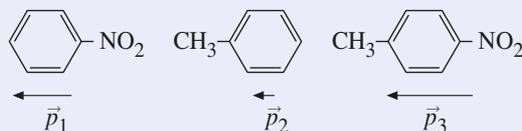
$$p_{ortho} = 2,70 \text{ D} ; p_{méta} = 1,56 \text{ D} ; p_{para} = 0,00 \text{ D} .$$

c) Dans le 1,1-dichloroéthylène, l'angle $Cl - C - Cl$ est voisin de 120° alors que dans le (*Z*) 1,2-dichloroéthylène, cet angle est proche de 60°. Les angles sont donc comparables à ceux examinés pour les liaisons carbone-chlore à la question 1) b). Par analogie, la valeur de 1,30 D est attribuée au (*Z*) 1,2-dichloroéthylène et celle de 1,91 D au 1,1-dichloroéthylène.

d) Il est clair, d'après les données expérimentales, que la définition d'un moment dipolaire « absolu » pour la liaison $C - Cl$ est impossible. Les écarts entre espèces à géométrie vectorielle comparable sont beaucoup trop importants (2,70 contre 1,91 pour $\beta = 60^\circ$, 1,56 contre 1,30 pour $\beta = 120^\circ$), même en considérant la contribution des liaisons $C - H$ au moment dipolaire.

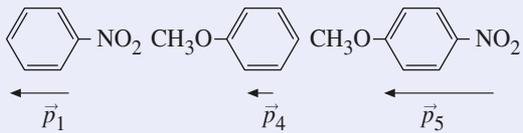
2 - a) Nous avons montré, à l'exercice 15, question 2), que le groupe nitro joue le rôle d'un pôle négatif dans le nitrobenzène. D'après l'énoncé, le groupe méthyle constitue, dans le toluène, le pôle positif du dipôle.

Le moment dipolaire \vec{p}_2 du toluène est donc dirigé du noyau aromatique vers le groupe méthyle. Il est ainsi orienté dans la direction $C^1 - CH_3$.



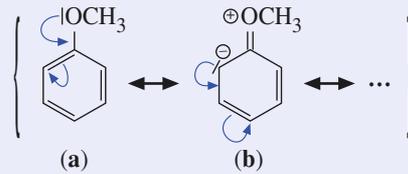
Le moment dipolaire \vec{p}_3 du 4-nitrotoluène s'interprète donc simplement comme la somme des deux vecteurs colinéaires et de même sens \vec{p}_1 et \vec{p}_2 ; sa norme théorique serait donc de $p_3 = p_1 + p_2 = 4,60 \text{ D}$, valeur conforme (à 2 % près) à sa valeur expérimentale.

b) Les groupes méthoxy et méthyle occupent les mêmes positions en *para* du groupe nitro dans le 1-méthoxy-4-nitrobenzène et dans le 4-nitrotoluène. Il est alors logique de considérer le moment dipolaire \vec{p}_5 du 1-méthoxy-4-nitrobenzène comme la somme de ceux \vec{p}_4 de l'anisole et \vec{p}_1 du nitrobenzène (la somme $p_1 + p_4 = 5,62 \text{ D}$ ne s'écarte en effet que de 6,5 % de la valeur de p_5).



Il convient donc d'admettre que le groupe méthoxy constitue, dans le méthoxybenzène, le pôle positif du dipôle, à l'instar du groupe méthyle dans le toluène ou du groupe hydroxyle $-OH$ dans le phénol.

Les formules mésomères du méthoxybenzène, deux exemptes de charge **(a)** et trois localisant une charge négative sur le noyau benzénique **(b)**, illustrent cette propriété.

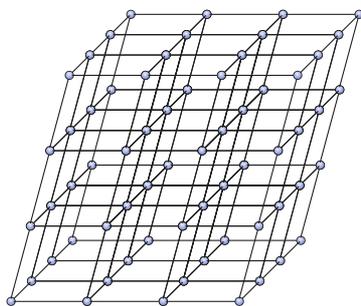


7 Structure et organisation de la matière condensée

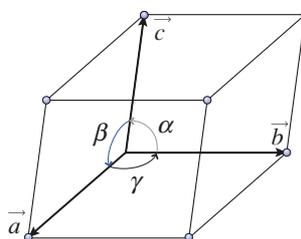
RAPPELS DE COURS

► DÉFINITIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

- **Réseau** : notion géométrique permettant de décrire la propriété de périodicité d'une structure.
- **Nœud** : point mathématique virtuel positionné de façon périodique dans un réseau (*doc. 1*).



Doc. 1. Réseau cristallin, nœuds.



Doc. 2. Définition d'un réseau à partir d'une maille tridimensionnelle et de ses six paramètres.

- **Motif** : entité chimique la plus petite possible qui puisse être reproduite au sein de la maille cristalline et du cristal. Cette unité peut être un atome, une combinaison d'atomes, un groupe d'ions, une molécule, un groupe de molécules.
- **Maille** : parallélépipède dont les sommets sont occupés par des nœuds du réseau se déduisant par des opérations de translation de la forme :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

m , n et p appartenant à l'ensemble \mathbb{Z} des entiers relatifs (*doc. 2*)

Une maille est simple (primitive, élémentaire) si elle contient un seul nœud, elle est multiple dans le cas contraire. Toute structure peut se décrire à partir d'une maille simple.

Pour des raisons de symétrie, il est préférable dans certains cas de choisir une maille multiple, dite alors maille conventionnelle.

- **Mode de réseau** : concept associé à la nature simple (mode P) ou multiple (modes F, I, S) de la maille.

- **Système cristallin** : combinaison d'éléments de symétrie caractérisée par un polyèdre géométrique (cube, prisme, ...), définissant une maille cristalline.

► ÉTAT SOLIDE AMORPHE ET CRISTALLIN

- **Cristal parfait** : modèle correspondant à une structure chimique infinie, ordonnée et sans défauts, tant macroscopiques que microscopiques.
- **État amorphe** : état désordonné métastable de la matière solide. Au niveau microscopique, il existe un ordre local associé à un désordre étendu, à longue distance.

► CARACTÉRISTIQUES DES SYSTÈMES CRISTALLINS CUBIQUE ET HEXAGONAL

système cristallin	symbole	paramètres de maille		mode
cubique	c	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	P, I, F
hexagonal	h	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2\pi}{3}$	P

► RÉSEAUX DE BRAVAIS

mode	simple	centré	bases centrées	faces centrées
symbole	P	I	S	F
position des nœuds	sommets	sommets et centre de la maille	sommets et centres de deux faces parallèles	sommets et centres des faces
nombre de nœuds	1	2	2	4

► RELATIONS IMPORTANTES DE LA CRISTALLOGRAPHIE

- **Volume d'une maille** : $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$
 - pour un prisme droit à base carré ou rectangulaire $V = a \cdot b \cdot c$;
 - pour un prisme droit à base parallélogramme (ou losange) $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \gamma$.
- **Nombre de motifs par maille** :

La contribution d'un motif à la valeur de la population Z de la maille dépend de sa position, elle est :

- de 1 si il est à l'intérieur de la maille ;
- de 1/2 si il se situe sur une des faces de la maille ;
- de 1/4 s'il se trouve sur une des arêtes de la maille ;
- de 1/8 s'il est positionné sur un sommet de la maille.

- **Masse volumique** :
$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V}$$

où M , V et Z représentent respectivement la masse molaire du motif, le volume et le nombre de motifs par maille.

► DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS RELATIVES AUX EMPILEMENTS COMPACTS DE SPHÈRES

- **Compacité** : nombre qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace ($0 < C < 1$) :

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3} \pi \cdot R_i^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

- **Coordinance** : nombre x de premiers voisins d'un atome A_i donné, notée $[x]$.
- **Site cristallographique** : portion d'espace non occupée d'un réseau cristallin, constitué de sphères de rayon R .
- **Site interstitiel** : centre d'un polyèdre de coordination, régulier ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin servant de site cristallographique.
- **Couche compacte** : association compacte de sphères identiques tangentes dans un plan.
- **Assemblage compact** : réseau constitué de l'empilement compact de couches compactes.

Il en existe deux types, possédant la même coordinaire [12] et la même compacité $C = 0,74$.

Ce sont :

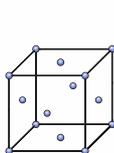
– l'assemblage de type hexagonal compact H à séquences d'empilements $\dots AB \dots$ et dont les

paramètres de la maille élémentaire sont liés par la relation $\frac{c_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$.

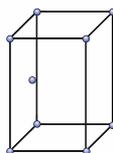
– l'assemblage de type cubique à faces centrées F , à séquences d'empilements $\dots ABC \dots$

► EMPILEMENTS FONDAMENTAUX DE SPHÈRES RIGIDES

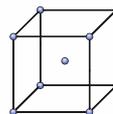
cristal type	nature du réseau	maille	nombre de			coordinaire E/E	compacité C
			motifs Z	sites O	sites T		
(I)	F	c.f.c.	4	4	8	[12]	0,74
(II)	H	h.c.	2	2	4	[12]	0,74
(III)	I	c.c.	2			[8]	0,68



(I)



(II)



(III)

► CONDITIONS D'OCCUPATION D'UN SITE CRISTALLOGRAPHIQUE

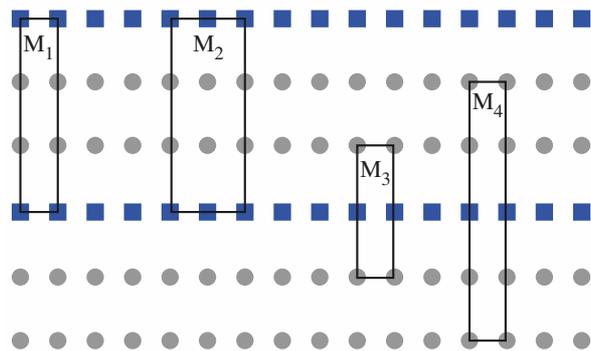
- Dans un réseau triplement périodique de sphères rigides S de rayon R tangentes entre elles, il existe toujours même dans le cas d'une compacité maximale de 0,74 des sites d'insertion cristallographiques dans lesquels peuvent venir se placer d'autres sphères plus petites X de rayon r pour donner un motif de formulation S_xX_y ou encore SX_n .
- La coordinence de l'espèce insérée X , et la condition d'insertion sans déformation de la structure de base dépendent de la nature du site. La valeur de n est fonction de la nature et du nombre de sites occupés.

nature du site	coordinence de X	conditions d'insertion
cubique C	[8]	$r_C/R \leq \sqrt{3} - 1$
octaédrique O	[6]	$r_O/R \leq \sqrt{2} - 1$
tétraédrique T	[4]	$r_T/R \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

ÉNONCÉS

1 Motif, maille

Soit la figure périodique infinie bidimensionnelle (2D) ci-après :



- 1 ■ a) Indiquer les éléments relatifs au motif de cette figure.
 b) Analyser la périodicité 1D selon une rangée horizontale, puis une rangée verticale.
 c) Déterminer les entiers x et y de la « formule » $\blacksquare_x \bullet_y$ associée à cette figure.

2 ■ Soit une maille 2D de surface S et de multiplicité m .

- a) Préciser la relation entre S et s surface de la maille primitive (simple).
 b) Établir la contribution d'un élément du motif à la valeur de la population Z de la maille selon sa position dans un espace 2D.
 c) Déterminer le nombre de motif $Z(M_1)$ que contient la maille M_1 . Conclusion.
 d) Préciser la multiplicité de la maille M_2 en raisonnant sur sa surface, puis son contenu.

3 ■ a) Établir les « formules » associées aux rectangles M_3 et M_4 . En déduire qu'ils ne représentent pas de véritables mailles.

b) Montrer que pour M_3 et M_4 la définition d'une maille, n 'est pas vérifiée.

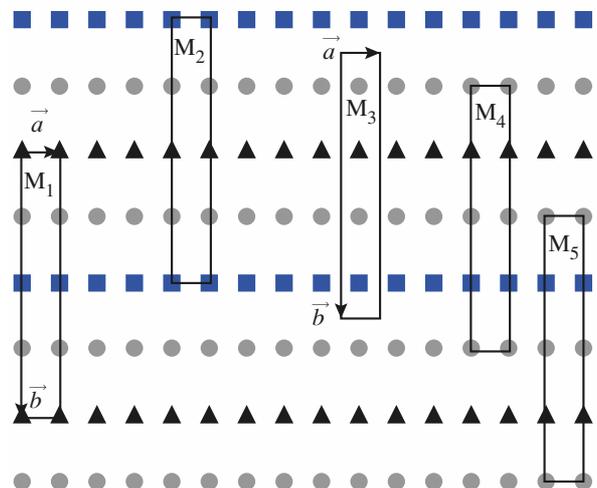
●● Conseils

- 1) c) Utiliser les deux périodicités, verticale et horizontale.
 2) Une maille 2D est une portion de l'espace telle que par application de translations de la forme $\vec{t} = m'\vec{a} + n'\vec{b}$, avec m' et n' appartenant à l'ensemble \mathbb{Z} des entiers relatifs, toute la figure périodique soit décrite.

Lorsque cette portion est la plus petite possible la maille est dite simple (primitive).

2 Notions de nœuds, réseau et sous-réseau

Soit la figure périodique infinie 2D ci-dessous :



1 ■ a) Préciser les éléments du motif et donner une « formule » $\blacksquare_x \bullet_y \blacktriangle_z$ à cette figure périodique.

b)* En analysant le plus proche environnement des deux éléments \bullet du motif, montrer qu'ils ne sont pas équivalents du point de vue structural.

2 ■ Expliquer pourquoi toutes les mailles M_i représentées sont des mailles simples.

3 ■ a) Donner les positions des éléments \blacktriangle , \bullet^1 , \blacksquare et \bullet^2 du motif de la maille M_1 .

b) Indiquer les positions des éléments du motif qui s'identifient avec celles des nœuds du réseau pour une description de la figure à partir de la maille M_1 et de translations du réseau de la forme $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b}$.

4* ■ a) Préciser la spécificité de la maille M_3 au regard des autres mailles.

b) Il est noté x et y les coordonnées relatives de l'élément \bullet^1 le plus proche de l'origine de la maille. Indiquer les coordonnées relatives des autres éléments du motif, \blacktriangle , \bullet^2 et \blacksquare .

5* a) Montrer que la figure peut se décrire à partir de quatre sous-réseaux de mêmes paramètres que le réseau choisi pour la description de la structure.

b) En fait deux de ces sous-réseaux peuvent être regroupés en un seul sous-réseau. Expliquer et commenter.

c) En raisonnant à partir de M_1 expliciter les translations entre les différents sous-réseaux décalés des deux cas envisagés précédemment.

Conseils

1) Faire au préalable l'exercice 1.

Soit un point M tel que :

$$\overrightarrow{OM} = X\vec{i} + Y\vec{j} + Z\vec{k} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c},$$

les grandeurs (x, y, z) telles que :

$x = X/a, y = Y/b, z = Z/c$ sont les coordonnées réduites du point M ; \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont construits sur les arêtes de la maille et \vec{i}, \vec{j} et \vec{k} sont les vecteurs unitaires associés.

3 Cristal liquide

Il existe une classe de molécules organiques capables de part leur forme de donner naissance à des cristaux liquides.

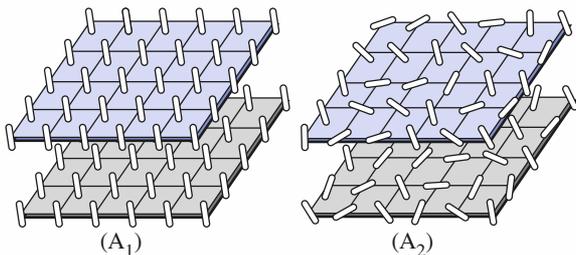
1 ■ Par quel volume simple les deux molécules (I) et (II) peuvent-elles être schématisées ?



Nonoxybenzoyltoluidine (I)

Cholesterylbenzoate (II)

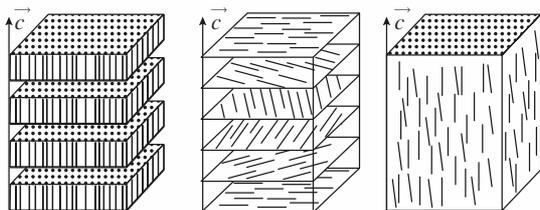
2 ■ Commenter les figures (A1) et (A2) ci-dessous d'un point de vue de leur ordre.



(A₁)

(A₂)

3 ■ Il existe plusieurs variétés de cristaux liquides. Analyser les trois variétés ci-dessous selon un critère d'ordre.



Smectique(A₃)

Smectique(A₄)

Smectique(A₅)

Smectique (A3)

Cholestérique (A4)

Nématique (A5)

Conseils

- 2) Tout ordre périodique parfait pour des molécules est double.
- 3) Distinguer ordre dans le plan et ordre dans l'espace.

4 De la maille à la formule chimique

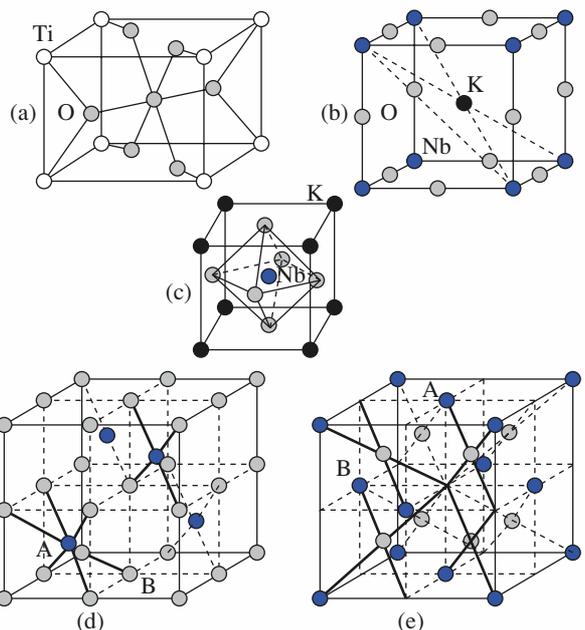
Le décompte des atomes contenus dans une maille constitue un moyen sûr pour déterminer la formule chimique d'un composé cristallin.

1 ■ Préciser la contribution au contenu d'une maille pour un atome situé :

- a) sur un sommet ;
- b) sur une arête ;
- c) sur une face ;
- d) à l'intérieur.

2 ■ Les structures de deux matériaux importants pour l'industrie sont décrites aux schémas a) pour le rutile, pigment blanc de peinture, b) pour le niobiate de potassium, doubleur de fréquence.

Identifier les formules chimiques de ces matériaux.



3 ■ Démontrer que le schéma (c) est une autre représentation du niobiate de potassium.

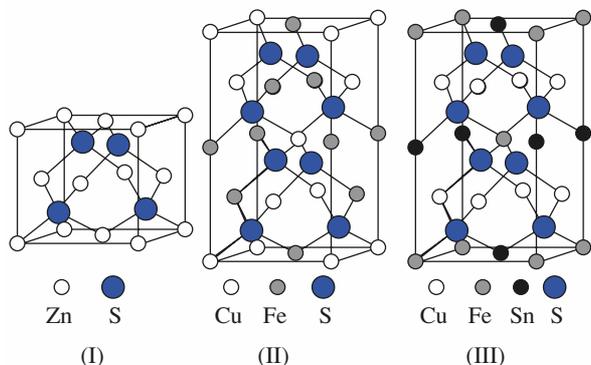
4 ■ Justifier que les deux schémas (d) et (e) illustrent le même modèle structural A_xB_y .

Conseil

Revoir dans les *Rappels de cours* comment comptabiliser les atomes contenus dans une maille.

5 Formule, indice et polyèdre de coordination

1 ■ Établir la formule des trois sulfures représentés ci-dessous et le nombre de motifs de chaque maille.



2 ■ a) Rappeler la définition de la coordination (indice de coordination) d'un atome A_i et sa notation.

b) Comparer dans (I) l'indice de coordination des atomes de zinc et de soufre, puis préciser la nature des polyèdres de coordination associés.

3* ■ Pour (II) et (III) la géométrie des polyèdres de coordination des différents atomes de la maille est identique à celle déterminée dans la précédente question.

a) Indiquer les plus proches voisins de chacun des atomes Cu, Fe et S dans (II).

b) Préciser les plus proches voisins de chacun des atomes Cu, Fe, Sn et S dans (III).

c) Commenter vos résultats précédents au regard de la stœchiométrie fixée par la formule du composé.

Conseils

- 1) Utiliser les résultats de l'exercice 4, questions 1) et 2) ou revoir les *Rappels de cours*.
- 2) b) On considère l'indice $[x]$ de A_i/B_j .
- 3) Ne pas oublier que six mailles aux contenus identiques sont contiguës à celle représentée.

6 Structures cubiques

Les éléments aluminium, baryum et polonium cristallisent dans le système cubique.

1 ■ Leurs paramètres de maille et leurs masses volumiques sont donnés dans le tableau ci-dessous.

élément	Al	Ba	Po
a (pm)	405	502	336
ρ (kg · m ⁻³)	2 700	3 590	9 320

Déterminer, dans chaque cas, le nombre de motif(s) dans la maille et en déduire le mode de réseau de Bravais auquel se rattache chaque variété.

2 ■ Les structures métalliques cubiques, qui seront représentées selon des modèles éclatés, engendrent certaines relations entre rayons atomiques R et paramètres de maille a .

a) Établir la relation $a = f(R)$ qui caractérise chaque mode de Bravais.

b) Préciser, pour chacun des modes, la nature des plans de plus grande densité.

c) Déterminer les rayons atomiques de l'aluminium, du baryum et du polonium.

3 ■ La coordination implique une comparaison de longueurs, la compacité, celle de volumes.

a) Démontrer que la compacité des structures métalliques est un nombre sans dimension qui ne dépend que du mode de réseau dans lequel cristallise l'élément.

b) Corréler, pour les trois modes de réseau cubique, compacité C et coordination $[x]$.

Conseils

- 1) Utiliser la relation donnant la masse volumique en fonction de Z , V et M .
- 2) 3) Revoir les *Rappels de cours* si nécessaire.

7 Sites cristallographiques dans les structures cubiques

La définition de sites cristallographiques équivalents, occupés ou vacants, est un outil de base de la description structurale de nombreux composés.

1 ■ Préciser les paramètres qui définissent « une famille » de sites équivalents.

2 ■ Définir la famille de sites présents dans un réseau cubique P. Faire un schéma.

3 ■ Caractériser les deux familles de sites que renferme le réseau cubique F. Faire un schéma.

4* ■ Montrer que, dans un réseau cubique I, les sites de coordonnées relatives $O'(1/2, 0, 1/2)$, $(1, 0, 1/2)$ et $T'(0, 1/4, 1/4)$ appartiennent à deux « familles » différentes. Comparer ces sites à leurs homologues du réseau F.

Conseils

- 1) 2) et 3) Revoir dans les *Rappels de cours* la notion de sites des empilements compacts.
- 4) À partir des coordonnées fournies, rechercher les polyèdres ou pseudo-polyèdres de coordination. Dans un réseau cubique de paramètre a , la distance d_{ij} entre deux atomes $M_i(x_i, y_i, z_i)$ et $M_j(x_j, y_j, z_j)$ est de la forme : $d_{ij} = a [(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2]^{1/2}$.

8 Or, cuivre et alliages ordonnés

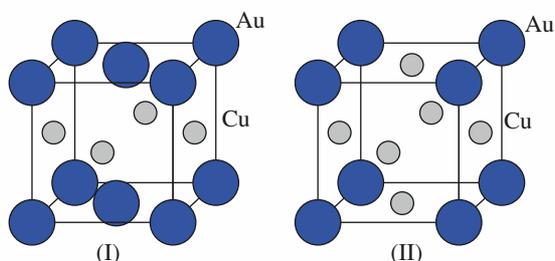
L'or et le cuivre cristallisent tous deux dans le système cubique à faces centrées compact.

1 ■ Représenter en perspective la maille cristalline.

2 ■ La densité de l'or est $d(\text{Au}) = 19,3$ et la plus courte distance entre deux atomes d'or au sein du cristal est $d = 288,5$ pm. En déduire la valeur de la constante d'Avogadro.

3 ■ Le rayon métallique du cuivre est $R(\text{Cu}) = 128$ pm. Déterminer le paramètre cristallin $a(\text{Cu})$ et la masse volumique $\rho(\text{Cu})$ du cuivre.

4 ■ À température ambiante, l'or et le cuivre sont susceptibles de donner deux alliages ordonnés représentés ci-dessous.



a) Donner la formule de ces deux composés.

b) Préciser les coordonnées réduites des atomes.

5* ■ Dans l'hypothèse de structures cubiques de paramètres $a(\text{I})$ et $a(\text{II})$:

a) analyser pour (I) et (II) la nature des sous-réseaux d'atomes d'or et de cuivre ;

b) déterminer les paramètres de ces sous-réseaux ;

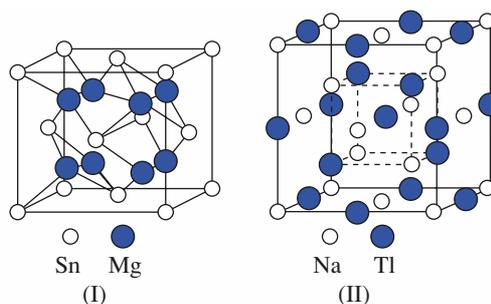
c) expliquer pourquoi pour (I) l'hypothèse d'une structure cubique est fautive.

Conseils

- 1) 2) et 3) Revoir si nécessaire les *Rappels de cours*.
- 4) Traiter auparavant l'exercice 2 pour les coordonnées réduites.
- 5) Revoir si nécessaire dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, l'Application 1, page 225*.

9 Sites cristallographiques et formule chimique

Les structures de deux composés cristallisant avec des mailles cubiques sont représentées ci-dessous.



1 ■ Donner une description de (I) et de (II) en terme d'occupation de nœuds de réseau et de sites cristallographiques.

2 ■ Établir les formules chimiques correspondantes.

Conseils

- 1) • Revoir dans les *Rappels de cours* la contribution d'un motif au contenu de la maille.
- Revoir l'exercice 7.

10 Aluminium

*D'après Centrale-Supélec, filière MP, 2001 ;
École Polytechnique, filière TSI, 2000.*

Le réseau cristallin de l'aluminium est de type cubique à faces centrées compact. Sa masse molaire est $M = 27,0$ g . mol⁻¹ et sa masse volumique $\rho = 2,70 \cdot 10^3$ kg . m⁻³.

1 ■ Faire un schéma de la maille conventionnelle de ce réseau cristallin en perspective. Les atomes d'aluminium sont représentés par des cercles. Donner le nombre Z d'aluminium (ou motif) appartenant à cette maille.

2 ■ On appelle a le paramètre de la maille conventionnelle et R le rayon atomique (ou métallique) de l'aluminium.

a) Déterminer la relation entre R et a résultant de l'empilement compact.

b) Calculer les valeurs numériques de a et R relatives au métal aluminium.

3 ■ Définir et calculer la compacité c.f.c.

4 ■ Le réseau c.f.c. présente des cavités octaédriques et tétraédriques dont les centres sont respectivement notés Ω et Δ .

a) Préciser le nombre et la position des deux types de cavités.

b) Calculer le rayon maximal des sphères susceptibles de s'insérer dans ces sites soit leurs *habitabilités* $r(\Omega)$ et $r(\Delta)$.

5* ■ Une maille simple, primitive ou encore élémentaire contient un seul motif par maille.

- a) Représenter en perspective dans un cube la maille simple pouvant décrire la structure de l'aluminium.
- b) Préciser les paramètres cristallins de cette maille non conventionnelle.

Conseils

- 4) Revoir l'exercice 7.
- 5) Se reporter si nécessaire à l'exercice 31 du chapitre 8 de l'ouvrage *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI*. Utiliser le fait que cette maille ne possède des motifs qu'en ses sommets.

11 Structures hexagonales compactes

Le magnésium, de paramètres de maille $a = 320,9$ pm et $c = 521,0$ pm, constitue, dans le modèle des sphères dures, l'archétype de la structure hexagonale compacte idéale.

1 ■ La symétrie hexagonale impose certaines valeurs aux six paramètres de maille.

- a) Rappeler les contraintes qui leur sont imposées.
- b) Représenter la maille hexagonale compacte idéale et préciser les coordonnées des atomes.
- c) Établir les relations liant les paramètres a et c de la maille élémentaire au rayon R de l'atome. En déduire la valeur du rapport $\frac{c}{a}$.

d) Déterminer les expressions $V = h(a, c)$, puis $V = f(a)$ et $V = g(R)$ du volume d'une maille hexagonale compacte.

2 ■ Le réseau hexagonal compact consiste en un empilement de plans compacts.

- a) Comparer sa séquence d'empilement à celle du réseau cubique à faces centrées.
- b) Déterminer les distances d_1 et d_2 entre atomes d'un même plan et de plans successifs.
- c) Commenter, à partir des distances d_1 et d_2 , la notion de sphères dures pour le magnésium.
- d) En déduire la coordinence de cette structure.

3 ■ Le cadmium, de rayon métallique $R = 149$ pm et de masse volumique $\rho = 8\,650$ kg·m⁻³, cristallise dans le système hexagonal compact avec pour volume de maille $V = 4,32 \cdot 10^{-29}$ m³.

- a) Calculer le nombre de motifs que contient la maille du cadmium.
- b) Déterminer les paramètres théoriques a^* et c^* de la maille. Déduire de la comparaison des volumes le caractère idéal ou non de la structure du cadmium.
- c) Déterminer le paramètre c réel de la maille du cadmium, sachant que $a = a^*$.

4 ■ Les paramètres de la maille hexagonale du zirconium sont : $a = 323,2$ pm et $c = 514,8$ pm.

- a) Calculer la valeur du rapport $\frac{c}{a}$. Commenter cette structure dans le modèle des sphères dures.
- b) Déterminer la valeur des distances d_1 et d_2 . En déduire l'expression de la coordinence Zr/Zr.
- c) Évaluer le rayon théorique R^* de l'atome de zirconium qui conduirait à une maille hexagonale idéale de volume identique à celui de la maille réelle.

Conseils

- 1) • Revoir les *Rappels de cours* si nécessaire.
• Utiliser le théorème de Pythagore.
- 3) b) Exploiter les relations obtenues au 1) d).
- 4) a) Comparer la valeur trouvée à celle obtenue au 1) c).

12 Titane et alliage ternaire $Al_xNi_yTi_z$

*D'après École Polytechnique, filière PSI, 2001 ;
Filière PT : Banque A : Physique II, partie chimie, 2001.*

Le titane cristallise sous deux formes allotropiques : Ti_α et Ti_β . Ti_α , stable à température et pression ordinaires, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

1 ■ Rappeler ce qu'est une « variété allotropique » et par quelle technique expérimentale est déterminée la structure des cristaux.

2 ■ a) Décrire le mode d'empilement hexagonal compact et représenter la maille de la variété Ti_α .

b) Connaissant le paramètre de maille $a(Ti_\alpha) = 294$ pm, calculer la valeur du paramètre $c(Ti_\alpha)$.

c) Calculer le rayon du titane $R(Ti_\alpha)$ dans cette espèce cristallographique, puis sa compacité $C(Ti_\alpha)$.

d) Déterminer la masse volumique $\rho(Ti_\alpha)$ de Ti_α .

e) Il est possible de montrer qu'un métal est passivé lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue : il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal. En analysant le système TiO_2/Ti , déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde de masse volumique $\rho(TiO_2) = 4\,260$ kg·m⁻³.

3 ■ Le titane β correspond à un mode d'empilement cubique centré de paramètre $a(Ti_\beta) = 330$ pm.

a) Calculer la compacité $C(Ti_\beta)$ de cette structure ainsi que le rayon de l'atome de titane $R(Ti_\beta)$.

b) Commenter l'évolution de Ti_α à Ti_β de la compacité et du rayon atomique.

4 ■ Un alliage de formule brute $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$ utilisé dans l'aéronautique présente une structure cubique dans laquelle le sous-réseau des atomes de titane est cubique à faces centrées et les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques de ce sous-réseau tandis que les atomes de nickel occupent la totalité des sites tétraédriques.

a) Représenter la maille cubique en perspective et donner la formule de cet alliage.

b) Calculer la taille des sites octaédriques r_O et celle des sites tétraédriques r_T dans une structure hypothétique hôte de type c.f.c. compacte d'atomes de titane de rayon $R(\text{Ti})$ analogue à celui observé dans $\alpha\text{-Ti}$, déterminé à la question 2) c).

5 ■ Les rayons atomiques de l'aluminium et du nickel sont respectivement $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$ et $R(\text{Ni}) = 124 \text{ pm}$.

a) Préciser comment se fait l'insertion de l'aluminium et du nickel.

b) Calculer les valeurs du paramètre de maille cubique $a_1(\text{alliage})$ et $a_2(\text{alliage})$ avec pour hypothèse respectivement l'existence d'un contact titane-aluminium, puis titane-nickel. Conclusion.

c) Déterminer si une occupation inverse des sites de la structure est possible pour les mêmes paramètres de maille.

d) Proposer la valeur du paramètre de maille a correspondant au maximum de compacité de cet alliage. Calculer dans cette hypothèse la compacité $C(\text{alliage})$ et la masse volumique $\rho(\text{alliage})$ de $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$.

e) Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7\,800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(\text{acier}) = 0,70$. Conclusion.

●● Conseils

2) a) b) c) Revoir les empilements fondamentaux de sphères rigides. Faire au préalable l'exercice 11.

2) e) Établir la relation entre volume molaire, masse atomique molaire et masse volumique.

4) b) Faire au préalable l'exercice 7.

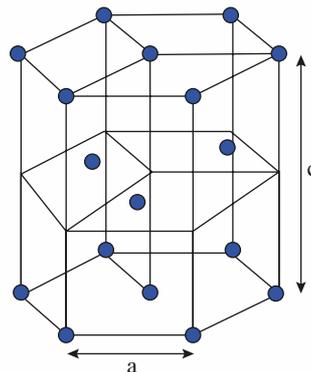
13 Magnésium

D'après Concours communs polytechniques, filière MP, 1999.

Le magnésium de masse atomique molaire $M = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ cristallise dans le système hexagonal. Le schéma d'une maille cristalline est proposé en représentation éclatée sur la figure ci-après. Les paramètres de cette maille sont notés a et c .

Il s'agit d'une représentation purement conventionnelle de ce type de réseau, car la notion de maille élémentaire interdit de considérer un tel prisme à base hexagonale régulière comme élément de référence. La maille hexagonale

représentée sur la figure présente trois mailles de référence.



1 ■ Représenter, en vue de dessus, la maille hexagonale de la figure et préciser la séquence d'empilements.

2 ■ Définir et donner la valeur de la coordinence d'un atome de magnésium. Justifier la réponse.

3 ■ Quel est le nombre d'entités présentes dans la maille hexagonale représentée sur la figure ci-dessus. Justifier.

4 ■ On assimilera les atomes de magnésium à des sphères dures de rayon R . Le magnésium cristallise dans le système hexagonal compact : le rapport des paramètres de maille $\frac{c}{a}$ a pour valeur $2\sqrt{\frac{2}{3}}$ et il y a tangence des atomes suivant l'arête de l'hexagone ($a = 2R$).

a) Exprimer, en fonction de a , le volume V de la maille hexagonale représentée sur la figure.

b) Définir et calculer la compacité de ce réseau. Détailler le calcul et commenter le résultat.

5 ■ Les tables de données cristallographiques indiquent pour valeur du rayon atomique du magnésium $R = 0,16 \text{ nm}$. Exprimer la masse volumique ρ du magnésium en fonction de sa masse atomique molaire M , du rayon atomique R et du nombre d'Avogadro N_A . Calculer ρ et conclure.

●● Conseil

2) Revoir si nécessaire les *Rappels de cours*. Faire au préalable l'exercice 11.

14 La peste de l'étain

D'après École polytechnique, filière TSI, 1999.

L'étain existe sous deux variétés allotropiques, $\alpha\text{-Sn}$ (étain gris) et $\beta\text{-Sn}$ (étain blanc) en équilibre à $T = 286 \text{ K}$.

1 ■ L'étain gris a une structure cubique faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux, alternativement et régulièrement, par les atomes d'étain.

a) Faire le schéma d'une structure cubique faces centrées et indiquer où se situent les sites tétraédriques et octaédriques.

b) Préciser si l'empilement des atomes est compact dans α -Sn.

c) Donner une vue projetée du contenu de la maille perpendiculairement à une des faces du cube en précisant la cote des atomes.

2 ■ Sachant que le paramètre de maille est $a = 649$ pm, déterminer la masse volumique $\rho(\alpha\text{-Sn})$ de la variété alpha de l'étain.

3 ■ β -Sn admet une structure quadratique centrée avec une maille en forme de parallélépipède dont tous les angles sont droits et dont deux côtés sont égaux : $a' = b' = 0,32$ nm et l'autre plus grand : $c' = 0,55$ nm.

a) Faire le schéma de cette structure.

b) Indiquer le nombre d'atomes d'étain par maille.

c) Calculer la masse volumique $\rho(\beta\text{-Sn})$ de cette variété.

4 ■ Par très grands froids des objets en étain peuvent se désagréger. Expliquer l'origine de ce phénomène dénommé *peste* de l'étain.

Conseils

- 1) b) Utiliser les résultats de l'exercice 7.
- 3) Calculer le rapport entre les masses volumiques des deux variétés de l'étain.

15 Niobium

D'après Concours e3a, session 2003.

À température ordinaire, le niobium cristallise avec une structure de type cubique centré, de paramètre de maille $a_C = 330 \cdot 10^{-12}$ m.

1 ■ Préciser le mode de réseau de Bravais et indiquer le nombre de motifs $Z(\text{Nb})$ par maille.

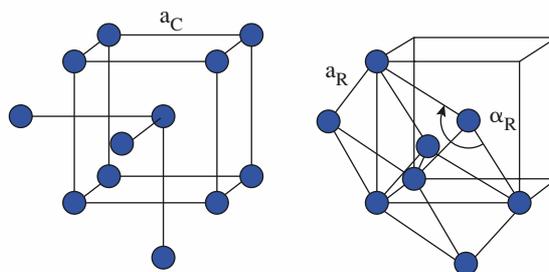
2 ■ Calculer la masse volumique du niobium $\rho(\text{Nb})$ en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3 ■ Dans le modèle de sphères dures, déterminer le rayon atomique (métallique) du niobium.

4 ■ Définir et calculer la compacité de la structure cubique centrée.

5** ■ La maille primitive décrivant le système cubique centré est un rhomboèdre dont la construction est représentée en deux étapes ci-après.

a) Donner l'expression du paramètre a_R de cette maille non conventionnelle en fonction du paramètre a_C de la maille cubique centrée.



b) Calculer et commenter la valeur de l'angle α_R du rhomboèdre.

c) Déterminer le volume V_R de la maille rhomboédrique en fonction du volume V_C de la maille cubique. Commenter votre résultat.

Conseils

Revoir dans les *Rappels de cours* la définition des mailles primitive ou simple, conventionnelle.

6) a) Utiliser le théorème de Pythagore généralisé relatif à un triangle quelconque de côtés a , b et c ($a^2 = b^2 + c^2 - 2b \cdot c \cdot \cos \theta$).

6) c) Le volume d'un rhomboèdre est donné par la relation : $V_R = a_R^3 (1 - 3 \cos^2 \alpha_R + 2 \cos^3 \alpha_R)^{1/2}$.

16 Polymorphisme du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium peut exister sous trois variétés allotropiques : la calcite, l'aragonite et la vaterite.

1 ■ Situer l'élément calcium dans la classification périodique et en déduire la nature de l'ion calcium.

2 ■ Selon une hypothèse ionique donner les éléments du motif relatif au carbonate de calcium.

3 ■ La calcite peut se décrire par une maille hexagonale de paramètres $a = 499$ pm et $c = 1\,706$ pm. La masse volumique de la calcite $\rho(\text{calcite})$ est de $2\,711 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, déterminer le nombre $Z(\text{calcite})$ de motifs par maille.

4 ■ L'aragonite cristallise dans le système orthorhombique avec pour paramètres $a = 496$ pm, $b = 797$ pm et $c = 574$ pm. Sachant que sa maille contient quatre motifs, déterminer la masse volumique de l'aragonite $\rho(\text{aragonite})$.

5 ■ La vaterite cristallise comme la calcite dans le système hexagonal avec pour paramètres $a = 715$ pm et $c = 1\,692$ pm.

a) Par comparaison des volumes de maille $V(\text{calcite})$ et $V(\text{vaterite})$, en déduire la valeur $Z(\text{vaterite})$ du nombre de motifs.

b) Calculer la masse volumique de la vaterite $\rho(\text{vaterite})$.

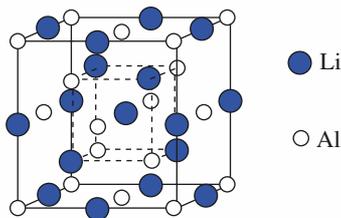
6 ■ Déterminer, parmi les trois variétés du carbonate de calcium, celle stable sous haute pression.

●● Conseils

- 3) Revoir la définition d'une maille hexagonale.
- 4) Les paramètres angulaires du système cristallin orthorhombique sont tels que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- 5) Supposer des compacités voisines pour les diverses variétés.
- 6) Considérer l'évolution attendue de la masse volumique avec la pression.

17 Structure du composé intermétallique Li_xAl_y

Le composé Li_xAl_y associe les éléments lithium et aluminium dans une structure cubique de paramètre $a = 638$ pm représentée ci-dessous.



1 ■ a) Décrire la position des « familles » d'atomes d'aluminium et en déduire le nombre d'atomes de ce type par maille.

b) Décrire la position du groupe d'atomes de lithium et en déduire le nombre d'atomes de ce type par maille.

c) Établir la formule du composé.

2 ■ a) Représenter le 1/8 de maille, cube d'arête $a/2$. Expliquer sa dénomination de pseudo-maille.

b) Établir la relation liant le rayon de l'atome de lithium $R(\text{Li})$ et d'aluminium $R(\text{Al})$ au paramètre cristallin a si le contact entre ces atomes se produit le long des grandes diagonales de la pseudo-maille. Conclure sachant que $R(\text{Li}) = 152$ pm et $R(\text{Al}) = 143$ pm.

3 ■ Déterminer la compacité C de cette structure et la comparer à celle d'un empilement c.f.c. compact.

4 ■ Calculer la masse volumique de cette phase intermétallique et la comparer à celle de l'aluminium.
 $\rho(\text{Al}) = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

●● Conseil

- 1) Revoir si nécessaire les *Rappels de cours*.

18 De la formule chimique à la structure, TlAlF_4

La connaissance de la structure chimique est fondamentale pour préciser la nature des associations entre les espèces atomiques dans tout composé.

1 ■ a) Situer les éléments aluminium et fluor dans la classification périodique et préciser leurs degrés d'oxydation.

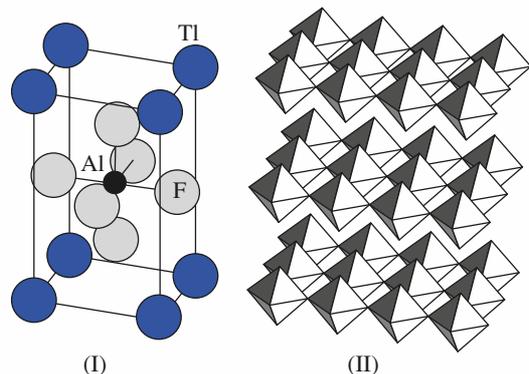
b) En déduire celui du thallium.

2 ■ a) Dans l'hypothèse d'une structure formée uniquement d'ions simples, énoncer le contenu de la maille.

b) Expliquer pourquoi si l'élément fluor s'associe avec l'un des deux éléments aluminium ou thallium pour former un ion complexe, cela ne peut être au regard des degrés d'oxydation qu'avec l'élément aluminium.

c) Indiquer alors d'après la formule les deux ions prévisibles à la base de la structure de TlAlF_4

3 ■ La représentation de la maille cristalline avec son contenu est proposée ci-dessous sur la figure (I).



a) Observer la position des atomes de fluor et expliquer qu'ils peuvent être pour leur dénombrement répartis en deux groupes.

b) Déterminer le contenu de la maille en espèces de type fluorure, puis vérifier la neutralité de la maille et la formule du composé.

c)** Indiquer la formule de l'ion hexafluoroaluminium (III) et préciser la charge de cet ion à l'état libre.

d)** En vous aidant de la figure (II), expliquer pourquoi un tel ion ne contribue que pour une seule charge négative au contenu de la maille.

●● Conseils

1) a) Utiliser la classification périodique donnée en annexe.

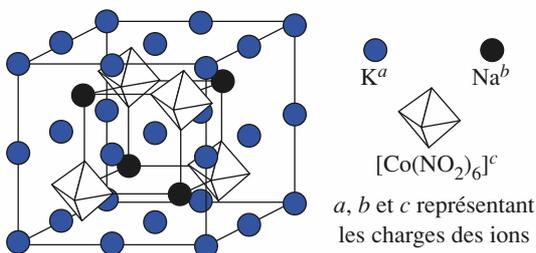
3) a) Revoir l'exercice 4.

3) c) Revoir la nomenclature des ions complexes (Annexe 5, page 248).

3) d) Les plans formés de Tl sont omis par souci de clarté.

19 Structure de $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_z$

Le composé $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_z$, représenté ci-dessous, fait intervenir deux ions simples dérivés du sodium et du potassium au côté d'un ion complexe à base de cobalt.



1 ■ Situer les éléments sodium et potassium dans la classification périodique et en déduire les ions correspondant.

2 ■ Analyser le contenu de la maille en charges positives.

3 ■ Indiquer le nombre d'ions complexes par maille et préciser les valeurs de a , b et c .

4 ■ Déterminer la charge de l'ion complexe et en déduire le degré d'oxydation du cobalt dans ce composé.

Conseils

- 1) Appliquer le principe de neutralité de la maille. Utiliser la classification périodique donnée en annexe.
- 4) L'ion nitrite s'écrit NO_2^- .

20 Le cérium

Selon la température et la pression, le cérium, existe sous quatre variétés allotropiques dont la masse volumique est donnée (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) dans le tableau ci-dessous.

variété	β_c	α	β	δ
ρ	8 240	6 749	6 773	6 700

1 ■ Montrer que les valeurs de la masse volumique trahissent l'existence de :

- a) deux phases métalliques classiques ;
- b) d'une phase haute température ;
- c) d'une phase haute pression dite « forme contractée » de même modèle structural qu'une des deux variétés classiques.

2 ■ La variété x -Ce haute température cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a(x) = 412$ pm.

a) Calculer le nombre de motifs $Z(x)$ et en déduire le mode de réseau de Bravais.

b) Établir la relation de contact entre atomes pour ce type de structure et déterminer $R(x)$.

c) Préciser la coordinence $(\text{Ce}/\text{Ce})_x$ et la compacité $C(x)$.

3 ■ La variété cristalline y -Ce de haute pression cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a(y) = 485$ pm.

a) Calculer le nombre de motifs $Z(y)$ et en déduire le mode de réseau de Bravais.

b) Décrire la structure de y -Ce et calculer la valeur du rayon métallique $R(y)$.

4 ■ La variété β -Ce se caractérise par un seul paramètre cristallin $a = 516$ pm.

a) Préciser le mode de réseau de Bravais de ce polymorphe.

b) Déterminer la valeur du rayon métallique $R(\beta)$.

c) Comparer les valeurs de $R(\beta)$ et $R(\beta_c)$ et montrer la nécessité dans certains cas d'apporter toute précision sur la définition du rayon métallique.

5** ■ La variété α -Ce est définie par deux paramètres de maille $a = 367$ pm et $c = 1\,180$ pm.

a) Préciser le système cristallin sachant que cette variété est aussi de haute compacité.

b) Calculer le rapport $\frac{c}{a}$ et comparer sa valeur avec elle observée pour une structure idéale.

c) En fonction du résultat précédent, indiquer le nombre de plans compacts par maille cristalline et proposer une interprétation structurale.

d) Déterminer la valeur du rayon métallique $R(\alpha)$ déduite du contact entre atomes dans les plans compacts. Comparer les valeurs de $R(\alpha)$ et de $R(\beta)$.

Conseil

- 2) Revoir les empilements compacts et les exercices 6 et 11.

21 Américium

Pour connaître les propriétés physico-chimiques des métaux tel que l'américium près du centre de la terre, des études cristallographiques sont effectuées sous de hautes pressions obtenues dans une cellule à enclume de diamant.

1 ■ L'américium I cristallise à température ambiante et sous pression atmosphérique avec pour paramètres de maille $a(\text{Am I}) = 347$ pm et $c(\text{Am I}) = 1\,124$ pm.

a) Calculer et commenter la valeur du rapport de $\frac{c}{a}$.

b) Am I admet une structure hexagonale compacte avec une maille hexagonale dite double associée à un empilement du type ...ABCBAABC... .

Déterminer le nombre de plans compacts par maille et en déduire la valeur du nombre $Z(\text{Am I})$ de motifs.

c) Calculer la masse volumique de la variété Am I de l'américium, $\rho(\text{Am I})$.

d) Évaluer la valeur du rayon métallique $R(\text{Am I})$ à partir du paramètre $a(\text{Am I})$.

2 ■ Sous la pression de 6,1 GPa l'américium admet une structure définie par un seul paramètre $a(\text{Am II}) = 461$ pm. Le rayon métallique de Am II, $R(\text{Am II})$, est égal à 163 pm.

a) Préciser la structure de Am II.

b) Calculer la masse volumique de Am II, $\rho(\text{Am II})$.

3 ■ Sous une pression de 10 GPa l'américium cristallise sous une troisième variété cristalline Am III définie par les trois paramètres $a = 1\,011$ pm, $b = 567$ pm et $c = 312$ pm et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ avec $Z(\text{Am III}) = 8$.

a) Préciser le système cristallin.

b) Calculer le volume $V(\text{Am III})$ de maille et la masse volumique $\rho(\text{Am III})$.

4 ■ Sous une pression de 89 GPa s'observe la variété Am IV définie comme la précédente par trois paramètres cristallins $a = 509$ pm, $b = 468$ pm et $c = 274$ pm et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$.

Calculer la masse volumique de cette variété $\rho(\text{Am IV})$, sachant que $Z(\text{Am IV}) = 4$.

5 ■ Commenter l'évolution de la masse volumique avec la pression.

Conseils

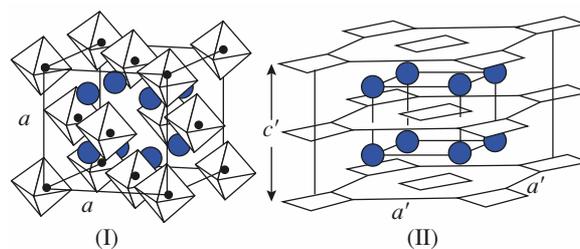
1) b) Déterminer à partir de la figure des *Rappels de cours* relative à une maille h.c. la contribution atomique au contenu de la maille de la portion de plan compact en propre à la maille.

1) c) Revoir l'exercice 11 si nécessaire.

3) a) Revoir le cours dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, le document 6, page 224*.

22 Comparaison des structures de K_2PtCl_6 et K_2PtCl_4

Les structures de (I), K_2PtCl_6 et de (II), K_2PtCl_4 sont représentées ci-dessous. Elles associent toutes deux un ion complexe à base de platine avec un ion alcalin.



1 ■ Déterminer les valeurs p et q associées à la charge des anions complexes $[\text{PtCl}_6]^{p-}$ et $[\text{PtCl}_4]^{q-}$.

2 ■ En relation avec sa structure, l'anion est dans (I) modélisé par un octaèdre.

a) Retrouver, par un décompte des ions dans la maille cristalline de paramètre $a(\text{I}) = 974$ pm, la formule de (I).

b) Préciser le nombre de motifs $Z(\text{I})$ et calculer la masse volumique $\rho(\text{I})$.

c) Décrire (I) en terme d'occupation de sites au sein de la maille cristalline.

d) Déterminer la plus courte distance $d_{1,1}$ entre le platine et le potassium ainsi que la distance $d_{1,2}$ platine-chlore, calculée à partir de l'atome de platine fixé à l'origine et un des atomes de chlore voisins à la valeur $\pm 0,237$ pour la coordonnée relative inconnue (déterminée par radiocristallographie).

3* ■ Le composé (II) cristallise dans le système quadratique avec $a(\text{II}) = b(\text{II}) = 702$ pm et $c(\text{II}) = 414$ pm. Sa masse volumique est $\rho(\text{II}) = 3,35$ g.cm⁻³. L'anion est modélisé, en relation avec sa structure, par un carré.

a) Déterminer le nombre $Z(\text{II})$ de motif(s) et en déduire que la figure (II) ne représente pas la « véritable » maille cristalline.

b) Dénombrer le nombre de motifs contenu par la figure (II) et préciser la multiplicité de cette maille dont les paramètres sont notés a' et c' .

c) Expliquer l'intérêt de cette maille au regard de la maille précédemment définie.

4 ■ a)** Par analyse des figures (I) et (II) suivie d'une comparaison du paramètre $c(\text{II})$ avec la valeur $c(\text{I})$, en déduire la relation entre c' et $c(\text{II})$.

b) La base carrée de la maille représentée en (II) a pour côté a' tel que $a' = a(\text{II}) \cdot \sqrt{2}$. Montrer que ceci est en accord avec votre réponse à la question 3.b).

5 ■** Dans la description de K_2PtCl_4 selon une maille primitive, les coordonnées relatives du potassium sont entre autres $(0, 1/2, 1/2)$ et du chlore $(x, x, 0)$ avec $x = 0,232$, l'atome de platine étant placé à l'origine.

a) Calculer la distance $d_{1,2}$ entre platine et potassium, puis $d_{2,2}$ entre platine et chlore.

b) Comparer les distances $d_{1,1}$ et $d_{1,2}$ d'une part, $d_{2,1}$ et $d_{2,2}$ d'autre part. Commenter.

●●● **Conseils**

2) d) Utiliser la relation $d_{1,2} = \pm 0,237 \cdot a$.

3) Pour une maille quadratique (ou tétragonale) $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

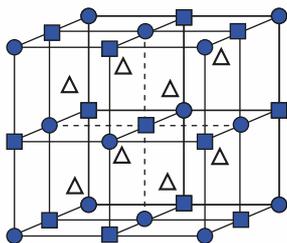
5) a) Par une double application du théorème de Pythagore, il peut être démontré que dans le système quadratique la distance entre deux points $M_1(x_1, y_1, z_1)$ et $M_2(x_2, y_2, z_2)$ est telle que :

$$d^2 = a^2[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2] + c^2(z_2 - z_1)^2.$$

Bien remarquer que les coordonnées relatives fournies sont selon une maille primitive.

23 Structure du Bleu de Prusse insoluble, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3, x \text{H}_2\text{O}$

Par diffusion de dioxygène dans une solution contenant des ions Fe (II) et des ions hexacyanoferrate (II), le célèbre Bleu de Prusse, cher à Van Gogh, dont la structure est proposée ci-dessous, est obtenu.



1 ■ Indiquer la technique qui a permis en 1972 la détermination de cette structure.

2 ■ Ce composé présente la propriété de contenir l'élément fer sous deux degrés d'oxydation différents. Les ions Fe (II) sont représentés par des carrés et les ions Fe (III) par des cercles, les ions cyanure CN^- ne sont pas représentés ainsi qu'un certain nombre de molécules d'eau.

a) D'après la formule chimique, indiquer le nombre de Fe (II) et de Fe (III).

b) Analyser la représentation de la maille et son contenu en Fe (II) et Fe (III).

c) Justifier la formule du Bleu de Prusse soluble en terme d'occupation des sites d'un sous-réseau c.f.c. d'ions Fe (III) par des ions Fe (II).

3 ■ Certaines molécules d'eau sont représentées par des triangles équilatéraux, d'autres ne le sont pas et viennent se positionner à l'intérieur de la maille entre l'ion Fe (II) central et les ions Fe (III) milieux des faces. Déterminer le nombre total x de molécules d'eau.

4 ■ Les ions cyanure CN^- se positionnent, régulièrement et périodiquement, le long des arêtes et sur les faces de la maille cubique de paramètre $a = 1\,018 \text{ pm}$ entre deux ions Fe (II) et Fe (III).

a) Comptabiliser le nombre total d'ions cyanure dans la maille.

b) Expliciter et nommer les deux types d'ions complexes que contient ce composé.

5 ■ a) Préciser combien la maille contient de motifs Z.

b) Sachant que la masse volumique du Bleu de Prusse soluble est $\rho = 1,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, déterminer sa masse molaire et vérifier votre résultat.

●●● **Conseils**

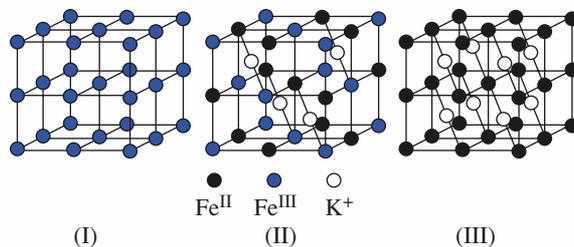
2) Revoir si nécessaire les exercices 6 et 7. Tous les sites ne sont pas nécessairement occupés.

4) b) Revoir la nomenclature des ions complexes dans l'annexe 5, page 248.

5) Noter qu'un motif a nécessairement pour formule $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3, x \text{H}_2\text{O}$.

24 Filiation du « Vert de Berlin » au « Blanc de Prusse » via le « Bleu de Prusse soluble »

Dans les trois composés ci-dessous, « Vert de Berlin » ou ferricyanure ferrique, (I), « Bleu de Prusse soluble », (II), et « Blanc de Prusse » ou ferrocyanure ferreux de potassium, (III), les ions cyanure sont situés sur toutes les arêtes des huit mailles cubiques primitives, entre les espèces fer et ne sont pas représentés.



1 ■ Montrer que pour les trois structures représentées, le nombre d'ions cyanure est de 24.

2 ■ a) Vérifier que le « Vert de Berlin » correspond à la formule $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$.

b) Expliciter l'ion complexe, élément de base (ou synthon) de sa structure.

- 3 ■ a)** Vérifier que le « Blanc de Prusse » correspond à la formule $K_2Fe_2(CN)_6$.
- b)** Expliciter l'ion complexe, élément de base de sa structure.
- 4 ■** Décrire la structure du « Bleu de Prusse soluble ».

- 5 ■** Expliquer la filiation entre ces composés.

● **Conseil**

Traiter en premier lieu l'exercice sur le « Bleu de Prusse insoluble ». Revoir le cours sur l'oxydoréduction.

C O R R I G É S

1 Motif, maille

1 ■ a) Le motif de cette figure se compose de deux éléments : l'élément carré (■) et l'élément cercle (●).

b) L'observation selon les lignes montre qu'un seul type d'élément intervient. En conséquence la périodicité sur les rangées horizontales correspond à la distance séparant deux éléments identiques consécutifs. Il est apparent que selon les verticales la répétition d'un carré n'intervient qu'après l'observation de deux cercles.

c) Les constatations précédentes impliquent que le nombre de ● est deux fois celui de ■. La « formule » de cette figure périodique s'en déduit : ■●₂, soit $x = 1$ et $y = 2$.

2 ■ a) La maille primitive contient 1 motif alors qu'une maille multiple d'ordre m en inclut m . La proportionnalité entre volume (surface) et nombre de motifs ou quantité de matière du fait de la relation $\frac{Z}{N_A} = \left(\frac{\rho}{M}\right) \cdot V$, détermine $S = m \cdot s$.

b) Un motif aux sommets de la maille contribue pour $\frac{1}{4}$ à son contenu, pour $\frac{1}{2}$ s'il est situé sur une arête et pour 1 dans une position à l'intérieur de la maille.

$$\text{c) } Z(M_1) = 1 \text{ car } \blacksquare : \left(4 \times \frac{1}{4}\right) = 1, \\ \bullet : \left(4 \times \frac{1}{2}\right) = 2,$$

soit un carré et deux cercles ce qui correspond à une unité formulaire ■●₂. Cette maille est donc primitive.

d) $S(M_2) = 2S(M_1)$, soit $m_2 = 2m_1$. La maille est double. Vérifions par le contenu en unités formulaires :

$$\blacksquare : \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 2; \quad \bullet : \left(4 \times \frac{1}{2}\right) + (2 \times 1) = 4; \\ \text{soit } Z(M_2) = 2.$$

3 ■ a) M_3 est tel que ■ : $\left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 1$ et ● : $\left(4 \times \frac{1}{4}\right) = 1$; soit ■● qui n'est pas la « formule » de notre figure périodique.

M_4 est tel que ■ : $\left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 1$ et ● : $\left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(4 \times \frac{1}{2}\right) = 3$;

soit ■●₃ qui n'est pas la « formule » (ou un multiple entier) de notre figure périodique.

M_3 et M_4 ne représentent pas des mailles de la structure 2D.

b) On peut vérifier que si des translations du réseau de type $m'\vec{a}$ laissent la structure invariante tel n'est pas le cas pour des translations de type $n'\vec{b}$ pour certaines valeurs de l'entier relatif n' : en effet, « il est impossible de transformer un carré en un cercle ».

2 Notions de nœuds, réseau et sous-réseau

1 ■ a) Les éléments du motif sont au nombre de trois : carré (■), cercle (●) et triangle (▲) : « la structure est un ternaire ». On observe deux ● pour un ■ et un ▲ d'où la formule ■●₂▲.

b)* Tout ● est entouré de 2●, 1■ et 1▲. Toutefois l'orientation relative de ces éléments n'est pas unique. Ainsi dans un cas, ■ est au-dessus de ● et ▲ en dessous, alors que dans un second cas, l'inverse est observé. « L'ordre structural est double : positionnel et orientationnel. »

2 ■ Toutes ces mailles admettent les mêmes paramètres a et b . Leur contenu obéit toujours à la même formule : ■●₂▲.

3 ■ a) Choisissons pour origine de la maille le point situé en haut à gauche, position d'un ▲; alors :

$$\blacktriangle : (0, 0); \quad \bullet^1 : \left(0, \frac{1}{4}\right); \quad \blacksquare : \left(0, \frac{1}{2}\right); \quad \bullet^2 : \left(0, \frac{3}{4}\right).$$

b) Les positions des ▲ s'identifient avec celles des nœuds du réseau : les sommets des mailles sont toujours des nœuds du réseau.

4* ■ a) La maille M_3 présente des positions des nœuds du réseau indépendantes des positions des éléments du motif.

$$\text{b) } \bullet^1 : (x, y); \quad \blacktriangle : \left(x, y + \frac{1}{4}\right); \quad \bullet^2 : \left(x, y + \frac{1}{2}\right);$$

$$\blacksquare : \left(x, y + \frac{3}{4}\right).$$

5 ■ a) Il est possible d'associer autant de sous-réseaux qu'il y a d'espèces « indépendantes » dans l'unité formulaire ici ■●₂▲.

b) On peut songer à associer les 2●, « chimiquement mais pas structurellement » équivalents, avec $a(\bullet) = a(\blacksquare) = a(\blacktriangle)$ mais $b(\bullet) = 2b(\blacksquare) = 2b(\blacktriangle)$. Une telle description est juste mais non rigoureuse car elle peut prêter à confusion.

c) $T(\bullet^1) = \frac{1}{4}\vec{b}$; $T(\blacksquare) = \frac{1}{2}\vec{b}$; $T(\bullet^2) = \frac{3}{4}\vec{b}$; par rapport au sous-réseau des triangles.

Si les ● sont regroupés : $T(\blacksquare) = \frac{1}{2} \vec{b}$ mais le réseau des (●¹, ●²) est un nouveau sous-réseau qui ne peut se décrire à partir de celui des ▲ par translation.

3 Cristal liquide

1 ■ Les deux molécules peuvent être modélisées par des cylindres.

2 ■ La figure A1 propose des cylindres dont les centres de gravité coïncident avec des nœuds d'un réseau 3D, orientés tous dans la même direction. L'ordre est total, positionnel et orientationnel. Les translations $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b}$ amènent la figure en coïncidence avec elle-même. On observe dans A2 un désordre orientationnel au côté d'un ordre positionnel des centres de gravité des molécules.

3 ■ Dans A3, les molécules sont orientées selon la même direction verticale et forment des blocs périodiques. Au sein d'un bloc leurs séparations sont variables.

Dans A4, les molécules sont orientées parallèlement au sein de plans, perpendiculairement à la direction d'empilement des monocouches qu'elles forment. Leur orientation dans ces plans évolue en « hélice » et le pas de l'hélice est égal à $\frac{\vec{c}}{5}$.

Dans A5, les molécules en désordre sont orientées plus ou moins avec des fluctuations selon une même direction \vec{c} . L'état nématique d'un cristal liquide est plus désordonné que celui des états smectique et cholestérique.

4 De la maille à la formule chimique

1 ■ Le décompte total des atomes contenus dans une maille, passe par l'analyse du nombre n de mailles adjacentes auxquelles appartient un atome donné. Celui-ci apporte alors la valeur $x = 1/n$ à la maille considérée.

position	sommet	arête	face	interne
n	8	4	2	1
valeur	1/8	1/4	1/2	1

2 ■ La formule cristallographique $A_m B_n C_p \dots$ d'un composé s'obtient selon la méthode qui vient d'être définie. La formule $A_x B_y C_z \dots$ du motif qui est en général la formule chimique s'en déduit, le nombre Z de motifs par maille étant le plus grand commun diviseur des nombres m , n et p .

• La maille du rutile décrite au schéma (a) possède une formule cristallographique de type $Ti_m O_n$ avec :

$$\text{pour Ti : } m = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) = 2 ;$$

$$\text{pour O : } n = \left(4 \times \frac{1}{2}\right) + (2 \times 1) = 4.$$

Avec $Z = 2$, le rutile est donc l'oxyde TiO_2 .

• La formule cristallographique de la maille du niobate de potassium (schéma (b)) est de type $K_m Nb_n O_p$ avec :

$$\text{pour K : } m = (1 \times 1) = 1 ;$$

$$\text{pour Nb : } n = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1 ;$$

$$\text{pour O : } p = \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 3.$$

Le niobate de potassium se formule $KNbO_3$ ($Z = 1$).

3 ■ Pour Nb : $n = (1 \times 1) = 1 ;$

$$\text{O : } p = \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 3 ;$$

$$\text{K : } m = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1.$$

Soit $KNbO_3$, comme pour 2). Il convient de vérifier que tous les environnements relatifs sont identiques (ex : octaèdre formé de six atomes d'oxygène autour de l'atome de niobium).

4 ■ La structure $A_m B_n$ du schéma (d), avec :

$$m = (4 \times 1) = 4$$

$$\text{et } n = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (1 \times 1) = 8,$$

comprend quatre motifs AB_2 par maille.

Il en va de même pour la structure $A_m B_n$ du schéma (e) avec

$$m' = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ et } n' = (8 \times 1) = 8.$$

Il s'agit donc de **deux représentations d'une même structure AB_2** qui ne diffèrent que par le choix de l'origine de la maille.

Cette structure est par exemple celle de la fluorine CaF_2 .

5 Formule, indice et polyèdre de coordination

1 ■ Formule des sulfures :

$$(I) \text{ Zn : } \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 ;$$

$$\text{S : } (4 \times 1) = 4.$$

Le motif est ZnS et la maille contient quatre motifs :

$$Z(ZnS) = 4.$$

$$(II) \text{ Cu : } \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{2}\right) + (1 \times 1) = 4 ;$$

$$\text{Fe : } \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 ;$$

$$\text{S : } (8 \times 1) = 8.$$

Le motif est $CuFeS_2$ et la maille contient quatre motifs :

$$Z(CuFeS_2) = 4.$$

$$(III) \text{ Fe} : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) = 2 ; \text{ Sn} : \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 2 ;$$

$$\text{Cu} : \left(8 \times \frac{1}{2}\right) = 4 ; \quad \text{S} : (8 \times 1) = 8.$$

Le motif est **FeSnCuS₄** et la maille contient deux motifs : **Z(FeSnCu₂S₄) = 2**.

Remarque : On vérifie la neutralité du motif et de la maille : $4 \text{ S}(-II) = -8 ; 1 \text{ Fe}(II) + 1 \text{ Sn}(II) + 2 \text{ Cu}(II) = +8$.

2 ■ a) Le nombre x d'atomes à la plus courte distance d'un atome central représente sa coordination ou son indice de coordination, noté $[x]$.

b) Dans la structure du sulfure de zinc blende (I), les indices de coordination du zinc et du soufre sont tous deux de 4. Les polyèdres de coordination sont des tétraèdres : « ZnS₄ » et « SZn₄ ».

3 ■ a) Pour (II) chaque atome de soufre est entouré de deux atomes de fer et deux atomes de cuivre en une géométrie tétragonale « SCu₂Fe₂ ». Chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes de soufre toujours dans la même géométrie « CuS₄ » et il en est de même pour chaque atome de fer au sein de l'entité « FeS₄ ».

b) Pour (III) chaque atome de soufre est entouré de deux atomes de cuivre, d'un atome de fer et d'étain en une géométrie tétragonale (ou tétraédrique) « SCu₂FeSn ». Chaque atome de fer, de cuivre et d'étain, soit X , est entouré de quatre atomes de soufre en une entité de structure tétraédrique « XS₄ ».

c) La stœchiométrie observée dans l'unité formulaire se retrouve tout naturellement dans le contenu de la sphère de coordination des atomes.

Remarque : Le passage de la structure (I) à la structure (III) via (II) se dénomme une « filiation structurale ».

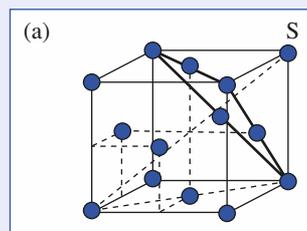
6 Structures cubiques

1 ■ L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$ détermine un

nombre Z de motifs de quatre pour l'aluminium, de deux pour le baryum et de un pour le polonium. Il en résulte que ces trois éléments cristallisent respectivement dans les modes de réseaux de Bravais cubique à faces centrées (**F**), cubique centré (**I**) et cubique simple ou primitif (**P**).

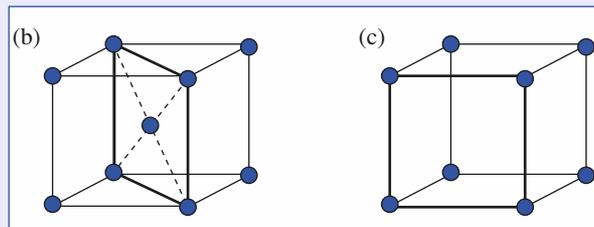
2 ■ a) Dans le mode F, la tangente entre les atomes s'effectue suivant une diagonale de face (schéma (a)). Elle s'exprime par une relation de contact de la forme :

$$a\sqrt{2} = 4R. \quad (1)$$



Dans le mode I, le contact entre atomes intervient le long de la grande diagonale (schéma (b)). Il implique alors la relation :

$$a\sqrt{3} = 4R. \quad (2)$$



Dans le mode P, les atomes sont tangents le long des arêtes (schéma (c)), d'où la relation :

$$a = 2R. \quad (3)$$

b) Dans les schémas (a) à (c), les plans de plus grande densité associés à une couche atomique compacte, sont représentés en traits gras.

- Dans le mode F, les segments joignant deux à deux les trois sommets les plus proches d'un sommet S du cube (diagonales de faces) déterminent un plan perpendiculaire à la grande diagonale issue de S .

Les faces du cube, où un atome n'est tangent qu'avec quatre autres, ne constituent pas des plans de plus haute compacité 2D.

- Pour le mode de réseau de Bravais I, les plans de plus grandes densités sont les plans diagonaux induits par deux arêtes opposées de la maille, la relation excluant tout contact entre les atomes des faces.

- Le mode P est le seul cas où les plans de plus grande densité de la structure coïncident avec une face du cube.

c) Les relations (1) à (3) déterminent respectivement des rayons *métalliques* de **143**, **217** et **168 pm** pour l'aluminium, le baryum et le polonium.

3 ■ a) La compacité C , grandeur sans dimension, se définit comme le rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible (en général celui d'une maille). Pour une structure à un seul type d'atome, comme c'est le cas ici :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R^3}{V}. \quad (4)$$

Comme dans un système cubique $V = a^3$, il suffit d'utiliser les relations (1) à (3) qui donnent $a = f(R)$ pour chacun des modes cubiques F, I et P. Les résultats montrent que C est indépendant de a (et de R).

mode	F	I	P
Z	4	2	1
$a = f(R)$	$2R\sqrt{2}$	$\frac{4R}{\sqrt{3}}$	$2R$
C	0,740	0,680	0,524

b) Les coordinences sont respectivement de 12, 8 et 6 pour les modes cubique à faces centrées, cubique centré et cubique simple. La compacité augmente avec la coordinence.

7 Sites cristallographiques dans les structures cubiques

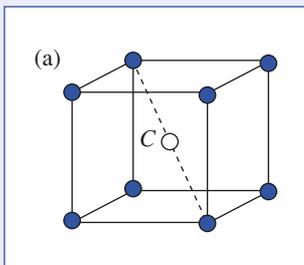
1 ■ Une famille de sites interstitiels se définit :

- par la géométrie du polyèdre de coordination, aux sommets occupés par des sphères de rayon R , dont le site occupe le centre ;
- par le nombre de sites contenus dans une maille ;
- par la taille de la particule neutre, de rayon r , qui peut s'insérer dans le polyèdre de coordination.

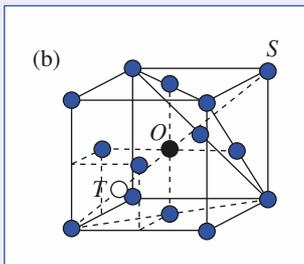
2 ■ La position C constitue un site cubique pour le réseau P (schéma (a)). Il n'existe que cette position dans la maille. Le rayon r de la particule insérée est limité par la tangence le long de la grande diagonale du cube. D'où $r + R = a \frac{\sqrt{3}}{2}$;

soit d'après la relation : $a = 2R \quad r + R = R\sqrt{3}$;

soit $\frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$ (ou $\frac{r}{R} \leq 0,732$).



3 ■ Les positions O et T sont respectivement des points figuratifs de sites octaédriques et tétraédriques pour le réseau F (schéma (b)).



Les sites octaédriques sont au nombre de 4 (le centre de la maille et les milieux des arêtes).

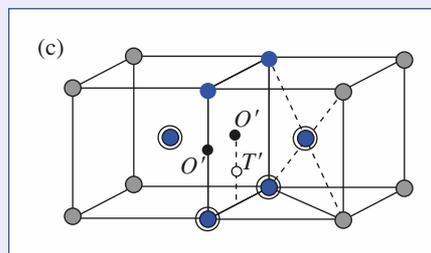
La tangence particule-sphère s'effectuant sur l'arête ($r + R \leq \frac{a}{2}$), la relation $a\sqrt{2} = 4R$ conduit ici à :

$$\frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 \quad \left(\text{ou } \frac{r}{R} \leq 0,414 \right).$$

Les sites tétraédriques sont au nombre de 8 (aux quarts et aux trois-quarts des grandes diagonales du cube). Avec une tangence particule-sphère selon cette diagonale ($r + R < a \frac{\sqrt{3}}{4}$), il vient, d'après $a\sqrt{2} = 4R$:

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \quad \left(\text{ou } \frac{r}{R} \leq 0,225 \right).$$

4 ■ Dans le mode centré I, les points O' et T' (schéma (c)) correspondent respectivement à des sites octaédriques et tétraédriques déformés.



O' se situe au centre de l'octaèdre irrégulier construit sur les sphères bleues et également aux centres des arêtes. T' se situe au centre du tétraèdre irrégulier construit sur les sphères bleues cerclées.

Il y a six sites octaédriques O' ($6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4}$) et douze sites tétraédriques T' ($6 \times 4 \times \frac{1}{2}$) par maille.

Pour les sites O' , deux voisins sont distants de $\frac{a}{2}$ et quatre autres de $a \frac{\sqrt{2}}{2}$ (coordinence [2 + 4]), de sorte que la tangence

particule-sphère s'effectue selon l'arête ($r + R \leq \frac{a}{2}$), la relation $a\sqrt{3} = 4R$ donnant alors à :

$$\frac{r}{R} \leq \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \quad \left(\text{ou } \frac{r}{R} \leq 0,155 \right).$$

Pour les sites T' , les quatre voisins sont à la distance $a \frac{\sqrt{5}}{4}$; la relation $a\sqrt{3} = 4R$ donnant alors à :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 \quad \left(\text{ou } \frac{r}{R} \leq 0,291 \right).$$

Remarquons que dans le mode F :

$$r(O) > r(T),$$

alors que dans le mode I :

$$r(O') < r(T').$$

8 Or, cuivre et alliages ordonnés

1 ■ Voir les *Rappels de cours*.

2 ■ La densité d d'un corps est une grandeur sans dimension, quotient entre sa masse volumique ρ et celle d'un corps de référence. Pour les solides et liquides la référence est en général l'eau $\rho(\text{eau}) = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ alors que pour les gaz on choisit l'air.

$$\rho(\text{Au}) = 19,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ et } d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 288,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

déterminent par application de la relation $N_A = \frac{Z \cdot M}{V \cdot \rho}$ avec

$Z = 4$ et $V = a^3 = \left(\frac{2d}{\sqrt{2}}\right)^3$, puisque l'or cristallise dans le système c.f.c. compact :

$$N_A = \frac{4 \times 197,0 \cdot 10^{-3}}{2\sqrt{2} \times (288,5 \cdot 10^{-12})^3 \times 19,3 \cdot 10^3} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

3 ■ La relation $a(\text{Cu})\sqrt{2} = 4R(\text{Cu})$ détermine le paramètre cristallin du cuivre $a(\text{Cu}) = 362 \text{ pm}$.

La masse volumique $\rho(\text{Cu})$ est alors :

$$\begin{aligned} \rho(\text{Cu}) &= \frac{Z \cdot M(\text{Cu})}{N_A \cdot a^3(\text{Cu})} = \frac{4 \times 63,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (362 \cdot 10^{-12})^3} \\ &= 8,89 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \end{aligned}$$

4 ■ a) Pour (I), Au : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 2$;

$$\text{Cu} : \left(4 \times \frac{1}{2}\right) = 2.$$

Soit **AuCu** avec deux motifs par maille.

Pour (II), Au : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1$;

$$\text{Cu} : \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 3.$$

Soit **AuCu₃** avec un motif par maille.

b) Dans (I), Au est en $(0, 0, 0)$ et $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, Cu au milieu des

faces latérales de la maille en $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ et $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$. Dans

(II), l'or à l'origine de la maille est en $(0, 0, 0)$ et les trois atomes

de cuivre aux milieux des faces en $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$

et $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$.

5 ■ a) Dans (I), le sous-réseau des atomes d'or est dans un mode S avec un atome à chaque sommet de la maille et un atome au centre de deux faces parallèles. Le sous-réseau des atomes de cuivre est cubique simple, mode P.

Dans (II), le sous-réseau des atomes d'or est cubique simple (P) et celui des atomes de cuivre cubique centré (I).

b) Pour (I) et (II), $a(\text{Au}) = a$ et $a(\text{Cu}) = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

c) Le mode de réseau S n'existe pas dans le système cubique. La structure est en fait quadratique (ou tétragonale), déformation du cubique avec $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Remarque : Si deux faces parallèles d'un cube de type S contiennent en leurs milieux un nœud, les opérations de symétrie relatives à la maille cubique impliquent le centrage des autres faces.

9 Sites cristallographiques et formule chimique

1 ■ Dans (I), les atomes d'étain occupent les positions des nœuds d'une structure cubique à faces centrées. Les atomes de magnésium occupent l'ensemble des sites tétraédriques.

Dans (II), les atomes de sodium occupent les positions des nœuds d'une structure cubique à faces centrées mais aussi, régulièrement et alternativement, la moitié des sites tétraédriques.

Les atomes de thallium occupent l'autre moitié des sites tétraédriques, les milieux des arêtes et le centre du cube, c'est-à-dire tous les sites octaédriques du réseau cubique F.

2 ■ Pour (I), Sn : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$;

$$\text{Mg} : (8 \times 1) = 8 ; \text{ soit } \text{Mg}_2 \text{ Sn}.$$

Pour (II), Na : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1) = 8$;

$$\text{Tl} : (4 \times 1) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + (1 \times 1) = 8 ; \text{ soit } \text{Na Tl}.$$

10 Aluminium

1 ■ La structure de l'aluminium correspond à la figure (I) des *Rappels de cours*.

Le nombre de motifs est $Z = 4$.

2 ■ a) Le contact le long d'une diagonale de face de la maille cubique implique $a\sqrt{2} = 4R$.

b) La relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$ détermine la valeur de $a = 405 \text{ pm}$ et $R = 143 \text{ pm}$.

3 ■ La compacité C est un nombre qui mesure le taux d'oc-

cupation réel de l'espace par les atomes, $C = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{4}{3} \pi \cdot R_i^3}{V_{\text{maille}}}$.

Pour une structure c.f.c. compacte constituée d'atomes iden-

tiques : $C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

en tenant compte de la relation de contact $a\sqrt{2} = 4R$.

4 ■ a) Les sites tétraédriques T ont leurs centres qui coïncident avec les centres des huit petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$ que contient la maille cubique. Ils sont donc en nombre $N_T = 8$. Les sites octaédriques O ont leurs centres qui coïncident avec les milieux des arêtes et le centre de la maille cubique. Ils sont donc en nombre moitié, soit $N_O = 4$.

b) Les relations $a\sqrt{2} = 4R$ et $R + r(\Omega) \leq \frac{a}{2}$ impliquent $r(\Omega) \leq (\sqrt{2} - 1)R$, soit $r(\Omega) \leq 0,414R$.

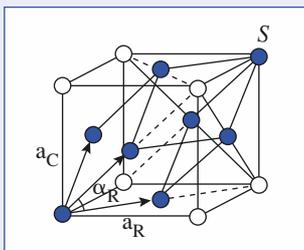
De même la double condition $a\sqrt{2} = 4R$ et $R + r(\Delta) \leq \frac{a\sqrt{3}}{4}$

détermine $r(\Delta) = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R$, soit $r(\Delta) \leq 0,225R$.

Dans le cas de l'aluminium avec $R = 143$ pm :

$$r(\Delta) = 32 \text{ pm} \text{ et } r(\Omega) \leq 59 \text{ pm.}$$

5 ■ a) La maille rhomboédrique, correspondant aux atomes d'aluminium (représentés en bleu) de la maille cubique à faces centrées, est reportée ci-dessous.



C'est une maille primitive définie par deux paramètres a_R et α_R tels que $a_R = b_R = c_R$; $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R \neq 90^\circ$.

b) La maille rhomboédrique a pour paramètre a_R , la distance du sommet de la maille cubique au plus proche milieu de faces :

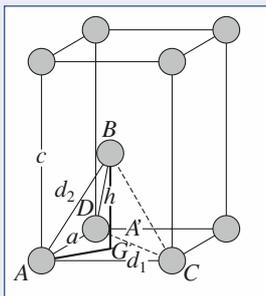
$$a_R = a_C \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

Ses faces sont des losanges formés par association de deux triangles équilatéraux et par conséquent $\alpha_R = 60^\circ$.

11 Structures hexagonales compactes

1 ■ a) Les six paramètres a , b , c , $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ d'une maille hexagonale vérifient les relations :

$$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ.$$



b) La maille hexagonale d'un réseau hexagonal compact H contient deux atomes ($Z = 2$) structuralement équivalents. La représentation classique ci-dessus attribue en fait un rôle particulier à l'un d'eux en le positionnant sur un nœud. Leurs coordonnées sont alors $(0, 0, 0)$ pour A $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ pour B .

c) Dans le plan (xOy) , les atomes sont tangents suivant l'arête. D'où :

$$a = b = d_{AC} = 2R. \quad (a)$$

Le paramètre c correspond au double de la hauteur h du tétraèdre régulier $ABCD$ de côté $a = 2R$, de sorte que :

$$c = 2h = 2\sqrt{AB^2 - AG^2} = 2\sqrt{AB^2 - \left[\frac{2}{3}AA'\right]^2}$$

$$c = 2\sqrt{(2R)^2 - \left[\frac{2}{3}(2R)\frac{\sqrt{3}}{2}\right]^2} = 4R\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}. \quad (b)$$

Les paramètres cristallins c et a sont donc liés par :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633. \quad (c)$$

d) Le volume V d'une maille cristalline se calcule à l'aide de la relation :

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a^2 c \sin \frac{2\pi}{3} = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (d)$$

Le rapport de (c), puis de (a) dans (d) donne :

$$V = a^3 \sqrt{2} = 8 R^3 \sqrt{2}. \quad (e)$$

2 ■ a) L'empilement des plans compacts s'effectue perpendiculairement à l'axe \vec{c} d'un réseau hexagonal H selon la séquence de type $\dots ABAB\dots$, à la grande diagonale du cube d'un réseau cubique F selon la séquence de type $\dots ABCABC\dots$.

b) Les atomes A et C appartiennent au même plan de grande densité, perpendiculaire à l'axe \vec{c} . D'où :

$$d_1 = a = 2R.$$

Les atomes A et B appartiennent à des plans différents.

Puisque $AB = \sqrt{AG^2 + GB^2}$, la distance d_2 vaut :

$$d_2 = \sqrt{\left[\frac{2}{3}a\frac{\sqrt{3}}{2}\right]^2 + h^2} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}. \quad (f)$$

c) Les relations (a) et (f) permettent de calculer d_1 et d_2 dans le cas du magnésium :

$$d_1 = 320,9 \text{ pm} ; \quad d_2 = 319,7 \text{ pm.}$$

L'écart relatif, de l'ordre de 0,3 % observé, est à la limite de la précision de la méthode de résolution structurale. Ce métal est considéré comme le modèle de l'hexagonal compact idéal.

d) Puisque $d_1 = d_2$, l'atome A a six voisins analogues à C (dans son plan compact) et six autres analogues à B (trois dans le plan compact supérieur et trois dans le plan inférieur). La coordinence $\text{Mg/Mg} = [12]$ est identique à celle de l'empilement cubique à faces centrées.

3 ■ a) Le calcul du nombre de motifs est toujours basé sur l'application de la relation :

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M} \text{ soit } Z = 2.$$

Il y a donc deux atomes de cadmium par maille.

b) Les relations (a) et (b) permettent d'évaluer les paramètres théoriques a^* et c^* du cadmium en fonction de son rayon R :

$$a^* = 298 \text{ pm} ; \quad c^* = 487 \text{ pm}.$$

Le volume théorique V^* se calcule d'après (e) :

$$V^* = 8 R^3 \sqrt{2} = 3,74 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

L'écart de 13 % environ avec la valeur expérimentale ($V = 4,32 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$) est beaucoup trop important pour considérer que le modèle d'un empilement hexagonal compact s'applique parfaitement à la structure du cadmium.

c) Avec, d'après l'énoncé, un paramètre $a = 298 \text{ pm}$, le paramètre c de la maille vaut donc, d'après (d) :

$$c = \frac{V}{a^2 \cdot \sin \gamma} = 562 \text{ pm}.$$

La valeur $\frac{c}{a} = 1,89$ confirme la forte déformation du réseau par rapport à une structurale idéale.

4 ■ a) Dans le cas du zirconium, le rapport $\frac{c}{a} = 1,593$ s'écarte notablement de la valeur théorique 1,633 établie à la relation (d) pour l'empilement hexagonal compact idéal. Comme pour le cadmium, le modèle des sphères dures se trouve ici mis en défaut.

b) L'application des relations (a) et (f) permet de calculer les distances de l'atome A avec ses voisins de type B et C :

$$d_1 = 323,2 \text{ pm} ; \quad d_2 = 317,9 \text{ pm}.$$

La distance d_1 dans le plan compact étant supérieure à celle entre atomes de plans compacts différents, la coordinence réelle n'est plus égale à [12] ; elle s'exprime plus correctement sous la forme $Zr/Zr = [6 + 6]$.

c) Les relations (d) et (e) donnent respectivement le volume d'une maille hexagonale dans le cas général et dans celui d'un réseau compact idéal. D'où :

$$8 R^3 \sqrt{2} = a^2 \cdot c \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,552 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 ;$$

soit $R^* = 160,3 \text{ pm}$.

12 Titane et alliage ternaire $Al_xNi_yTi_z$

1 ■ Le polymorphisme est très généralisé pour l'ensemble des espèces chimiques à l'état solide. Un même composé peut cristalliser, en fonction de la température et/ou de la pression, selon des structures différentes dites variétés allotropiques (allotropes, polymorphes).

La structure des cristaux est déterminée par des techniques radiocristallographiques faisant intervenir le phénomène de diffraction des rayonnements (RX, neutrons, électrons) par la matière solide ordonnée.

2 ■ a) Dans l'empilement hexagonal compact, des couches atomiques compactes bidimensionnelles (2D) s'empilent régulièrement et périodiquement selon la séquence ...ABAB... Une maille hexagonale permet de décrire avec son contenu cet empilement (voir figure II des *Rappels de cours*).

b) Pour cet empilement hexagonal idéal les paramètres a et c de la maille sont liés par la relation $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$.

$$a(\text{Ti}_\alpha) = 294 \text{ pm} \text{ détermine } c(\text{Ti}_\alpha) = 482 \text{ pm}.$$

c) La relation de contact $a(\text{Ti}_\alpha) = 2R(\text{Ti}_\alpha)$ implique $R(\text{Ti}_\alpha) = 147 \text{ pm}$. La compacité C est le rapport du volume occupé par les deux atomes contenus en propre par la maille au

$$\text{volume de maille} ; C(\text{Ti}_\alpha) = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3(\text{Ti}_\alpha)}{a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^2 \cdot a \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$\text{soit : } C(\text{Ti}_\alpha) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74.$$

d) La relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ permet de calculer la masse volumique $\rho(\text{Ti}_\alpha)$ de Ti_α :

$$\text{soit : } \rho(\text{Ti}_\alpha) = \frac{2 \times 47,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (294 \cdot 10^{-12})^3 \times \sqrt{2}}$$

$$\rho(\text{Ti}_\alpha) = 4,43 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

e) La définition du volume molaire $V_m = \frac{M}{\rho}$ appliquée au titane de masse molaire $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et au dioxyde de titane TiO_2 avec $M(\text{TiO}_2) = 79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ détermine :

$$V_m(\text{Ti}) = \frac{47,9 \cdot 10^{-3}}{4,43 \cdot 10^3} = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ et}$$

$$V_m(\text{TiO}_2) = \frac{79,9 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 260} = 18,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Le volume molaire de l'oxyde est supérieur à celui du métal : **le titane est passivé par son oxyde.**

3 ■ a) Dans l'hypothèse d'un empilement cubique centré compact, le contact entre atomes s'effectue le long de la grande diagonale du cube et par conséquent $a(\text{Ti}_\beta) \cdot \sqrt{3} = 4R(\text{Ti}_\beta)$,

$$\text{soit } R(\text{Ti}_\beta) = \frac{a(\text{Ti}_\beta) \cdot \sqrt{3}}{4} = \frac{330 \times \sqrt{3}}{4} = 143 \text{ pm}.$$

La compacité $C(\text{Ti}_\beta)$ est de la forme :

$$C(\text{Ti}_\beta) = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3(\text{Ti}_\beta)}{a^3(\text{Ti}_\beta)} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3},$$

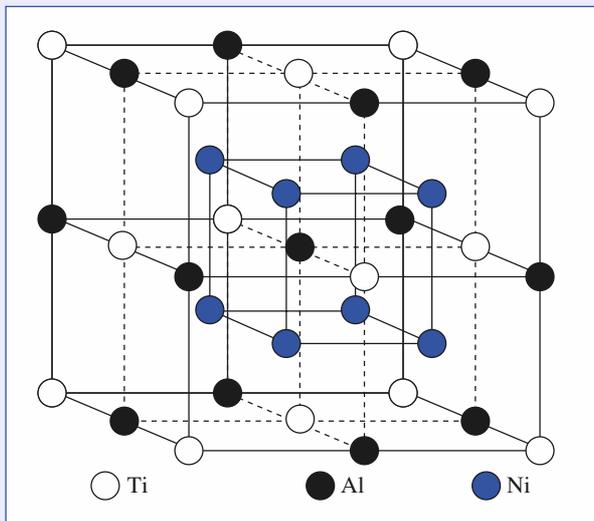
$$C(\text{Ti}_\beta) = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

b) La diminution de la compacité lorsqu'on passe de Ti_{α} (h.c.) à Ti_{β} (c.c.) correspond à une diminution de l'indice de coordination des atomes qui varie de 12 à 8.

Le rayon des atomes dépend en toute rigueur de la coordination et diminue avec elle, ce qui est observé dans le cas présent avec $R(Ti_{\alpha}) = 147$ pm et $R(Ti_{\beta}) = 143$ pm.

4 ■ a) Le nombre d'atomes de titane en un sous-réseau c.f.c. est de 4, égal à celui du nombre d'atomes d'aluminium, dans la mesure où le nombre de sites octaédriques est égal au nombre d'atomes de la structure de base. Le nombre de sites tétraédriques étant le double de celui de sites octaédriques, la maille contient également huit atomes de nickel.

Il en résulte la formule cristallographique $Ti_4Al_4Ni_8$ qui se réduit à $TiAlNi_2$ dont la maille est représentée ci-dessous :



b) Dans le cas du site T, si on désigne par x l'arête du cube, les conditions de double tangence impliquent :

$$x\sqrt{2} = 4R \text{ et } \frac{x\sqrt{3}}{4} = R + r_T.$$

L'élimination du paramètre x détermine :

$$\frac{r_T}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225.$$

Pour le site O, les conditions de double tangence impliquent :

$$x\sqrt{2} = 4R \text{ et } \frac{x}{2} = R + r_O.$$

L'élimination du paramètre x détermine :

$$\frac{r_O}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

La valeur $R(Ti) = 147$ pm conduit à :

$$r_T = 0,225 R(Ti) = \mathbf{33 \text{ pm}} ;$$

$$r_O = 0,414 R(Ti) = \mathbf{61 \text{ pm}}.$$

5 ■ a) L'insertion des atomes d'aluminium et de nickel se fait avec déformation de la structure c.f.c. compacte hypothétique d'atomes de titane.

b) Le contact titane-aluminium impose :

$$\frac{a_1(\text{alliage})}{2} = R(Ti) + R(Al), \text{ soit } \mathbf{a_1 = 580 \text{ pm}}.$$

Le contact titane-nickel impose :

$$\frac{a_2(\text{alliage})\sqrt{3}}{4} = R(Ti) + R(Ni), \text{ soit } \mathbf{a_2 = 626 \text{ pm}}.$$

Les atomes de nickel et d'aluminium écartent les atomes de titane de sorte que le seul contact observable dans l'alliage soit un contact titane-nickel.

c) L'atome d'aluminium étant plus volumineux que celui du nickel, une occupation inverse impliquerait un paramètre de maille supérieur à a_2 ($a'_2 = 670$ pm).

d) Le maximum de compacité s'observe si les atomes de nickel et de titane sont au contact, soit :

$$a = a_2 = 626 \text{ pm}.$$

La compacité C est de la forme :

$$C = \frac{4 \left[\frac{4}{3} \pi R^3(Ti) + \frac{4}{3} \pi R^3(Al) + 2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3(Ni) \right]}{a(TiAlNi_2)^3}$$

$$C = \mathbf{0,677}.$$

L'expression $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ permet de calculer la masse volumique de l'alliage :

$$\rho(\text{alliage}) = \frac{4M(TiAlNi_2)}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a(TiAlNi_2)^3}$$

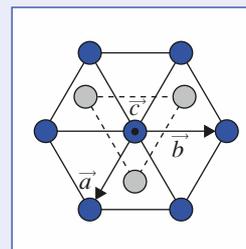
$$= \frac{4 \times 192,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (626 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho(TiAlNi_2) = \mathbf{5,21 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}.$$

c) Pour une compacité proche de celle d'un acier, le matériau est plus léger d'un tiers si l'alliage est substitué à l'acier.

13 Magnésium

1 ■ Une représentation en vue de dessus de la « maille hexagonale » de la figure correspond à une projection sur la base hexagonale du prisme suivant la direction cristallographique définie par \vec{c} .



Les atomes en bleu sont ceux de la première couche compacte désignée par A, les atomes en gris sont ceux de la deuxième

couche compacte B ; les atomes de la 3^e couche sont à la verticale de ceux de la première couche. La séquence d'empilement périodique est : $ABABAB\dots$

2 ■ La coordinnence $[x]$ d'un atome désigne le nombre x de plus proches voisins. Elle est de **[12]** pour le magnésium : chaque atome est en contact avec six atomes dans son plan compact (A ou B), trois atomes dans le plan compact immédiatement supérieur (B ou A) et de même trois autres dans le plan compact immédiatement inférieur (B ou A).

3 ■ Un atome aux sommets du prisme est commun à six prismes et un atome aux centres des deux bases à deux prismes. Il en résulte :

$$n = \left(12 \times \frac{1}{6}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + (3 \times 1) = 6.$$

Remarque : Le contenu du prisme est le triple de celui de la maille hexagonale conventionnelle, dans la mesure où il correspond à trois mailles de référence contenant chacune deux atomes.

4 ■ a) Le volume V du prisme est $V = S \cdot h$, S représentant la surface de la base et h la hauteur.

La base est constituée de trois losanges d'arête a et d'angle 120°, ce qui implique $S = 3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$. La hauteur correspond en fait au paramètre c qui dans le cas d'une structure hexagonale compacte est égal à $2a\sqrt{\frac{2}{3}}$. Il en résulte :

$$V = 3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 3a^3 \sqrt{3}.$$

Remarque : $a^3\sqrt{2}$ représente le volume de la maille conventionnelle relative à une structure h.c. (voir exercice 11).

b) La compacité C correspond au rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible.

$$C = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{3a^3 \sqrt{2}} = \frac{24\pi R^3}{9(2R)^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74.$$

La valeur de la compacité ainsi calculée est tout naturellement la même que celle déterminée par un raisonnement sur la maille conventionnelle. Elle est égale à la compacité observée dans l'empilement c.f.c. compact.

5 ■ Les expressions :

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \text{ et } V = 3a^3 \sqrt{2} = 3(2R)^3 \sqrt{2} = 24\sqrt{2}R^3$$

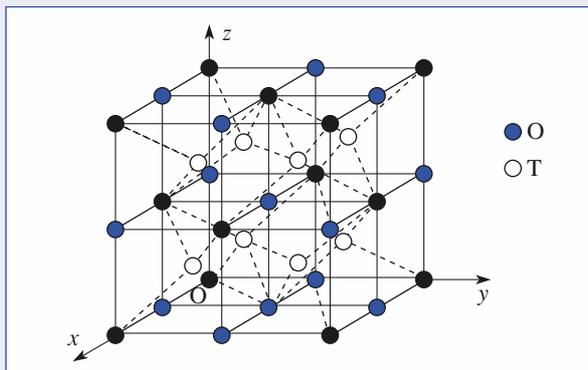
déterminent :

$$\rho = \frac{6 \times 24,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 24 \times \sqrt{2} (160 \cdot 10^{-12})^3} = 1,74 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Le magnésium est un métal particulièrement léger, d'où son utilisation dans des alliages en aéronautique.

14 La peste de l'étain

1 ■ a)



Les sites octaédriques O se situent aux milieux des arêtes et au centre du cube. Leurs positions sont :

$$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Les sites tétraédriques T sont positionnés aux centres des huit petits cubes (octants) de paramètres $\frac{a}{2}$. Leurs coordonnées

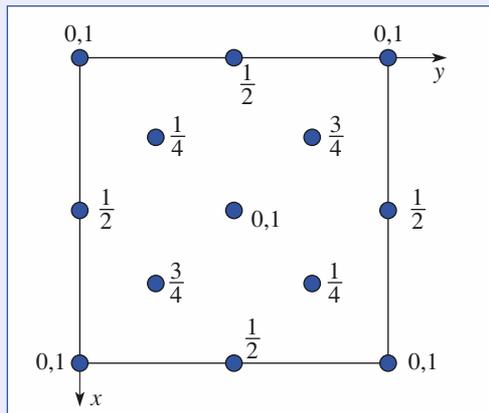
relatives sont :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right);$$

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right).$$

b) La dimension d'un site tétraédrique est, d'après le calcul fait à l'exercice 7, $r_T = 0,225R$ pour une structure hôte c.f.c. compacte. Dans α -Sn l'empilement des atomes n'est pas compact.

c)



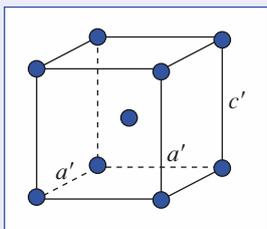
2 ■ La maille cubique contient Z atomes avec :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{8}\right) + (4 \times 1), \text{ soit } Z = 8.$$

L'expression $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ donne :

$$\rho(\alpha\text{-Sn}) = \frac{8 \times 118,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (649 \cdot 10^{-12})^3} = 5,77 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

3 ■ a)



b) Le nombre de motifs Sn est de 2 :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) = 2.$$

c) Le volume de maille $V = a'b'c' = a'^2c$ et l'expression

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \text{ déterminent :}$$

$$\rho(\beta\text{-Sn}) = \frac{2 \times 118,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (320 \cdot 10^{-12})^2 \times (550 \cdot 10^{-12})}$$

$$\text{Soit : } \rho(\beta\text{-Sn}) = 7,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

4 ■ Par très grand froid, l'étain blanc se transforme en étain gris et la comparaison des masses volumiques des deux variétés allotropiques montre que la transformation se fait avec une importante dilatation provoquant une désagrégation du matériau.

15 Niobium

1 ■ Le mode de réseau de Bravais est le mode cubique I. Le nombre de motifs par maille, ici l'atome de niobium, est $Z = 2$.

2 ■ La relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho = \frac{2 \times 92,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (330 \cdot 10^{-12})^3}, \text{ soit } \rho = 8,59 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

3 ■ La relation de contact $a\sqrt{3} = 4R$ implique $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, soit

$$R = 143 \text{ pm}.$$

4 ■ La compacité C , rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible, est :

$$C = \frac{Z \cdot V(\text{atome})}{V(\text{maille})} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)}{a_C^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

en tenant compte de la relation $a_C\sqrt{3} = 4R$.

5** ■ a) Le paramètre de la maille rhomboédrique correspond à la distance entre un atome au sommet de la maille cubique

et l'atome au centre de maille, soit $a_R = \frac{a_C\sqrt{3}}{2} = 286 \text{ pm}$.

b) L'angle α_R est l'angle au sommet d'un triangle isocèle de côté $\frac{a_C\sqrt{3}}{2}$ et de troisième côté $a_C\sqrt{2}$. L'application du théorème de Pythagore généralisé donne :

$$(a_C\sqrt{2})^2 = \left(\frac{a_C\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{a_C\sqrt{3}}{2}\right)^2 - 2\left(\frac{a_C\sqrt{3}}{2}\right)\left(\frac{a_C\sqrt{3}}{2}\right)\cos\alpha_R.$$

Il en résulte $\cos\alpha_R = -\frac{1}{3}$, soit $\alpha_R = 109^\circ 28'$.

Cet angle est caractéristique de la géométrie tétragonale (ou tétraédrique).

c) L'application de la relation donnant le volume d'un rhomboèdre V_R en fonction de ses paramètres a_R et α_R prend, dans le cas présent, la forme :

$$V_R = a_R^3 (1 - 3\cos^2\alpha_R + 2\cos^3\alpha_R)^{\frac{1}{2}} \\ = \left(\frac{a_C\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left[1 - 3 \times \left(-\frac{1}{3}\right)^2 + 2\left(-\frac{1}{3}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$V_R = \frac{3a^3\sqrt{3}}{8} \times \left(\frac{16}{27}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a_C^3}{2} = \frac{V_C}{2}.$$

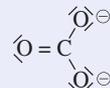
Dans la mesure où la maille rhomboédrique est une maille primitive et la maille cubique une maille conventionnelle de multiplicité égale à 2, la relation entre V_R et V_C est des plus prévisibles.

16 Polymorphisme du carbonate de calcium

1 ■ L'élément calcium ($Z = 20$) fait partie des alcalino-terreux de la 2^e colonne de la classification périodique à la configuration électronique de la couche de valence de type ns^2 . Le calcium est en conséquence un élément « électropositif » et se rencontre sous la forme d'ion Ca^{2+} .

2 ■ Selon une hypothèse ionique les deux éléments du motif sont l'ion calcium Ca^{2+} et l'ion carbonate CO_3^{2-} .

Remarque : La formule de Lewis de l'ion CO_3^{2-} est :



En fait, les trois atomes d'oxygène sont équivalents, ce qui montre deux autres formes mésomères ; ceci peut se résumer

sous la forme : $-\frac{2}{3}\text{O} = \overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{O}^{-\frac{2}{3}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}^{-\frac{2}{3}} \end{array}$. Cet ion, dans lequel le carbone

adopte une géométrie trigonale, est plan.

3 ■ L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$ permet de déterminer le nombre de motifs par maille de volume $V = a^2 \cdot C \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$, soit :

$$Z(\text{calcite}) = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times (499 \cdot 10^{-12})^2 \times (1\,706 \cdot 10^{-12}) \times \sqrt{3} \times 2\,711}{100 \cdot 10^{-3} \times 2}$$

$Z(\text{calcite}) = 6$.

4 ■ Selon $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$, il en résulte pour $V = abc$,

$$\rho(\text{aragonite}) = \frac{4 \times 100 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (496 \times 797 \times 574) \cdot 10^{-36}}$$

soit : $\rho(\text{aragonite}) = 2,93 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

5 ■ a) Le volume de la maille de la vaterite cristallisant comme la calcite dans le système hexagonal est :

$$V(\text{vaterite}) = a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{(715 \cdot 10^{-12})^2 \times (1\,692 \cdot 10^{-12}) \times \sqrt{3}}{2}$$

$$V(\text{vaterite}) = 749 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

alors que le volume de la maille de la calcite est :

$$V(\text{calcite}) = 368 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

La comparaison de ces deux molécules permet d'en déduire que le nombre de motifs CaCO_3 dans la vaterite est le double de celui observé dans la calcite, soit $Z(\text{vaterite}) = 12$.

b) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\text{vaterite}) = \frac{12 \times 100 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 749 \cdot 10^{-30}} = 2,66 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

6 ■ Comparons les masses volumiques des trois variétés allotropiques : $\rho(\text{calcite}) = 2,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $\rho(\text{aragonite}) = 2,93 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $\rho(\text{vaterite}) = 2,66 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

L'effet de la pression contribue très généralement à une augmentation de la masse volumique et par conséquent l'aragonite est a priori la variété stable sous haute pression.

17 Structure du composé intermétallique Li_xAl_y

1 ■ a) Sur la figure se trouvent représentés un « grand cube » de paramètre a et un « petit cube » homothétique du premier, de paramètre $\frac{a}{2}$ comportant à ses sommets quatre atomes de lithium et quatre atomes d'aluminium disposés alternativement et régulièrement.

Les atomes d'aluminium occupent les sommets de la maille, les centres des faces et quatre appartiennent au « petit » cube.

$$\text{Il en résulte : } n(\text{Al}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1) = 8.$$

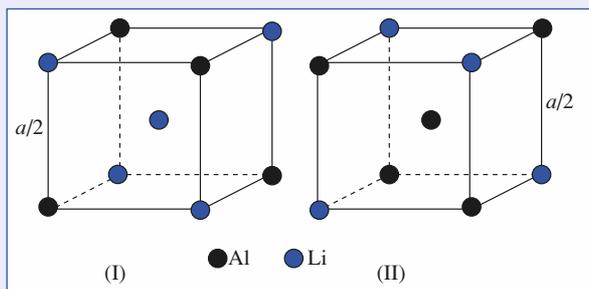
b) Les atomes de lithium occupent les milieux des arêtes, le centre de la maille et quatre appartiennent au « petit cube ».

$$\text{Il en résulte : } n(\text{Li}) = \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + (1 \times 1) + (4 \times 1) = 8.$$

c) La formule brute cristallographique de ce composé est donc en fonction du contenu de la maille, Li_8Al_8 qui pour le chimiste devient LiAl .

Remarque : Les éléments lithium et aluminium interviennent très généralement sous forme de Li (I) et de Al (III). Il s'agit ici d'une structure métallique isotype à celle de NaTi (voir exercice 9).

2 ■ a) L'observation de la figure montre qu'il existe en fait deux pseudo-mailles différentes (I) et (II).



Les sommets d'une maille étant des nœuds du réseau sont occupés par une seule et unique espèce. Les représentations (I) et (II) ne sont pas des mailles, mais des « pseudo-mailles » permettant une analyse dichotomique du contenu de la maille. Celle-ci contient quatre pseudo-mailles de type (I) et quatre pseudo-mailles de type (II).

Il est intéressant d'analyser la structure locale et les représentations (I) et (II) montrent que dans chaque cas on est en présence de deux tétraèdres « Al_4 » et « Li_4 » imbriqués. (Un tel solide à huit branches s'appelle une stella-octangula polyèdre fétiche de Képler).

b) L'analyse précédente montre qu'il existe deux types de pseudo-mailles. Il convient donc d'effectuer un raisonnement sur l'ensemble (I) + (II), soit sur une grande diagonale du cube qui comporte quatre atomes de lithium et quatre atomes d'aluminium. Comparons $a\sqrt{3}$ avec $4(R(\text{Li}) + R(\text{Al}))$, soit $a\sqrt{3} = 638\sqrt{3} = 1\,105 \text{ pm}$ et $4(R(\text{Li}) + R(\text{Al})) = 1\,180 \text{ pm}$.

L'écart entre les deux valeurs justifie pleinement, à ce niveau de la description structurale, le modèle utilisé.

3 ■ La compacité C , de la forme $C = \frac{\sum_i \frac{4}{3} \pi \cdot (R_i)^3}{V}$, est ici

$$\text{égale à : } C = \frac{8 \left(\frac{4}{3} \pi \cdot R^3(\text{Li}) + \frac{4}{3} \pi \cdot R^3(\text{Al}) \right)}{a^3} = 0,830.$$

La compacité d'un empilement c.f.c. compact est de 0,74 : l'alliage LiAl est plus compact que les composés métalliques simples.

4 ■ L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\text{LiAl}) = \frac{8 \times 33,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (638 \cdot 10^{-12})^3} = 1,73 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Le matériau est nettement plus léger que l'aluminium.

18 De la formule chimique à la structure, TlAlF_4

1 ■ a) L'aluminium ($Z = 13$) est situé dans la 13^e colonne de la classification périodique et avec une configuration électronique de la forme $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$, il présente associé à un élément électro-négatif le degré d'oxydation + III.

Le fluor ($Z = 9$) est le premier des éléments de la « famille » des halogènes constituant la 17^e colonne de la classification périodique. Sa configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$ montre que cet élément est susceptible dans une association avec un élément électropositif de fixer un électron pour acquérir sous la forme $\text{F}(-\text{I})$ la configuration électronique du néon.

b) La neutralité de l'unité formulaire TlAlF_4 détermine la valeur x du degré d'oxydation du thallium.

$$x + 3 - 4 = 0, \text{ soit } x = +1 \text{ et } \text{Tl} (+\text{I}).$$

Remarque : Tl ($Z = 81$) est situé dans la même colonne que l'aluminium ; sa couche électronique de valence est $6s^2 6p^1$ et le degré + I s'explique par la perte de l'électron $6p$.

2 ■ a) Dans l'hypothèse d'une structure totalement ionique, les ions seraient : Tl^+ , Al^{3+} et F^- .

b) L'élément fluor sous forme F^- va s'associer avec l'espèce la plus chargée positivement, soit ici Al^{3+} .

c) Les deux ions prévisibles sont $[\text{AlF}_4]^-$ et Tl^+ .

3 ■ a) La figure (I) du contenu de la maille montre que deux atomes de fluor appartiennent « en propre » à la maille, alors que quatre autres atomes de fluor sont positionnés sur les milieux des quatre faces latérales parallèles deux à deux.

b) D'après ce qui précède, le contenu en $\text{F}(-\text{I})$ est :

$$n(\text{F}(-\text{I})) = (2 \times 1) + \left(4 \times \frac{1}{2}\right) = 4.$$

La maille contient 1 Al (III) en son centre et 1 Tl (I) en « propre », puisque le thallium est situé aux sommets de la maille et contribue donc pour $\left(8 \times \frac{1}{8}\right)$.

Le principe de neutralité de la maille est donc bien vérifié avec la contribution des atomes de fluor en quatre charges négatives compensées par la contribution d'un aluminium et d'un thallium, $(3 + 1) = 4$ charges positives.

c)* L'ion hexafluoroaluminium (III) de structure octaédrique a pour formule $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

Remarque : Cet ion s'observe en solution, notamment lors de la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium dans une solution de fluorure de sodium.

d) La figure (II) montre que dans la structure 3D les ions $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ne sont pas isolés comme en solution.

Chaque octaèdre met en commun quatre atomes de fluor avec quatre autres octaèdres voisins. En conséquence, cet ion à l'état solide devrait se formuler $[\text{AlF}_2\text{F}_4/2]^-$; avec une charge négative, il « neutralise » l'ion Tl^+ .

Remarque : Les octaèdres forment des « feuillets » très nettement visibles sur la figure (II). La structure du carbone graphite, objet du chapitre suivant, présente aussi une structure en feuillet, faite d'atomes de carbone. Alors que dans le carbone graphite l'interaction entre feuillets est de type van der Waals, elle est ici de nature électrostatique entre feuillets $[\text{AlF}_2\text{F}_4/2]^-$ et feuillets Tl^+ . Cette structure peut donc se décrire tout simplement selon un empilement de plans chargés $(\infty +)$ et $(\infty -)$ de la forme ...ABABAB...

	A ($\infty +$)	Tl (I)
	B ($\infty -$)	$[\text{AlF}_2\text{F}_4/2]^-$
	A ($\infty +$)	Tl (I)
	B ($\infty -$)	$[\text{AlF}_2\text{F}_4/2]^-$
	A ($\infty +$)	Tl (I)

19 Structure de $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{Co}(\text{NO}_2)]_z$

1 ■ Les éléments sodium ($Z = 11$) et potassium ($Z = 19$) se situent dans la première colonne de la classification périodique. Ils font partie de la « famille » des alcalins caractérisée par une configuration électronique de la couche de valence de la forme ns^1 (Na : $n = 3$; K : $n = 4$). Ce sont des éléments électropositifs susceptibles par association de donner les ions Na^+ et K^+ de configurations électroniques respectivement du gaz rare Ne ($Z = 10$) et Ar ($Z = 18$).

2 ■ La contribution des ions K^+ à la charge de la maille est

$$n(\text{K}^+) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + (1 \times 1) = 8^+,$$

celle des ions Na^+ , $n(\text{Na}^+) = (4 \times 1) = 4^+$.

La charge totale positive est donc :

$$n(\text{K}^+) + n(\text{Na}^+) = 12^+.$$

3 ■ La maille contient quatre ions complexes $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ et la formule cristallographique de ce composé est : $\text{K}_8\text{Na}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_4$, soit $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ et $Z = 4$.

4 ■ La neutralité électrique implique pour l'ion complexe l'écriture $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, soit un degré d'oxydation t du cobalt tel que $t + 6(-1) = -3$. Le cobalt est sous forme de Co (III).

20 Le cérium

1 ■ a) Les empilements relatifs à la structure des métaux présentent une même compacité ($C = 0,74$) dans le cas de la structure cubique à faces centrées F et de la structure hexagonale compacte idéale H.

En conséquence, les masses volumiques des deux variétés cristallines correspondantes, susceptibles de se former, doivent être voisines. Tel est le cas pour les variétés α et β du cérium dont les masses volumiques ne diffèrent que de trois millièmes.

b) La masse volumique de la phase β_c est de plus de 20 % supérieure à celle des trois autres polymorphes. Cette variété ne peut s'obtenir que sous haute pression (ou à basse température) et résulte de la contraction de la maille cristalline de la variété β .

c) La masse volumique ne diminue pas toujours avec la température du fait de l'agitation thermique des atomes, toutefois il convient d'admettre en fonction des deux précédentes réponses que la variété δ la moins dense constitue la phase haute température.

2 ■ a) L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$ avec pour

données celles de la variété δ -Ce permet de déterminer le nombre de motifs $Z(\delta)$, ici atomes de cérium par maille élémentaire :

$$Z(\delta) = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M} = \frac{N_A \cdot a^3 \cdot \rho}{M} = 2,0.$$

Le nombre de motifs de **2** implique un mode **I** de réseau de Bravais de type cubique centré.

b) Ce modèle structural comporte un atome à chaque sommet et au centre de la maille et implique que le contact entre atomes s'établit le long de la grande diagonale du cube.

D'où : $a(\delta) \sqrt{3} = 4R(\delta)$
qui détermine **$R(\delta) = 178$ pm.**

c) La coordinence d'un atome de cérium au regard de ses plus proches voisins $(Ce/Ce)_\delta$ est de **huit**. La compacité C , grandeur sans dimension, se définit comme le rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible (en général celui d'une maille) :

$$C(\delta) = \frac{Z(\delta) \cdot \frac{4}{3} \pi R(\delta)^3}{a(\delta)^3}.$$

La condition de contact implique que la valeur de la compacité est indépendante du paramètre cristallin et du rayon de l'atome, soit **$C(\delta) = 0,680$** .

3 ■ a) L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot \rho \cdot V}{M}$, avec pour

données celles de la variété β_c -Ce, permet de déterminer le nombre de motifs $Z(\beta_c)$ par maille élémentaire :

$$Z(\beta_c) = \frac{N_A \cdot \rho \cdot V}{M} = \frac{N_A \cdot a^3 \cdot \rho}{M} = 4,0.$$

Le nombre de motifs de **4** implique un mode **F** de réseau de Bravais de type cubique à faces centrées.

b) La variété β_c cristallise avec un atome à chaque sommet et au centre de chacune des six faces de la maille cristalline

cubique. La coordinence d'un atome de cérium au regard de ses plus proches voisins $(Ce/Ce)_{\beta_c}$ est de douze. Dans le mode F, la tangence entre atomes s'effectue suivant une diagonale de face. Elle s'exprime par une relation de contact de la forme :

$$a(\beta_c) \sqrt{2} = 4R(\beta_c).$$

D'où **$R(\beta_c) = 171$ pm.** Il est à noter que $R(\beta_c)$, bien que relatif à un indice de coordination plus élevé (douze au regard de huit) est toutefois inférieur à $R(\delta)$ de 7 pm.

4 ■ a) La variété β -Ce, caractérisée par un unique paramètre cristallin, appartient au système cristallin cubique, à l'iden-

tique de β_c -Ce. L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$

avec pour données celles de la variété β_c -Ce permet de déterminer un nombre de motifs $Z(\beta)$ de quatre. Toute comme β_c -Ce, β -Ce cristallise dans le mode de réseau de Bravais **F**.

b) Le rayon métallique $R(\beta)$ se détermine selon la relation :

$$a(\beta) \sqrt{2} = 4R(\beta).$$

D'où **$R(\beta) = 182$ pm.**

c) Les deux rayons métalliques $R(\beta_c)$ et $R(\beta)$ du cérium, bien que calculés en référence à un même modèle structural cubique à faces centrées, diffèrent de 11 pm soit un écart de plus de 6 %. En toute rigueur, la valeur d'un rayon métallique est dépendante des grandeurs intensives température et pression qui fixent la nature de la variété cristalline.

5 ■ a) La variété α -Ce de haute compacité est décrite par deux paramètres cristallins. Il s'agit en conséquence d'une structure hexagonale compacte **H** décrite par une maille hexagonale avec $a = b$ différents de c et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

b) Le rapport $\frac{c}{a}$ est égal à 3,215 alors que pour une structure hexagonale compacte idéale il prend la valeur de 1,633.

c) La valeur pratiquement double de la grandeur $\frac{c}{a}$ caractérise

un empilement de plans compacts identiques perpendiculaires à la direction de l'axe cristallographique \vec{c} mais selon une succession hybride entre le modèle hexagonal **H** (ABAB...) et le modèle cubique **F** (ABCABC...) comportant alors quatre plans (au lieu de deux) par maille cristalline.

d) La considération d'une compacité maximale 2D au sein des plans A , B et C implique pour la structure hexagonale la relation :

$$a(\alpha) = 2R(\alpha)$$

ce qui détermine **$R(\alpha) = 183$ pm.**

Les valeurs de $R(\alpha)$ et de $R(\beta)$ ne diffèrent que de 1 pm soit 0,5 %, ce qui démontre la profonde analogie structurale entre ces deux phases qui ne se distinguent que par la disposition périodique et relative de trois (β -Ce) et de quatre (α -Ce) plans compacts identiques.

21 Américium

1 ■ a) Américium I : $\frac{c}{a} = 3,24$, très supérieur au rapport $\frac{c}{a}$

égal à $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,63$ dans l'empilement hexagonal compact.

b) $K = \frac{c}{a} (\text{Am I})$
 $\frac{c}{a} (\text{h.c.}) \approx 2$; la maille hexagonale est double selon

le paramètre cristallin c .

La valeur de 1,63 est associée à la distance entre deux plans compacts de même type A (ou B) soit $2d$, si d désigne la distance séparant deux couches compactes voisines. Pour l'américium I, la valeur de k correspond à 4 fois la distance entre des plans compacts successifs ; les plans de base appartenant chacun à deux mailles adjacentes, la maille considérée contient « en propre » 4 (portions) des plans compacts. Dans la mesure où la contribution en propre à la maille est de un atome par portion de plan $Z(\text{Am I}) = 4$.

c) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ implique :

$$\rho(\text{Am I}) = \frac{4 \times 243}{6,02 \cdot 10^{23} \times 347^2 \times 1 \ 124 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 10^{-36}} ;$$

soit : $\rho(\text{Am I}) = 13,8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

d) La relation $a(\text{Am I}) = 2R(\text{Am I})$ détermine :

$$R(\text{Am I}) = 173 \text{ pm}.$$

2 ■ a) La structure de Am II est définie par un seul paramètre, ce qui implique un réseau cubique.

On vérifie la relation $a(\text{Am II}) \cdot \sqrt{2} = 4R(\text{Am II})$. L'américium II cristallise dans le système **cubique à faces centrées compact**.

b) La relation $\rho(\text{Am II}) = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ implique :

$$\rho(\text{Am II}) = \frac{4 \times 243 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 461^3 \times 10^{-36}},$$

soit : $\rho(\text{Am II}) = 16,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3 ■ a) Am (III) cristallise dans le **système orthorhombique**.

b) $V(\text{Am III}) = abc = 1 \ 011 \times 567 \times 312 \times 10^{-36} \text{ m}^3$;
 $V(\text{Am III}) = 17 \ 885 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3$.

$$\rho(\text{Am III}) = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} = \frac{8 \times 243 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 17 \ 885 \cdot 10^{-32}},$$

soit : $\rho(\text{Am III}) = 18,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4 ■ $V(\text{Am IV}) = 509 \times 468 \times 274 \times 10^{-36} \text{ m}^3$
 $= 6 \ 527 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3$.

$$\rho(\text{Am IV}) = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} = \frac{4 \times 243 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 6 \ 527 \times 10^{-32}},$$

soit : $\rho(\text{Am IV}) = 24,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

5 ■

ρ	0,1 GPa	6,1 GPa	10 GPa	89 GPa
$\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$13,8 \cdot 10^3$	$16,5 \cdot 10^3$	$18,1 \cdot 10^3$	$24,7 \cdot 10^3$

La masse volumique augmente avec la pression ce qui ne saurait surprendre.

22 Comparaison des structures de K_2PtCl_6 et K_2PtCl_4

1 ■ Le potassium se présente sous forme d'ion potassium K^+ et en conséquence les anions complexes sont respectivement $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ et $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ dans (I) et (II).

2 ■ a) Les octaèdres forment un sous-réseau c.f.c. et sont donc au nombre de 4. La maille contient huit ions K^+ impliquant la formule cristallographique $\text{K}_8(\text{PtCl}_6)_4$, soit K_2PtCl_6 .

b) Le nombre de motifs K_2PtCl_6 est de 4 et l'expression

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \text{ détermine :}$$

$$\rho(\text{I}) = \frac{4 \times 486,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (974 \cdot 10^{-12})^3} = 3,49 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

c) Les ions K^+ occupent la totalité des sites tétraédriques définis par le sous-réseau c.f.c. d'anions complexes $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

d) La distance $d_{1,1}$ entre le platine et le potassium représente le quart de la grande diagonale du cube, soit :

$$d_{1,1} = \frac{a(\text{I})\sqrt{3}}{4} = 422 \text{ pm}.$$

La distance platine-chlore $d_{1,2}$ est égal à $0,237a$,

soit : $d_{1,2} = 231 \text{ pm}$.

3 ■ a) La relation $Z = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{M}$ détermine :

$$Z(\text{II}) = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times (702 \cdot 10^{-12})^2 \times (414 \cdot 10^{-12}) \times 3 \ 350}{415,3 \cdot 10^{-3}} = 0,99,$$

soit $Z(\text{II}) = 1$ et la maille est primitive.

La figure (II) contient plus d'un simple motif K_2PtCl_4 .

Il s'agit donc d'une maille multiple.

b) La maille a pour contenu huit ions K^+ et quatre ions $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ selon le dénombrement :

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + (1 \times 1).$$

Elle contient en conséquence quatre motifs K_2PtCl_4 et sa multiplicité est de 4.

c) Cette nouvelle maille conventionnelle présente une forte analogie avec celle de K_2PtCl_6 et favorise la comparaison des deux structures.

4 ■ a) Dans (I) et (II) la position des ions K^+ est analogue, or $c(\text{II}) = 414 \text{ pm}$ est pratiquement la moitié de $c(\text{I}) = a(\text{I})$. Il s'en déduit que $c' = 2c(\text{II}) = 828 \text{ pm}$.

b) Si $a' = a(\text{II})\sqrt{2}$, la surface de la base de la maille dessinée en (II) est $S = a'^2 = 2a(\text{II})^2$.

Dans la mesure où $c' = 2c(\text{II})$, le volume V' de (II) est égal à a'^2c' soit $4a^2(\text{II})c(\text{I})$ qui représente $4V(\text{II})$, ce qui est en accord avec la valeur de $Z(\text{II})$ calculée (1) par rapport à celle trouvée par analyse de la maille (4).

5** ■ a) La distance $d_{2,2}$ entre le platine et le chlore est en fonction du Conseil donné :

$$d_{2,2} = x \cdot a' = a \cdot x \cdot \sqrt{2} = 702 \times 0,232 \times \sqrt{2} = 230 \text{ pm.}$$

Celle $d_{2,1}$ entre le platine et le potassium est telle que :

$$d_{2,1}^2 = a^2 \left[\left(\frac{1}{4} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} \right)^2 \right] + \left(\frac{1}{4} \right)^2 c^2 = \frac{a^2}{8} + \frac{c^2}{16}$$

$$d_{2,1}^2 = \frac{(702)^2}{8} + \frac{(414)^2}{16}, \text{ soit } d_{2,1} = 269 \text{ pm.}$$

b) Les distances platine-chlore sont pratiquement égales dans les deux composés.

Dans (II) la distance platine-potassium est nettement plus courte que dans (I) : la gêne stérique que représente les quatre atomes de chlore dans K_2PtCl_4 est moins importante que celle des six atomes de chlore dans K_2PtCl_6 .

23 Structure du Bleu de Prusse insoluble $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3, x\text{H}_2\text{O}$

1 ■ Cette structure a été déterminée par la technique de diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin.

2 ■ a) Les molécules d'eau sont neutres et les ions cyanure CN^- sont au nombre de 18. Les sept espèces fer doivent donc représenter dix-huit charges positives. Parmi les deux possibilités $4\text{Fe}(\text{III})$, $3\text{Fe}(\text{II})$ et $4\text{Fe}(\text{II})$, $3\text{Fe}(\text{III})$, seule convient la première, la seconde correspondant à dix-sept charges positives.

b) La figure montre que les ions $\text{Fe}(\text{III})$ forment un sous-réseau cubique à faces centrées dans lequel les ions $\text{Fe}(\text{II})$ occupent les sites octaédriques. Cette représentation implique $4\text{Fe}(\text{III})$ et $4\text{Fe}(\text{II})$ par maille.

c) Dans la mesure où la formule chimique fait correspondre à $4\text{Fe}(\text{III})$ seulement $3\text{Fe}(\text{II})$, il convient de considérer que seulement les $\frac{3}{4}$ des sites octaédriques sont réellement occupés.

3 ■ Toutes les molécules d'eau se trouvent à l'intérieur de la maille. Aux huit symbolisées par un triangle viennent s'ajouter six autres situées entre le $\text{Fe}(\text{II})$ central et les six $\text{Fe}(\text{III})$ aux milieux des faces. Le Bleu de Prusse a donc pour formule complète : $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3, 14\text{H}_2\text{O}$.

4 ■ a) Les ions cyanure se positionnent :

– le long de chaque arête entre les espèces fer :

$$n_1(\text{CN}^-) = \left(2 \times 12 \times \frac{1}{4} \right) = 6 ;$$

– sur chaque face entre les espèces fer :

$$n_2(\text{CN}^-) = \left(4 \times 6 \times \frac{1}{2} \right) = 12.$$

Le nombre total d'ions cyanure par maille est donc de 18, ce qu'indique la formule du produit.

b) Ce composé contient les ions $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ respectivement ion hexacyanoferrate (II) et ion hexacyanoferrate (III).

5 ■ La maille contient un motif et l'application de la relation

$$M = \rho = \frac{N_{\text{A}} \cdot V \cdot \rho}{Z} \text{ détermine :}$$

$$M = 6,02 \cdot 10^{23} \times (1\,018 \cdot 10^{-12})^3 \times 1\,750 = \mathbf{1,111 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}},$$

résultat en accord avec le calcul de la masse molaire.

$$M = 7(55,8) + (18 \times 12) + (18 \times 14,0) + (28 \times 1,0) + (14 \times 16,0) = \mathbf{1,111 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

24 Filiation du « Vert de Berlin » au « Blanc de Prusse » via le « Bleu de Prusse soluble »

1 ■ Les ions cyanure se positionnent sur les arêtes des huit mailles cubiques primitives, ce qui implique des contributions de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et 1 au contenu des structures suivant la place de ces arêtes dans les trois structures. Il en résulte :

$$n(\text{CN}^-) = \left(12 \times 2 \times \frac{1}{4} \right) + \left(6 \times 4 \times \frac{1}{2} \right) + (6 \times 1) = \mathbf{24}.$$

2 ■ a) Le schéma (I) représente un ensemble de $8\text{Fe}(\text{III})$ et de 24 ions CN^- , soit $\text{Fe}_8(\text{CN})_{24}$ ou $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ avec $Z = 4$.

b) L'ion octaédrique hexacyanoferrate (III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est l'élément de base de la structure de (I).

Les ions cyanure jouent le rôle de pont entre $\text{Fe}(\text{III})$ et en conséquence, un ion cyanure est partagé par deux ions complexes, description en accord avec une écriture « $\text{Fe}(\text{CN})_{6/2}$ », soit $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$.

3 ■ a) Le schéma (III) montre huit ions potassium associés à vingt-quatre ions cyanure et huit ions $\text{Fe}(\text{II})$, soit $\text{K}_8\text{Fe}_8(\text{CN})_{24}$ ou $\text{KFe}(\text{CN})_3$.

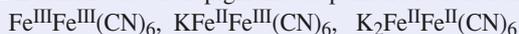
b) L'ion hexacyanoferrate (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'élément de base de la structure de (III).

4 ■ Dans le « Bleu de Prusse soluble », comme dans le « Bleu de Prusse insoluble », l'élément fer existe sous deux degrés d'oxydation + II et + III. Au regard de (III), un ion K^+ sur deux a disparu et le schéma (II) permet de comptabiliser $4\text{Fe}(\text{II})$, $4\text{Fe}(\text{III})$, 4K^+ et 24CN^- non représentés.

La formule du « Bleu de Prusse soluble » est en conséquence : $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$.

Il contient les deux types d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

5 ■ L'écriture des trois pigments de peinture sous la forme :



montre qu'on passe de (I) à (II), puis à (III), par réduction successive des ions $\text{Fe}(\text{III})$. La perte d'une charge positive est compensée à chaque fois par l'incorporation d'un ion K^+ .

8

Les principaux types de cristaux

RAPPELS DE COURS

► DÉFINITIONS DES TYPES DE CRISTAUX

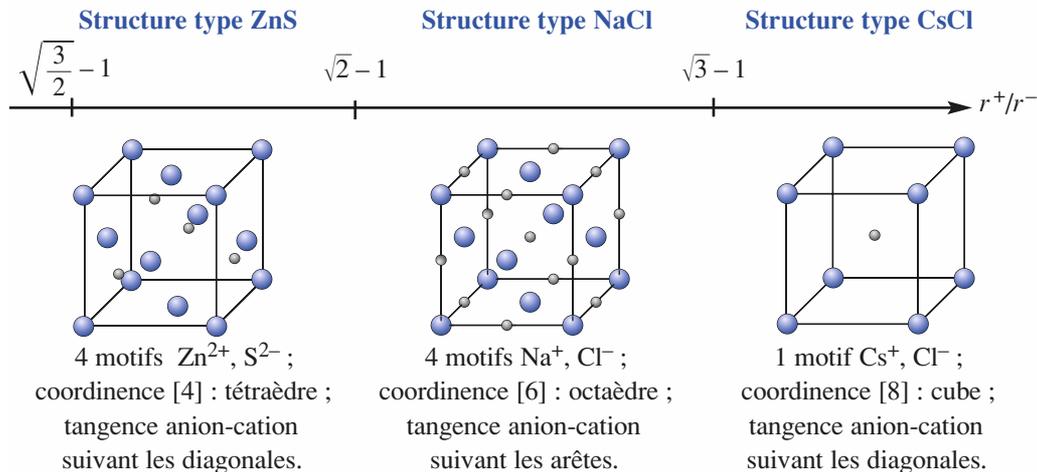
- **Cristaux métalliques** : les interactions entre atomes ne possèdent pratiquement pas de directions privilégiées dans l'espace cristallin. La coordinence est très élevée, égale à 12 dans les métaux cubiques à faces centrées compacts (cuivre) et hexagonaux compacts (magnésium), à 8 dans les métaux pseudo-compacts cubiques centrés (fer alpha). Les modèles d'empilements de sphères rigides identiques décrivent ces cristaux.
- **Cristaux ioniques** : les interactions électrostatiques entre ions assurent la cohésion du cristal et correspondent à des coordinences variant de 8 (chlorure de césium) à 6 (chlorure de sodium) et à 4 (sulfure de zinc).
- **Cristaux covalents** : les atomes sont unis par des liaisons covalentes à l'origine de la cohésion cristalline qui présente un caractère covalent tridimensionnel pour le carbone diamant. Dans le cas du carbone graphite, la cohésion cristalline est de caractère covalent bidimensionnel et résulte de forces de van der Waals dans la troisième dimension.
- **Cristaux moléculaires** : des espèces monoatomiques (cristaux des gaz nobles) ou polyatomiques isolées (I_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) sont observables dans le solide. La cohésion cristalline est assurée par des interactions relativement faibles, de type interactions de van der Waals auxquelles peuvent s'ajouter des liaisons hydrogène.

► CRISTAUX MÉTALLIQUES

- À de très rares exceptions, les métaux cristallisent selon trois modèles structuraux :
 - les deux structures compactes d'empilement de sphères atomiques rigides, le cubique à faces centrées (c.f.c.) compact et l'hexagonal compact (h.c.) ;
 - la structure pseudo-compacte cubique centrée (c.c.).
- Des atomes étrangers peuvent, selon leur taille, pénétrer dans le réseau d'une structure métallique et donner un alliage métallique. Ils forment une *solution solide d'insertion* (S.S.I.) par occupation des sites interstitiels ou de *substitution* (S.S.S.) par remplacement des atomes.

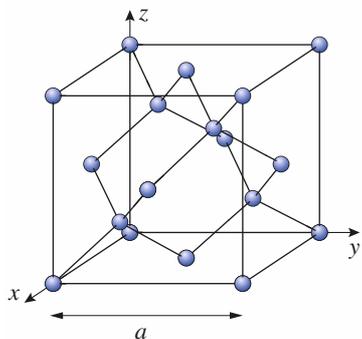
► CRISTAUX IONIQUES CUBIQUES DE FORMULE CHIMIQUE AB : CsCl, NaCl, ZnS

- Ces cristaux ioniques sont des assemblages neutres de deux ions supposés sphériques de signes contraires. *Exemples* : chlorure de césium : Cs^+ , Cl^- ; chlorure de sodium : Na^+ , Cl^- ; sulfure de zinc : Zn^{2+} , S^{2-} .
- On observe une tangence anion-cation.
- Le rapport des rayons r^+/r^- fixe la coordinence et la nature géométrique des polyèdres de coordinence. Elles sont toutes deux identiques pour les deux ions à la base de ces cristaux ioniques.



► CRISTAUX COVALENTS

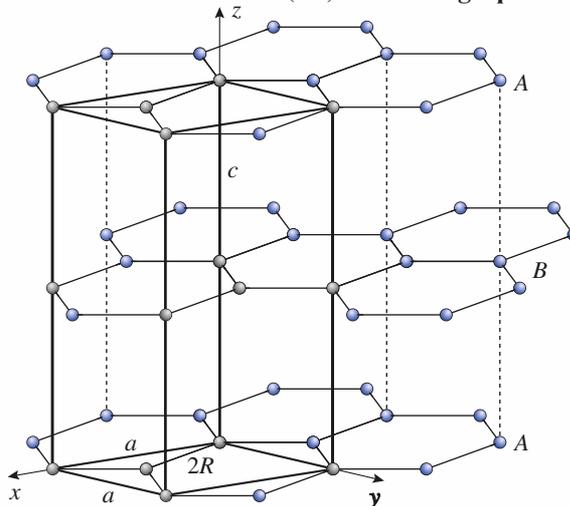
Macromolécule tridimensionnelle (3D) :
carbone diamant



Maille cubique :
 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
 $Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1) = 8$.
 Géométrie tétragonale du carbone :
 angle (C-C-C) = $109^\circ 28'$;
 $2R = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 154 \text{ pm}$.

Cohésion covalente 3D.

Empilement de macromolécules
bidimensionnelles (2D) : carbone graphite

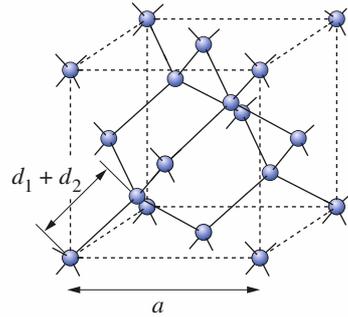
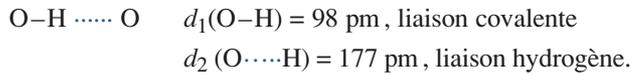


Maille hexagonale : $a = b$, c , $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
 $Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + (1 \times 1) = 4$.
 Géométrie trigonale du carbone :
 angle (C-C-C) = 120° ;
 $2R = \frac{2}{3} \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 142 \text{ pm}$.

Cohésion covalente 2D et interactions de
van der Waals.

► CRISTAUX MOLÉCULAIRES : EXEMPLE DE LA « GLACE DIAMANT »

- Présence de molécules H_2O .
- Structure dérivant de celle du carbone diamant avec substitution des atomes de carbone par des atomes d'oxygène.
- Positionnement entre tout couple d'atomes d'oxygène d'un atome d'hydrogène (non représenté ci-contre) selon :
angle ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) = $109^\circ 28'$



- Le paramètre de la maille cubique a est tel que : $d_1 + d_2 = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{4}$

- La cohésion cristalline de la glace est assurée par un réseau de liaisons hydrogène auxquelles viennent se rajouter des interactions de van der Waals observées dans tout cristal moléculaire et qui résultent d'interactions entre dipôles.

► LIAISON HYDROGÈNE

Une liaison hydrogène ($\text{H} \cdots \text{B}$) résulte d'une interaction de caractère essentiellement électrostatique entre un atome d'hydrogène lié par liaison covalente ($\text{H}-\text{A}$) à un atome électronégatif A ($A = \text{F}, \text{O}, \text{N}, \dots$) et un autre atome électronégatif ($B = \text{F}, \text{O}, \text{N}, \text{halogène}$). Les trois atomes A , H et B sont généralement alignés selon le système de liaisons :



Dans le cas de la glace, les atomes A et B sont deux atomes d'oxygène.

É N O N C É S

1 Structure des métaux : potassium, calcium et cadmium

D'après E.N.S. de Cachan, 1999 ; Écoles des Mines, 2000 ; École Polytechnique, Filière TSI, 2000 et 2003.

La majorité des éléments de la classification périodique participe à des structures métalliques.

1 ■ a) Situer en terme de colonnes les trois blocs des métaux de transition, des non-métaux et des métaux.

b) Rappeler la donnée structurale caractérisant l'évolution du caractère métallique au caractère covalent.

2 ■ Le potassium cristallise dans le système cubique centré avec un paramètre de maille $a(\text{K}) = 532 \text{ pm}$.

a) Décrire ce système.

b) Calculer la masse volumique $\rho(\text{K})$ et la compacité $C(\text{K})$ du potassium solide.

3 ■ Le calcium existe sous deux formes cristallines $\alpha\text{-Ca}$, cubique à faces centrées compact, et $\beta\text{-Ca}$, cubique centré.

a) Calculer le rayon $R(\alpha\text{-Ca})$ et la masse volumique $\rho(\alpha\text{-Ca})$ du calcium dans la variété alpha connaissant le paramètre de maille $a(\alpha\text{-Ca}) = 559 \text{ pm}$.

b) En supposant que l'atome de calcium garde le même rayon dans la forme $\beta\text{-Ca}$ que dans la forme $\alpha\text{-Ca}$, calculer le paramètre de maille $a(\beta\text{-Ca})$ de la variété β du calcium. La valeur expérimentale est de 448 pm . Commenter et calculer la masse volumique $\rho(\beta\text{-Ca})$ de cette variété cristalline.

4 ■ Le cadmium cristallise dans le système hexagonal compact.

a) Rappeler les contraintes imposées aux six paramètres de la maille d'un réseau hexagonal.

b) Représenter la maille conventionnelle de la structure hexagonale compacte idéale, préciser le nombre et les positions des atomes.

c) Établir les différentes relations liant les paramètres a , c et R , rayon de l'atome pour une structure h.c.

d) Pour le cadmium $c/a = 1,89$. Commenter.

●● Conseil

Revoir les notions fondamentales sur les empilements compact et pseudo-compact de sphères rigides.

2 Structure de l'argent massif

D'après Concours E.N.S. Paris et Lyon, filières PC, 2002.

À l'état solide, l'argent cristallise dans le système c.f.c. (cubique à faces centrées) avec pour paramètre de maille $a = 4,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

1 ■ Représenter une maille conventionnelle de côté a .

2 ■ Calculer le rayon atomique R de l'atome d'argent en fonction de a ; faire l'application numérique.

3 ■ Le plan passant par les atomes de coordonnées réduites $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ et $(0,0,1)$ fait partie d'une famille de plans parallèles au symbolisme générique $(1 \ 1 \ 1)$.

a) Dessiner la trace du plan $(1 \ 1 \ 1)$ dans la maille représentée à la question 1).

b) Quelle relation vérifie les coordonnées réduites des atomes d'argent contenus dans $(1 \ 1 \ 1)$?

c) En déduire le nombre total d'atomes de la maille appartenant à ce plan $(1 \ 1 \ 1)$. Préciser leurs coordonnées.

d) Donner une vue du réseau d'atomes de ce plan et calculer les distances entre atomes.

4* ■ Un cristal d'argent clivé en $\{1 \ 1 \ 1\}$ est défini par la reproduction à l'infini de trois plans d'atomes équidistants, équivalents mais non superposables.

a) Expliquer en quoi les trois plans sont équivalents et calculer la compacité superficielle C_S .

b) En supposant que le plan $(1 \ 1 \ 1)$ défini précédemment correspond au plan du milieu, donner les équations des deux autres plans et préciser les atomes de la maille élémentaire qui appartiennent à ces deux plans.

c) En distinguant par des symboles différents les atomes de ces trois couches génériques, représenter en vue de dessus la surface $\{1 \ 1 \ 1\}$ d'un cristal d'argent.

●● Conseil

3) Revoir dans le chapitre 7, exercice 2, la définition des coordonnées réduites.

3 Le nickel et ses alliages

D'après Concours communs polytechniques, filière PSI, 1997.

Le nickel impur a une structure hexagonale. Une fois purifié, il possède une structure cubique à faces centrées.

1 ■ a) Représenter une maille de nickel pur. Préciser la compacité d'une telle structure ainsi que la coordinence d'un atome.

b) Le paramètre de maille est $a = 352,4$ pm. En déduire le rayon atomique du nickel et calculer la masse volumique du nickel.

c) Indiquer les types de sites interstitiels que présente cette structure et calculer la taille d'un site octaédrique.

2 ■ Du point de vue de la structure cristallographique, citer les deux principaux types d'alliages métalliques.

Le nickel est utilisé notamment dans des alliages à mémoire de forme à base de nickel et de titane. Connaissant la valeur du rayon atomique du titane $R(\text{Ti}) = 144,8$ pm, quel(s) type(s) d'alliages Ni – Ti peut-on envisager ?

3 ■ Le nickel et l'aluminium donnent un alliage Ni_xAl_y de maille cubique de paramètre $a(\text{Ni}_x\text{Al}_y) = 359$ pm. La maille comporte un atome d'aluminium à chacun de ses sommets et un atome de nickel au centre de chaque face.

a) Dessiner la maille de cet alliage et déterminer la composition exprimée en pourcentage atomique.

b) Calculer la masse volumique $\rho(\text{Ni}_x\text{Al}_y)$ de cet alliage.

4 ■ L'alliage « nichrome » est une solution solide monophasée de chrome dans le nickel cubique faces centrées. Les atomes de chrome occupent 20 % des positions atomiques de façon aléatoire.

a) Préciser la nature de cet alliage et le nombre en moyenne d'atomes de chrome par maille.

b) Indiquer combien un atome de chrome a de plus proches voisins, Ni ou Cr.

c) Calculer le paramètre $a(\text{nichrome})$ de cet alliage connaissant sa masse volumique $\rho(\text{alliage}) = 8\,400$ kg · m⁻³.

d) Déterminer la distance entre deux atomes voisins et la comparer à celle du nickel pur.

e) Comparer la compacité de cet alliage à celle du nickel.

●● Conseils

1) 2) Revoir la structure c.f.c. compacte et ses caractéristiques au chapitre 7 dans les *Rappels de cours*.

2) Revoir la définition d'un alliage métallique dans les *Rappels de cours*.

4 Métaux dans un empilement hexagonal

D'après Concours communs polytechniques, filière PC, 2001

Les paramètres des mailles hexagonales du magnésium et du zinc sont respectivement $a(\text{Mg}) = 0,32$ nm, $c(\text{Mg}) = 0,52$ nm et $a(\text{Zn}) = 0,27$ nm et $c(\text{Zn}) = 0,49$ nm ; les rayons métalliques sont $R(\text{Mg}) = 0,160$ nm et $R(\text{Zn}) = 0,138$ nm.

1 ■ Faire un schéma des deux mailles définissant un assemblage compact d'atomes. Indiquer en la justifiant la coordinence dans chacun des cas.

2 ■ Calculer les compacités dans chaque cas. Conclure.

3 ■ Préciser, en le justifiant, s'il s'agit pour le magnésium et le zinc de structures hexagonales compactes.

4 ■ a) Selon les profondes analogies entre les deux modèles d'assemblages compacts d'atomes, citer les deux types de sites interstitiels existant dans une structure hexagonale compacte idéale et pour chaque site indiquer la valeur du rayon maximal r_{max} d'un atome susceptible de s'y insérer en fonction du rayon R de l'atome définissant la structure hexagonale compacte de base.

b) Calculer le rayon maximal d'un atome susceptible de s'insérer en site octaédrique r_{O} et en site tétraédrique r_{T} de la structure du magnésium.

5 ■ L'alliage MgZn_2 cristallise dans le système hexagonal avec pour paramètres $a = 518$ pm et $c = 867$ pm.

a) En fonction de la stœchiométrie du composé, indiquer dans quels sites de la structure du magnésium devraient s'insérer les atomes de zinc pour que MgZn_2 soit un alliage d'insertion. Conclure.

b) Caractériser ce type d'alliage.

c) Déterminer le rapport c/a et comparer sa valeur à celle observée pour le zinc. Commenter.

●● Conseils

1), 2), 3) Revoir si nécessaire les *Rappels de cours* du chapitre 7.

4) Utiliser l'identité des deux polyèdres de coordination relatifs aux sites tétraédrique et octaédrique des deux assemblages compacts pour déterminer $r_{\text{max}} = f(R)$, puis utiliser la relation $R = f(a)$ dans le système hexagonal compact idéal.

5) a) Choisir le type de sites (octaédriques ou tétraédriques) qui donne une structure régulière.

5 Modèles ioniques de type CsCl, NaCl et ZnS

1 ■ Donner une vue projetée sur une des faces de la maille cubique selon la direction d'une arête pour les trois modèles ioniques chlorure de césium CsCl, chlorure de sodium NaCl et sulfure de zinc ou *blende* ZnS.

2 ■ a) Calculer les rayons des ions sodium et chlore, $R(\text{Na}^+)$ et $R(\text{Cl}^-)$, sachant que leur rapport est de 0,55 et que la masse volumique de NaCl est $\rho = 2\,160$ kg · m⁻³.

b) L'oxyde de calcium adopte une structure de type NaCl avec un paramètre de maille $a = 482$ pm.

Calculer les rayons $R(\text{O}^{2-})$ et $R(\text{Ca}^{2+})$ dans l'hypothèse d'une tangence limite des anions

3 ■ La variété basse température (BT) du chlorure d'ammonium est cubique de paramètre $a(\text{BT}) = 387 \text{ pm}$ et de masse volumique $\rho(\text{BT}) = 1,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; la variété haute température (HT) est également cubique de paramètre $a(\text{HT}) = 652 \text{ pm}$ et de masse volumique $\rho(\text{HT}) = 1,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

- Quel nom général donne-t-on aux variétés BT et HT ?
- Déterminer le type de chaque structure.

4 ■ a) Calculer les distances N – Cl, $d(\text{BT})$ et $d(\text{HT})$, respectivement du chlorure d'ammonium variétés basse et haute température.

b) Déterminer les valeurs des rayons ioniques à basse et haute température de l'ion ammonium assimilé à une sphère. Prendre pour $R(\text{Cl}^-)$ la valeur déterminée à la question 2) a) pour la coordinence 6 et $R(\text{Cl}^-) = 187 \text{ pm}$ pour la coordinence 8. Commenter.

c) Calculer les compacités $C(\text{BT})$ et $C(\text{HT})$ des deux variétés cristallines.

d) Discuter de l'évolution de la distance anion-cation de la masse volumique et de la compacité lors du passage de la variété BT à la variété HT

●● Conseil

1) 2) Revoir les structures des composés ioniques CsCl, NaCl et ZnS dans les *Rappels de cours*.

6 Cristaux ioniques AB et rapport des rayons

La structure des cristaux ioniques binaires AB peut se prévoir pour un grand nombre de composés en fonction de considérations purement géométriques liées aux rayons ioniques des espèces dont les valeurs sont données ci-dessous en pm.

Be^{2+} : 34 ; Mg^{2+} : 66 ; Li^+ : 68 ; Mn^{2+} : 80 ; Cu^+ : 95 ; Na^+ : 97 ; Ca^{2+} : 99 ; Hg^{2+} : 105 ; Sr^{2+} : 112 ; Ag^+ : 113 ; K^+ : 133 ; Ba^{2+} : 134 ; F^- : 136 ; O^{2-} : 140 ; Rb^+ : 148 ; Cs^+ : 167 ; Cl^- : 181 ; S^{2-} : 184 ; Se^{2-} : 191 ; Br^- : 196 ; Tl^+ : 196 ; I^- : 220 ; Te^{2-} : 222.

- Rappeler la règle du rapport des rayons ioniques.
- Montrer que LiF, Na (Cl, Br, I), RbI ; MgO, Ca (S, Se), Sr (S, Se), Ba (S, Se) cristallisent dans une structure de type sel gemme NaCl.
- Montrer que Li (Cl, Br, I), BeO, Mg (S, Se, Te) adoptent une structure de type blende ZnS.
- Commenter le fait que les halogénures NaF, KF, RbX

(X = F, Cl, Br) et CsF adoptent une structure de type NaCl alors que les composés HgS, AgI, CuBr cristallisent dans le modèle ZnS.

●● Conseils

- Revoir dans les *Rappels de cours* les modèles des structures ioniques CsCl, NaCl et ZnS blende.
- 3) Étudier les rapports r^+ / r^- .
- 4) Envisager les autres facteurs que le rapport r^+ / r^- pour justifier une structure.

7 Iodure cuivreux : composé ionique ou covalent

L'iodure cuivreux CuI cristallise avec une structure cubique de type blende qui peut s'analyser suivant les deux modèles, de la liaison chimique, ionique et covalent.

1 ■ Les ions iodure, de rayon $R(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$, occupent les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées, les ions Cu^+ , de rayon $R(\text{Cu}^+) = 96 \text{ pm}$ s'insérant dans des sites tétraédriques.

a) Indiquer les coordonnées relatives des ions iodure de la maille.

b) Préciser le nombre de cations cuivre (I).

c) Le site tétraédrique intérieur à la maille, le plus proche de l'origine, est occupé par un ion Cu^+ .

Indiquer les coordonnées relatives des autres cations situés à l'intérieur de la maille.

d) En déduire la nature du réseau des ions Cu^+ .

2 ■ Dans l'édification d'un cristal ionique, les ions les plus petits sont supposés écarter les ions les plus gros, de charges opposées.

a) Établir la double inégalité que doit vérifier le rapport $R(\text{Cu}^+)/R(\text{I}^-)$.

b) Évaluer le paramètre de maille théorique a^* de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.

c) Comparer cette valeur a^* à la valeur réelle $a = 615 \text{ pm}$.

d) Commenter la validité du schéma ionique en s'aidant du modèle de Pauling.

3* ■ La structure blende présente de fortes analogies avec une importante structure covalente X.

a) Expliquer comment la structure de la blende dérive de celle de X ; indiquer leurs différences.

b) Déterminer le nombre d'électrons de valence apportés par un atome A (A = Cu, I) à une entité AB_4 .

c) En déduire la contribution électronique respective des éléments cuivre et iode à la liaison Cu – I.

Préciser la nature de celle-ci.

d) Analyser la cohérence de ce modèle sur la base des rayons covalents du cuivre et de l'iode, respectivement égaux à 117 et 133 pm. Les électronégativités du cuivre et de l'iode valent respectivement 1,90 et 2,66.

Conseils

1) Revoir dans les *Rappels de cours* la structure de la blende ZnS.

3) d) L'ionicité (ou pourcentage ionique) I_{AB} d'une liaison A-B s'exprime en fonction des électronégativités $\chi(A)$ et $\chi(B)$ par la relation empirique :

$$I_{AB} = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi(A) - \chi(B))^2}{4}\right).$$

8 L'arséniure de gallium, GaAs, matériau semi-conducteur

D'après Concours e3a, Chimie MP, 2002.

L'arséniure de gallium cristallise selon une structure de type blende (ZnS) dans laquelle les atomes d'arsenic (As) de rayon $R(\text{As}) = 119$ pm forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes de gallium (Ga) de rayon $R(\text{Ga}) = 126$ pm occupant certains sites tétraédriques.

1 ■ Faire un dessin en perspective de la maille conventionnelle c.f.c. en représentant les atomes d'arsenic. Préciser le nombre $Z(\text{As})$ d'atomes d'arsenic appartenant en propre à cette maille.

2 ■ Localiser et dénombrer les sites tétraédriques. Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par les atomes de gallium ?

3 ■ Dessiner une vue projetée sur une des faces du cube selon la direction d'une arête de la structure de GaAs en précisant la cote des atomes.

4 ■ Déterminer numériquement la masse volumique $\rho(\text{GaAs})$ de GaAs(s), sachant que le paramètre de la maille cubique élémentaire est $a = 0,566$ nm.

5 ■ Déterminer le rayon des sites tétraédriques r_T , en fonction de a et $R(\text{As})$, rayon covalent de l'arsenic. Calculer numériquement r_T . Le comparer au rayon covalent du gallium $R(\text{Ga})$ et conclure.

Conseils

1) Revoir la classification périodique et le concept d'électronégativité dans les *Rappels de cours* du chapitre 5.

2) Se placer dans l'hypothèse d'un contact entre atomes d'arsenic.

9 Étude structurale d'une phase de Laves, composé défini

D'après Concours Communs Polytechniques 2003, filière PC.

Dans une phase cubique de Laves au paramètre $a = 702$ pm, les atomes de magnésium occupent les positions dans lesquelles se placent les atomes de carbone de la structure diamant et sur la moitié des sites tétraédriques, se positionnent, régulièrement et alternativement, des assemblages de quatre atomes de cuivre tangents entre-eux.

1 ■ La géométrie des groupements Cu_4 est imposée par les sites qu'ils occupent dans la maille. Dessiner un groupement et comparer sa géométrie à celle d'un certain alcane.

2 ■ Donner la formule de ce composé défini.

3 ■ Préciser le nombre de motifs Z par maille et calculer la masse volumique ρ .

4 ■ a) Dessiner une coupe de la maille diamant dans un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face. Représenter les atomes de magnésium dont les centres sont dans ce plan.

b) Sur le même dessin, indiquer les sites tétraédriques occupés par les centres de groupes Cu_4 .

5 ■ Préciser les distances les plus courtes d_1 , d_2 et d_3 , respectivement entre deux atomes de magnésium, les centres de deux groupements Cu_4 et entre un atome de magnésium et le centre d'un groupement Cu_4 .

6 ■ Le rayon métallique du cuivre est $R(\text{Cu}) = 144$ pm.

a) Donner une estimation $R(\text{Cu}_4)$ du rayon du groupement Cu_4 assimilé à une sphère.

b) Calculer la dimension maximale $R'(C_4)$ du site tétraédrique occupé par le groupement Cu_4 selon un contact suivant une grande diagonale de la maille cubique. Commenter.

Conseils

2) 3) Revoir la structure du diamant en terme d'occupation de sites dans les *Rappels de cours*.

6) S'aider des résultats relatifs à l'empilement hexagonal compact idéal.

- Positionner le centre du tétraèdre, puis calculer le rayon de la sphère centrée en ce point.

10 Borazon et « graphite blanc »

Le nitrure de bore BN est un solide blanc qui peut exister sous deux variétés allotropiques de structures respectivement analogues à celles du graphite et du diamant.

1 ■ Situer les éléments bore et azote dans la classification périodique. En déduire le caractère isoélectronique de l'association entre atome de bore et atome d'azote avec celle existant entre atomes de carbone.

2 ■ Le borazon présente une structure de type diamant avec un paramètre de maille a de 361 pm.

a) Préciser à quel modèle de structure ionique peut se rattacher plus précisément le borazon.

b) Comparer le paramètre de maille à celui du carbone diamant qui vaut 357 pm. En admettant un rayon de covalence de l'azote de 70 pm, déterminer celui du bore et commenter l'évolution des rayons de covalence pour les trois éléments bore, carbone et azote.

3 ■ Le « graphite blanc » désigne la variété hexagonale du nitrure de bore. Ses paramètres cristallins sont $a = 250$ pm et $c = 666$ pm. Les feuillets sont empilés d'une manière éclipée avec des séquences de type BNBN perpendiculaires à l'axe \vec{c} .

a) Comparer la valeur des paramètres du graphite et du nitrure de bore hexagonal : a (graphite) = 246 pm, c (graphite) = 669 pm.

b) Représenter un feuillet graphitique blanc et la base d'une maille hexagonale.

c) L'atome de bore est placé à l'origine de la maille. Déduire, à partir de la figure précédente, les coordonnées de l'atome d'azote.

d) Dessiner en perspective une maille hexagonale et préciser les coordonnées relatives des atomes de la maille autres que ceux précédemment envisagés.

e) Indiquer le nombre Z de motifs par maille et calculer la masse volumique. Conclure.

●● Conseil

Revoir les structures du graphite et du diamant dans les *Rappels de cours*.

11 Du silicium Si à la silice SiO₂

D'après Concours communs polytechniques, filière PSI, 2001 ; École polytechnique, filière PC, 2002.

Le silicium de température de fusion de 1 420 °C cristallise dans le même type structural que le carbone diamant avec pour paramètre de maille cubique $a(\text{Si}) = 543$ pm.

1 ■ a) Déterminer le rayon de covalence $R(\text{Si})$ et la compacité $C(\text{Si})$ du silicium. Expliciter l'évolution de ces deux grandeurs lorsqu'on passe du carbone diamant au silicium ($a(\text{C}_{\text{diam}}) = 357$ pm).

b) Déterminer la masse volumique $\rho(\text{Si})$ du silicium.

2 ■ Pour la fabrication des circuits intégrés de la micro-électronique, il est tronçonné dans le matériau monocristallin des tranches fines de deux types :

- tranche (1 0 0) : surface des tranches contenant les atomes d'une des faces de la maille cristalline c.f.c. du silicium ;

- tranche (1 1 1) : surface des tranches perpendiculaires aux grandes diagonales de la maille cubique.

a) Schématiser l'arrangement atomique à deux dimensions du plan atomique de la surface de chacune de ces tranches.

b) Calculer la densité atomique (atomes $\text{Si} \cdot \text{cm}^{-2}$) de chacune de ces familles de plans. Commenter.

3 ■ La cristobalite $\beta\text{-SiO}_2$ est une des multiples variétés polymorphiques de la silice. Dans la structure cubique de la cristobalite, $a(\beta\text{-SiO}_2) = 703$ pm, les atomes de silicium occupent la même position que dans le silicium cristallin et entre chaque paire d'atomes de silicium voisins s'insère un atome d'oxygène.

a) Représenter en perspective la maille de la cristobalite avec son contenu, vérifier sa formule et préciser le nombre de motifs par maille.

b) Indiquer les différentes coordinences.

4 ■ Selon un schéma de liaisons purement ioniques, la cristobalite contient des ions Si^{x+} et O^{y-} .

a) Préciser les valeurs de x et de y . Vérifier le principe de neutralité électrique de la maille.

b) Calculer la distance minimale $d(\text{ionique})$ séparant alors les ions, sachant que $R(\text{O}^{y-}) = 140$ pm et $R(\text{Si}^{x+}) = 39$ pm. Comparer $d(\text{ionique})$ à la valeur réellement observée $d(\beta\text{-SiO}_2)$.

5 ■ Le rayon de covalence de l'atome d'oxygène est $R(\text{O}) = 66$ pm. Calculer, selon un schéma covalent, la distance minimale $d(\text{covalent})$ séparant les atomes d'oxygène et de silicium et la comparer à la valeur réelle $d(\beta\text{-SiO}_2)$.

6 ■ Les électronégativités des éléments oxygène et silicium sont respectivement $\chi(\text{O}) = 3,5$ et $\chi(\text{Si}) = 1,8$.

En déduire le pourcentage ionique de la liaison covalente selon Pauling.

7 ■ Conclure sur le caractère ionique ou covalent de la silice.

●● Conseils

2) Une famille de plans ($h k l$) avec h , k et l représentant des nombres premiers entre eux correspond à une infinité de plans parallèles caractérisés par leur équidistance d_{hkl} . Conventionnellement, les plans associés aux deux faces du cube, perpendiculaires à l'axe de \vec{a} , font partie de la famille (1 0 0), le plan défini par les deux diagonales des faces précédentes est un plan de la famille (0 1 1). Le plan passant par les extrémités des trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} est un plan de la famille (1 1 1).

Prendre pour $R(\text{Si})$ la valeur trouvée au 1) a).

6) L'ionicité, ou pourcentage ionique, I_{AB} d'une liaison s'exprime en fonction des électronégativités $\chi(A)$ et $\chi(B)$ par la relation empirique :

$$I_{AB} = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi(A) - \chi(B))^2}{4}\right).$$

12 Le modèle cuprite Cu_2O

D'après Concours communs polytechniques, filière PSI, 1999 ;
concours e3a, filière PC, 2000.

La cuprite cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille $a = 427$ pm. Les ions oxyde occupent les positions $(0,0,0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, les ions cuivre (I) les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 1/4)$.

1 ■ Donner une représentation en perspective de la structure ainsi qu'une projection cotée sur une face de maille parallèlement à une arête. En déduire la formule de la cuprite.

2 ■ Situer le cuivre dans la classification périodique et donner le remplissage de la couche électronique de valence. Justifier alors la stœchiométrie de cet oxyde.

3 ■ Calculer la masse volumique de la cuprite $\rho(\text{cuprite})$.

4 ■ Préciser le mode du sous-réseau d'ions oxyde.

5 ■** Le choix de l'origine de la maille décrivant une structure quelconque n'est pas fixé.

a) Effectuer sur les positions des ions cuivre (I) une translation d'un vecteur de composante $(-1/4, -1/4, -1/4)$. En déduire le mode du sous-réseau des ions cuivre (I).

b) La cuprite cristallise dans le mode primitif de Bravais. Commenter.

6 ■ Préciser les indices de coordination des deux ions, ainsi que les géométries associées.

7 ■ Sachant que les rayons atomiques du cuivre et de l'oxygène sont respectivement $R(\text{Cu}) = 138$ pm et $R(\text{O}) = 73$ pm, calculer la distance $d_1(\text{Cu} - \text{O})$ qui devrait être observée selon un modèle de liaison covalente.

8 ■ Le cuivre est susceptible de donner deux ions dont les rayons donnés par les tables de cristallographie sont $R(\text{Cu}^+) = 96$ pm et $R(\text{Cu}^{2+}) = 69$ pm.

a) Expliquer l'écart entre ces deux valeurs.

b) Calculer la distance $d_2(\text{Cu} - \text{O})$ qui devrait être observée selon un modèle ionique de la liaison ($R(\text{O}^{2-}) = 140$ pm).

9 ■ Déterminer la « vraie valeur » de la distance $d(\text{Cu} - \text{O})$ dans la structure de la cuprite. Conclure.

10 ■ a)** Décrire la structure de la cuprite en terme d'occupation de sites d'une structure de base.

b) Retrouver par cette description la stœchiométrie du composé.

Conseils

1) Soit un point M tel que :

$$\overrightarrow{OM} = X\vec{i} + Y\vec{j} + Z\vec{k} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c},$$

les grandeurs (x, y, z) telles que :

$$x = X/a, y = Y/b, z = Z/c$$

sont les coordonnées réduites du point M ; \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont construits sur les arêtes de la maille et \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} sont les vecteurs unitaires associés.

2) Il existe une stabilisation particulière des sous-couche électroniques totalement ou à demi-remplies.

13 Ag_2O et la glace (VII)

La mise en évidence d'un « mimétisme structural » ou *isotypie* permet d'interpréter la filiation entre de multiples structures et de dégager le fondamental de complexes structures.

1 ■ Expliciter les configurations électroniques des éléments oxygène ($Z = 8$) et argent ($Z = 47$). Justifier la stœchiométrie de l'oxyde Ag_2O dans l'hypothèse d'un cristal ionique.

2* ■ a) L'oxyde d'argent étant isostructural avec la cuprite, déterminer en fonction du paramètre de maille $a(\text{Ag}_2\text{O})$ la plus courte distance entre deux atomes d'argent.

b) Calculer cette distance sachant que $a(\text{Ag}_2\text{O}) = 473$ pm.

3 ■ a) Comparer les distances $d(\text{Ag} - \text{O})$ et $d(\text{Cu} - \text{O})$ observées dans les deux oxydes d'argent et de cuivre.

b) Proposer une valeur pour le rayon de l'atome d'argent sachant que le rayon de l'oxygène est $R(\text{O}) = 73$ pm.

c) Sachant que l'argent cristallise dans le c.f.c. compact avec un paramètre de maille $a(\text{Ag}) = 408$ pm, commenter la validité du modèle.

4 ■ La glace (VII), une des multiples variétés polymorphiques de la glace sous pression, est isotype au modèle structural cuprite.

a) Déterminer la masse volumique $\rho(\text{VII})$ de cette glace et la comparer à celle de la glace classique $\rho = 0,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, sachant que $a(\text{VII}) = 334$ pm.

b) La glace diamant admet une structure dérivée de celle du carbone diamant. Représenter une maille en perspective en omettant les atomes d'hydrogène.

c) Comparer la glace (VII) à la glace diamant, toutes deux des curiosités de laboratoire.

Conseils

2) Traiter auparavant l'exercice 12.

4) Revoir éventuellement dans les *Rappels de cours* la structure de la glace diamant.

14 Oxyde et titanate de baryum

D'après École polytechnique, filière TSI, 2001.

Des considérations géométriques, énergétiques ou de taux d'occupation de l'espace, permettent d'expliquer les géométries observées pour les structures ioniques modèles CsCl, NaCl et ZnS. L'oxyde de baryum BaO possède la structure type chlorure de sodium.

1 ■ Rappeler les règles simples permettant de comprendre comment s'érigent les édifices ioniques.

2 ■ L'oxyde de baryum possède la structure du chlorure de sodium. Préciser cette structure.

3 ■ Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? Justifier la réponse. BaO respecte-t-il la première règle de neutralité électrique ?

4 ■ Nommer la méthode expérimentale utilisée pour déterminer les structures des cristaux.

5 ■ a) Représenter la maille élémentaire de la structure BaO.

b) Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celle des rayons ioniques.

c) En fonction des données $R(\text{anion oxygène}) = 140 \text{ pm}$, $r(\text{cation baryum}) = 135 \text{ pm}$ et $a(\text{BaO}) = 553 \pm 5 \text{ pm}$, préciser si toutes les règles des empilements ioniques sont respectées.

d) Calculer la masse volumique de BaO.

6 ■ a) Montrer que la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un interstice octaédrique a un rayon r_O tel que : $r_O/R = 0,414$.

On admet que le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un autre interstice est tel que $r_T/R = 0,225$ pour un interstice tétraédrique et tel que $r_C/R = 0,732$ pour un interstice cubique.

b) Rappeler la coordinence du cation dans chacun des trois types d'interstices. Compte tenu des valeurs des rayons r et R , quel est le type d'interstice qui satisfait à la règle « le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordinence maximale) » ? Cette règle est-elle respectée ?

7 ■ Selon Linus Pauling, dans une structure ionique donnée, le rapport de la charge sur la coordinence (*électrovalence*) est le même en valeur absolue pour le cation et pour l'anion. Dire si cette règle est respectée dans BaO.

8 ■ Le titanate de baryum a pour formule $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.

a) À l'aide du schéma de la maille élémentaire représentée ci-après identifier la formule chimique du titanate de baryum.

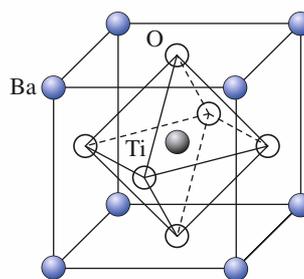
b) Donner la formule de l'ion Ti^{9+} présent dans cette structure et faire une vue projetée sur une des faces de la maille cubique selon la direction d'une arête.

c) La figure ci-dessous fait apparaître un ion complexe octaédrique noté A^{p-} . Donner la formule complète de cet ion et montrer que la structure de $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ est du type de l'une de celles décrites dans les *Rappels de cours*.

Conseils

6) Revoir la règle du rapport des ions pour les structures ioniques CsCl, NaCl et ZnS.

8) Respecter l'électroneutralité du cristal.



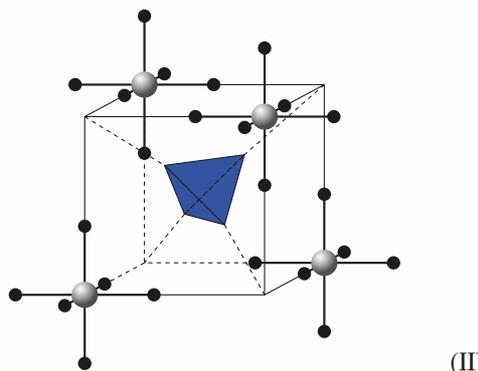
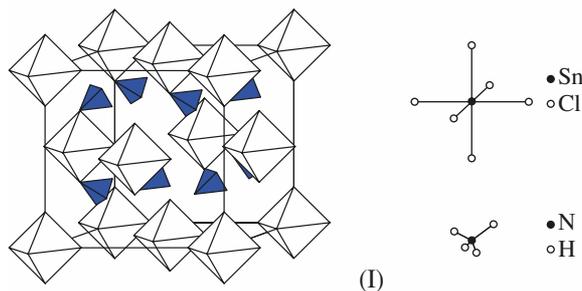
15 De K_2PtCl_6 à $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$

Des ions complexes se retrouvent structurellement à l'identique dans le solide et en solution.

1 ■ a) Rechercher dans la classification périodique les positions des éléments hydrogène, potassium, azote, chlore et étain.

b) En déduire leurs degrés d'oxydation positifs respectifs et donner les formules des ions potassium, ammonium, et hexachlorostannate (IV).

c) Préciser le nom du composé $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$.



2 ■ a) Analyser la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ (I) et préciser les coordonnées relatives des centres des ions.

b) Sachant que $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ est isostructural (*isotype*) avec K_2PtCl_6 , indiquer la correspondance entre ions en terme d'occupation de la maille cristalline.

c) Préciser la géométrie classique des ions complexes des deux composés.

d) Proposer une vue projetée de ces deux structures selon une des arêtes de la maille cubique.

3 ■ Indiquer si la représentation (II) peut illustrer la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ et expliquer le terme de pseudo-maille qui lui est attribué.

4 ■ Le paramètre de maille de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ est $a(T = 293 \text{ K}) = 1\,005 \text{ pm}$ et $a(T = 140 \text{ K}) = 997 \text{ pm}$.

a) Commenter cette évolution et en déduire avec quelle précision il conviendrait de donner les valeurs expérimentales de tout paramètre cristallin.

b) Indiquer si la présente variation du paramètre cristallin a vous paraît « naturelle » en l'absence de changement structural dans l'intervalle de température.

c) Calculer les masses volumique $\rho(T = 293 \text{ K})$ et $\rho(T = 140 \text{ K})$.

5 ■ Pour le composé K_2PtCl_6 le paramètre cristallin est $a = 974 \text{ pm}$ à la température de 293 K.

a) Donner l'expression de la distance cation-anion en fonction de a .

b) Comparer cette distance pour les deux composés, à la température $T = 293 \text{ K}$.

6 ■ En terme de filiation structurale les deux composés étudiés dérivent de la structure type fluorure ou fluorure de calcium CaF_2 .

a) Décrire par simple analogie la structure de type fluorure

b) Un hydrure métallique ZrH_2 est isostructural aux trois composés $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, K_2PtCl_6 et CaF_2 . Décrire sa structure par simple analogie.

c) Conclure sur les concepts de nature de liaison chimique et de structure chimique associée.

●● Conseils

- Faire au préalable l'exercice 22 du chapitre 7.
- 6) Respecter les stœchiométries et identifier.

16 Analogie structurale entre un « buckide » K_3C_{60} et Fe_3Al

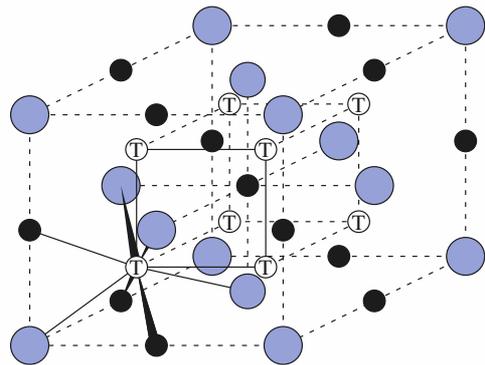
En exposant le solide C_{60} en poudre, qui cristallise selon un réseau cubique faces centrées (cF), à de la vapeur de

potassium, il se forme un fulleride K_3C_{60} dont la formation s'explique par des transferts de charge entre trois atomes de potassium et une molécules C_{60} .

1 ■ Situer l'élément potassium dans la classification périodique. Expliciter la réaction observée ainsi que les espèces ioniques présentes dans K_3C_{60} .

2 ■ Décrire la structure de ce composé en terme d'occupation de sites interstitiels à partir de la structure du C_{60} .

3 ■ La maille cubique du composé intermétallique Fe_3Al est représentée ci-dessous.



Montrer que les composés K_3C_{60} et Fe_3Al sont isostructuraux.

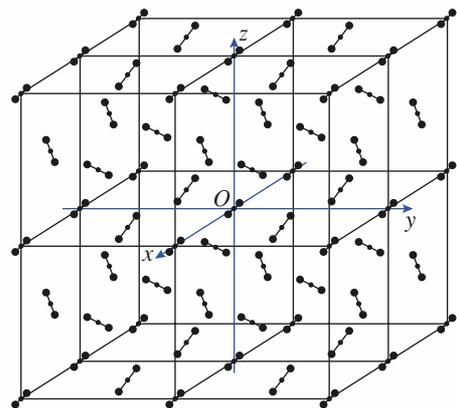
4 ■ Préciser les différents types de liaisons chimiques mises en jeu dans ce composé.

●● Conseil

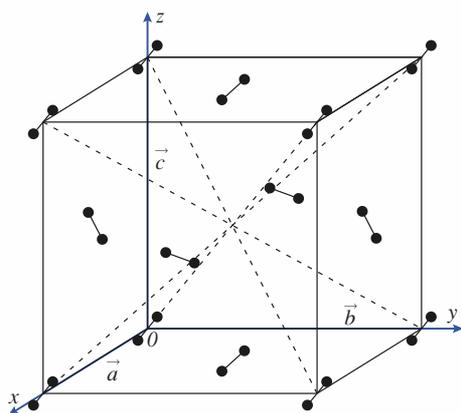
Revoir la nature, le nombre et la localisation des sites pour une structure hôte c.f.c.

17 **La neige carbonique ou carboglace : CO_2 à l'état solide

Le dioxyde de carbone est utilisé comme réfrigérant pour les glaces et les aliments congelés. Sa structure cristalline, de symétrie cubique avec un paramètre $a(\text{CO}_2) = 558 \text{ pm}$, est représentée ci-dessous.



(I)



(II)

1 ■ La carboglace se sublime sous pression atmosphérique à la température de $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit $194,5\text{ K}$. Expliquer la nature de cette transformation physique de la matière et justifier son existence.

2 ■ Déterminer, à l'aide du modèle V.S.E.P.R., la géométrie de la molécule CO_2 identique dans les états gazeux et solide de la matière.

3 ■ Rappeler la définition d'une translation d'un réseau 3D. Analyser la représentation spatiale (I) en précisant le nombre de mailles et indiquer les translations du réseau faisant passer de la maille liée au repère $Oxyz$ aux autres mailles dessinées.

4 ■ À l'aide de la représentation (II) :

a) Déterminer le nombre Z de molécules par maille.

b) Indiquer les orientations des molécules au sein d'une maille et rappeler la double condition pour que des motifs identiques soient considérés équivalents du point de vue structural.

c) Comparer la structure de la carboglace avec celle du diiode. Expliquer pourquoi à la différence du diiode la structure ne peut être considérée de mode S (side-face centered) malgré une même orientation des molécules triatomiques.

d) Conclure sur le mode de réseau.

e) Indiquer le mode de réseau qui peut être associé aux centres de gravité des molécules.

5 ■ La distance intramoléculaire $d(\text{C} - \text{O})$ est égale à 107 pm alors qu'elle est de 116 pm à l'état gazeux. Commenter ce résultat au regard de ce qui est observé pour le diiode.

6 ■ La plus courte distance intermoléculaire est de 319 pm . Expliquer ce qu'elle représente en terme d'interactions.

7 ■ L'oxyde de diazote (oxyde nitreux, protoxyde d'azote) longtemps utilisé comme gaz anesthésique est de structure

isotype à celle de la carboglace : il admet une structure identique avec un paramètre de maille $a(\text{N}_2\text{O}) = 572\text{ pm}$. Il fond à 182 K sous la pression de 1 bar alors que la carboglace fond à 216 K .

a) Donner, selon Lewis, la formule relative à l'espèce N_2O , à l'état gazeux, l'atome d'oxygène n'étant pas central.

b) Expliquer comment seule l'existence d'un certain désordre permet d'expliquer l'isostructuralité entre N_2O et CO_2 à l'état solide.

8 ■ Calculer les masses volumiques $\rho(\text{CO}_2)$ et $\rho(\text{N}_2\text{O})$ des deux oxydes, cristaux moléculaires.

9 ■ Les rayons covalents des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont respectivement de 77 ; 75 et 73 pm .

a) Calculer une valeur approchée des compacités de la carboglace et du protoxyde d'azote.

b) Proposer une explication à l'écart de température de fusion de ces deux corps solides.

Conseils

4) • Rechercher la structure du diiode I_2 solide dans *H-Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 8, doc. 15, page 229.*

• Consulter dans l'ouvrage référencé ci-dessus le document 6 page 224 et l'Application 1 page 225.

5) Le rayon de van de Waals de l'atome d'oxygène est $R_{\text{vdw}}(\text{O}) = 140\text{ pm}$.

9) a) On assimilera en première approximation le volume des molécules à la somme des volumes de leurs atomes.

18 Polymorphisme du dioxygène

Le dioxygène existe à l'état solide, en fonction de la température, sous trois variétés polymorphiques α , β et γ .

1 ■ a) Donner la formule de Lewis du dioxygène et rappeler la nature de la liaison entre les deux atomes d'oxygène.

b) Indiquer le type d'interactions entre molécules O_2 pouvant expliquer l'existence du dioxygène à l'état solide.

c) L'énergie de liaison associant les deux atomes d'oxygène dans O_2 est de l'ordre de $500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estimer en comparaison l'énergie de cohésion cristalline du O_2 solide.

2 ■ La variété « haute température », $\gamma\text{-O}_2$, observée entre 44 K et le point de fusion de 54 K , cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille $a = 683\text{ pm}$ et une masse volumique $\rho(\gamma\text{-O}_2) = 1\,334\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

a) Déterminer le nombre de motifs $Z(\gamma\text{-O}_2)$ par maille et en déduire le nombre d'atomes.

b) Calculer la compacité $C(\gamma\text{-O}_2)$ de $\gamma\text{-O}_2$, sachant que le rayon atomique de l'atome d'oxygène vaut : $R(\text{O}) = 73\text{ pm}$.

c) Le mode de réseau est primitif. Commenter.

d) Il n'est possible d'accéder qu'aux seules positions des centres de gravité des molécules O_2 . Les milieux G_i des liaisons des molécules de la maille cristalline ont pour coordonnées relatives :

$G_1 (0,0,0)$, $G_2 (1/2, 1/2, 1/2)$, $G_3 (1/4, 1/2, 0)$, $G_4 (0, 1/4, 1/2)$, $G_5 (1/2, 0, 1/4)$, $G_6 (3/4, 1/2, 0)$, $G_7 (0, 3/4, 1/2)$ et $G_8 (1/2, 0, 3/4)$.

Donner une représentation schématique de la structure de $\gamma-O_2$ en réalisant une projection suivant la direction Oz sur la face de la maille cubique située dans le plan (xOy) en se limitant aux positions des points G_i .

e) Suggérer le type de désordre rencontré dans $\gamma-O_2$.

3 ■ La variété du dioxygène, $\beta-O_2$, stable entre 24 K et 44 K, admet une structure hexagonale de paramètres $a = 331$ pm et $c = 1\,126$ pm.

a) Déterminer le volume de la maille.

b) La masse volumique est $\rho(\beta-O_2) = 1495$ kg·m⁻³. En déduire le nombre $Z(\beta-O_2)$ de motifs par maille.

c) Les centres G_i des molécules sont en positions : $G_1 (1/3, 1/3, 0)$, $G_2 (2/3, 0, 1/3)$ et $G_3 (0, 2/3, 2/3)$.

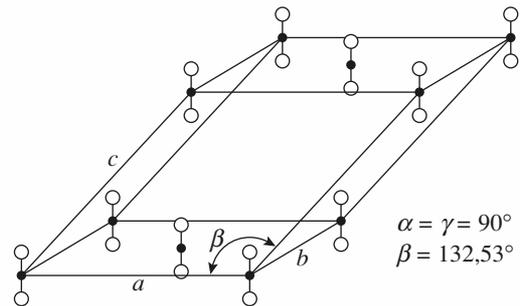
Donner une représentation schématique de la structure de $\beta-O_2$ en se limitant aux projections sur le plan de base de la maille hexagonale des points G_i .

d) Les molécules de dioxygène ont, dans $\beta-O_2$, leurs axes parallèles à la direction (Oz). Commenter au regard de la situation observée pour $\gamma-O_2$.

e) Calculer la compacité $C(\beta-O_2)$ de $\beta-O_2$

4 ■ La variété « basse température » du dioxygène, $\alpha-O_2$, observée à 23 K, admet une maille cristalline monoclinique avec pour paramètres : $a = 540$ pm, $b = 343$ pm,

$c = 509$ pm et $\beta = 132,53^\circ$. Sa maille conventionnelle est représentée ci-dessous.



a) Décrire cette maille et en déduire le nombre de motifs qu'elle contient.

b) Calculer le volume de maille $V(\alpha-O_2)$.

c) Déterminer la masse volumique $\rho(\alpha-O_2)$ et commenter l'évolution de la masse volumique avec la température pour les trois variétés cristallines.

d) Calculer la compacité $C(\alpha-O_2)$ de $\alpha-O_2$. Commenter son évolution avec la température pour les trois variétés cristallines.

Conseils

Voir dans *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 9*, le paragraphe 4, page 275, consacré aux cristaux moléculaires.

4) Consulter dans le même ouvrage les documents 6, page 224, et 7, page 225, du chapitre 8.

Revoir la formule générale donnant le volume d'une maille dans les *Rappels de cours* du chapitre 7.

C O R R I G É S

1 Structure des métaux : potassium, calcium et cadmium

1 ■ a) Dans une première approche de la classification périodique, les colonnes 1 et 2 correspondent aux métaux, de la colonne 3 à la colonne 12 s'observent les métaux de transition et de la colonne 13 à la colonne 18 les non-métaux.

b) La coordinence (ou indice de coordination) est la description structurale caractéristique de l'évolution des métaux aux non-métaux.

La coordinence a tendance à diminuer dans les associations chimiques du métallique au covalent. Rappelons que d'un point de vue physique, un métal est un corps pur conducteur électrique.

2 ■ a) Voir les *Rappels de cours, chapitre 7*, figure (III).

La maille contient deux atomes « en propre » qui sont « équivalents ». Elle comporte un atome à chacun de ses sommets et un en son centre. Le contact s'effectue entre atomes le long des grandes diagonales du cube et il en résulte la relation :

$$a(\text{K})\sqrt{3} = 4R(\text{K}).$$

b) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\text{K}) = \frac{2 \times 39,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (532 \cdot 10^{-12})^3}, \text{ soit } \rho(\text{K}) = 863 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Le potassium est moins dense que l'eau.

La compacité C se définit comme le rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible. Un raisonnement sur la « brique élémentaire » de la structure que représente la maille et son contenu implique :

$$C(\text{K}) = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3(\text{K})}{a^3(\text{K})} \text{ qui du fait de la relation de contact}$$

donne $C(\text{K}) = 0,68$, vrai pour tout métal cubique centré.

3 ■ a) La structure du α -Ca est représentée à la figure I des *Rappels de Cours* au chapitre 7. La condition de contact entre atomes prend la forme : $a(\alpha\text{-Ca}) \cdot \sqrt{2} = 4R(\alpha\text{-Ca})$.

La valeur du rayon $R(\alpha\text{-Ca})$ s'en déduit immédiatement :

$$R(\alpha\text{-Ca}) = \frac{a(\alpha\text{-Ca}) \cdot \sqrt{2}}{4} = 198 \text{ pm}.$$

L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\alpha\text{-Ca}) = \frac{4 \times 40,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (559 \cdot 10^{-12})^3},$$

soit : $\rho(\alpha\text{-Ca}) = 1,53 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

b) Dans l'hypothèse d'un rayon atomique invariant d'une espèce allotropique à l'autre, le paramètre de maille $a(\beta\text{-Ca})$ serait égal à $\frac{4R(\alpha\text{-Ca})}{\sqrt{3}}$ puisque la structure du $\beta\text{-Ca}$ est

cubique centré pseudo-contact, soit $a(\beta\text{-Ca}) = 458 \text{ pm}$.

L'écart avec la valeur expérimentale n'est que de 2 % et le rayon est pratiquement invariant d'une structure à l'autre.

Toutefois en règle générale, il diminue avec l'indice de coordination et $R(\beta\text{-Ca})$ est en toute rigueur légèrement inférieur à $R(\alpha\text{-Ca})$, ce qui explique l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur supposée.

L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\beta\text{-Ca}) = \frac{2 \times 40,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (448 \cdot 10^{-12})^3},$$

soit : $\rho(\beta\text{-Ca}) = 1,48 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4 ■ a) La structure du cadmium est décrite à la figure (II) des *Rappels des Cours* relatifs au chapitre 7.

Les paramètres de la maille hexagonale sont tels que :

$$a = b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \text{ et } \beta = 120^\circ.$$

Remarque :

Certains physiciens adoptent un angle $\beta' = 60^\circ$, ce qui définit la même maille mais ne suit pas les conventions internationales.

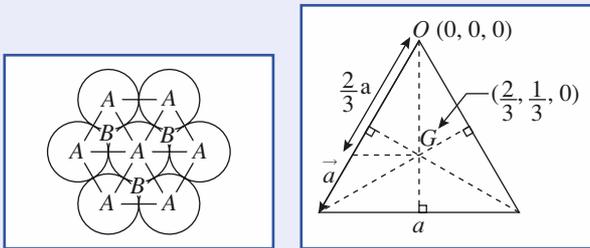
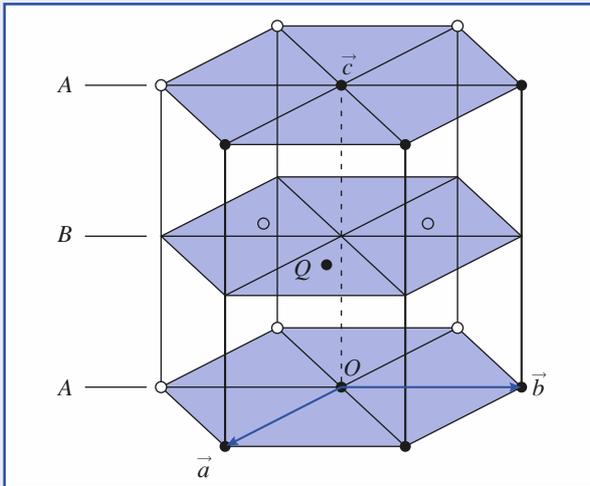
b) La maille contient « en propre » deux atomes dont les coordonnées réduites sont : $O(0,0,0)$ et $Q\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$. La

maille est représentée en traits gras sur la figure ci-dessous et son contenu atomique est en gris.

Remarque :

L'orientation des axes (Ox) et (Oy) sur lesquels sont situés les vecteurs de maille \vec{a} et \vec{b} est double (sens direct et indirect des aiguilles d'une montre ou trigonométrique). Il en résulte que chez certains le point Q est un point Q' de coordonnées relatives $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$.

c) Pour une structure hexagonale compacte, le contact au sein des plans compacts détermine $a = 2R$. Le contact entre atomes de deux plans compacts voisins (A et B) correspond à un contact entre les atomes O et Q de la figure. Si G est la projection de Q sur le plan de base de la maille hexagonale, les relations métriques dans le triangle rectangle OGQ imposent : $GQ = \frac{c}{2}$ et $OG = \frac{2}{3} \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)$, le point G étant le centre de gravité d'un triangle équilatéral de côté a .



Il en résulte $d^2(OQ) = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left[\frac{2}{3} \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)\right]^2 = (2R)^2$; soit en fonction de $a = 2R : c = 2R \sqrt{\frac{8}{3}}$ et $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$.

d) Pour le cadmium le rapport $\frac{c}{a}$ s'écarte très significativement de la valeur 1,633 relative au « modèle idéal » d'une structure hexagonale compacte. Le cadmium ne cristallise pas dans une structure hexagonale compacte bien que la disposition de ses atomes soit analogue à celle observée pour une structure hexagonale compacte. Le cadmium n'est pas un vrai métal de transition, élément comme le zinc, de la douzième colonne de la classification périodique avec un seul degré d'oxydation + II.

2 Structure de l'argent massif

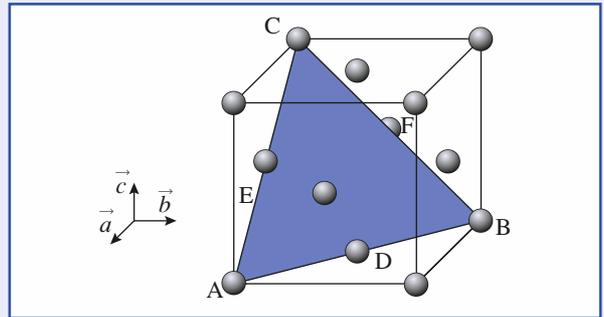
1 ■ La représentation selon un modèle éclaté d'une structure c.f.c. est donnée aux *Rappels de Cours, chapitre 7*, figure (I).

2 ■ La relation de contact implique $4R = a\sqrt{2}$, soit

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ m} \text{ ou } R = 144 \text{ pm.}$$

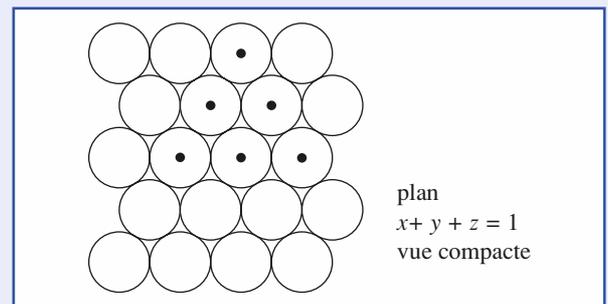
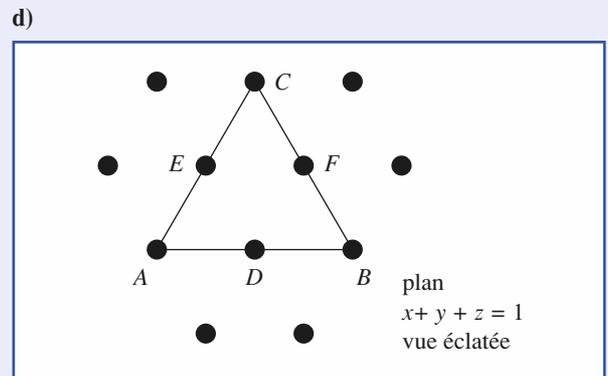
3 ■ **a)** Représentons la maille et le plan (1 1 1) passant par les atomes A, B et C.

b) Les coordonnées des atomes A, B, C, D, E et F du plan (1 1 1) vérifient : $x + y + z = 1$. Ceci correspond à l'équation du plan.



Remarque : L'équation d'un plan (h k l) est toujours de la forme $hx + ky + lz = t$, avec $t \in \mathbb{Z}$. Pour $t = 0$ le plan de la famille passe par l'origine et $t = \pm 1$ correspond aux deux plans les plus voisins.

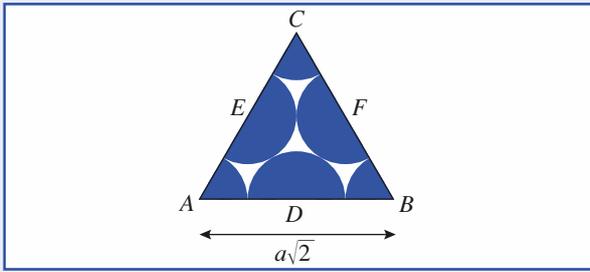
c) Le plan est un plan compact (A ou B ou C) perpendiculaire à la grande diagonale du cube de direction [1 1 1]. Chaque atome est tangent à six voisins situés dans ce plan, à la distance $d = 2R = 288 \text{ pm}$.



Le plan (1 1 1), correspondant à $t = 1$, contient six atomes appartenant à la maille : trois atomes en (1, 0, 0), (0, 1, 0) et (0, 0, 1) respectivement A, B, C aux extrémités des vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} et trois atomes en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ et $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ respectivement D, E, F, aux milieux des faces (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{a}, \vec{c}) et (\vec{b}, \vec{c}) .

4 ■ **a)** Les trois plans sont des plans compacts et présentent la même compacité 2D (bidimensionnelle).

$$C_S = \frac{Z \cdot \pi R^2}{S}$$



$$Z = 3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2} = 2 ;$$

$$S = \frac{1}{2} \times a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a^2 \cdot \sqrt{3}}{2}$$

avec $a = 2R\sqrt{2}$, $S = 4R^2\sqrt{3}$

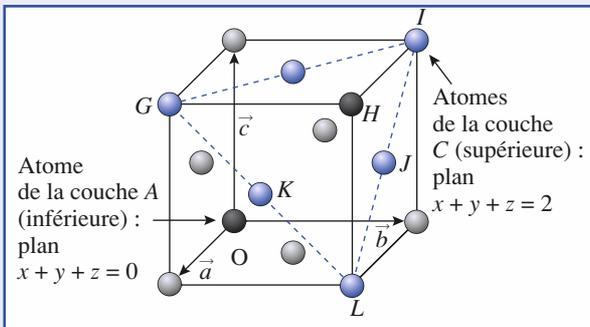
et $C_S = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,91$.

b) Les deux autres plans correspondent aux valeurs $t = 0$ et $t = 2$ de l'équation générale de la famille de plans à savoir :

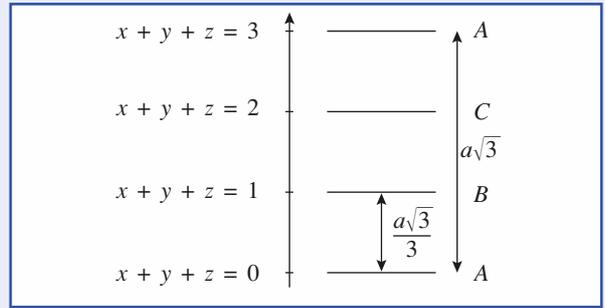
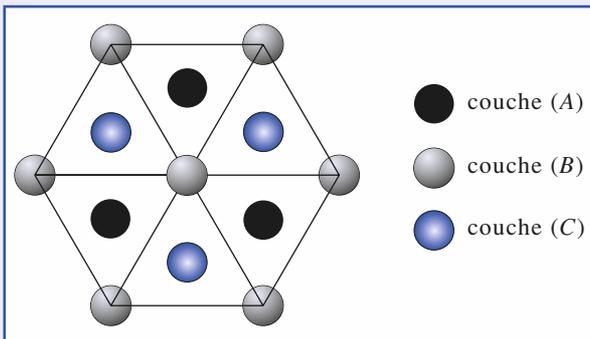
$$x + y + z = t.$$

Le plan correspondant à $t = 0$ passe par l'origine de la maille et ne contient donc « en propre » à la maille dessinée que cet atome, $O(0, 0, 0)$ choisi à l'origine de la maille.

Le plan correspondant à $t = 2$ contient les six autres atomes de la maille c.f.c. que ceux énoncés à la question 3) c), soit $G(1, 0, 1), H(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1), I(0, 1, 1), J(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}), K(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $L(1, 1, 0)$. Le schéma ci-dessous précise la proposition de ces six atomes.



c) Les plans repérés à la question précédente sont les plans A, B et C, identiques mais décalés de l'empilement cubique à faces centrées symbolisé par l'écriture ABCABCABC.



3 Le nickel et ses alliages

1 ■ a) Voir la figure (I) dans les *Rappels de Cours*, chapitre 7. La compacité est $C = 0,74$ et la coordinence [12].

b) La relation de contact $a\sqrt{2} = 4R$ détermine $R = 124,6$ pm.

L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$, soit :

$$\rho = \frac{4 \times 58,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (352,4 \cdot 10^{-12})^3}$$

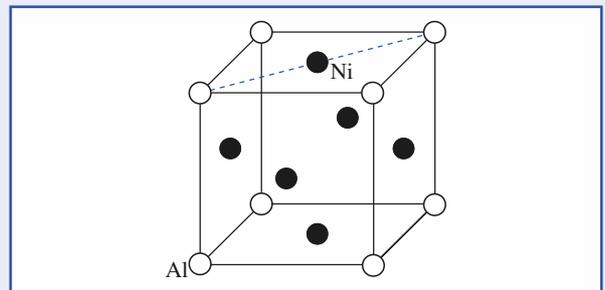
détermine : $\rho = 8,91 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

c) Cette structure présente des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques tels que respectivement $\frac{r_O}{R} = \sqrt{2} - 1$ et

$\frac{r_T}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$. Un site octaédrique a donc un rayon $r_0 = 0,414 R = 51,6$ pm.

2 ■ Les deux principaux types d'alliages métalliques correspondent à des solutions solides de substitution (S.S.) ou d'insertion (S.S.I.). Le rayon du titane est du même ordre de grandeur que celui du nickel : les alliages Ni-Ti sont des solutions solides de substitution.

3 ■ a)



La maille contient « en propre » un atome d'aluminium ($8 \times \frac{1}{8}$) et trois atomes de nickel ($6 \times \frac{1}{2}$).

La formule de l'alliage est donc AlNi_3 . Celui-ci est formé de 75 % d'atomes de nickel et de 25 % d'atomes d'aluminium.

b) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ avec $Z = 1$ et

$M = 27,0 + (3 \times 58,7) = 203,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ détermine :

$$\rho = \frac{1 \times 203,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (359 \cdot 10^{-12})^3}$$

soit : $\rho(\text{AlNi}_3) = 7,29 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4 ■ a) La maille contenant quatre atomes, 20 % de chrome correspond à « 0,8 atome » de chrome et « 3,2 atomes » de nickel par maille de cet alliage de type solution solide de substitution (S.S.S.).

b) L'indice de coordination est de 12 dans les empilements compacts. Un atome de chrome admet donc douze voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Statistiquement son environnement est de

9,6 atomes de nickel et de 2,4 atomes de chrome.

c) La formule de l'alliage est $\text{Ni}_{0,8}\text{Cr}_{3,2}$ ou NiCr_4 et $M(\text{alliage}) = 0,8 \times 58,7 + 0,2 \times 52,0 = 57,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ permet de déterminer

le volume de la maille $V = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \rho}$ et d'en déduire la valeur

du paramètre cristallin $a = 3\sqrt{V}$ soit $a(\text{nichrome}) = 357 \text{ pm}$.

d) La distance entre deux plus proches voisins de l'alliage est $d = \frac{a(\text{nichrome})\sqrt{2}}{2}$. Il en résulte $d(\text{nichrome}) = 252 \text{ pm}$.

Dans le nickel, cette distance correspond à :

$$d(\text{nickel}) = \frac{a(\text{nickel})\sqrt{2}}{2}; \text{ soit } d(\text{nickel}) = 249 \text{ pm}.$$

e) La distance entre deux atomes voisins n'a pratiquement pas changé du nickel à la solution solide de substitution qui est « idéale » du fait des rayons du nickel et du chrome très voisins, mais d'un rayon légèrement supérieur pour le chrome, $R(\text{Cr}) = 128,2 \text{ pm}$.

4 Métaux dans un empilement hexagonal

1 ■ Les deux mailles définissant un assemblage compact d'atomes sont représentées aux figures (I) et (II) des *Rappels de cours* du chapitre 7, respectivement pour l'empilement cubique à faces centrées compact et hexagonal compact. Dans chaque cas la coordinence est de [12], six plus proches voisins de tout atome se trouvant dans un plan compact qui le contient et six autres se répartissant en deux groupes de trois appartenant aux deux plans compacts immédiatement au-dessus et au-dessous.

2 ■ La compacité C , rapport du volume occupé par les atomes au volume disponible, est pour le c.f.c. compact de la forme :

$$C_1 = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \text{ qui en fonction de la relation de contact}$$

$a\sqrt{2} = 4R$ détermine $C_1 = 0,74$. Dans le cas de l'hexagonal

compact $C_2 = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}}$, les relations de contact $a = 2R$ et

$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ déterminent $C_2 = 0,74$, comme pour le c.f.c. compact.

3 ■ Une structure formée d'un seul type d'atomes comme celle d'un métal est compacte si :

- les atomes sont au contact dans des plans compacts ;
- l'empilement de ces plans compacts est lui-même le plus compact possible.

Dans le cas d'un empilement hexagonal compact deux égalités se vérifient : $a = 2R$ et $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$.

En fonction des données du problème :

– pour le magnésium $2R(\text{Mg}) = 0,32 \text{ mm} = a(\text{Mg})$ et le

rapport $\frac{c(\text{Mg})}{a(\text{Mg})} = \frac{0,52}{0,32} = 1,625$;

– pour le zinc $2R(\text{Zn}) = 0,276 \text{ mm}$, légèrement différent de

$a(\text{Zn}) = 0,270 \text{ mm}$ et le rapport $\frac{c(\text{Zn})}{a(\text{Zn})} = \frac{0,49}{0,27} = 1,81$.

Les valeurs pour le magnésium montrent que ce métal n'est pas « idéalement » dans un empilement hexagonal compact. Il est toutefois considéré que pour des écarts inférieurs à 3-4 % aux valeurs caractéristiques de la structure idéale, le métal cristallise dans un modèle hexagonal compact qui est compact.

Pour le zinc, la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ montre que le zinc admet une structure qui de par la position des atomes est de type hexagonal compact, mais que celle-ci est non compacte.

4 ■ a) Il est rencontré dans l'empilement hexagonal compact les deux mêmes types de sites que dans l'empilement c.f.c. compact : des sites octaédriques et des sites tétraédriques en nombre double.

Le rayon maximal r_m d'un atome, susceptible de s'insérer dans les sites O et T, obéit aux mêmes relations que ce qui est observé pour le c.f.c. compact (voir les *Rappels de Cours*)

$$r_O = (\sqrt{2} - 1)R \text{ et } r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R.$$

b) Dans le cas du magnésium de rayon $R(\text{Mg}) = 160 \text{ pm}$, les deux relations précédentes déterminent :

$$r_O = 66 \text{ pm} \text{ et } r_T = 36 \text{ pm}.$$

5 ■ a) Comme pour le c.f.c. compact, le nombre de sites O dans la maille hexagonale compacte est égal au nombre d'atomes et celui de sites T au double.

La maille hexagonale compacte contient deux atomes, soit deux sites O et quatre sites T.

Selon une hypothèse d'alliage d'insertion (S.S.I.) à partir du magnésium, la stœchiométrie de l'alliage impliquerait le

remplissage de tous les sites tétraédriques de l'empilement hexagonal compact du magnésium par des atomes de zinc. Le seul remplissage des sites octaédriques conduirait au composé MgZn.

Le rayon maximal d'un site tétraédrique $r_T = 36$ pm alors que $R(\text{Zn}) = 138$ pm implique que MgZn_2 ne peut se concevoir comme un alliage d'insertion.

b) La stœchiométrie de cet alliage peut laisser penser à une substitution (S.S.S.) de $\frac{1}{3}$ des atomes de zinc par des atomes de magnésium dans la structure du zinc qui n'est pas compact. Pour un tel alliage « $\text{Mg}\frac{1}{3}\text{Zn}\frac{2}{3}$ » considéré comme

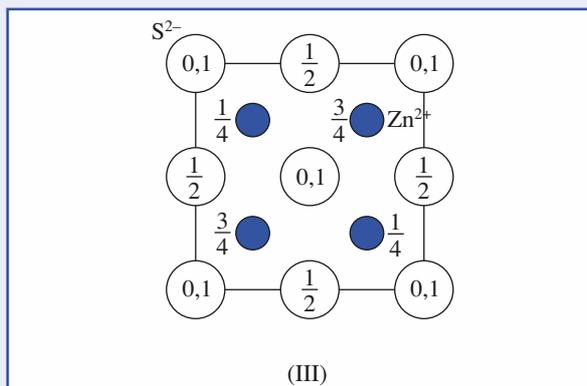
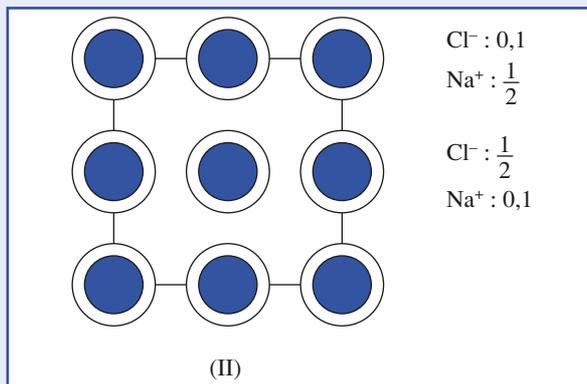
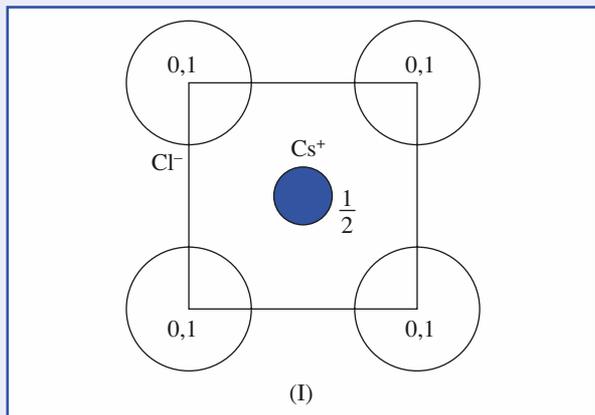
dérivé du zinc, les paramètres de maille devraient peu s'écarter de ceux de « Zn_1 », comme il est observé dans le cas des solutions solides de substitution (S.S.S.) généralement c.f.c. Tel n'est pas le cas et MgZn_2 est un composé défini.

c) Le rapport $\frac{c}{a}$ de l'alliage est de 1,67 très proche de la valeur idéale de 1,63 pour un empilement hexagonal compact. La structure est déterminée par les possibilités d'un assemblage favorable consistant en deux réseaux de sphères au contact qui s'imbriquent. Il s'agit d'un composé de Laves hexagonal, analogue à la phase cubique magnésium-cuivre étudié à l'exercice 9.

5 Modèles ioniques de type CsCl, NaCl et ZnS

1 ■ La vue projetée sur une des six faces de la maille cubique selon la direction perpendiculaire est représentée aux figures (I), (II) et (III), respectivement pour le modèle chlorure de césium (Cs^+Cl^-), le chlorure de sodium (Na^+Cl^-) et le sulfure de zinc blende ($\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$).

La description de ces structures ioniques en terme de remplissage de sites d'une structure-hôte positionne les ions selon les trois figures ci-dessous. Celles-ci peuvent être en fait inversées laissant invariant coordinences et polyèdres de coordination.



2 ■ a) La relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ appliquée au chlorure de sodium par lequel $Z = 4$ et $M = 58,5$ g. mol⁻¹ détermine le volume de maille et le paramètre cristallin $a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{\frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \rho}}$ soit $a = 564$ pm. La résolution du système d'équation $\frac{R(\text{Na}^+)}{R(\text{Cl}^-)} = 0,54$, $R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = \frac{a}{2} = 282$ pm détermine :

$$R(\text{Na}^+) = 99 \text{ pm}, R(\text{Cl}^-) = 183 \text{ pm}.$$

b) Dans l'hypothèse d'une structure ionique de type NaCl pour CaO, les ions O^{2-} sont aux nœuds d'un sous-réseau c.f.c. tel que :

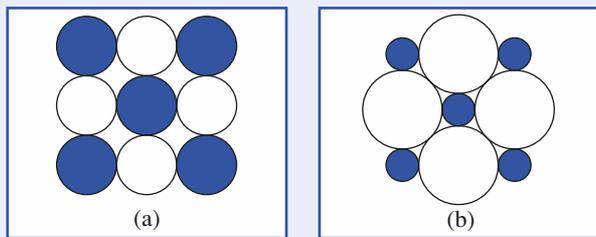
$$2R(\text{O}^{2-}) \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ et } R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{O}^{2-}) = \frac{a}{2}, \text{ si les ions } \text{O}^{2-}$$

ne sont pas au contact.

En fonction de la seule donnée du paramètre cristallin a de la maille cubique, il convient d'admettre que la définition de structure type NaCl se limite aux descriptions coordinences et nature des polyèdres de coordination analogues à ceux observés dans le chlorure de sodium pour les ions Na^+ et Cl^- .

$$\text{Il en résulte que } 2R(\text{O}^{2-}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ et } R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{O}^{2-}) = \frac{a}{2},$$

$$\text{soit : } R(\text{O}^{2-}) = 170 \text{ pm}, R(\text{Ca}^{2+}) = 71 \text{ pm}.$$



Les deux schémas ci-dessus illustrent une structure « type NaCl ». Le schéma (a) correspond à la structure du chlorure de sodium où les deux sous-réseaux c.f.c. sont non compacts. Le schéma (b) décrit celle de l'oxyde de calcium dans l'hypothèse retenue dans laquelle les sous-réseau d'anions O^{2-} est compact.

3 ■ a) Le chlorure d'ammonium $NH_4^+Cl^-$ existe, comme la plupart des composés chimiques en fonction de la température et/ou de la pression, sous plusieurs variétés allotropiques ou polymorphes.

b) L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V}{\rho \cdot M}$ détermine pour la

variété BT, $Z(\text{BT}) = 1$ et pour la variété HT, $Z(\text{HT}) = 4$. La valeur pour $Z(\text{BT}) = 1$ montre que le seul modèle cubique compatible est la structure type chlorure de césium. La valeur $Z(\text{HT}) = 4$ est compatible pour les deux structures type NaCl et ZnS.

Toutefois, l'évolution d'un caractère essentiellement ionique à un caractère covalent relativement prononcé, lorsqu'on passe de NaCl à ZnS, ainsi que la nature de la variété BT de NH_4Cl , induisent à admettre que NH_4Cl , a une structure de type NaCl à haute température.

4 ■ a) La distance N-Cl correspond à l'écartement entre l'ion Cl^- et le cation NH_4^+ :

$$d(\text{BT}) = \frac{a(\text{BT})\sqrt{3}}{2} \text{ et } d(\text{HT}) = \frac{a(\text{HT})}{2},$$

soit : $d(\text{BT}) = 335 \text{ pm}$ et $d(\text{HT}) = 326 \text{ pm}$.

La structure la moins dense est celle de haute température pour laquelle les ions sont les plus rapprochés.

b) La connaissance de la distance interionique dans les deux variétés allotropiques permet de calculer les rayons de l'ion NH_4^+ supposé sphérique :

$$R(NH_4^+, \text{BT}) = d(\text{BT}) - R(Cl^-) = 148 \text{ pm} ;$$

$$R(NH_4^+, \text{HT}) = d(\text{HT}) - R(Cl^-) = 143 \text{ pm}.$$

La diminution du rayon de l'ion ammonium lorsqu'on passe d'une structure de type CsCl à une structure de type NaCl est à mettre en corrélation avec une coordinence NH_4^+/Cl^- qui diminue de 8 à 6 comme pour celles de $R(Cl^-)$.

c) La compacité C prend la forme :

$$\begin{aligned} C(\text{BT}) &= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{R(Cl^-, \text{BT})^3 + R(NH_4^+, \text{BT})^3}{a^3(\text{BT})} \right) \\ &= \frac{4}{3} \pi \left[\frac{187^3 + 148^3}{387^3} \right] = 0,71. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C(\text{HT}) &= \frac{4}{3} \pi \cdot 4 \left(\frac{R(Cl^-, \text{HT})^3 + R(NH_4^+, \text{HT})^3}{a^3(\text{HT})} \right) \\ &= \frac{16}{3} \pi \left[\frac{183^3 + 143^3}{652^3} \right] = 0,55. \end{aligned}$$

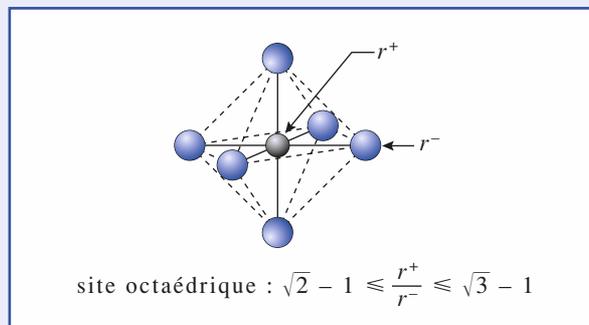
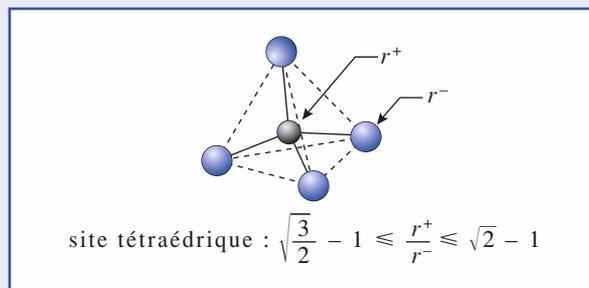
d) De la variété BT à la variété HT, l'évolution des indices de coordination des ions implique une diminution de leurs volumes. Il en résulte une distance interionique plus faible dans la variété HT que dans la variété BT. La masse volumique et la compacité diminuent toutefois logiquement avec la température.

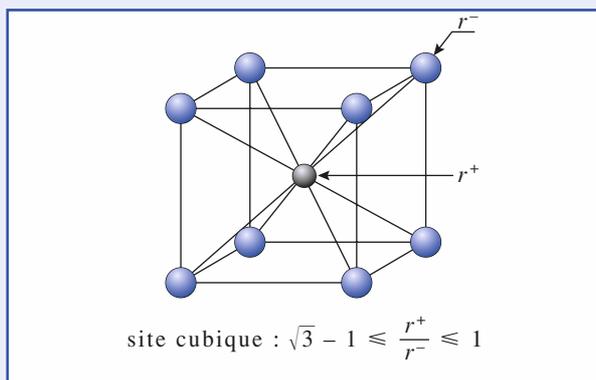
6 Cristaux ioniques AB et rapport des rayons

1 ■ Dans la mesure où les forces de nature électrostatique tendent dans un cristal ionique à rapprocher cations et anions tout en éloignant les espèces de même signe, il s'établit généralement des contacts entre ions de signes contraires tandis que les ions de même signe ne sont pas en contact.

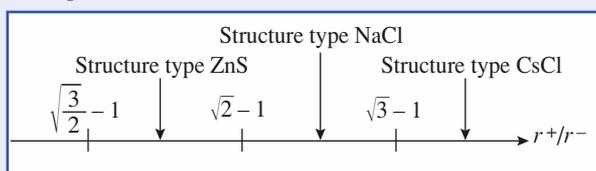
Le sous-réseau hôte n'est pas organisé suivant un assemblage compact d'ions et pour un indice de coordination donné, la configuration observée est celle pour laquelle les espèces de rayon R sont écartées par les espèces de rayon inférieur r .

Les figures de coordination, selon la règle du rapport $\frac{r}{R}$ des rayons sont :





Les modèles structuraux d'un solide ionique binaire AB selon la valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ pour ZnS, NaCl et CsCl sont en conséquence :



2 ■ Pour le fluorure de lithium, les chlorure, bromure et iodure de sodium, le rapport $\frac{r^+}{r^-}$ prend respectivement les valeurs : 0,500 ; 0,536 ; 0,495 ; 0,441. Elles se situent dans l'intervalle : $0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$, qui correspond au domaine de la structure type NaCl.

Il en est de même pour MgO(0,471) ; CaS(0,538) ; CaSe(0,518) ; SrS(0,609) ; SrSe(0,586) ; BaS(0,728), BaSe(0,701).

3 ■ Pour le chlorure, bromure et iodure de lithium, le rapport prend respectivement les valeurs : 0,376 ; 0,347 ; 0,309. Elles se situent dans l'intervalle :

$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414,$$

qui correspond au domaine de la structure type ZnS(blende). Il en est de même pour BeO(0,243) ; MgO(0,359) ; MgSe (0,346) et MgTe (0,297).

4 ■ La valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ est reporté pour les fluorure, chlorure, bromure de sodium, potassium et rubidium dans le tableau ci-dessous :

$X^- \backslash M^+$	Na^+	K^+	Rb^+
F^-	0,713	0,978	0,919
Cl^-	0,536	0,735	0,818
Br^-	0,495	0,679	0,755

Parmi ces composés, le fluorure et le chlorure de potassium ainsi que les trois halogénures de rubidium ont une valeur du

rapport $\frac{r^+}{r^-}$ n'appartenant point au domaine d'existence d'une structure de type NaCl en vertu de la règle du ratio des rayons ioniques. Il en est de même de CsF avec un rapport $\frac{r^+}{r^-} = 0,814$.

Les composés HgS, AgI et CuBr, avec des valeurs $\frac{r^+}{r^-}$ respectivement de 0,571 ; 0,514 et 0,485 devraient cristalliser dans une structure type NaCl et non ZnS.

Les nombreuses exceptions à la règle du rapport ionique montrent que le modèle structural adopté par un sel AB peut dépendre d'autres facteurs que celui à caractère géométrique. Les facteurs compacité de la structure, énergie réticulaire, nature des interactions (covalence prononcée) peuvent jouer aussi un rôle déterminant.

7 Iodure cuivreux : composé ionique ou covalent ?

1 ■ a) Le mode de réseau à faces centrées ajoutée à la translation générale :

$$\vec{t} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} + p \cdot \vec{c}$$

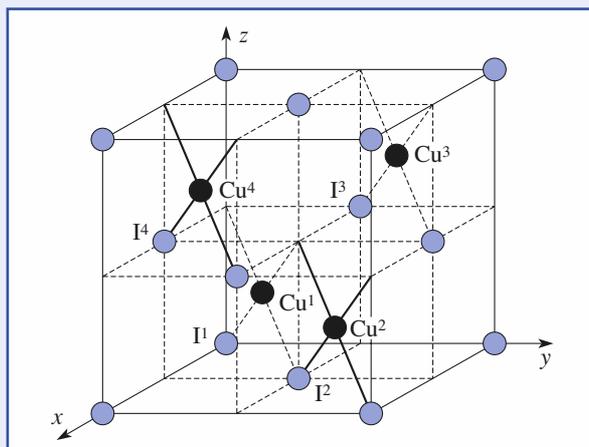
qui définit un réseau cristallin, les trois translations :

$$\vec{t}_1 = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}) ; \vec{t}_2 = \frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c}) ; \vec{t}_3 = \frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{a}).$$

Les ions I^- sont ont donc pour coordonnées relatives :

$$I^1 : (0, 0, 0) ; \quad I^2 : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) ;$$

$$I^3 : \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) ; \quad I^4 : \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right).$$



b) La neutralité électrique du réseau exige que les quatre charges négatives apportées par les ions I^- soient compensées par autant de cations cuivre (I).

Il y a donc quatre motifs CuI dans la maille.

c) La maille c.f.c. comportant huit sites tétraédriques, il faut occuper la moitié de ces sites par des ions Cu^+ . Pour mini-

miser les répulsions cation-cation, une position sur deux est régulièrement occupée : il s'agit des positions Cu^1 à Cu^4 :

$$\text{Cu}^1 : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \quad \text{Cu}^2 : \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right);$$

$$\text{Cu}^3 : \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \quad \text{Cu}^4 : \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right).$$

Les positions Cu^5 à Cu^8 telles que :

$$\text{Cu}^5 : \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \quad \text{Cu}^6 : \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right);$$

$$\text{Cu}^7 : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \quad \text{Cu}^8 : \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

auraient pu être choisies.

d) Les positions Cu^2 à Cu^4 dérivent de celle de Cu^1 par le biais des translations \vec{t}_i ; le mode du sous-réseau du cuivre (I) est donc lui aussi à faces centrées. Les ions Cu^+ décrivent donc un réseau c.f.c. qui découle de celui des ions I^- par translation de vecteur :

$$\vec{t}'' = \frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}).$$

2 ■ a) Dans la maille cubique de paramètre a de l'iodeure cuivreux, les contraintes électrostatiques font que les ions I^- (avec $R(\text{I}^-) = R$) ne sont pas tangents entre eux, alors que deux ions Cu^+ (avec $R(\text{Cu}^+) = r < R$) et I^- voisins le sont, ce qui se traduit par les relations :

- distance entre I^1 et I^2 : $a \frac{\sqrt{2}}{2} > 2R$;
- distance entre I^1 et Cu^1 : $a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r$.

Il en résulte que $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} < 1$.

b) La relation de contact introduit le paramètre théorique a^* d'une structure blende constituée d'ions Cu^+ et I^- :

$$d(\text{Cu}^1\text{I}^1) = a^* \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r = 316 \text{ pm}.$$

D'où : $a^* = 730 \text{ pm}$.

c) L'écart relatif entre a^* et a_{exp} (environ 19 %) est beaucoup trop important pour admettre la validité du modèle ionique dans le cas de CuI .

d) Le modèle de Pauling donne un caractère $I_{AB} = 12 \%$ pour la liaison $\text{Cu} - \text{I}$ ce qui montre la limite ici du modèle ionique.

3 ■ a) La structure de type ZnS blende est une structure dérivée de celle du diamant : les ions Zn^{2+} et S^{2-} occupent globalement dans la blende les positions des atomes de carbone dans le diamant.

Dans la structure de type diamant, tout atome du réseau est lié à quatre atomes identiques à lui, d'où une coordinence unique pour tous les atomes :

$$C/C = [4].$$

En revanche, comme le démontre la question 1, les sous-réseaux des ions Zn^{2+} et S^{2-} de la structure de type blende sont de type c.f.c., soit au niveau des coordinences :

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = \text{S}^{2-}/\text{S}^{2-} = [12].$$

Les atomes d'un sous-réseau sont dans des sites tétraédriques du réseau de l'autre, d'où cette fois :

$$\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = \text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+} = [4].$$

b) Un atome de cuivre, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, cède un électron de valence à l'entité « CuI_4 ». De même, un atome d'iode, de configuration $[\text{Xe}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$, en apporte sept à l'entité « ICu_4 ».

c) Dans ces conditions, l'apport de l'atome de cuivre est de 0,25 électron à chacune des liaisons $\text{Cu} - \text{I}$, tandis que l'atome d'iode contribue pour 1,75 électrons. Avec un total de deux électrons, la liaison $\text{Cu} - \text{I}$ présente donc un caractère de simple liaison covalente.

d) L'introduction des rayons covalents à la place des rayons ioniques conduit, pour la relation $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R + r$, à un paramètre de maille $a_{\text{cov}} = 577 \text{ pm}$; l'écart avec la valeur expérimentale n'est cette fois que de 6 %.

8 Arséniure de gallium GaAs, matériau semi-conducteur

1 ■ Le gallium et l'arsenic sont deux éléments de la quatrième période de la classification périodique qui encadrent l'élément germanium ($Z = 32$) de la colonne du carbone, soit la quatorzième. Le gallium appartient donc à la treizième colonne et l'arsenic à la quinzième.

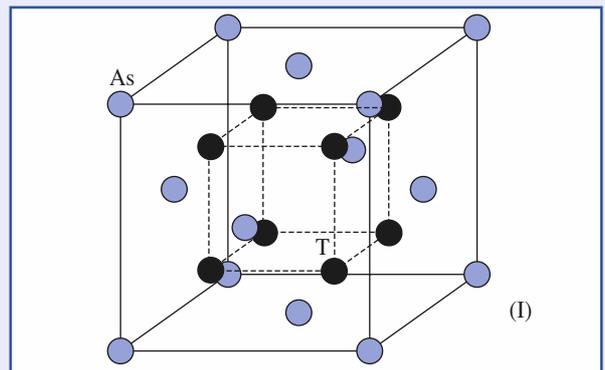
Suivant l'évolution de l'électronégativité le long d'une ligne de la classification périodique, l'arsenic est plus électronégatif que le gallium, ce qui explique la dénomination du composé.

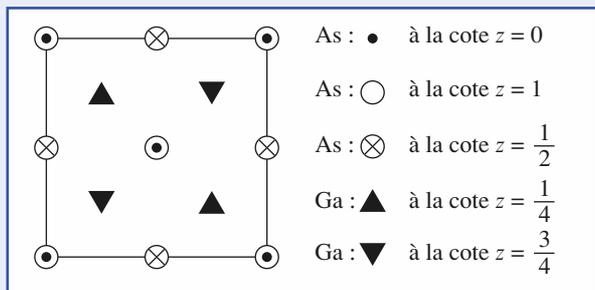
2 ■ a) b) Le nombre d'atomes d'arsenic situés aux sommets et aux centres des faces de la maille cubique est :

$$N(\text{As}) = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}), \text{ soit } N(\text{As}) = 4.$$

Les sites tétraédriques sont au nombre de 8, aux sommets d'un cube de paramètre $\frac{a}{2}$, homothétique au cube représen-

tant la maille. La stœchiométrie du composé impose que seul la moitié des sites représentés figure I soit occupée.





3 ■ Le dessin de la vue projetée de GaAs est reporté sur la figure (II). Par raison de symétrie les atomes de gallium positionnés à la cote $z = \frac{a}{4}$ pourraient l'être à la cote $z = \frac{3}{4}a$ et réciproquement.

4 ■ Le nombre de motifs GaAs est de 4 par maille et l'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho = \frac{4 \times (144,6 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23} \times (0,566 \cdot 10^{-9})^3} ; \text{ soit } \rho = 5,30 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

5 ■ En supposant que le réseau c.f.c. des atomes d'arsenic est compact et qu'on observe un contact arsenic - site T :

$$a\sqrt{2} = 4R(\text{As}) \quad \text{et} \quad \frac{a\sqrt{3}}{4} = R(\text{As}) + r_T.$$

L'élimination du paramètre a détermine :

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R(\text{As}) = 0,225 R(\text{As}) = 28 \text{ pm}.$$

Cette valeur de r_T démontre que les atomes de gallium ne peuvent s'insérer dans une structure c.f.c. compacte d'atomes d'arsenic mais écartent ces derniers.

La structure de GaAs dérive de celle du carbone diamant, ce qui ne saurait surprendre vu la position des éléments gallium et arsenic dans la classification périodique, respectivement $(Z - 1)$ et $(Z + 1)$ par rapport au germanium ($Z = 32$) dont la configuration électronique de la couche de valence est analogue à celle du carbone.

9 Étude structurale d'une phase de Laves, composé défini

1 ■ Le groupement « Cu₄ » se positionnant sur un site tétraédrique T doit posséder la géométrie et la symétrie du site. La figure (I) montre l'association des quatre atomes de cuivre pour former un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre. Cette géométrie rappelle celle du méthane CH₄ pour lequel le centre du tétraèdre est occupé par le carbone et les sommets par des atomes d'hydrogène.

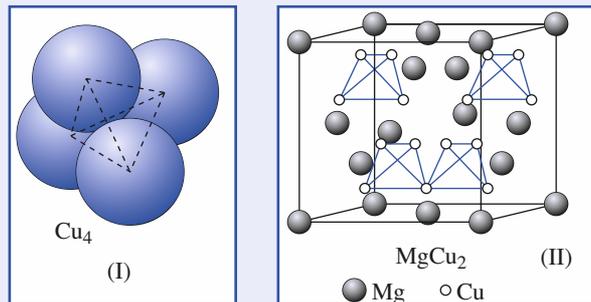
2 ■ L'occupation de la moitié des sites T au nombre de 8 implique un contenu de maille de 16 atomes de cuivre, visibles sur la figure (II) dans leur géométrie locale. Les atomes de magnésium dans une disposition de type carbone diamant

soit au nombre de 8, $N(\text{Mg}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1)$.

La formule cristallographique de ce composé est donc Mg₈Cu₁₆ et sa formule chimique (et non plus structurale) simplement MgCu₂.

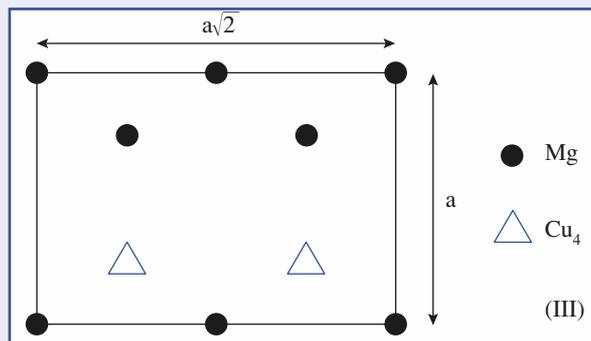
3 ■ Le nombre de motifs MgCu₂ est de 8 par maille et l'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho = \frac{8 \times 151,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (702 \cdot 10^{-12})^3} ; \text{ soit } \rho = 5,81 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$



Les quatre atomes de magnésium intérieurs à la structure et les centres des quatre tétraèdres Cu₄ sont aux sommets d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$.

4 ■ La coupe demandée est représentée à la figure (III) dans laquelle on note quatre sites tétraédriques T opposés dont deux sont occupés par des atomes de magnésium et deux autres par des groupements Cu₄.



5 ■ La distance minimale entre deux atomes de magnésium est $d_1 = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 304 \text{ pm}$; celle entre le magnésium et le centre

du groupe Cu₄ est $d_3 = \frac{a}{2} = 351 \text{ pm}$. La distance entre deux groupements Cu₄ est identique à celle séparant deux magnésium, soit $d_2 = d_1 = 304 \text{ pm}$.

La structure peut donc se concevoir comme deux sous-réseaux de magnésium et d'entités Cu₄ imbriqués l'un dans l'autre.

6 ■ a) La figure (I) montre que le rayon R relatif à l'espèce Cu_4 peut s'estimer égal à $\frac{3}{4}h + R(\text{Cu})$, h désignant la hauteur du tétraèdre d'arête $2R(\text{Cu})$ (le centre d'un tétraèdre se situe au quart de sa hauteur en partant de la base).

En s'aidant des relations calculées pour l'empilement hexagonal compact, soit $c = 2h$ et $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$, il s'en déduit $h = \frac{c}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{8}{3}}$

soit $h = R(\text{Cu}) \sqrt{\frac{8}{3}}$. Il en résulte :

$$R = R(\text{Cu}) + \frac{3h}{4} = R(\text{Cu}) \left[\frac{3}{4} \sqrt{\frac{8}{3}} + 1 \right] = 2,22R(\text{Cu}) ;$$

$$R(\text{Cu}_4) = 320 \text{ pm.}$$

b) Si on modélise le groupement Cu_4 par une sphère de rayon $R(\text{Cu}_4)$, la figure (III) montre que $R(\text{Mg})$, $R(\text{Cu}_4)$ et a pour un contact limite sont reliés par :

$$a\sqrt{3} = 4R(\text{Mg}) + 2R'(\text{Cu}_4), \text{ soit :}$$

$$R'(\text{Cu}_4) = \frac{a\sqrt{3} - 4R(\text{Mg})}{2} = 288 \text{ pm.}$$

La valeur de $R'(\text{Cu}_4)$ inférieure à la valeur de $R(\text{Cu}_4)$ montre la validité de la modélisation structurale.

10 Borazon et « graphite blanc »

1 ■ Les éléments bore ($Z = 5$) et azote ($Z = 7$) appartiennent à la deuxième période de la classification périodique et sont situés de part et d'autre de l'élément carbone ($Z = 6$).

L'association « B-N » à $(3 + 5)$ électrons de valence est électroniquement équivalente à l'association « C-C » qui en compte $(4 + 4)$.

2 ■ a) Le nitrure de bore dans sa variété borazon admet une structure *isotype* de celle du sulfure de zinc, ZnS blende, qui dérive de celle du diamant ou « carbure de carbone ».

b) Le caractère isoélectronique de l'association « C-C » avec « B-N » et celui *isotype* des structures 3D explique le faible écart entre les valeurs du paramètre cristallin a dans le diamant et le borazon.

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = R(\text{N}) + R(\text{B}) = 156 \text{ pm, soit :}$$

$$R(\text{B}) = 86 \text{ pm.}$$

$$\text{Pour le carbone : } R(\text{C}) = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 77 \text{ pm.}$$

La diminution régulière du rayon de l'orbitale atomique de valence le long d'une période implique celle du rayon de covalence : $R(\text{B}) > R(\text{C}) > R(\text{N})$.

Il convient de bien noter que la comparaison des rayons nécessite des environnements identiques (ici symétrie tétragonale) dans des structures 3D équivalentes (ici type diamant).

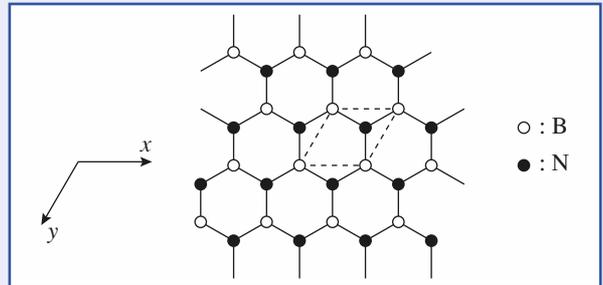
3 ■ a) **a (graphite) = 246 pm ;**
a (graphite blanc) = 250 pm ;

c (graphite) = 669 pm ;

c (graphite blanc) = 666 pm.

Les écarts relatifs de 1,6 % et 4 % respectivement pour les paramètres a et c sont révélateurs de la profonde analogie entre graphite noir et graphite blanc.

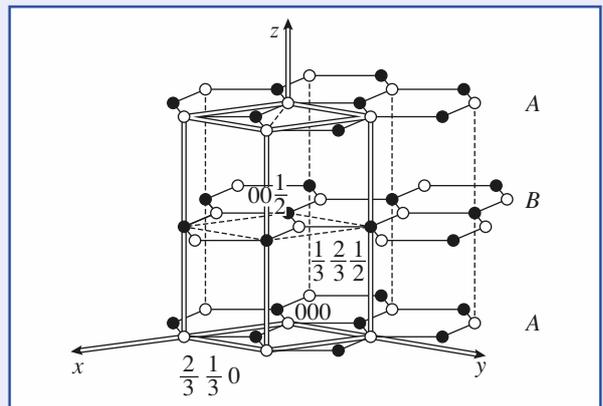
b) Représentation d'un feuillet :



c) Avec l'origine choisie, les coordonnées des atomes sont :

$$\text{B}_1 (0, 0, 0) ; \text{N}_1 \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \right).$$

d)



$$\text{B}_2 \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \right) ; \text{N}_2 \left(0, 0, \frac{1}{2} \right).$$

e) La maille contient deux motifs BN avec pour volume :

$$V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = 36,05 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

La masse volumique, déterminée à partir de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$, est égale à $2\,285 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ très voisine de celle du graphite de $2\,279 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

L'isostructuralité entre carbone diamant-borazon, d'une part, et graphite noir-graphite blanc, d'autre part, se confirme au travers de la quasi identité des longueurs de liaisons au sein de chaque groupe.

Remarque :

Le gallium Ga et le bore B appartiennent tous deux à la treizième colonne alors que l'arsenic As et l'azote N appartiennent à la quinzième. L'isostructuralité de l'arséniure de gallium GaAs et du borazon BN n'est donc pas surprenante.

11 Du silicium Si à la silice SiO₂

1 ■ a) La structure du silicium de type carbone diamant est représentée dans les *Rappels de cours*, cristaux covalents.

La relation $2R(\text{Si}) = a(\text{Si}) \frac{\sqrt{3}}{4}$ détermine pour rayon de covalence du silicium $R(\text{Si}) = 118 \text{ pm}$.

Le rapport des rayons est égal au rapport des paramètres de maille et $R(\text{C, diamant}) = 77 \text{ pm}$.

Les rayons covalents augmentent régulièrement le long d'une colonne de la classification périodique, toute chose étant égale par ailleurs.

La compacité C , rapport du volume occupé par les huit atomes de silicium au volume de la maille, est de la forme :

$$C(\text{Si}) = \frac{8 \cdot 4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34 = C(\text{carbone diamant}).$$

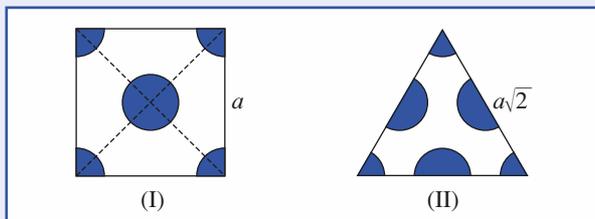
b) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine

$$\rho = \frac{8 \times 28,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (543 \cdot 10^{-12})^3}, \text{ soit } \rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Pour une même compacité, la masse volumique du silicium est plus faible que celle du carbone diamant de $3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2 ■ a) La tranche (1 0 0) correspond à une face carrée centrée de la maille cubique (figure (I)).

La tranche (1 1 1), dans sa partie en propre à la maille, forme un triangle équilatéral d'arête $a\sqrt{2}$ (figure (II)).



b) La tranche (1 0 0) contient $n_1 = 1 + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) = 2$ cercles pour une surface $s_1 = a^2$.

La densité atomique (ou compacité superficielle) :

$$C_s(\text{I}) = \frac{2}{a^2} = 6,78 \cdot 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

La tranche (1 1 1) contient $n_2 = \left(3 \times \frac{1}{6}\right) + \left(3 \times \frac{1}{2}\right) = 2$

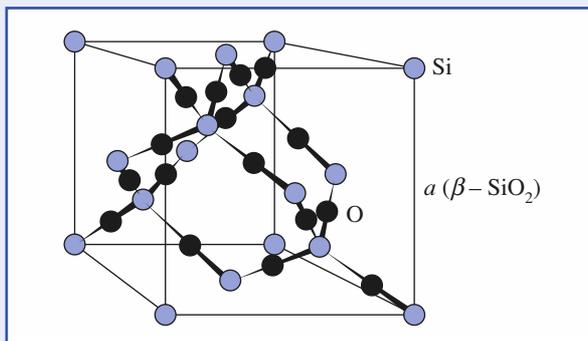
cercles pour une surface $s_2 = \frac{1}{2} \cdot (a\sqrt{2}) \left(a\sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$.

La densité atomique $C_s(\text{II}) = 2 \cdot \frac{2}{a^2 \cdot \sqrt{3}} = \frac{4}{a^2 \cdot \sqrt{3}}$

Soit : $C_s(\text{II}) = 7,83 \cdot 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3 ■ a) Le nombre d'atomes de silicium :

$$n(\text{Si}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1) \text{ est de } 8.$$



Tous les atomes d'oxygène représentés sur la vue en perspective de la maille sont à l'intérieur de la maille et on en dénombre 16.

La formule brute Si_8O_{16} se réduit à la formule chimique SiO_2 et le nombre de motifs par maille $Z(\beta\text{-SiO}_2)$ est de huit.

b) Le silicium est lié à quatre oxygène dans une géométrie tétraгонаle, sa coordinence (Si/O) est de [4] avec un angle de valence O-Si-O de valeur caractéristique $109^\circ 28'$.

L'oxygène dans une géométrie diagonale (Si-O-Si : 180°) présente une coordinence de [2] (O/Si).

La stœchiométrie de l'oxyde, un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène, est à corrélérer avec le rapport [2]/[4] des indices de coordination.

4 ■ a) La position des éléments silicium et oxygène dans la classification périodique et la formule de l'oxyde conduisent, selon un schéma ionique, à considérer l'existence des ions Si^{4+} et O^{2-} . Les huit espèces Si^{4+} équilibrent électriquement par maille les seize ions oxyde O^{2-} .

b) La séparation entre cation-anion est égale à la somme des rayons ioniques, soit :

$$d(\text{ionique}) = R(\text{O}^{2-}) + R(\text{Si}^{4+}) = 179 \text{ pm}.$$

La distance réelle d représente le huitième de la grande diagonale de la maille cubique, soit $d = \frac{1}{8} a\sqrt{3} = 152 \text{ pm}$.

L'écart est donc de 16 % entre la valeur calculée selon un modèle ionique et la valeur expérimentale.

5 ■ La valeur du rayon de covalence du silicium (pour une même géométrie tétraédrique des liaisons chimiques autour de l'atome central) est celle déterminée à la question 1).

La distance selon un modèle covalent $d(\text{covalence})$ est la somme des rayons de covalence du silicium et de l'oxygène :

$$d(\text{covalence}) = R(\text{Si}) + R(\text{O}) = 118 + 66 = 184 \text{ pm}.$$

L'écart de 19 % est du même ordre de grandeur que le précédent.

6 ■ L'application de la relation empirique de Pauling détermine une valeur $I_{\text{Si-O}} = 51 \%$ qui est directement lisible sur le document (c) de la Sargent-Welch Scientific Company relatif à la classification périodique pour un écart d'électro-négativité de 1,7.

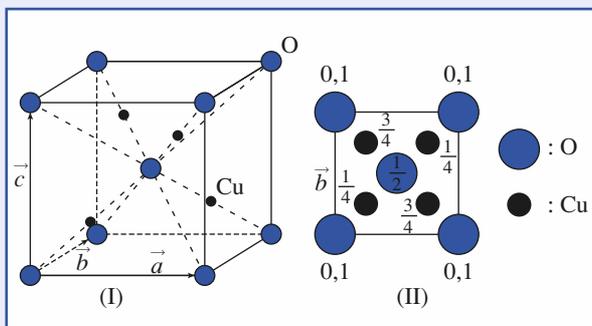
7 ■ La structure de β -SiO₂ (ou cristobalite) est tout autant ionique que covalente. Il est intéressant de remarquer que ce caractère « iono-covalent » semble « raccourcir » les distances au regard des modèles purement ionique ou covalent. Ceci ne manque pas de rappeler au niveau du solide les concepts de mésomérie et formules de résonance relatifs au moléculaire.

12 Le modèle cuprite Cu₂O

1 ■ La figure (I) donne une représentation en perspective de la maille cubique de la cuprite et de son contenu atomique :

$$N(\text{O}) = 8 \left(8 \times \frac{1}{8} \right) + (1 \times 1) = 2 \text{ et } N(\text{Cu}) = 4 \times 1 = 4.$$

La formule brute est Cu₄O₂, soit Cu₂O avec Z = 2 motifs par mailles. La figure (II) est une projection cotée sur une face de la maille.



2 ■ Le cuivre fait partie de la première série des métaux de transition. Sa configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ s'explique par la stabilisation particulière des sous-couches et des couches totalement remplies et l'ion Cu⁺ correspond à la perte de l'électron célibataire 4s.

Deux ions Cu⁺ doivent être associés à un ion oxyde O²⁻, ce qui corrobore la formule Cu₂O pour l'oxyde cuivreux.

3 ■ L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine

$$\rho = \frac{2 \times 143 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (427 \cdot 10^{-12})^3}, \text{ soit } \rho = 6,10 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

4 ■ Les ions oxyde O²⁻ sont situés aux sommets de la maille et en son centre, formant un sous-réseau cubique centré (mode I de Bravais).

5 ■ a) Le choix de l'origine de la maille est libre et se fixe généralement en fonction de commodités à décrire la structure. Les ions cuivre (I) Cu⁺ subissant dans leur ensemble la translation $\vec{r} = -\frac{1}{4}\vec{a} - \frac{1}{4}\vec{b} - \frac{1}{4}\vec{c}$, leurs nouvelles coordonnées rela-

tives s'obtiennent simplement en retranchant $\left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$ aux anciennes. Il en résulte :

$$\text{Cu}^+(0, 0, 0), \text{Cu}^+\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \text{Cu}^+\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ et } \text{Cu}^+\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right).$$

Ce changement d'origine montre que les ions cuivre (I) forment un sous-réseau cubique à faces centrées (mode F de Bravais).

b) Le concept de mode de réseau recouvre la structure et doit décrire les deux sous-réseaux précédents : la cuprite Cu₂O cristallise dans le mode cubique primitif (mode P de Bravais). Ce mode P peut se concevoir en terme de théorie des ensembles comme la partie commune ou l'intersection des deux modes I et F.

6 ■ Chaque ion oxyde est dans une coordinence de [4], entouré selon une géométrie tétraédrique par quatre ions cuivre (I). L'angle Cu–O–Cu prend donc la valeur classique de 109°28'. Les ions cuivre (I) avec une coordinence de [2] sont dans une géométrie diagonale avec un angle O–Cu–O de 180°.

7 ■ Selon un modèle de liaison cuivre-oxygène de caractère covalent, la distance $d_1(\text{Cu} - \text{O})$ est telle que :

$$d_1(\text{Cu} - \text{O}) = R(\text{Cu}) + R(\text{O}) = 211 \text{ pm}.$$

8 ■ a) Les 29 protons du noyau exercent leur attraction sur 28 électrons dans le cas de l'ion Cu⁺ et sur 27 électrons pour Cu²⁺. Les forces d'attraction sont donc supérieures dans le Cu (II) et les forces de répulsion entre électrons moindres puisqu'ils sont moins nombreux. Le rayon $R(\text{Cu}^{2+})$ du Cu(II) est donc tout naturellement plus faible que celui $R(\text{Cu}^+)$ du Cu(I).

b) Selon un modèle de liaison ionique, la distance $d_2(\text{Cu} - \text{O})$ est telle que :

$$d_2(\text{Cu} - \text{O}) = R(\text{Cu}^+) + R(\text{O}^{2-}) = 236 \text{ pm}.$$

9 ■ La valeur expérimentale de la distance $d(\text{Cu} - \text{O})$ représente le quart de la grande diagonale du cube, soit :

$$d(\text{Cu} - \text{O}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 185 \text{ pm}.$$

La valeur $d(\text{Cu} - \text{O})$ est plus proche de $d_1(\text{Cu} - \text{O})$ correspondant au modèle covalent que de $d_2(\text{Cu} - \text{O})$ correspondant à un modèle ionique. Un tel composé ne peut être considéré comme ionique.

10 ■ a) L'application de la translation $\vec{r} = -\frac{1}{4}\vec{a} - \frac{1}{4}\vec{b} - \frac{1}{4}\vec{c}$

qui positionne les espèces cuivre en un sous-réseau c.f.c. entraîne pour les espèces oxygène les nouvelles coordonnées

relatives : $\left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$ ou $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ par addition

de la translation du réseau $\vec{r}' = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ et $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$.

Ces positions correspondent à des sites tétraédriques dans un empilement cubique à faces centrées.

b) Le nombre de sites T est de 8 et seuls deux sites sont occupés par les atomes d'oxygène : Cu₄T₈ détermine :

$$\text{Cu}_4 \text{O}_8, \text{ soit } \text{Cu}_4\text{O}_2 \text{ ou } \text{Cu}_2\text{O}.$$

13 Ag₂O et la glace (VII)

1 ■ Les configurations électroniques de l'oxygène et de l'argent sont respectivement : O(1s² 2s² 2p⁴) et Ag(1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s¹).

L'oxygène électronégatif est susceptible de fixer deux électrons pour donner l'ion oxyde O²⁻ et s'associer avec deux ions Ag⁺, ce qui justifie dans l'hypothèse d'un cristal ionique le stœchiométrie de l'oxyde d'argent Ag₂O.

2 ■ a) L'oxyde d'argent admet la même structure que Cu₂O et par conséquent les atomes d'argent forment un sous-réseau cubique à faces centrées.

b) La plus courte distance entre deux atomes d'argent est donc égale à $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, soit **334 pm**.

3 ■ a) Les distances $d(\text{Ag} - \text{O})$ et $d(\text{Cu} - \text{O})$ correspondent au quart de la grande diagonale de la maille cubique, soit :

$$d(\text{Ag} - \text{O}) = \frac{a(\text{Ag}_2\text{O})}{4\sqrt{3}} = \mathbf{205 \text{ pm}}, \quad d(\text{Cu} - \text{O}) = \mathbf{185 \text{ pm}}.$$

b) L'égalité $d(\text{Ag} - \text{O}) = R(\text{Ag}) + R(\text{O})$ implique $R(\text{Ag}) = d(\text{Ag} - \text{O}) - R(\text{O}) = \mathbf{132 \text{ pm}}$.

c) La plus courte distance entre atomes d'argent est $\frac{a(\text{Ag})\sqrt{2}}{2}$

dans l'argent métallique et représente $2R(\text{Ag})$, soit $R(\text{Ag}) = \mathbf{144 \text{ pm}}$ à partir de la structure du métal. Bien que l'argent soit dans Ag₂O et Ag dans des coordinences différentes, l'écart entre les deux déterminations de $R(\text{Ag})$ n'est que de 5 %, ce qui démontre la validité du modèle covalent pour les deux structures.

4 ■ a) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine

$$\rho = \frac{2 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (334 \cdot 10^{-12})^3}, \text{ soit } \rho = \mathbf{1,60 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}.$$

La glace (VII) obtenue sous très haute pression est de plus de 50 % « plus dense » que la glace hexagonale classique.

b) La structure de la « glace diamant » est représentée dans les *Rappels de Cours*, comme exemple de cristal moléculaire dont la cohésion cristalline est assurée par des interactions de van der Waals auxquelles viennent s'ajouter des liaisons hydrogène.

c) Les deux variétés allotropiques sont cubiques et contiennent des atomes d'oxygène dans une géométrie tétraédrique avec une coordinence de [4]. Les atomes d'hydrogène viennent s'intercaler entre les atomes d'oxygène de manière dissymétrique dans la glace diamant, de manière symétrique dans la glace (VII).

14 Oxyde et titane de baryum

1 ■ Des règles simples permettent de comprendre comment s'érigent les édifices ioniques.

1) Tout cristal est électriquement neutre.

2) Les ions les plus petits, généralement les cations, occupent les sites interstitiels du sous-réseau hôte constitué par les ions les plus gros, généralement les anions.

3) Les forces de nature électrostatique tendent à rapprocher cations et anions tout en éloignant les espèces de même signe. En conséquence, il s'établit généralement des contacts entre ions de signes contraires tandis que les ions de même signe ne sont pas en contact. Le sous-réseau hôte n'est pas organisé alors suivant un assemblage compact d'ions.

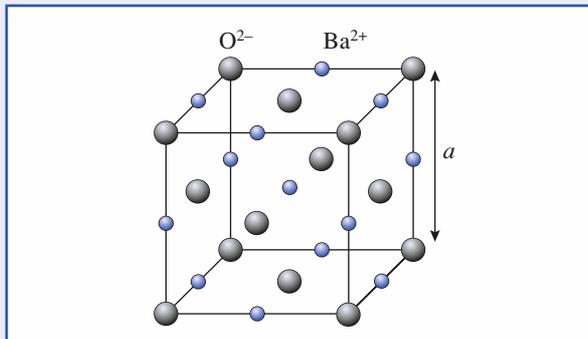
2 ■ L'oxyde de baryum admet une structure type NaCl et par conséquent une maille cubique dans laquelle la position des espèces est analogue à celle observée pour les ions Na⁺ et Cl⁻ dans le chlorure de sodium, c'est-à-dire un réseau cubique à faces centrées d'anions Cl⁻ dont les sites octaédriques sont occupés par les cations Na⁺.

3 ■ L'oxygène est à l'origine de l'ion oxyde O²⁻ et le baryum, élément de la famille des alcalino-terreux avec une configuration électronique [Xe]6s² de celle de l'ion baryum Ba²⁺.

Le cristal BaO respecte donc la première règle de neutralité électrique.

4 ■ La structure des cristaux se détermine par diffraction des rayons X.

5 ■ a) La figure ci-dessous montre la disposition relative et « réversible » des ions Ba²⁺ et O²⁻ dans la maille cubique de BaO.



b) Le contact le long des arêtes entre anion et cation devrait impliquer : $R(\text{Ba}^{2+}) + R(\text{O}^{2-}) = \frac{a}{2}$, ce qui est vérifié en fonc-

tion de l'incertitude sur le paramètre a de $\pm 5 \text{ pm}$.

c) Dans un empilement ionique, les ions de plus faible rayon s'écartent si possible les ions les plus gros qui ne sont alors pas en contact. Si tel est le cas, l'inégalité $2R(\text{O}^{2-}) < \frac{a\sqrt{2}}{2}$ doit se vérifier. Les données numériques montrent que les ions Ba²⁺ s'écartent bien les ions O²⁻.

Les configurations normalement observées dans les cristaux ioniques dépendent du ratio $\frac{r^+}{r^-}$, ici $\frac{R(\text{Ba}^{2+})}{R(\text{O}^{2-})} = 0,96$.

Pour $\frac{r^+}{r^-}$ compris entre $\sqrt{3} - 1$ et 1, le modèle de structure est la structure de type CsCl et non NaCl qui correspond à une occupation des sites octaédriques avec $\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq \sqrt{3} - 1$.

Toutes les règles des empilements ioniques sont respectées sauf en ce qui concerne les sites occupés par les cations.

d) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine

$$\rho = \frac{4 \times 153,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (553 \cdot 10^{-12})^3}; \text{ soit } \rho = 6,02 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

6 ■ Les relations $R + r_O = \frac{a}{2}$ et $a = 2\sqrt{2}R$ pour une structure cubique à faces centrées compacte déterminent par élimination du paramètre a : $r_O = (\sqrt{2} - 1) = 0,414 R$.

a) La coordinence du cation est de [4], [6] et [8], respectivement dans les interstices tétraédrique, octaédrique et cubique.

b) Compte tenu des rayons $R(\text{O}^{2-})$ et $R(\text{Ba}^{2+})$ et de la règle selon laquelle « le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordinence maximale) », BaO devrait cristalliser dans une structure type CsCl. Cette règle de coordinence maximale n'est donc pas respectée.

7 ■ Pour O^{2-} dans une coordinence de 6, l'électrovalence

$$\frac{q}{[x]} \text{ et égale à } \frac{-2}{6} = -\frac{1}{3}. \text{ Elle est pour } \text{Ba}^{2+}, \text{ aussi dans une}$$

$$\text{coordinence de 6, égale à } \frac{+2}{6} = +\frac{1}{3}.$$

La règle sur l'électrovalence est donc respectée dans BaO.

Remarque : Cette règle aurait été également respectée pour une structure type CsCl puisque la coordinence de 8 est identique pour les deux ions.

Des critères de compacité et d'énergie réticulaire maximale peuvent expliquer « l'anomalie » observée pour BaO.

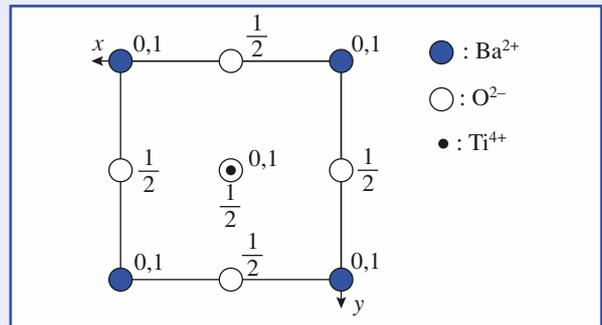
8 ■ a) Les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets de la maille $N(\text{Ba}) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1$ et les ions oxyde O^{2-} , les milieux

des faces $N(\text{O}) = \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 3$. La formule chimique du titanate

de baryum (une pérovskite) est donc **BaTiO₃**, un seul ion titane étant présent dans la maille.

b) L'électroneutralité du titanate de baryum BaTiO_3 impose $q = 4$ soit l'ion titane (IV) Ti^{4+} . La configuration électronique du titane Ti étant $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, la perte des quatre électrons de valence donne Ti^{4+} .

La vue projetée de BaTiO_3 est représentée ci-dessous.



c) Sur la figure de l'énoncé le complexe octaédrique qui apparaît a pour formule $[\text{Ti O}_6]^{2-}$; l'ion Ti^{4+} est l'ion central

et les ions oxyde O^{2-} en sont les ligands. La notation O_6

signifie que les six ions O^{2-} ne comptent chacun que pour $\frac{1}{2}$

dans chaque maille. Chaque ion O^{2-} « pont » l'ion Ti^{4+} central et l'ion Ti^{4+} d'une maille voisine. Si l'on considère la triple infinité d'octaèdres $[\text{Ti O}_6]^{2-}$ liés par leurs six

sommets, les ions Ba^{2+} occupant les centres des « cages » de type cubooctaèdre d'ions O^{2-} (voir doc. 37, chapitre 8, p. 239, H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI).

Le titanate de baryum peut se décrire selon une structure type CsCl avec par exemple Ba^{2+} à la place de Cs^+ et $\text{A}^{2-} = [\text{Ti O}_6]^{2-}$ à la place de Cl^- .

15 De K_2PtCl_6 à $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$

1 ■ a) L'hydrogène est le premier élément ($Z = 1$) de la classification périodique et le potassium ($Z = 19$), élément alcalin, appartient à la même première colonne. L'azote ($Z = 7$) fait partie des éléments de la seconde période, alors que le chlore ($Z = 17$) de ceux de la troisième période. Tous deux appartiennent comme l'étain ($Z = 50$) au bloc des non-métaux, en 14^e colonne pour ce dernier, en 15^e et 17^e respectivement pour les deux précédents éléments.

b) • H : $1s^1$ implique H^+ ou $\text{H}(\text{I})$, de même que :

$$\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1,$$

détermine K^+ ou $\text{K}(\text{I})$ par perte de l'électron de la couche externe et acquisition de la configuration du gaz noble argon.

• L'azote avec une configuration électronique en $1s^2 2s^2 2p^3$ est susceptible de présenter des degrés d'oxydation allant de $-III$ à $+V$.

Dans son association avec l'élément hydrogène il est au degré $-III$, ce qui correspond à l'écriture NH_4^+ de l'ion ammonium ($x(\text{N}) + 4 x(\text{H}) = +1, -3 + 4(+1) = +1$).

• L'étain, de la même colonne de la classification périodique que le carbone et en 5^e période, présente une couche électronique de valence en $5s^2 5p^2$ et de ce fait admet deux degrés d'oxydation $+II$ et $+IV$.

Dans l'hexachlorostannate (IV), l'étain est au degré d'oxydation IV associé à six ions chlorure au degré - I. Il s'écrit donc $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

c) Le composé $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ est l'hexachlorostannate (IV) de diammonium noté par la suite A.

2 ■ a) A contient à l'état solide deux types d'ions : NH_4^+ et $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ modélisés sur la figure (I) respectivement par un tétraèdre et un octaèdre en considération des figures de coordination de l'azote et de l'étain.

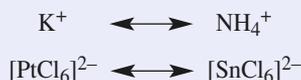
Les ions $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ sont positionnés aux sommets et aux centres des faces de la maille cubique en $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$,

$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, coordonnées relatives du sous-réseau cubique à faces centrées des anions complexes. Les ions NH_4^+ , au nombre de huit dans la maille, occupent les sites tétraédriques dans leur totalité, et sont situés aux sommets d'un cube d'arête, moitié de celle de la maille cristalline.

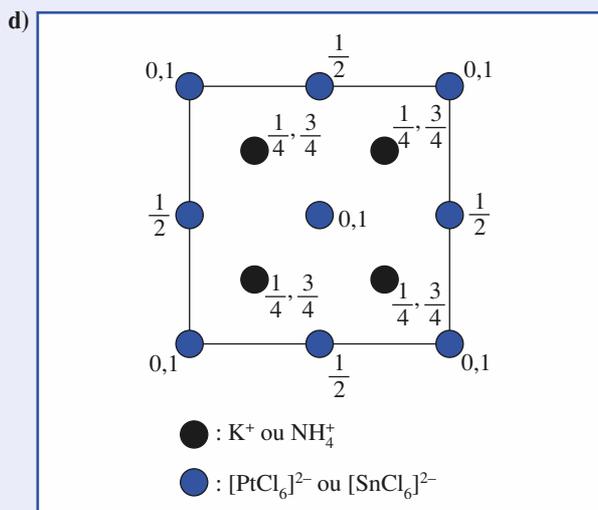
Ils sont en position : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$,

$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

b) La comparaison de la structure de K_2PtCl_6 (figure I), exercice 23 du chapitre 7) avec celle de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ montre la correspondance en terme de positions dans les mailles cubiques :



c) Les deux anions complexes sont dans une géométrie octaédrique classique.



3 ■ La représentation (II) de l'énoncé ne peut illustrer la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$: les sommets d'une maille sont obligatoirement des nœuds du réseau et doivent donc être occupés (ou non occupés) à l'identique.

La maille peut se construire à partir de huit pseudo-mailles de deux types différents : celui dessiné en figure (II) et celui obtenu en positionnant les octaèdres sur les quatre sommets du cube inoccupés.

4 ■ a) Le paramètre de maille dépend de la température : tout matériau peut se dilater ou se contracter suivant l'évolution de ce paramètre intensif, et ceci sans qu'il y ait de transition de phase.

b) Le matériau se contracte avec l'abaissement de température ce qui est assez naturel mais pas général.

c) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho (293 \text{ K}) = \frac{4 \times 367,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (1005 \cdot 10^{-12})^3}$$

et :

$$\rho (140 \text{ K}) = \frac{4 \times 367,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (997 \cdot 10^{-12})^3}$$

soit : $\rho (293 \text{ K}) = 2,41 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

et : $\rho (140 \text{ K}) = 2,47 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La masse volumique augmente avec la diminution de température.

5 ■ a) La distance $d(\text{cation} - \text{anion})$ est égale à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit dans

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$: $d_{\text{ca}} = \frac{a(T = 293\text{K})\sqrt{3}}{4} = 435 \text{ pm}$.

b) Dans K_2PtCl_6 , $d(\text{cation} - \text{anion})$ est égal à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit :

$$d'_{\text{ca}} = \frac{974\sqrt{3}}{4} = 422 \text{ pm}.$$

Les deux distances sont très voisines, ce qui laisse penser que les volumes (encombrements stériques) des ions NH_4^+ et K^+ sont du même ordre comme ceux des anions $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ et $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

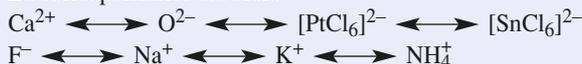
6 ■ a) La fluorine se compose d'ions Ca^{2+} et F^- tels que :



en fonction des stœchiométries observées.

En toute rigueur la correspondance se fait avec la structure de type anti-fluorine Na_2O qui se compose des ions Na^+ et O^{2-} .

La correspondance est alors :



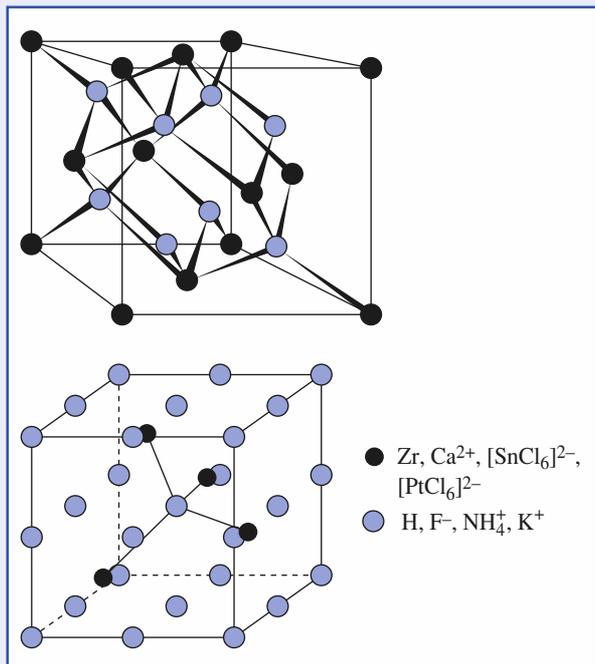
b) La stœchiométrie de cet hydrure induit à passer aux correspondances :



La structure de cet hydrure est donc isotype avec celle de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ au travers de la correspondance :



Les deux schémas ci-dessous représentent deux façons de décrire les structures de ZrH_2 , CaF_2 , $(NH_4)_2SnCl_6$ et K_2PtCl_6 suivant le réseau-hôte choisi :

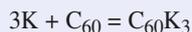


c) Ces divers composés font intervenir tous les types de liaisons chimiques du programme : liaisons ionique, covalente et métallique. Malgré leurs énormes différences en terme de propriétés, ils peuvent se décrire suivant un raisonnement unifié.

16 Analogie structurale entre un « buckide » K_3C_{60} et Fe_3Al

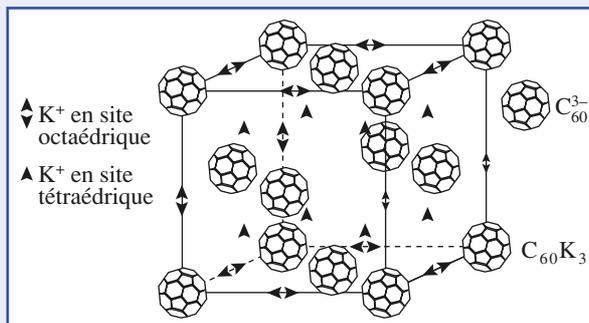
1 ■ L'élément potassium fait partie de la première colonne de la classification périodique. Cet alcalin de configuration électronique $[Ar]4s^1$ est électropositif et susceptible de donner l'ion potassium K^+ isoélectronique avec l'argon.

La réaction observée correspond à une oxydation du potassium et à une réduction du C_{60} , à la structure de ballon de football (Buckminsterfullerène, footballène), soit à une réaction d'oxydoréduction :



Le fulleride associe trois ions K^+ à un ion C_{60}^{3-} .

2 ■ Les molécules C_{60} forment un réseau c.f.c. non compact qui présente des sites octaédriques et tétraédriques représentés sur la figure ci-après. Le nombre de sites octaédriques par maille est de 4, égal à celui de molécules C_{60} ; le nombre de sites tétraédriques est de 8. La stœchiométrie de 1 C_{60}^{3-} pour $3K^+$ impose un remplissage de tous les sites octaédriques et tétraédriques comme le montre la figure ci-après.



3 ■ Dans le composé intermétallique Fe_3Al les atomes de fer occupent tous les sites que détermine le sous-réseau des atomes d'aluminium de type cubique à faces centrées c.f.c. Les deux composés K_3C_{60} et Fe_3Al , cristallisant tous les deux dans le système cubique sont isostructuraux avec pour correspondance des positions des espèces :



4 ■ Alors que le fulleride est un composé ionique associant un cation simple K^+ avec un anion C_{60}^{3-} aux liaisons covalentes entre atomes de carbone, Fe_3Al est un composé de caractère essentiellement métallique.

Les structures chimiques de part la symétrie qui les gouverne peuvent être identiques ou isotopes tout en appartenant à des domaines totalement distincts de la chimie. La nature des liaisons intervient alors au second degré, le couple énergie-symétrie impose de fait sa loi.

17 La neige carbonique ou carbo-glace : CO_2 à l'état solide

1 ■ Il s'agit d'une transformation physique de la matière de l'état solide à l'état gazeux, sans transition par le liquide. La carboglace est un composé moléculaire dont la cohésion cristalline est très faible. L'étude du diagramme de Clapeyron (cf. cours de Thermodynamique Physique) montre, qu'à la pression atmosphérique, seul l'équilibre $CO_2(\text{solide}) = CO_2(\text{gaz})$ est possible.

2 ■ La molécule CO_2 est linéaire, l'atome de carbone étant selon la formulation de Gillespie (ou V.S.E.P.R.) de type AX_2E_0 pour une écriture de Lewis : $\overline{O} = C = \overline{O}$

3 ■ Le groupe de translations correspondant à l'équation $\vec{t} + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (m, n et $p \in \mathbb{Z}$), appliqué à la brique élémentaire de matière que constitue une maille avec son contenu, génère le cristal infini parfait 3D. Le schéma (a) représente huit mailles de la structure triplement périodique dont sept se déduisent de la maille sur la droite par les translations : $\vec{t}_1 = -\vec{a}$, $\vec{t}_2 = -\vec{b}$, $\vec{t}_3 = -(\vec{a} + \vec{b})$, $\vec{t}_4 = -\vec{c}$, $\vec{t}_5 = -(\vec{a} + \vec{c})$, $\vec{t}_6 = -(\vec{b} + \vec{c})$, $\vec{t}_7 = -(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$.

4 ■ a) Les molécules CO_2 se positionnent aux sommets de la maille et aux centres des faces et il en résulte :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4.$$

b) Les molécules aux sommets de la maille et aux centres des faces (xOy) ont la même orientation, différente de celles des molécules aux centres des faces (yOz) et (xOz).

Pour que des motifs soient structurellement équivalents ils doivent admettre un ordre double : ordre *positionnel* et ordre *orientationnel*.

c) Les molécules de même orientation sont positionnées d'une manière identique à celle observée dans le diiode. L'ordre est double pour ces molécules, mais il doit encore respecter la symétrie de la maille, ici cubique et non plus orthorombique comme dans le diiode : la carboglace ne cristallise pas dans le mode S de Bravais (qui n'existe pas pour le système cubique).

d) Le mode de réseau est un **mode cubique primitif** soit **cP** dans la notation des quatorze modes de réseaux de Bravais qui décrivent toute la matière cristallisée.

e) Les **centres de gravité des molécules CO_2** forment un sous-réseau qui est **cubique à faces centrées (cF)**. Ce sous-réseau correspond à la position uniquement des atomes de carbone.

5 ■ La liaison C–O est plus courte à l'état solide que gazeux, à la différence de ce qui est observé généralement notamment dans le diiode. Cette propriété au niveau microscopique explique celle observée à l'échelle macroscopique de sublimation sous pression atmosphérique à basse température : les interactions intermoléculaires de van der Waals sont quasi nulles dans le solide et les molécules de carboglace sont « individualisées » comme pour un gaz parfait.

6 ■ La distance $d = 319$ pm est la distance minimale à laquelle se situent deux molécules de dioxyde de carbone voisines lorsque l'énergie du système est minimale. Les molécules de CO_2 n'étant liées que par interaction de van der Waals, cette distance est par définition le double du rayon de van der Waals du dioxyde de carbone $R_{\text{vdw}}(\text{CO}_2) = 160$ pm.

7 ■ a) Avec ${}_{7}\text{N} : [\text{He}]2s^2 2p^3$ et ${}_{8}\text{O} : [\text{He}]2s^2 2p^4$, la formule de Lewis du protoxyde d'azote peut s'écrire :



CO_2 et N_2O possèdent tous deux seize électrons de valence et sont isoélectroniques. L'écriture de formules mésomères pour CO_2 :



fait apparaître une analogie entre N_2O et CO_2 , O^+ étant isoélectronique de N et N^+ de C.

b) Le caractère dissymétrique de la molécule N_2O au regard de CO_2 implique, dans le cas d'isostructuralité entre les deux solides, un désordre statique ou dynamique avec deux orientations des molécules N_2O à 180° l'une de l'autre.

8 ■ L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$\rho(\text{CO}_2) = \frac{4 \times 44 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (558 \cdot 10^{-12})^3},$$

soit : $\rho(\text{CO}_2) = 1,68 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

L'identité de masse molaire et de structure entre CO_2 et N_2O

implique : $\rho(\text{N}_2\text{O}) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{N}_2\text{O})} \cdot \rho(\text{CO}_2)$,

soit : $\rho(\text{N}_2\text{O}) = \left(\frac{558}{572}\right)^3 \times 1,68 \cdot 10^3 = 1,56 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

9 ■ a) L'application de la relation $C = \frac{\sum_i^4 \pi \cdot R_i^3}{V}$ détermine : $C(\text{CO}_2) = 0,12$ et $C(\text{N}_2\text{O}) = 0,11$.

b) Les deux inégalités $\rho(\text{CO}_2) > \rho(\text{N}_2\text{O})$ et $C(\text{CO}_2) > C(\text{N}_2\text{O})$ corroborent l'inégalité $T_{\text{fus}}(\text{CO}_2) > T_{\text{fus}}(\text{N}_2\text{O})$.

18 Polymorphisme du dioxygène

1 ■ a) L'application de la règle de l'octet détermine pour le dioxygène la formule de Lewis $\overline{\text{O}} = \overline{\text{O}}$ qui montre le caractère de double liaison covalente entre les deux atomes d'oxygène mais qui n'est pas en accord avec le caractère paramagnétique de cette espèce.

b) La cohésion d'un cristal moléculaire s'explique par des interactions à distance : les interactions de van der Waals.

c) L'énergie de cohésion cristalline du O_2 solide est de l'ordre du centième de l'énergie de liaison covalente O—O. La comparaison de ces deux énergies explique la désignation des « liaisons de van der Waals » comme des « interactions de non-liaison » ou interactions faibles selon une approche énergétique quantitative relative et non absolue.

2 ■ L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ détermine :

$$Z = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times (683 \cdot 10^{-12})^3 \times 1334}{32 \cdot 10^{-3}} = 8.$$

La maille cubique contient huit molécules O_2 , soit seize atomes d'oxygène.

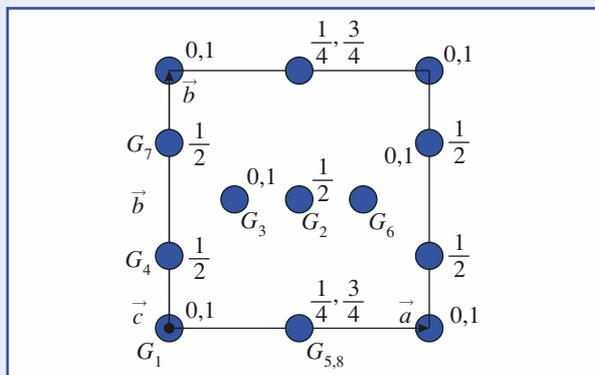
b) La définition de la compacité $C(\gamma - \text{O}_2) = \frac{\sum_i^4 \pi \cdot R_i^3}{V}$

détermine : $C(\gamma - \text{O}_2) = \frac{16 \times \frac{4}{3} \pi (73 \cdot 10^{-12})^3}{(683 \cdot 10^{-12})^3} = 0,082$.

c) La présence de huit motifs par maille ne permet pas de conclure sur le mode de réseau a priori. Seule la résolution structurale par exemple par radiocristallographie, permet d'affirmer que le mode est le mode P.

Remarque : Cet exemple montre que l'association $Z = 1, 2$ et 4 avec les modes de réseaux cubique simple (P), centré (I) et à faces centrées (F) par extrapolation des résultats relatifs aux structures des métaux ne permet pas d'identifier aisément toutes les structures.

d) En se limitant aux positions des centres de gravité G_i des molécules O_2 , il est possible de donner une vue projetée partielle de la structure de la variété allotropique $\gamma-O_2$:



On vérifie que $N(G_i) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) + 6 \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 8$, soit huit centres de gravité pour huit molécules dans la maille.

e) Le désordre est de nature orientationnel : les molécules O_2 pivotant autour de leurs centres de gravité G_i et n'ont donc pas toutes la même orientation.

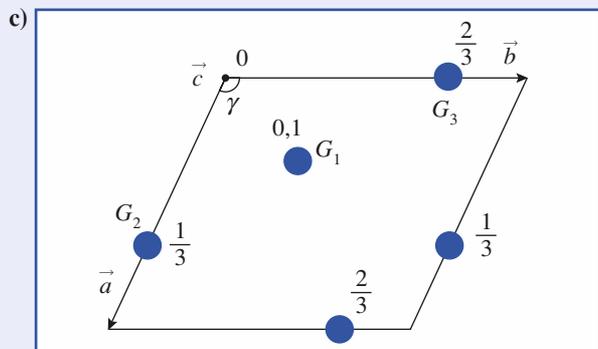
3 ■ a) Le volume d'une maille hexagonale est de la forme $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = (331 \cdot 10^{-12})^2 \times (1126 \cdot 10^{-12}) \times \frac{\sqrt{3}}{2}$;

soit : $V = (\beta-O_2) = 1,07 \cdot 10^{-28} \text{m}^3$.

b) L'application de la relation $Z = \frac{N_A \cdot V}{M}$ détermine le nombre de motifs O_2 par maille :

$$Z = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,07 \cdot 10^{-28} \times 1495}{32 \cdot 10^{-3}} = 3,$$

soit trois molécules par maille hexagonale.



On vérifie que $N(G_i) = 3 \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 3$, soit trois centres de gravité pour trois molécules dans la maille.

d) De la variété $\gamma-O_2$ à la variété $\beta-O_2$ disparaît le désordre orientationnel par abaissement de la température et en conséquence par diminution de l'agitation thermique des molécules.

$$e) C(\beta-O_2) = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi (73 \cdot 10^{-12})^3}{(1,07 \cdot 10^{-28})} = 0,091.$$

La compacité de la variété $\beta-O_2$ est supérieure à la compacité $\gamma-O_2$, ce qui est logique avec l'abaissement de température.

4 ■ a) Les molécules se positionnent aux sommets de la maille et aux centres de deux faces parallèles.

En conséquence :

$$Z(\alpha-O_2) = (8 \times 1/8) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 2.$$

L'orientation des molécules est unique, perpendiculaire au plan défini par les deux axes cristallins \vec{a} et \vec{b} . La maille contient deux nœuds, un en $(0, 0, 0)$ correspondant aux huit sommets et un second en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ soit aux centres de deux

faces parallèles. Le mode de réseau est donc mS.

b) L'expression du volume de maille à partir de la relation $V(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ détermine, dans le cas du système monochimique pour lequel $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = a b c \sin \beta$.

L'application numérique conduit à :

$$V(\alpha-O_2) = 6,95 \cdot 10^{-29} \text{m}^3.$$

c) L'application de la relation $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$ implique :

$$\rho = \frac{2 \times 32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 6,95 \cdot 10^{-29}},$$

soit : $\rho(\alpha-O_2) = 1,53 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La masse volumique augmente avec l'abaissement de température.

d) La compacité $C(\alpha-O_2) = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (73 \cdot 10^{-12})^3}{(6,95 \cdot 10^{-29})} = 0,094$.

La compacité augmente comme la masse volumique lorsqu'on diminue la température, de la variété $\gamma-O_2$ à $\alpha-O_2$ via $\beta-O_2$.

9

Applications du premier principe à la chimie

RAPPELS DE COURS

► GRANDEURS STANDARD D'UN SYSTÈME

• États standard d'un constituant

Quel que soit l'état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite standard, notée p^0 et conventionnellement fixée à 100 000 pascals. À chaque température, correspond un état standard particulier ; il est donc nécessaire de préciser la *température* pour définir l'état standard considéré.

- L'état standard, à la température T , d'un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression standard p^0 .
- L'état standard, à la température T , d'un constituant dans un état condensé (liquide ou cristal), pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique, à la même température T et sous la pression standard p^0 .

• États standard de référence d'un élément

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état standard du corps simple le plus stable dans l'état physique le plus stable, à cette température.

• Énergie interne et enthalpie molaires d'un corps pur

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps pur ne dépendent quasiment que de la température :

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_v(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \approx 0 ;$$
$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_P = C_p(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0 .$$

$C_v(T)$ et $C_p(T)$ sont les capacités calorifiques molaires à volume constant et sous pression constante du corps pur considéré.

• Énergie interne et enthalpie d'un mélange

Pour des mélanges de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable), on peut confondre l'énergie interne U et l'enthalpie H d'un système avec les grandeurs standard correspondantes U^0 et H^0 :

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx U^0 = \sum_i n_i \cdot U_{m,i}^0(T) ; \quad H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx H^0 = \sum_i n_i \cdot H_{m,i}^0(T) .$$

• Énergie interne et enthalpie d'un système fermé en réaction chimique

À température constante, l'énergie interne et l'enthalpie d'un système *fermé* en réaction chimique peuvent être considérées comme des fonctions affines de l'avancement ξ de la réaction :

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx U^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) \cdot U_{m,i}^0(T) ;$$

$$H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx H^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) \cdot H_{m,i}^0(T) .$$

▷ GRANDEURS DE RÉACTION

• Enthalpie et énergie interne de réaction

L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ , de l'enthalpie H

du système, les variables T et p étant bloquées : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.

L'énergie interne de réaction, $\Delta_r U$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ , de l'énergie

interne U du système, les variables T et p étant bloquées : $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.

• Enthalpie standard et énergie interne standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est à la dérivée partielle, par rapport à ξ , de l'enthalpie standard H^0 du système, la variable T étant bloquée :

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T) .$$

L'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^0$ est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ , de l'énergie interne standard U^0 du système, la variable T étant bloquée :

$$\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \cdot U_{m,i}^0(T) .$$

Les grandeurs standard de réaction, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$, ne dépendent que de l'équation écrite, de la température et de l'état physique des différents constituants.

• Relation entre enthalpie standard et enthalpie de réaction

Pour des systèmes formés de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable) :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T) \quad ; \quad \Delta_r U \approx \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i \cdot U_{m,i}^0(T) .$$

• Lois de Kirchhoff

La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ (respectivement l'énergie interne standard de réaction, $\Delta_r U^0$) est égale à la capacité calorifique standard de réaction sous pression constante $\Delta_r C_p^0$ (respectivement à volume constant, $\Delta_r C_v^0$) :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{pi}^0 = \Delta_r C_p^0 \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{vi}^0 = \Delta_r C_v^0 .$$

• Relation entre enthalpie standard et énergie interne standard de réaction

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) \approx R \cdot T \cdot \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i = R \cdot T \cdot \Delta_r n_{\text{gaz}} .$$

• Loi de Hess

Si l'équation \mathcal{C} d'une réaction \mathcal{R} peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations \mathcal{E}_i , l'enthalpie standard de cette réaction, à une température T , s'obtient, à partir des enthalpies standard des différentes réactions \mathcal{R}_i à la même température T , par une combinaison faisant intervenir les mêmes coefficients.

$$\text{Si } \mathcal{C} = \sum_i \alpha_i \cdot \mathcal{E}_i \text{ alors } \Delta_r H^0(T) = \sum_i \alpha_i \cdot \Delta_r H_i^0(T).$$

► RÉACTION DE FORMATION ET ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

- La *réaction de formation* d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle *une mole* de cette espèce, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent ; chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à la température T .
- L'enthalpie de la réaction standard de formation de l'espèce chimique X , à une température T et dans un état physique donné, est l'*enthalpie standard de formation* de cette espèce, notée $\Delta_f H^0$. D'après cette définition, l'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle.
- L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T).$$

► GRANDEURS DE RÉACTIONS PARTICULIÈRES

Pour les réactions qui suivent, l'influence de la température est faible et on confond $\Delta_r H^0(T)$ avec $\Delta_r U^0(0)$.

• Réactions d'ionisation et d'attachement électronique

- L'*enthalpie standard d'ionisation* de l'espèce M , à la température T , $\Delta_{\text{ion}} H^0(T)$, est quasiment égale à l'énergie interne standard, à 0 K, du processus $M(\text{g}) \rightarrow M^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$:

$$\Delta_{\text{ion}} H^0(T) \approx \Delta_{\text{ion}} U^0(0) = N_A \cdot e \cdot V_i,$$

où V_i désigne le potentiel d'ionisation de l'espèce M (en V) et e le quantum de charge.

- L'*enthalpie standard d'attachement (ou de fixation) électronique* sur l'espèce M , à la température T , est pratiquement confondue avec l'énergie interne standard, à 0 K, du processus $M(\text{g}) + e^-(\text{g}) \rightarrow M^-(\text{g})$:

$$\Delta_{\text{att}} H^0(T) \approx \Delta_{\text{att}} U^0(0).$$

- L'*affinité électronique* A.E. d'une espèce M est l'opposée de l'énergie interne standard de la réaction d'attachement électronique permettant de transformer l'espèce M en l'ion M^- :

$$\text{A.E.} = -\Delta_{\text{att}} H^0(T).$$

• Changement d'état physique

Pour un corps pur, le passage, sous pression constante et à température constante, d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est endothermique :

$$\Delta_{\text{fus}} H > 0 ; \quad \Delta_{\text{vap}} H > 0 ; \quad \Delta_{\text{sub}} H > 0.$$

La quantité de chaleur mise en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égale à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état. Elle est appelée *chaleur latente de changement d'état* ou enthalpie de changement d'état.

• Réaction de dissociation ; énergie de liaison

La *dissociation homolytique* de la liaison AB correspond au processus au cours duquel une mole de molécules à l'état gazeux est dissociée en radicaux monoatomiques A^\bullet et B^\bullet , à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres, selon l'équation :



L'énergie de dissociation homolytique de la liaison AB est égale à l'énergie interne standard de la réaction (hypothétique) de dissociation à 0 K :

$$D_{A-B} = \Delta_{\text{diss}}U^0(0 \text{ K}).$$

D_{A-B} est une quantité positive. L'enthalpie standard de dissociation de la molécule AB à la température T , $\Delta_{\text{diss}}H^0(T)$, est pratiquement confondue avec l'énergie de dissociation D_{A-B} .

L'énergie (ou l'enthalpie) de la liaison XY , notée E_{XY} , est la valeur moyenne des énergies (ou des enthalpies) de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

$$\Delta_r H^0(T) \approx \sum E_{\text{(liaisons rompues)}} - \sum E_{\text{(liaisons formées)}}.$$

• Enthalpie standard d'atomisation

L'enthalpie standard d'atomisation d'une espèce est pratiquement égale à l'énergie interne standard de la réaction à 0 K au cours de laquelle une mole de cette espèce, à l'état gazeux, est dissociée en ses atomes constitutifs, à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres, selon l'équation $M_p X_n(g) = pM(g) + nX(g)$:

$$\Delta_{\text{at}}H^0(T) \approx \Delta_r U^0(0 \text{ K}).$$

► EFFETS THERMIQUES D'UNE RÉACTION

Pour étudier les effets thermiques des réactions, nous considérerons que la composition de l'état final est connue, souvent parce que la réaction est supposée quantitative.

Ce type de démarche est mis en œuvre dans de nombreuses situations, comme l'étalonnage d'un calorimètre, la détermination de la température maximale atteinte par un mélange réactionnel... En général, au cours de l'évolution, la température et l'avancement varient simultanément.

• Pour déterminer les caractéristiques de l'état final, on peut proposer les étapes suivantes.

- Définir précisément le système initial, en tenant éventuellement compte de la présence de constituants inertes dans le mélange réactionnel.
- Analyser les caractéristiques de la transformation effectuée, en répondant aux questions suivantes :
 - les états extrêmes sont-ils des états d'équilibre ?
 - quelles grandeurs (matière, énergie, chaleur, volume,...) le système est-il susceptible d'échanger avec le milieu extérieur ?
 - quelle(s) relation(s) entre les paramètres du milieu extérieur et ceux du système en découle(nt) ?
- Appliquer le Premier Principe en mettant, si possible, en évidence la conservation d'une fonction d'état du système.
- Utiliser les propriétés des fonctions d'état pour proposer un chemin permettant, compte tenu des données fournies, d'analyser plus simplement les échanges énergétiques.

• Transformations monothermes sans travail utile

Au cours d'une réaction chimique se déroulant de manière isochore et monotherme entre deux états d'équilibre thermique, le transfert thermique $Q_{V1 \rightarrow 2}$ entre le système et le milieu est une fonction affine de l'avancement de la réaction :

$$Q_{V1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^0 \cdot d\xi \approx \Delta_r U^0 \cdot (\xi_2 - \xi_1).$$

- Au cours d'une réaction se déroulant de manière monobare et monotherme entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique $Q_{p1 \rightarrow 2}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction :

$$Q_{p1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 \cdot d\xi \approx \Delta_r H^0 \cdot (\xi_2 - \xi_1).$$

• Température maximale atteinte par un système en réaction chimique

- Les effets d'un système en réaction chimique exothermique sur son environnement (l'extérieur du système) dépendent fortement de la compétition entre la transformation d'énergie interne chimique en énergie interne thermique et le transfert thermique vers le milieu extérieur :
 - si ces échanges sont instantanés, la température du système reste constante : l'évolution du système est isotherme et l'état final est le même que celui d'une *transformation monotherme* ;
 - si ces échanges sont nuls parce que la paroi est adiabatique, la température du système s'élève et tend vers une valeur appelée *température de réaction adiabatique*.

La **température de réaction adiabatique** est la température maximale que peut atteindre un système en réaction chimique.

- La **température de flamme adiabatique** est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sous pression constante.

Pour une transformation adiabatique et isobare : $Q = 0$ et $Q = \Delta H$. L'enthalpie du système reste constante.

En considérant, par exemple, comme chemin fictif la réaction, puis l'échauffement du mélange obtenu, on obtient la relation :

$$(\xi_{\max} - \xi_0) \cdot \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_{\max}) \cdot dT = 0.$$

On obtient ainsi une équation en T_2 qui fournit la valeur de la température finale T_2 .

• Réacteur chimique en régime permanent

Les grandes synthèses industrielles se déroulent dans des réacteurs alimentés en permanence en réactifs et d'où s'écoule un mélange contenant les produits formés et les réactifs non consommés ; hormis dans les moments qui suivent la mise en fonctionnement du réacteur, celui-ci fonctionne en régime stationnaire (ou permanent).

Dans un réacteur chimique en régime permanent, la variation d'enthalpie d'un système fermé Γ , entre l'entrée et la sortie, est égale au transfert thermique entre le réacteur et le milieu extérieur pendant la durée nécessaire à l'entrée de Γ dans le réacteur :

$$(H)_{s\Gamma} - (H)_{e\Gamma} = Q.$$

Cette relation, qui découle directement du Premier Principe, permet d'étudier les transformations chimiques se déroulant dans un réacteur de conversion. En particulier lorsque le réacteur est adiabatique, $Q = 0$ et :

$$(H)_{s\Gamma} = (H)_{e\Gamma}.$$

• Approximation d'Ellingham

Sur un intervalle de température peu étendu et en l'absence de changement de phases de l'une des espèces, on peut négliger les variations des enthalpies (et des énergies internes) standard de réaction avec la température. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham.

É N O N C É S

1 Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction

1 ■ Le *reforming* de l'heptane (g) fournit du toluène $C_6H_5CH_3$ (g) et du dihydrogène. Écrire l'équation de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2 ■ À 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de $+ 237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l'expression de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ en fonction de la température :

a) en utilisant les capacités calorifiques standard à 298 K ;

b) en utilisant les capacités calorifiques standard valables entre 298 K et 1 000 K.

3 ■ Calculer sa valeur à 750 K dans les deux cas.

Données :

Capacités calorifiques molaires standard sous pression constante C_p^0 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

• À 298 K : C_7H_{16} (g) : 166,0 ; H_2 (g) : 28,8 ;

$C_6H_5CH_3$ (g) : 103,7.

• Entre 298 et 1 000 K :

C_7H_{16} (g) : $98,75 + 0,29T$;

H_2 (g) : $28,3 + 0,002T$;

$C_6H_5CH_3$ (g) $46,4 + 0,229T$.

Conseils

2) Appliquer la loi de Kirchhoff.

3) Prendre garde aux unités $\Delta_r H^0$ est en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et C_p^0 est en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 Obtention du molybdène

Le métal molybdène est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques de l'acier. Il est obtenu par réduction de son trioxyde par le dihydrogène.

1 ■ Écrire l'équation faisant intervenir une mole de trioxyde. Le métal et son oxyde sont solides ; l'eau formée est à l'état de vapeur. À 298 K, l'enthalpie standard de réaction est égale à $19,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Déterminer l'énergie interne standard de cette réaction.

2 ■ En pratique, la réduction du trioxyde a lieu dans un four électrique de volume constant à $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, puis son énergie interne standard. La réaction est-elle endo ou exothermique ?

b) Déterminer l'énergie électrique consommée par la préparation de 1,00 kg de molybdène à partir de l'oxyde pris à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données :

• À 298 K : $\Delta_f H^0$ (H_2O , g) = $- 241,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

• Entre 298 et 1 000 K, C_p^0 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H_2 (g) : 28,8 ;

Mo (s) : 25,2 ;

H_2O (g) : 35,6 ;

MoO_3 (s) : 91,8.

On confondra C_p et C_v pour les solides.

Conseils

1) Prendre en compte l'état physique des différents composés.

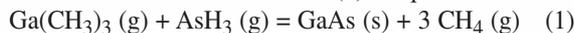
2) a) Utiliser la loi de Kirchhoff.

b) Tenir compte de la température initiale du système. Utiliser la relation de Mayer pour obtenir C_v pour les gaz.

3 Préparation d'un semi-conducteur

D'après concours e3a MP, 2002.

Les matériaux semi-conducteurs de la famille de l'arséniure de gallium possèdent des propriétés optiques originales qui les rendent très bien adaptés au traitement du signal optique. Une méthode permettant d'obtenir des couches d'arséniure de gallium GaAs (s) d'épaisseur bien contrôlée est basée sur la réaction (1) d'équation :



1 ■ Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K.

2 ■ On veut former une couche d'arséniure de gallium de 0,5 mm d'épaisseur sur un disque de 10 cm de diamètre, grâce à la réaction (1) réalisée à 750 K sous une pression constante. La masse volumique de GaAs est de $5,31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Quel est le transfert thermique à assurer pour maintenir la température à 750 K ?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K :

corps	GaAs (s)	$Ga(CH_3)_3$ (g)	AsH_3 (g)	CH_4 (g)
$\Delta_f H^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	- 89	- 35	66	- 75

On se placera dans l'approximation d'Ellingham.
 Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Conseils

- 1) Prendre en compte l'état physique des différents composés.
- 2) Utiliser le fait que les corps simples dans leur état standard de référence ont une enthalpie standard de formation nulle.

4 Propulsion spatiale

La 1,1-diméthylhydrazine, encore appelée diméthylhydrazine *asymétrique* ou DMHA, est utilisée en propulsion spatiale : ainsi le premier étage des lanceurs *Ariane* est constitué de quatre moteurs Viking qui forment le bloc propulseur Drakkar. Ces moteurs sont alimentés avec le couple de propergols liquides DMHA-tétraoxyde de diazote. Un des avantages de ce couple est son *hypergolicité*, c'est-à-dire que ses deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre.

1 ■ Sachant que lors de la combustion, qui sera supposée s'effectuer à pression constante de 1 bar et à température de 298 K, on forme essentiellement du diazote, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, écrire l'équation de la réaction du mélange DMHA-tétraoxyde de diazote. Calculer son enthalpie standard.

2 ■ En supposant que les composés formés restent non dissociés à haute température, estimer la température *maximale théorique* des gaz issus de la combustion du mélange stœchiométrique DMHA-tétraoxyde de diazote. Pourquoi la valeur ainsi trouvée est-elle supérieure à la valeur réelle ?

3 ■ Sachant que dans *Ariane IV*, on utilise 48 tonnes de DMHA et que le bloc propulseur consomme 1 t/s de propergols, calculer, dans les conditions stœchiométriques :

- a) la masse de propergols dans les réservoirs du premier étage ainsi que la durée de fonctionnement de cet étage lors d'un lancement ;
- b) la masse de gaz dégagés pendant cette durée.

Données :

- ΔH° (kJ.mol⁻¹) à 298 K :
 $\Delta_f H^\circ$: H₂O (g) : - 241,83 ; CO₂ (g) : - 393,51 ;
 N₂H₂(CH₃)₂ (ℓ) : + 51,6 ; N₂O₄ (g) : - 19,5.

- C_p^0 (J.K⁻¹.mol⁻¹) :
 N₂ (g) : 27,88 + 4,27 . 10⁻³ . T ;
 H₂O (g) : 30,01 + 10,71 . 10⁻³ . T ;
 CO₂ (g) : 44,16 + 9,04 . 10⁻³ . T.
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

Ce problème propose le calcul d'une « température de flamme adiabatique ».

2) Suivre la méthode détaillée dans les *Rappels de cours* : définir le système étudié, analyser les échanges, appliquer le Premier Principe en utilisant les propriétés des fonctions d'état. Choisir un chemin en tenant compte des données fournies par l'énoncé.

5 Consommation d'énergie d'une cimenterie

D'après Concours Communs Polytechniques TSI, 2003.

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1 700 K, d'un mélange de calcaire CaCO₃ et d'argile (constituée de SiO₂ et Al₂O₃). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca₃SiO₅ formé selon la réaction totale (1) :



1 ■ L'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K est :

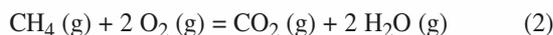
$$\Delta_r H_1^0 = + 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}.$$

- a) La réaction est-elle exo ou endothermique ?
- b) Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante C_p^0 des réactifs et des produits de la réaction pour que $\Delta_r H_1^0$ soit indépendante de la température ?
 On admet dans la suite que $\Delta_r H_1^0$ peut être considérée comme indépendante de la température.

2 ■ On souhaite déterminer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de CaCO₃ (s) selon la réaction (1) effectuée à 1 700 K sous la pression $p^0 = 1 \text{ bar}$.

- a) Écrire la relation entre Q_p et $\Delta_r H_1^0$.
- b) Calculer Q_p .

3 ■ L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut :
 $\Delta_r H_2^0 = - 830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}.$

- a) On étudie la combustion sous la pression standard $p^0 = 1 \text{ bar}$, d'un mélange stœchiométrique de méthane CH₄ (g) et d'air, initialement à 298 K. On rappelle que l'air est constitué de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités respectives ?

b) Effectuer une estimation de la valeur de la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur ;
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_p^0 sont indépendantes de la température.

c) On veut utiliser, pour effectuer la réaction (1), la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1 700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2).

Quelle masse de méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1) ?

Données :

Capacités thermiques molaires standard sous pression constante C_p^0 :

corps	$\text{CH}_4(\text{g})$	O_2	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	71	35	32	53	41

Conseils

- 1) b) Revoir la loi de Kirchhoff.
- 2) Tenir compte des nombres stœchiométriques de l'équation (1).
- 3) b) et c) Suivre la méthode détaillée dans les *Rappels de cours* : définir le système étudié, appliquer le Premier Principe en utilisant les propriétés des fonctions d'état. Choisir un chemin en tenant compte des données fournies par l'énoncé.

6 Utilisation des enthalpies de combustion

Les chaleurs de combustion des corps organiques sont généralement importantes. Elles ont été mesurées avec une grande précision (erreur relative inférieure à 0,01 %) et peuvent donc être utilisées pour calculer d'autres enthalpies de réaction. Les tables fournissent les enthalpies standard de combustion à 298 K, $\Delta_c H^0$, d'un certain nombre de corps. Dans tous les cas, les produits de combustion sont le dioxyde de carbone gazeux et l'eau liquide.

Déterminer les enthalpies standard des réactions suivantes, à 298 K :

- glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$
 $= 2 \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{s})$ acide lactique ;
- cyclopropane $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ propène ;
- benzène $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\ell)$ cyclohexane ;
- benzène $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) = 3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ acétylène.

Données :

Enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^0$ à 298 K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

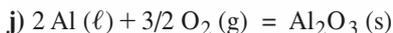
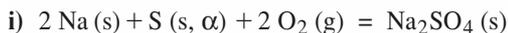
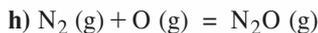
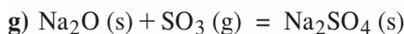
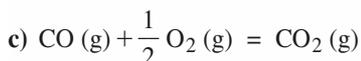
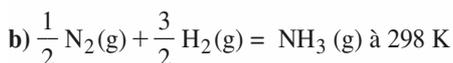
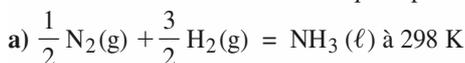
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) : -2\,808$; $\text{C}_6\text{H}_{12}(\ell) : -3\,920$;
 acide lactique (s) : $-1\,344$; $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) : -3\,268,1$;
 cyclopropane $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) : -2\,091$;
 propène $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) : -2\,058,2$; $\text{H}_2(\text{g}) : -285,83$;
 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) : -1\,299,6$.

Conseil

Constituer un cycle de réactions pour passer des réactifs aux produits par l'intermédiaire du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

7 Réaction de formation ?

Parmi les réactions suivantes, quelles sont les réactions de formation à 298 K ? Justifier chaque réponse.



Données :

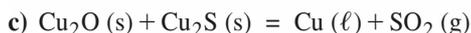
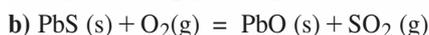
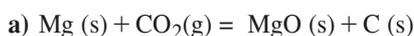
Sous un bar : $\theta_{\text{éb}}(\text{NH}_3) = -33 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 933 \text{ K}$.

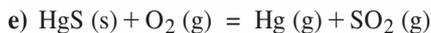
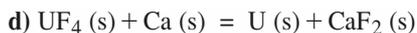
Conseil

Revoir, dans les *Rappels de cours*, la définition de l'état standard de référence et le rôle de l'état physique des produits et des réactifs.

8 Utilisation des enthalpies standard de formation

Équilibrer les équations des réactions suivantes et déterminer leur enthalpie standard $\Delta_r H^0$ à 298 K. Quelles sont les réactions exothermiques ?





Données :

$\Delta_f H^0$ (kJ.mol⁻¹) à 298 K :

CaF₂ (s) : - 1 219,9 ; SO₂ (g) : - 296,81 ;

Cu₂S (s) : - 79,5 ; UF₄ (s) : - 1 854 ;

Cu (ℓ) : + 10,2 ; PbO (s) : - 314,4 ;

CO₂ (g) : - 393,51 ; PbS (s) : - 94,3 ;

Hg (g) : 61,33 ; Cu₂O (s) : - 168,6 ;

MgO (s) : - 601,6 ; HgS (s) : - 58,2 .

Conseil

Utiliser la relation $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0$.

9 Variation de l'enthalpie d'un corps pur avec la température

Déterminer la variation d'enthalpie d'un système comportant 5,00 moles d'aluminium au cours d'une transformation sous pression constante à 101,3 kPa, où la température passe de $T_0 = 298$ K à $T_1 = 2\,900$ K .

Données relatives au métal aluminium :

Sous la pression de 101,3 kPa :

température de fusion : $T_{\text{fus}} = 933$ K ;

chaleur latente de fusion : $L_{\text{fus}} = 397$ kJ.kg⁻¹ ;

température de vaporisation : $T_{\text{vap}} = 2\,740$ K ;

chaleur latente de vaporisation : $L_{\text{vap}} = 10,5 \cdot 10^3$ kJ.kg⁻¹ ;

chaleur massique du solide : $c_s = 900$ J.kg⁻¹ K⁻¹ ;

chaleur massique du liquide : $c_\ell = 1\,090$ J.kg⁻¹ K⁻¹ ;

chaleur massique de la vapeur : $c_g = 770$ J.kg⁻¹ K⁻¹ ;

masse molaire : $M = 27,0$ g.mol⁻¹ .

Conseil

Cet exercice fait appel aux changements d'états, vus en Physique. Revoir la définition des chaleurs latentes dans les *Rappels de cours*.

10 Changement d'état et enthalpie de réaction

La seconde étape de la métallurgie du titane fait intervenir la réaction de réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium, lequel est oxydé en chlorure de magnésium.

1 ■ Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu 1 mole de tétrachlorure de titane et calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K, en tenant compte de l'état physique des différents constituants.

2 ■ Exprimer $\Delta_r H^0$ de la réaction en fonction de la température entre 25 et 1 000 °C. Tracer la courbe correspondante.

3 ■ Industriellement, cette réaction est conduite à 800 °C ; calculer l'enthalpie standard de réaction à cette température.

Données :

• Sous 1 bar :

corps pur	Mg	Ti	MgCl ₂	TiCl ₄
T_{fus} (°C)	651	1 660	714	- 25
$\Delta_{\text{fus}} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	8,96	18,6	43,1	9,67
$T_{\text{éb}}$ (°C)	1 107	3 318	1 437	136
$\Delta_{\text{vap}} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	127,6	425,3	156,3	35,8

• $\Delta_f H^0$ (kJ.mol⁻¹) à 298 K :

TiCl₄ (ℓ) : - 804,3 ; MgCl₂ (s) : - 641,8.

• C_p^0 (J.K⁻¹.mol⁻¹) :

TiCl₄ (ℓ) : 145 ; TiCl₄ (g) : 106 ; Ti (s) : 25,1 ;

MgCl₂ (s) : 71,7 ; MgCl₂ (ℓ) : 92,5 ;

Mg (s) : 24,3 ; Mg (ℓ) : 32,9 ; Mg (g) : 20,95.

Conseils

2) Sur un axe gradué en température, indiquer les changements de phases qui s'observent entre 25 °C et 800 °C.

Noter qu'en l'absence de changement de phase, $\Delta_r H^0$ est une fonction continue de T .

Revoir le paragraphe 8.2. du chapitre 10 de *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI* pour l'influence des changements d'état sur les enthalpies de réaction.

11 Enthalpie de liaison P/P

Calculer les enthalpies de liaison P-H et P-P à partir des données relatives à la phosphine PH₃ et à la diphosphine P₂H₄.

Données :

$\Delta_f H^0$ (kJ.mol⁻¹) : P (g) : 333,9 ; H (g) : + 218,0 ;

PH₃ (g) : + 23,1 ; P₂H₄ (g) : 20,9

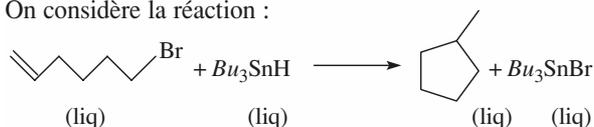
Conseil

Écrire les formules de Lewis de PH₃ et P₂H₄ puis utiliser les réactions d'atomisation, en admettant que les enthalpies de liaison sont indépendantes du reste de la molécule (cf. *H Prépa, Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitres 7 et 10*).

12 Étude d'une cyclisation

D'après Concours Mines d'Alès, Albi, Douai, Nantes, 2002.

On considère la réaction :



1 ■ Faire un bilan des liaisons formées et rompues au cours de cette transformation.

2 ■ Représenter un cycle thermodynamique permettant de calculer l'enthalpie standard de la réaction à 25°C. Exprimer puis calculer cette grandeur.

3 ■ En déduire l'enthalpie standard de la réaction à 60 °C, température à laquelle tous les composés sont encore liquides.

4 ■ La réaction est-elle endothermique ou exothermique dans le sens de la formation du méthylcyclopentane ?

Établir l'expression puis calculer la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors de la transformation, supposée totale, de deux moles de 6-bromohex-1-ène, à 60 °C, sous $p = 1$ bar.

Données :

• Énergies moyennes de liaison à 298 K, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:
 C—Br : 285 ; C—Sn : 226 ; C—H : 411 ; C—C : 346 ;
 C=C : 602 ; Sn—Br : 273 ; Sn—H : 308.

• Enthalpies standard de vaporisation à 298 K, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

méthylcyclopentane (ℓ) : 32,0 ;

6-bromohex-1-ène (ℓ) : 35,0 ;

Bu_3SnH (ℓ) : 45,0 ;

Bu_3SnBr (ℓ) : 55,0.

• Capacités thermiques molaires standard (supposées indépendantes de la température) :

espèces	C_p^0 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
méthylcyclopentane (ℓ)	150
6-bromohex-1-ène (ℓ)	185
Bu_3SnH (ℓ)	200
Bu_3SnBr (ℓ)	220

Conseils

2) Prendre en compte l'état physique des réactifs et des produits pour exploiter les énergies de liaisons fournies.

4) Relier la variation d'enthalpie du système et l'enthalpie standard de réaction.

13 Enthalpie de liaison CS

1 ■ Calculer l'enthalpie standard de formation du sulfure de carbone gazeux CS_2 , sachant que la chaleur latente massique de vaporisation de CS_2 est de $360 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 ■ Écrire la formule de Lewis du sulfure de carbone et calculer l'enthalpie de liaison CS dans cette molécule.

3 ■ Déterminer de même l'enthalpie de liaison CO dans le dioxyde de carbone CO_2 .

4 ■ Déduire des résultats précédents l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone COS gazeux.

Données :

• $\Delta_f H^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K :

CS_2 (ℓ) : +87,9 ; C (g) : +716,7 ; CO_2 (g) : -393,5 ;

O (g) : 249,2 ; S (g) : 277,2 ; O (g) : 249,2 .

• Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C : 12,01 ; S : 32,1 .

Conseils

• Constituer des cycles de réactions, pour passer des corps simples aux produits gazeux, par l'intermédiaire des atomes gazeux.

• Écrire la configuration électronique des éléments considérés.

14 Détermination d'une énergie réticulaire

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est définie comme l'énergie interne standard de la réaction à 0 K au cours de laquelle une mole du cristal est dissociée en ses ions constitutifs, à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres, selon l'équation :

$$M_p X_n (\text{s}) = p M^{n+} (\text{g}) + n X^{p-} (\text{g}) \quad E_{\text{rét}} = \Delta_r U^0(0 \text{ K}).$$

L'enthalpie réticulaire standard d'un cristal ionique est pratiquement égale à son énergie réticulaire :

$$\Delta_{\text{rét}} H^0(T) \approx E_{\text{rét}}.$$

Déterminer l'énergie réticulaire du cristal d'oxyde de magnésium MgO grâce aux données fournies.

Données :

À 298 K, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

• enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$:

Mg (g) : 147,1 ; O (g) : 249,2 ; MgO (cr) : -601,6 ;

• enthalpie standard d'ionisation :

$\Delta_{\text{ion}} H^0$ (Mg) = 737,7 ; $\Delta_{\text{ion}} H^0$ (Mg^+) = 1 450,7 ;

• affinité électronique : A.E.(O) = 141 ; A.E.(O^-) = -851.

Conseils

• Revoir les définitions de l'affinité électronique et de l'enthalpie standard d'ionisation.

- Utiliser un cycle de réactions faisant intervenir les données fournies.

15 Chimie de l'ionosphère

Dans la haute atmosphère, le rayonnement solaire comporte des photons suffisamment énergétiques pour provoquer l'ionisation de certains constituants : cette région est pour cela appelée *ionosphère*.

1 ■ Au-dessus de 200 km d'altitude, l'oxygène atomique est un constituant important de l'atmosphère. Il peut capter un photon et subir la réaction :



À partir de quelle longueur d'onde un photon peut-il provoquer cette réaction ?

2* ■ Le cation O^+ peut alors réagir sur le diazote selon :

$$\text{O}^+ + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{N}.$$

Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction.

3* ■ Les cations formés peuvent capter les électrons libres. On peut envisager deux processus pour NO^+ :



Déterminer l'enthalpie standard de ces réactions.

En comparant ces valeurs à l'énergie de liaison de la molécule NO, montrer que l'un de ces processus n'est pas réalisable dans un milieu aussi dilué que la haute atmosphère.

Données :

- $V_{\text{ion}}(\text{O}) = 13,62 \text{ V}$; $\Delta_f H^0(\text{NO}, \text{g}) = 90,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_f H^0(\text{O}, \text{g}) = 249,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_{\text{ion}}(\text{NO}) = 9,26 \text{ V}$;
- $\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{N}_2, \text{g}) = 945,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Conseils

- 1) Exprimer l'énergie E d'une mole de photons de longueur d'onde λ : $E : N_A \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}$.
- 2) et 3) • Constituer un cycle permettant de passer des réactifs aux produits par l'intermédiaire d'une réaction entre espèces neutres.
 - Relier le potentiel d'ionisation V_{ion} à l'enthalpie standard d'ionisation.

16 **Préparation industrielle du chrome

Le métal chrome est préparé industriellement par *aluminothermie* du trioxyde de dichrome Cr_2O_3 : on prépare un mélange de poudre d'aluminium et de trioxyde de dichrome que l'on introduit dans un creuset en acier, garni

de briques réfractaires. On initie la réaction qui, très exothermique, se poursuit ensuite d'elle-même : on obtient du chrome et de l'oxyde d'aluminium ou *alumine*.

1 ■ Donner la structure électronique de l'aluminium ($Z = 13$) à l'état fondamental. En déduire la formule des ions qu'il donne. Quelle est la formule de l'alumine ?

2 ■ Écrire l'équation de la réaction de préparation du chrome. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

3* ■ On suppose que les pertes thermiques au cours de la réaction sont négligeables et qu'aucun changement de phase n'intervient. Calculer la température atteinte par le mélange réactionnel lorsque la température initiale est de 298 K. Commenter le résultat obtenu.

4 ■** Quel est en réalité l'état physique du chrome obtenu ? Quel est celui de l'alumine ? Quelle est la température finale ?

L'obtention de liquides est-elle un avantage ou un inconvénient pour la préparation du chrome ?

Données :

Alumine : $\Delta_f H^0(\text{s}; 298 \text{ K}) = -1\,676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$T_{\text{fus}} = 2\,015 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 108,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$C_p^0(\text{s}) = 121 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$C_p^0(\ell) = 138 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cr_2O_3 : $\Delta_f H^0(\text{cr}; 298 \text{ K}) = -1\,139,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cr : $T_{\text{fus}} = 1\,907 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 20,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$C_p^0(\text{s}) = 32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_p^0(\ell) = 39,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'alumine liquide et le chrome liquide ne sont pas miscibles.

Conseils

Après une question élémentaire d'atomistique, l'exercice demande un calcul analogue à celui d'une « température de flamme adiabatique ». Son originalité réside dans l'existence de plusieurs changements d'état physiques pouvant accompagner la réaction chimique.

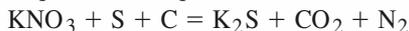
1) Appliquer le principe de construction et les règles de Pauli et de Klechkowski.

3) Suivre la méthode détaillée dans les *Rappels de cours* : définir le système étudié, analyser les échanges, appliquer le Premier Principe en utilisant les propriétés des fonctions d'état. Choisir un chemin en tenant compte des données fournies par l'énoncé. Celui-ci ne fournissant aucune information sur le creuset où se déroule la réaction, supposer que la capacité calorifique du creuset est négligeable devant celle du mélange réactionnel.

4) Utiliser le résultat de la question **3)** pour faire une hypothèse sur l'état physique des produits. Ne pas oublier de vérifier que le résultat du calcul est compatible avec l'hypothèse faite.

17 Poudre noire

La *poudre noire* est un mélange de nitrate de potassium, de soufre et de carbone. Lorsqu'elle déflagre, il se produit la réaction d'équation non équilibrée :



1 ■ Équilibrer l'équation. Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, que cette réaction est une réaction d'oxydoréduction.

2 ■ Calculer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ pour cette réaction à 25 °C.

3 ■ Cette réaction se fait à 650 °C. On cherche à déterminer si elle peut être *auto-entretenu*, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 650 °C.

b)* On suppose que 50% de la chaleur libérée est dissipée dans le milieu. À quelle température serait portée un mélange stœchiométrique, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée lors de la déflagration à 650 °C. Conclure sur la possibilité de caractère *auto-entretenu* de la réaction.

Données :

$$\text{CO}_2(\text{g}) : \Delta_f H^0 = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_p^0 = (30,53 + 12,99 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{N}_2(\text{g}) : C_p^0 = (27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{KNO}_3(\text{s}) : \Delta_f H^0 = -492,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_p^0 = 96,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{C}(\text{graph}) : C_p^0 = (11,29 + 10,87 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{S}(\text{s}) : C_p^0 = 31,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{K}_2\text{S}(\text{s}) : \Delta_f H^0 = -419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_p^0 = 75,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Conseils

Après une question élémentaire d'oxydoréduction, l'exercice propose de vérifier le caractère *auto-entretenu* de la réaction. C'est une question classique qui correspond à différentes situations : pyrométallurgie, explosif...

1) Utiliser les nombres d'oxydation pour équilibrer l'équation. Revoir, si nécessaire, *H Prépa Chimie, 1^{re} année, MPSI-PTSI, chapitre 5, § 1.*

2) Tenir compte de l'état physique des différents constituants.

3) a) Appliquer la relation de Kirchhoff.

b) Suivre la méthode détaillée dans les *Rappels de cours* : définir le système étudié (l'énoncé ne fournissant aucune information sur l'environnement du

milieu réactionnel, considérer que le support fait partie du milieu extérieur), analyser les échanges. Appliquer le Premier Principe en utilisant les propriétés des fonctions d'état. Choisir un chemin en tenant compte des données fournies par l'énoncé. Ne pas confondre la capacité calorifique du système avec la capacité calorifique de réaction $\Delta_r C_p^0$.

18 Synthèse du propan-2-ol

D'après Concours communs Polytechniques MP.

La synthèse du propan-2-ol à partir de propanone (acétone) et de dihydrogène est réalisée en phase gazeuse, au sein d'un réacteur de conversion, selon l'équation :



La spécificité du catalyseur mis en œuvre fait que seule cette réaction peut avoir lieu.

Les hypothèses suivantes sont admises :

- à l'entrée du réacteur de conversion, les gaz ne contiennent que de la propanone et du dihydrogène en proportions stœchiométriques ;

- les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle de pesanteur des gaz sont négligeables ;

- le réacteur de conversion est considéré comme adiabatique et fonctionne sous une pression totale constante de $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; le régime permanent est établi. Dans ces conditions, on peut démontrer qu'entre l'entrée et la sortie du réacteur adiabatique, l'enthalpie d'une masse δm se conserve ;

- les gaz suivent la loi des gaz parfaits.

De plus, on adopte les notations ci-après, relatives aux composés chimiques :

propanone : indice D ; dihydrogène : indice H ;

propan-2-ol : indice P .

1 ■ a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température $T_0 = 298 \text{ K}$.

b) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 450 K.

2 ■ À la sortie du réacteur de conversion, la transformation n'est pas totale. Elle est évaluée par l'intermédiaire du taux de conversion α , défini par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de D transformée}}{\text{quantité de D à l'entrée du réacteur}} .$$

a)** Établir la relation littérale entre α , l'enthalpie standard de la réaction (1) à T_e et la variation de température du gaz, ΔT ($\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}} = T_s - T_e$) .

b) Calculer les valeurs de ΔT et T_s pour α égal à 0,20 et $T_e = 450 \text{ K}$.

3* ■ La réaction (1) de synthèse du propan-2-ol donne lieu à un équilibre chimique, équilibre caractérisé par une valeur α^* du taux de conversion α défini à la question 2).

a) Établir l'expression littérale de la constante d'équilibre K^0 en fonction de α^* et de la pression totale.

b) Pour une température de réaction égale à la valeur T_s obtenue à la question 2) b), la valeur de K^0 est 1,035. Calculer la valeur du taux de conversion à l'équilibre α^* pour une pression totale de $1,2 \cdot 10^5$ Pa et une température de réaction égale à la valeur T_s obtenue à la question 2) b).

Données :

$$\bullet C_p^0 : C_{pD}^0 = 74,82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$C_{pH}^0 = 27,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$C_{pP}^0 = 88,65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

• Température $T_0 = 298$ K .

• Enthalpies standard de formation, à l'état gazeux à la température T_0 :

$$\Delta_f H_D^0 = -216,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H_P^0 = -272,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H_H^0 = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

• Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Conseils

Ce problème représente la moitié d'une épreuve proposée aux élèves de MPSI. Il fait explicitement référence à un réacteur en régime permanent et constitue l'un des premiers problèmes sur ce thème.

1) Appliquer la relation de Kirchhoff.

2) Exprimer l'enthalpie de δm en fonction des enthalpies molaires et de la composition, à l'entrée et à la sortie du réacteur. Exploiter le caractère de fonction d'état de H , de manière à modéliser commodément les échanges énergétiques.

3) a) Faire un bilan de matière. Revoir, si nécessaire, dans les *chapitres 1* et *3* de cet ouvrage, l'expression des constantes d'équilibre et celle des pressions partielles à partir des fractions molaires.

19 Un explosif militaire : le PETN

Le PETN ou *pentaérythritoltétranitrate* est un explosif militaire, de formule $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$.

Sa décomposition produit du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du diazote et de l'eau vapeur.

1 ■ Établir l'équation de cette décomposition et calculer l'enthalpie et l'énergie interne standard de cette réaction à 25°C .

2 ■ Déterminer la température maximale des gaz fournis par l'explosion de 100 g de PETN à *volume constant*.

3 ■ Cette explosion a lieu dans une cavité de 150 cm^3 . Déterminer la pression finale après l'explosion, en admettant que les parois de la cavité supportent cette surpression. Commenter le résultat.

Données :

$$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ à } 298 \text{ K} :$$

$$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4 \text{ (s)} : -370,9 ;$$

$$\text{CO (g)} : -110,52 ;$$

$$\text{H}_2\text{O (g)} : -241,83 ;$$

$$\text{CO}_2 \text{ (g)} : -393,51 .$$

$$C_p^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) :$$

$$\text{CO (g)} : 29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{N}_2 \text{ (g)} : 27,71 + 2,97 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{H}_2\text{O (g)} : 30,54 + 10,29 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{CO}_2 \text{ (g)} : 44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3} T .$$

Conseils

L'exercice demande en fait le calcul d'une « température d'explosion adiabatique ».

1) Tenir compte de l'état physique des différents constituants.

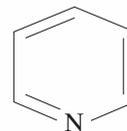
2) Suivre la méthode détaillée dans les *Rappels de cours* : définir le système étudié, analyser les échanges ; à quelle condition la température est-elle maximale ?

Appliquer le Premier Principe en utilisant les propriétés des fonctions d'état.

Choisir un chemin pour analyser les échanges énergétiques en tenant compte des données fournies par l'énoncé.

20 Énergie de résonance de la pyridine

À 25°C , sous 100 kPa, la pyridine est un liquide incolore, d'odeur désagréable. Sa molécule est cyclique et plane. Sa formule topologique est représentée ci-contre.



1 ■ Compléter la formule en précisant les liaisons avec les atomes d'hydrogène et les doublets d'électrons non liants. Montrer qu'il existe d'autres formules mésomères de la pyridine.

2 ■ Calculer l'enthalpie standard de formation de la pyridine à 25°C connaissant son enthalpie standard de combustion en eau liquide, diazote et dioxyde de carbone.

3 ■ Calculer l'enthalpie standard de formation de la pyridine à partir des énergies de liaison.

4 ■ En déduire l'énergie de résonance de la pyridine.

Données :

$\Delta_f H^0$ (kJ. mol⁻¹) à 298 K : H₂O (ℓ) : - 285,83 ;

CO₂ (g) : - 393,51 ; C (g) : + 716,7.

$\Delta_r H^0$ (kJ. mol⁻¹) à 298 K :

• combustion de la pyridine : - 2 782,3 ;

• vaporisation de la pyridine : + 40,2 .

$\Delta_{\text{diss}} H^0$, enthalpie moyenne de dissociation de liaison (kJ.mol⁻¹) : H-H : 436 ; C-C : 345 ; C=C : 615 ; C=N : 615 ; C-N : 305 ; C-H : 415 ; N≡N : 945 .

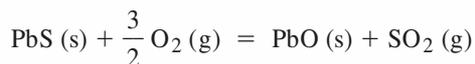
Conseils

- 1) Revoir, si nécessaire, le *chapitre 6* de cet ouvrage.
- 3) Ne pas oublier que les énergies de liaison permettent de faire des calculs pour les molécules isolées, c'est-à-dire à l'état gazeux.
- 4) L'énergie de résonance de la molécule E_r est égale à la différence entre les enthalpies de formation théorique est expérimentale.

21 Grillage de la galène

D'après Concours des Mines d'Albi, d'Alès, de Douai et de Nantes.

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène, PbS . Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle *grillage*. La réaction correspondante a pour bilan :



Afin de décomposer PbSO₄ qui se forme au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 950 °C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1 114 °C , température de fusion de PbS .

1 ■ À l'aide des données, exprimer, puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K .

2 ■ Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1 223 K. Calculer sa variation relative entre 298 K et 1 223 K .

3* ■ Les réactifs sont le minerai et de l'air, dont la composition molaire est de 80% de diazote et 20% de dioxygène. Les réactifs entrent à la température de 298 K et la

réaction a lieu à 1 223 K. Schématiquement, on pourra considérer que l'énergie chimique libérée est *entièrement* transférée, sous forme thermique et sous pression constante, vers les réactifs entrant. En supposant que la transformation totale soit adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs. La réaction peut-elle être *auto-entretenu* (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour échauffer les réactifs jusqu'à 1 223 K ?

4 ■** En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue, à $x\%$ de PbS en moles. En considérant que la capacité calorifique molaire de la gangue est de 48 J.K⁻¹.mol⁻¹, calculer la valeur de x pour que la température atteinte soit de 1 223 K , en se plaçant dans les mêmes conditions qu'au 3).

Données :

composé	$\Delta_f H^0$ (kJ. mol ⁻¹)
PbO (s)	- 217,4
PbS (s)	- 100,4
SO ₂ (g)	- 296,8

Capacités calorifiques standard moyennes dans les domaines de températures envisagées :

composé	C_p^0 (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)
PbS (s)	49,5
PbO (s)	45,8
SO ₂ (g)	51,10
O ₂ (g)	34,24
N ₂ (g)	30,65

Conseils

Cet exercice propose de vérifier le caractère *auto-entretenu* d'une réaction intervenant dans la pyrometallurgie du plomb.

2) Appliquer la relation de Kirchhoff.

3) Suivre la méthode proposée par l'énoncé. Ne pas confondre la capacité calorifique du système avec la capacité calorifique de réaction.

4) Définir, à partir de x , la quantité z de gangue par mole de PbS et calculer la capacité calorifique du système formé de minerai impur.

C O R R I G É S

1 Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction

1 ■ L'équation de la réaction de *reforming* de l'heptane est :

$$C_7H_{16}(g) = 4 H_2(g) + C_6H_5CH_3(g)$$

2 ■ On calcule $\Delta_r C_p^0$ dans chaque cas grâce à l'expression :

$$\Delta_r C_p^0 = -C_p^0(C_7H_{16}) + 4 C_p^0(H_2) + C_p^0(C_6H_5CH_3)$$

On utilise la loi de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$,

puis on intègre :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(\lambda) \cdot d\lambda.$$

a) Les différentes capacités étant considérées comme constantes, il en est de même de $\Delta_r C_p^0$: $\Delta_r H^0(T)$ est alors une fonction affine de T .

$$\Delta_r C_p^0 = + 52,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r H^0(T) = (222,04 + 52,9 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$b) \Delta_r C_p^0 = (60,85 - 53,0 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r H^0(T) = (222,02 + 60,85 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$3 \text{ ■ a) } \Delta_r H^0(750 \text{ K}) = 261,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$b) \Delta_r H^0(750 \text{ K}) = 252,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 Obtention du molybdène

1 ■ $\Delta_r H^0$ étant positif, la réaction de réduction est endothermique.

D'après l'équation : $\text{MoO}_3(s) + 3 \text{H}_2(g) = \text{Mo}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(g)$ la réaction ne s'accompagne d'aucune variation de la quantité de matière gazeuse : $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$.

$$\text{Or } \Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta_r n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T.$$

$$\text{Donc } \Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 = 19,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 ■ a) On calcule $\Delta_r C_p^0$:

$$\Delta_r C_p^0 = -C_p^0(\text{MoO}_3) - 3C_p^0(\text{H}_2) + C_p^0(\text{Mo}) + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}).$$

Les différentes capacités étant considérées comme constantes, il en est de même de $\Delta_r C_p^0$:

$$\Delta_r C_p^0 = - 46,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On utilise la loi de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$,

puis on intègre :

$$\Delta_r H^0(973 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^{973} \Delta_r C_p^0(T) \cdot dT$$

$$= \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \cdot (973 - 298);$$

$$\Delta_r H^0(973 \text{ K}) = - 11,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comme à 298 K, $\Delta_r n_{\text{gaz}}$ est nul, $\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0$.

$\Delta_r H^0(973 \text{ K})$ est négatif : la réaction de réduction est devenue exothermique.

b) Soit n_1 la quantité de molybdène que l'on veut préparer :

$$n_1 = \frac{m(\text{MoO}_3)}{M(\text{MoO}_3)} = 6,949 \text{ mol} \approx 6,95 \text{ mol}.$$

On considère donc un système (S) constitué par les quantités n_1 de molybdène et $3n_1$ de dihydrogène, à 298 K.

• L'application du premier principe de la Thermodynamique à un système fermé, dont le seul travail est volumique, évoluant à volume constant, fournit :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2}.$$

En utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on considère une transformation faisant passer (S) de l'état (initial) à l'état (final) en deux étapes :

$$\left. \begin{array}{l} \text{État initial} \\ (1) \\ T_1 = 298 \text{ K}; \\ \xi_1 = 0. \end{array} \right\} \xrightarrow{\Delta U_{1 \rightarrow \alpha}} \left\{ \begin{array}{l} \text{État intermédiaire} \\ (\alpha) \\ T_\alpha = T_2 = 973 \text{ K}; \\ \xi_\alpha = 0. \end{array} \right\} \xrightarrow{\Delta U_{\alpha \rightarrow 2}} \left\{ \begin{array}{l} \text{État final} \\ (2) \\ T_2 = 973 \text{ K}; \\ \xi_2 = \xi_{\text{max}} = n_1. \end{array} \right.$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow \alpha} + \Delta U_{\alpha \rightarrow 2}.$$

• Soit $C_{v \text{ sys}}$ la capacité calorifique du système initial, à volume constant :

$$C_{v \text{ sys}} = n_1 \cdot [C_v^0(\text{MoO}_3) + 3 C_v^0(\text{H}_2)].$$

D'après l'énoncé :

$$C_v^0(\text{MoO}_3, s) \approx C_p^0(\text{MoO}_3, s) = 91,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$C_v^0(\text{H}_2, g) = C_p^0(\text{H}_2, g) - R = 28,9 - 8,314 = 20,59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } C_{v \text{ sys}} = n_1 \cdot 153,56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1 067 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow \alpha} = \int_{T_1}^{T_2} \cdot dT = C_{v \text{ sys}} \cdot (T_2 - T_1) = 720,3 \text{ kJ};$$

$$\Delta U_{\alpha \rightarrow 2} = n_1 \cdot \Delta_r U^0(T_2) = - 80,6 \text{ kJ}.$$

$$\bullet \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow \alpha} + \Delta U_{\alpha \rightarrow 2} = + 639,7 \text{ kJ}.$$

L'énergie électrique consommée pour l'obtention du molybdène au four électrique est de **640 kJ.kg⁻¹**.

3 Préparation d'un semi-conducteur

1 ■ Enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K.

$$\Delta_r H^0_1(298) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^0_i(298) = - \Delta_f H^0(\text{Ga}(\text{CH}_3)_3, g)$$

$$- \Delta_f H^0(\text{AsH}_3, g) + \Delta_f H^0(\text{GaAs}, s) + 3 \Delta_f H^0(\text{CH}_4, g);$$

$$\Delta_r H^0_1(298) = - 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 ■ La couche d'arséniure de gallium correspond à une quantité $n(\text{GaAs})$ telle que :

$$n(\text{GaAs}) = e \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \frac{\rho}{M(\text{GaAs})} = 0,144 \text{ mol.}$$

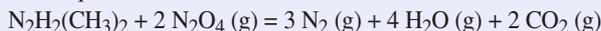
Cette quantité représente l'avancement de la réaction (1) qui est nécessaire pour réaliser le dépôt. Donc :

$$Q = \Delta H = \xi \cdot \Delta_r H_1(750) \approx \xi \cdot \Delta_r H_1^0(298) = -49,6 \text{ kJ.}$$

Il faut évacuer de la chaleur pour maintenir la température constante.

4 Propulsion spatiale

1 ■ Équation de la réaction :



L'enthalpie standard de la réaction est donnée par :

$$\Delta_r H^0(T_0) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T_0) = -1\,766,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 ■ Considérons un système contenant initialement une quantité n_1 de DMHA.

• L'application du premier principe de la Thermodynamique à un système fermé, dont le seul travail est volumique, évoluant sous pression constante, entre deux états d'équilibre mécanique, fournit :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2}.$$

• La transformation est adiabatique.

• Au cours de cette transformation, la température et l'avancement varient simultanément.

Utilisons le caractère de fonction d'état de l'enthalpie ; déterminons les variations d'enthalpie le long d'un chemin fictif en deux étapes telles que au cours de chacune d'elles, une seule caractéristique varie :

– réaction totale à 298 K ;

– échauffement des produits obtenus de 298 K à la température finale T_2 , à déterminer.

Remarque : L'ordre de ces étapes - réaction, puis échauffement du mélange obtenu ou échauffement du mélange initial, puis réaction - est, a priori, quelconque ; seules des raisons pratiques peuvent inciter à choisir un chemin plutôt que l'autre. L'énoncé ne donne pas le moyen de calculer la capacité calorifique du mélange initial (puisque'il ne fournit pas $C_p(\text{DMHA})$ ni $C_p(\text{N}_2\text{O}_4)$). En revanche, nous pouvons calculer la capacité calorifique du mélange réactionnel après réaction, puisque'il fournit $C_p(\text{H}_2\text{O})$.

état	état initial (1)	état fictif (α)	état final (2)
T	$T_1 = 298 \text{ K}$	$T_\alpha = T_1$	T_2
ξ	$\xi_0 = 0$	$\xi_\alpha = \xi_{\text{max}} = n_1$	$\xi_2 = n_1$
$n(\text{DMHA})$	n_1	0	0
$n(\text{N}_2\text{O}_4)$	$2n_1$	0	0

• $\Delta H_{1 \rightarrow \alpha} = \Delta H_{1 \rightarrow \alpha}^0$ puisque l'enthalpie d'un système est indépendante de la pression.

$$\text{Or } \Delta H_{1 \rightarrow \alpha}^0 = (\xi_{\text{max}} - \xi_0) \cdot \Delta_r H^0(T_1).$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{1 \rightarrow \alpha} = n_1 \cdot \Delta_r H^0(T) = -n_1 \cdot (-1\,766,94) \text{ kJ.}$$

• La composition du système obtenu à la fin de la réaction chimique est :

$$n(\text{N}_2) = 3 n_1 ; n(\text{H}_2\text{O}) = 4 n_1 ; n(\text{CO}_2) = 2 n_1.$$

Soit $C_{p \text{ sys}}(\xi_{\text{max}})$ la capacité calorifique sous pression constante du système :

$$C_{p \text{ sys}}(\xi_{\text{max}}) = n_1 \cdot (3 C_p(\text{N}_2) + 4 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2 C_p(\text{CO}_2)) \\ = n_1 \cdot (292,0 + 73,73 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{\alpha \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_{\text{max}}) \cdot dT$$

$$= n_1 \cdot [292,0 \cdot T + 36,865 \cdot 10^{-3} \cdot T^2]_{298}^{T_2}$$

• La variation globale d'enthalpie du système est donc :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n_1 \cdot (36,865 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2 + 292 \cdot T_2 - 1857,23 \cdot 10^3) \text{ J.}$$

La relation $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 0$ conduit, après simplification par n_1 , à une équation du deuxième degré en T_2 :

$$36,865 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2 + 292 \cdot T_2 - 1857,23 \cdot 10^3 = 0,$$

dont la racine positive fournit la valeur de la température finale $T_2 : T_2 = 4167,6 \text{ K}$;

$$T_2 = 4,17 \text{ kK.}$$

Pour de telles températures, il faut tenir compte de deux phénomènes supplémentaires :

– la forte augmentation des capacités calorifiques : l'approximation linéaire n'est pas suffisante en particulier pour $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
– la dissociation partielle des molécules formées : la liaison la moins solide étant la liaison O—H, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se dissocie en H^\bullet et HO^\bullet .

3 ■ a) Soit m_1 la masse initiale de DMHA contenue dans le bloc propulseur d'Ariane IV ; la quantité correspondante est :

$$n_1 = \frac{m_1}{M(\text{DMHA})} ; \text{ le mélange étant stœchiométrique, la masse}$$

m_{pr} de propergols dans les réservoirs du premier étage est donc :

$$m_{\text{pr}} = m_1 \cdot \left(1 + 2 \frac{M(\text{N}_2\text{O}_4)}{M(\text{DMHA})} \right) = 48 \left(1 + \frac{2 \times 92}{60} \right) = 195,2 \text{ t.}$$

La durée de fonctionnement de cet étage est, en notant d le débit massique des gaz brûlés :

$$\frac{m_{\text{pr}}}{d} = 195,2 \text{ s} = 3 \text{ min } 15 \text{ s.}$$

b) La masse de gaz dégagés pendant cette durée est égale à m_{pr} .

5 Consommation d'énergie d'une cimenterie

1 ■ a) $\Delta_r H_1^0$ est positif : la réaction est endothermique.

b) Pour qu'une enthalpie de réaction soit indépendante de la température, il faut et il suffit que sa dérivée par rapport à T soit nulle. Or, d'après la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i \cdot C_p^0.$$

Donc il faut et il suffit que la capacité thermique de réaction $\Delta_r C_p^0$ soit nulle (ou négligeable).

2 ■ a) Au cours d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur par un système fermé, immobile dans le référentiel d'étude et dont le seul travail est volumique, est égale à la variation d'enthalpie du système.

$$\Delta H = Q_p.$$

b) Or le système initialement constitué par 1 tonne de CaCO_3 (s) évolue à température et pression constantes. La seule cause de variation de l'enthalpie est donc l'avancement de la réaction chimique (1) : $\Delta H = \Delta_r H_1^0 \cdot (\xi_f - \xi_i)$.

Soit en prenant $\xi_i = 0$:

$$Q_p = \Delta_r H_1^0 \cdot \xi_f.$$

Une tonne de CaCO_3 représente une quantité :

$$n_0 = \frac{m}{M(\text{CaCO}_3)} = 10^4 \text{ mol} = 10 \text{ kmol}.$$

D'après le tableau d'avancement de la réaction (1), sa transformation totale correspond à un avancement :

$$\xi_f = \frac{n_0}{3}.$$

On a donc : $Q_p = \frac{1}{3} \frac{m}{M(\text{CaCO}_3)} \cdot \Delta_r H_1^0 = 1,397 \cdot 10^6 \text{ kJ}$;

$$Q_p = 1,4 \text{ GJ}.$$

3 ■ CH_4 (g) + 2 O_2 (g) = CO_2 (g) + 2 H_2O (g) (2)

$\Delta_r H_2^0 = -830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

a) D'après l'équation (2), un mélange stœchiométrique de méthane et d'air est constitué des quantités n_1 de CH_4 , $2n_1$ de O_2 , et $8n_1$ de N_2 . À la fin de la combustion totale, il reste : n_1 de CO_2 , $2n_1$ de H_2O , et $8n_1$ de N_2 .

b) D'après les hypothèses de l'énoncé, la combustion est adiabatique et isobare, T_f est donc la température de flamme adiabatique. On la détermine ainsi :

Soit le mélange stœchiométrique de méthane et d'air considéré ci-dessus.

• L'application du premier principe de la Thermodynamique à un système fermé, dont le seul travail est volumique, évoluant sous pression constante, entre deux états d'équilibre mécanique, fournit :

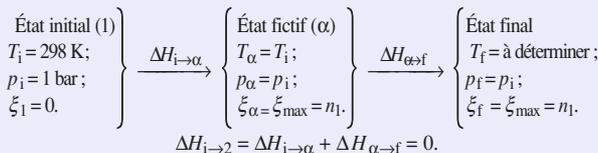
$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta H_{i \rightarrow f}.$$

La transformation étant adiabatique, le transfert thermique entre le mélange réactionnel et le milieu extérieur est nul.

Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système reste constante.

• Au cours de l'évolution, température et avancement varient simultanément. En utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on envisage une transformation fictive faisant passer (S) de l'état initial à l'état final en deux étapes telles que, au cours de chacune d'elles, un seul des paramètres T ou ξ varie.

L'énoncé fournit l'enthalpie de réaction à 298 K et les données nécessaires pour calculer la capacité calorifique du mélange réactionnel après réaction ; on choisit donc le chemin suivant :



$$\Delta H_{i \rightarrow \alpha} = \Delta H_{i \rightarrow \alpha}^0 = n_1 \cdot \Delta_r H_2^0(T_i).$$

Soit $C_{p \text{ sys}}$ la capacité calorifique du système, à pression constante, après l'achèvement de la réaction chimique.

$$C_{p \text{ sys}} = n_1 \cdot [C_p^0(\text{CO}_2) + 2 C_p^0(\text{H}_2\text{O}) + 8 C_p^0(\text{N}_2)]$$

$$= 391 \cdot n_1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow f} = \int_{T_i}^{T_f} C_{p \text{ sys}} \cdot (T) \cdot dt = C_{p \text{ sys}} \cdot (T_f - T_i).$$

$\Delta H_{i \rightarrow \alpha} + \Delta H_{\alpha \rightarrow f} = 0$ conduit, après simplification par n_1 à :

$$\Delta_r H_2^0(T_i) + C_{p \text{ sys}} \cdot (T_f - T_i) = 0.$$

On en tire : $T_f = 2 \text{ 421 K} \approx 2,42 \text{ kK}$.

La température maximale atteinte dans le réacteur à l'issue de cette réaction est de proche de 2,42 kK.

Remarque : Le résultat trouvé est surévalué car les capacités calorifiques augmentent avec la température, ce qui tend à réduire la température finale.

c) $Q'_p(n_1)$ quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à $T_r = 1 \text{ 700 K}$ des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2) est donnée par :

$$Q'_p(n_1) = C_{p \text{ sys}} \cdot (T_r - T_f)$$

$$= n_1 \cdot (C_p^0(\text{CO}_2) + 2 C_p^0(\text{H}_2\text{O}) + 8 C_p^0(\text{N}_2)) \cdot (T_r - T_f).$$

Soit $Q'_p(n_1) = 281,9 n_1 \text{ kJ}$.

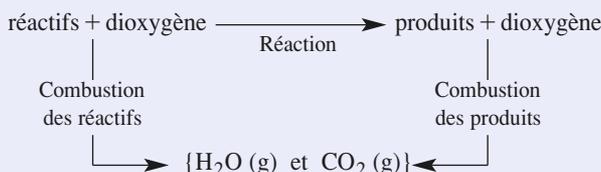
La quantité n_1 de méthane CH_4 (g) à brûler pour transformer 1 t de CaCO_3 selon la réaction (1) est donc telle que :

$$Q'_p(n_1) + Q_p = 0; \text{ soit } n_1 = 4,97 \text{ kmol}.$$

La masse de méthane CH_4 à brûler par tonne de CaCO_3 est donc égale à 79,46 kg.

6 Utilisation des enthalpies de combustion

Toutes les réactions peuvent être décomposées selon le schéma réactionnel ci-dessous :



D'après ce schéma réactionnel, **l'enthalpie standard de chaque réaction peut être obtenue en soustrayant, aux enthalpies standard de combustion des réactifs, les**

enthalpies standard de combustion des produits de la réaction. On obtient ainsi (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

a) $-120,0$; b) $-32,8$; c) $-205,6$; d) $+630,7$.

7 Réaction de formation ?

a) Oui, car l'état physique du corps formé n'est pas nécessairement l'état stable sous un bar à la température choisie.

b) e) f) i) Oui.

c) Non, car CO n'est pas un corps simple.

d) Non, car C (diamant) n'est jamais l'état standard de référence de l'élément carbone ; l'état standard de référence de l'élément carbone à l'état solide est le graphite.

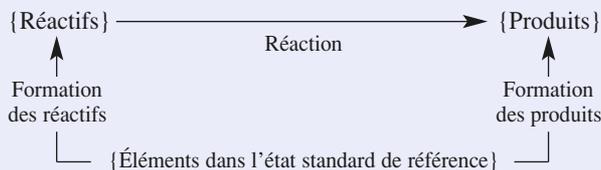
g) Non, car les réactifs ne sont pas des corps simples.

h) Non, car le monoxygène O (g) n'est jamais l'état standard de référence de l'élément oxygène.

j) Non, car Al (ℓ) n'est pas l'état standard de référence de l'élément aluminium à 298 K.

8 Utilisation des enthalpies standard de formation

On équilibre les équations, puis on utilise la propriété suivante : toutes les réactions peuvent être décomposées selon le schéma réactionnel ci-dessous :



D'après ce schéma, l'enthalpie standard de chaque réaction peut être obtenue en soustrayant, aux enthalpies standard de formation des produits, les enthalpies standard de formation des réactifs de la réaction. On obtient ainsi la formule :

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

que l'on appliquera dorénavant sans justification.

a) $2 \text{Mg} (\text{s}) + \text{CO}_2 = 2 \text{MgO} (\text{s}) + \text{C} (\text{g})$

$$\Delta_r H^0 = -809,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

b) $\text{PbS} (\text{s}) + 3/2 \text{O}_2 = \text{PbO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$

$$\Delta_r H^0 = -516,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

c) $2 \text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + \text{Cu}_2\text{S} (\text{s}) = 6 \text{Cu} (\ell) + \text{SO}_2 (\text{g})$

$$\Delta_r H^0 = +181,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

d) $\text{UF}_4 (\text{s}) + 2 \text{Ca} (\text{s}) = \text{U} (\text{s}) + 2 \text{CaF}_2 (\text{s})$

$$\Delta_r H^0 = -585,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

e) $\text{HgS} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) = \text{Hg} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g})$

$$\Delta_r H^0 = -177,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Une seule réaction est endothermique : c.

Remarque : Les réactions b, c, d et e sont mises en œuvre pour obtenir les métaux correspondants.

9 Variation de l'enthalpie d'un corps pur avec la température

On décompose la transformation en étapes successives :

- élévation de la température du cristal de T_0 à T_{fus} ;
- fusion du cristal à T_{fus} ;
- élévation de la température du liquide de T_{fus} à T_{vap} ;
- vaporisation du liquide à T_{vap} ;
- élévation de la température de la vapeur de T_{vap} à T_1 .

$$\Delta H(T_0 \rightarrow T_1) = n \cdot M \cdot [c_s \cdot (T_{\text{fus}} - T_0) + L_{\text{fus}} + c_\ell \cdot (T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}) + L_{\text{vap}} + c_g \cdot (T_1 - T_{\text{vap}})] ;$$

$$\Delta H(T_0 \rightarrow T_1) = 1 \text{ 830,8 kJ} .$$

10 Changement d'état et enthalpie de réaction

1 $\text{TiCl}_4 (\ell) + 2 \text{Mg} (\text{s}) = \text{Ti} (\text{s}) + 2 \text{MgCl}_2 (\text{s})$

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -\Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, \ell) - 2 \Delta_f H^0(\text{Mg}, \text{s}) + \Delta_f H^0(\text{Ti}, \text{s}) + 2 \Delta_f H^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) = -479,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

2 On observe successivement la vaporisation de TiCl_4 à 136°C (409 K) , la fusion du magnésium Mg à 651°C (924 K) , puis celle de MgCl_2 à 714°C (987 K) .

• De 298 K à 409 K , l'équation de la réaction est donc :
 $\text{TiCl}_4 (\ell) + 2 \text{Mg} (\text{s}) = \text{Ti} (\text{s}) + 2 \text{MgCl}_2 (\text{s})$

D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 \cdot d\lambda .$$

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i \cdot C_{pi}^0 = -C_p^0(\text{TiCl}_4, \ell) - 2 C_p^0(\text{Mg}, \text{s}) + C_p^0(\text{Ti}, \text{s}) + 2 C_p^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) = -25,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r C_p^0$ étant indépendant de T :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 298) .$$

Soit numériquement :

$$\Delta_r H^0(T) = (-471,82 - 25,1 \cdot 10^{-3} T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

• À 409 K avant la vaporisation de TiCl_4 :

$$\Delta_r H^0(409^-) = (-471,82 - 25,1 \cdot 10^{-3} \cdot 409) = -482,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

• À 409 K après la vaporisation de TiCl_4 :

$$\Delta_r H^0(409^+) = \Delta_r H^0(409^-) + (-1) \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{TiCl}_4) = -517,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

• De 409 K à 924 K , l'équation de la réaction est donc :

$\text{TiCl}_4 (\text{g}) + 2 \text{Mg} (\text{s}) = \text{Ti} (\text{s}) + 2 \text{MgCl}_2 (\text{s})$

On calcule la nouvelle valeur de $\Delta_r C_p^0$:

$$\Delta_r C_p^0 = -C_p^0(\text{TiCl}_4, \text{g}) - 2 C_p^0(\text{Mg}, \text{s}) + C_p^0(\text{Ti}, \text{s}) + 2 C_p^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) = +13,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

D'où : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(409^+) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 409)$.

Soit numériquement :

$$\Delta_r H^0(T) = (-523,6 + 13,9 \cdot 10^{-3} T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

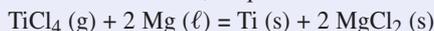
• À 924 K avant la fusion de Mg :

$$\Delta_r H^0(924^-) = (-523,6 + 13,9 \cdot 10^{-3} \times 924) \\ = -510,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• À 924 K après la fusion de Mg :

$$\Delta_r H^0(924^+) = \Delta_r H^0(924^-) + (-2) \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Mg}) \\ = -528,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• De 924 K à 987 K, l'équation de la réaction est donc :



On calcule la nouvelle valeur de $\Delta_r C_p^0$:

$$\Delta_r C_p^0 = -C_p^0(\text{TiCl}_4, \text{g}) - 2 C_p^0(\text{Mg}, \ell) + C_p^0(\text{Ti}, \text{s}) \\ + 2 C_p^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) = -3,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(924^+) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 924).$$

Soit numériquement :

$$\Delta_r H^0(T) = (-525,6 - 3,3 \cdot 10^{-3} T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

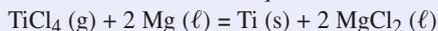
• À 987 K, avant la fusion de MgCl_2 :

$$\Delta_r H^0(987^-) = (-525,6 - 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 987) \\ = -528,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• À 987 K, après la fusion de MgCl_2 :

$$\Delta_r H^0(987^+) = \Delta_r H^0(987^-) + (+2) \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{MgCl}_2) \\ = -442,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• Au-dessus de 987 K, l'équation de la réaction est donc :



On calcule la nouvelle valeur de $\Delta_r C_p^0$:

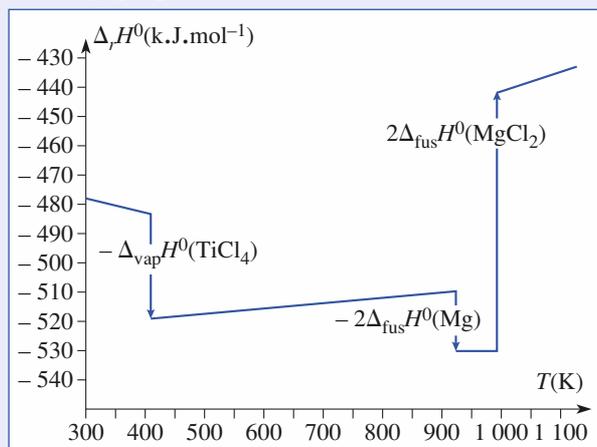
$$\Delta_r C_p^0 = -C_p^0(\text{TiCl}_4, \text{g}) - 2 C_p^0(\text{Mg}, \ell) + C_p^0(\text{Ti}, \text{s}) \\ + 2 C_p^0(\text{MgCl}_2, \ell) = +38,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(987^+) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 987).$$

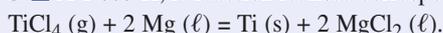
Soit numériquement :

$$\Delta_r H^0(T) = (-480,46 + 38,3 \cdot 10^{-3} T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'où le graphique :



3 ■ À 1 073 K, la réaction réalisée correspond à l'équation :



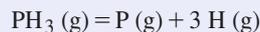
Son enthalpie standard est donnée par :

$$\Delta_r H^0(T) = (-480,46 + 38,3 \cdot 10^{-3} T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H^0(1\,073\text{K}) = -439,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

11 Enthalpie de liaison P/P

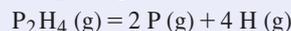
• L'atmosphère de la phosphine PH_3 permet la détermination de l'enthalpie de liaison P-H :



$$\text{avec } \Delta_{\text{atom}} H^0(\text{PH}_3) = 3 \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{P-H}) = 3 \Delta_f H^0(\text{H}, \text{g}) \\ + \Delta_f H^0(\text{P}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{PH}_3, \text{g}).$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{P-H}) = D_{\text{P-H}} = 321,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• L'atmosphère de P_2H_4 a pour bilan :



En admettant que l'enthalpie de liaison P-H est indépendante de la molécule, on en tire la valeur de $D_{\text{P-P}}$:

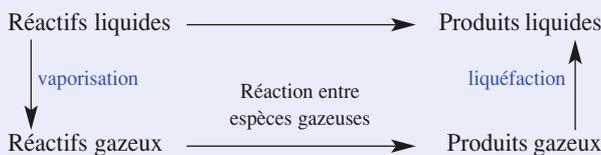
$$\Delta_{\text{atom}} H^0(\text{P}_2\text{H}_4) = 4 \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{P-H}) + \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{P-P}) \\ = 4 \Delta_f H^0(\text{H}, \text{g}) + 2 \Delta_f H^0(\text{P}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{P}_2\text{H}_4, \text{g}).$$

$$D_{\text{P-P}} = 232,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

12 Étude d'une cyclisation

1 ■ On casse les liaisons C-Br, C=C et Sn-H ; on forme une liaison Sn-Br, deux liaisons C-C et une liaison C-H.

2 ■ On peut envisager le cycle suivant de transformations :



$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0.$$

$$\Delta_r H_1^0 = (\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}) + \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Bu}_3\text{SnH})) \\ = +80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r H_3^0 = -(\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}) + \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Bu}_3\text{SnBr})) \\ = -87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$\Delta_r H_2^0$, enthalpie de réaction en phase gazeuse peut être calculée comme la différence de l'énergie des liaisons rompues et de l'énergie des liaisons formées :

$$\Delta_r H_2^0 = (D_{\text{C-Br}} + D_{\text{C=C}} + D_{\text{Sn-H}}) - (D_{\text{Sn-Br}} + 2 D_{\text{C-C}} \\ + D_{\text{C-H}}) = -181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 ■ D'après la relation de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H_T^0}{dT} = \Delta_r C_p = 150 + 220 - 185 - 200 = -15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(333 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \cdot (333 - 298) \\ = -188,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4 ■ La réaction est exothermique puisque $\Delta_r H^0$ est négative. Sous pression constante : $Q = \Delta H$.

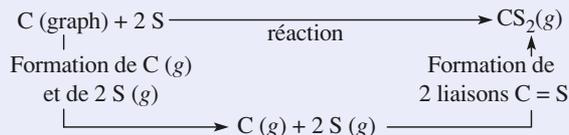
Or la seule cause de variation de l'enthalpie du système est la réaction chimique ; donc $\Delta H = \Delta_r H^0 \cdot (\xi_f - \xi_{\text{in}})$.

Pour la transformation de deux moles à une température constante de 60 °C, le système « reçoit » donc du milieu réactionnel la quantité de chaleur – 377 kJ.

13 Enthalpie de liaison CS

$$1 \quad \Delta_f H^0(\text{CS}_2, \text{g}) = \Delta_f H^0(\text{CS}_2, \ell) + M \cdot L_{\text{vap}} = +115,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 ■ On considère le cycle de transformations suivantes.



D'après ce cycle :

$$\Delta_f H^0(\text{CS}_2, \text{g}) = \Delta_f H^0(\text{C, g}) + 2 \Delta_f H^0(\text{S, g}) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{CS}).$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{CS}) = \frac{1}{2} (\Delta_f H^0(\text{C, g}) + 2 (\Delta_f H^0(\text{S, g}) - (\Delta_f H^0(\text{CS}_2, \text{g})).$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{CS}) = D_{\text{C=S}} = 577,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

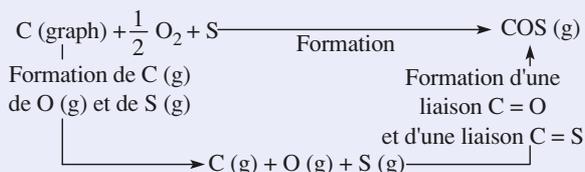
3 ■ On procède de la même manière avec CO₂ :

$$\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{CO}) = \frac{1}{2} (\Delta_f H^0(\text{C, g}) + 2 (\Delta_f H^0(\text{O, g}) - (\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g})).$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^0(\text{CO}) = D_{\text{C=O}} = 804,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Remarque : La valeur de $D_{\text{C=O}}$ trouvée pour la molécule de CO₂ est nettement supérieure à celle obtenue pour le groupe carbonyle des cétones et des aldéhydes.

4 ■ On considère le cycle de transformations suivantes.



$$\Delta_f H^0(\text{COS, g}) = \Delta_f H^0(\text{C, g}) + \Delta_f H^0(\text{O, g}) + \Delta_f H^0(\text{S, g}) - \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{C=S}) - \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{C=O}).$$

$$\Delta_f H^0(\text{COS, g}) = -139,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les tables fournissent – 138,4 kJ·mol⁻¹ pour cette grandeur. L'accord est donc excellent (l'écart est inférieur à 1 %).

14 Détermination d'une énergie réticulaire

On utilise le cycle suivant appelé cycle de Born-Haber.

On utilise la loi de Hess le long du cycle de réactions pour exprimer l'enthalpie standard de formation de MgO (cr) ; il faut rappeler que :

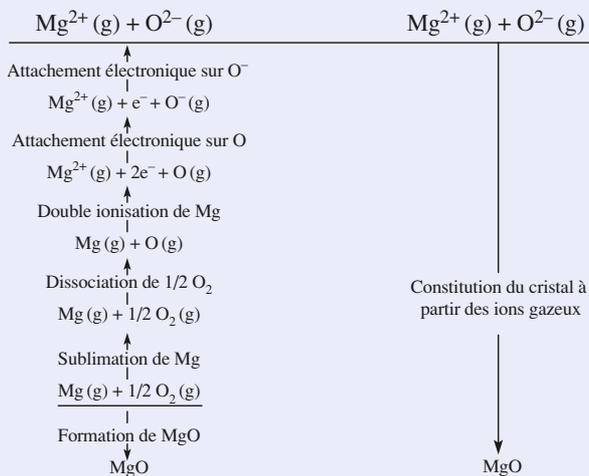
$$\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Mg}) \equiv \Delta_f H^0(\text{Mg, g}) ; \quad D_{\text{O=O}} \equiv 2 \Delta_f H^0(\text{O, g}) ; \\ \Delta_{\text{att}} H^0(\text{O, g}) \equiv -\text{A.E.}(\text{O}) ;$$

Alors

$$\Delta_f H^0(\text{MgO, s}) = \Delta_f H^0(\text{Mg, g}) + \Delta_f H^0(\text{O, g}) + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Mg}) \\ + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Mg}^+) - \text{A.E.}(\text{O}) - \text{A.E.}(\text{O}^-) - E_{\text{rét}}(\text{MgO}).$$

$$E_{\text{rét}}(\text{MgO}) = -\Delta_f H^0(\text{MgO, s}) + \Delta_f H^0(\text{Mg, g}) + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Mg}) \\ + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Mg}^+) + \Delta_f H^0(\text{O, g}) - \text{A.E.}(\text{O}) - \text{A.E.}(\text{O}^-).$$

$$E_{\text{rét}}(\text{MgO}) = 3 \, 896,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



15 Chimie de l'ionosphère

1 ■ Un photon de fréquence ν possède une énergie $h \cdot \nu$, h étant la constante de Planck. Pour provoquer un processus endoénergétique mettant en jeu l'énergie E au niveau macroscopique, ν doit satisfaire à la condition :

$$N_A \cdot h \cdot \nu \geq E.$$

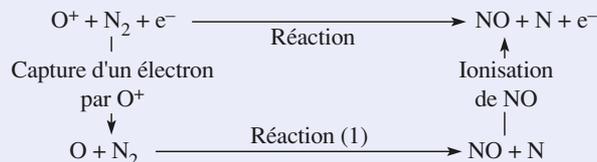
L'ionisation d'une entité dont le potentiel d'ionisation est V_{ion} nécessite une énergie molaire égale à $N_A \cdot e \cdot V_{\text{ion}}$.

La longueur d'onde limite satisfait donc à :

$$\lambda \leq \frac{h \cdot c}{e \cdot V_{\text{ion}}} = 91,3 \text{ nm}.$$

Ces radiations appartiennent à l'ultraviolet lointain.

2 ■ On considère le cycle de transformations suivantes.



D'après ce cycle :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_{\text{ion}} H^0(\text{O}) + \Delta_{r1} H^0 + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{NO}).$$

D'autre part :

$$\Delta_{r1} H^0 = \Delta_f H^0(\text{NO, g}) + \Delta_f H^0(\text{N, g}) - \Delta_f H^0(\text{O, g}).$$

$$\Delta_r H^0 = N_A \cdot e \cdot (V_{\text{ion}}(\text{NO}) - V_{\text{ion}}(\text{O})) + \Delta_f H^0(\text{NO, g})$$

$$+ \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^0(\text{N}_2, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{O, g}).$$

$$\Delta_r H^0 = -106,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 ■ • Le processus (α) $\text{NO}^+ + e^- \longrightarrow \text{NO}$ est exactement l'inverse de la réaction d'ionisation de la molécule NO. Donc $\Delta_{r\alpha}H^0 = -\Delta_{\text{ion}}H^0(\text{NO}) = -N_A \cdot e \cdot (V_{\text{ion}}(\text{NO}))$
 $= -892,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

• Le processus (β) $\text{NO}^+ + e^- \longrightarrow \text{N} + \text{O}$ est (α) suivi de la dissociation de NO.

$$\Delta_{r\beta}H^0 = \Delta_{r\alpha}H^0 + (\Delta_f H^0(\text{N}, \text{g}) + \Delta_f H^0(\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{NO})) = -260,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'énergie chimique libérée par le processus (α) est supérieure à l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule NO. Dans un milieu dilué, la molécule ne peut pas se débarrasser de cet excès d'énergie à la faveur de chocs intermoléculaires ; elle subit donc une dissociation : **le processus (α) n'est pas observé.**

16 Préparation industrielle du chrome

1 ■ Al ($Z = 13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; l'aluminium donne des ions Al^{3+} possédant la même structure électronique que celle du néon. L'ion oxyde étant O^{2-} , la neutralité électrique impose la formule Al_2O_3 .

2 ■ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr}$
 $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -536,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 ■ L'énoncé ne fournissant aucune information sur le creuset où se déroule la réaction, on suppose la capacité calorifique du creuset négligeable devant celle du mélange réactionnel. Le système (S) considéré est donc le mélange réactionnel.

On suppose la réaction totale : (S) passe ainsi de l'état (1) à l'état (2).

La transformation du système est isobare : $Q = \Delta H$. Elle est aussi adiabatique : $Q = 0$.

Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système reste constante.

Au cours de l'évolution, température et avancement varient simultanément ; en utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on envisage une transformation fictive faisant passer (S) de l'état (1) à l'état (2) en deux étapes telles que, au cours de chacune d'elles, un seul des paramètres T ou ξ varie. L'énoncé ne fournit que les capacités calorifiques des produits, on choisit donc le chemin suivant :

$$\left. \begin{array}{l} \text{État initial (1)} \\ T_1 = 298 \text{ K} ; p_1 = 1 \text{ bar} ; \\ p_i = 1 \text{ bar} ; \\ \xi_1 = 0. \\ n(\text{Al}) = 2n_1 ; \\ n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Cr}) = 0. \end{array} \right\} \xrightarrow{\Delta H_{1 \rightarrow \alpha}} \left\{ \begin{array}{l} \text{État fictif } (\alpha) \\ T_\alpha = T_1 ; p_\alpha = p_1 ; \\ \xi_\alpha = \xi_{\text{max}} = n_1 ; \\ n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}) = 0 ; \\ n(\text{Cr}) = n_1 ; \\ n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2n_1. \end{array} \right\}$$

$$\xrightarrow{\Delta H_{\alpha \rightarrow 2}} \left\{ \begin{array}{l} \text{État final (2)} \\ T_2 = \text{à déterminer} ; p_2 = p_1 ; \\ \xi_2 = \xi_{\text{max}} = n_1 ; \\ n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}) = 0 ; \\ n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2n_1 ; \\ n(\text{Cr}) = 2n_1. \end{array} \right\}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow \alpha} + \Delta H_{\alpha \rightarrow 2} = 0 \text{ et}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow \alpha} = \Delta H_{1 \rightarrow \alpha}^0 = n_1 \cdot \Delta_r H^0(T_1).$$

Soit $C_{p \text{ sys}}$ la capacité calorifique du système, à pression constante, après l'achèvement de la réaction chimique :

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p \text{ sys}}(T) \cdot dT = C_{p \text{ sys}} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\text{avec } C_{p \text{ sys}} = n_1 \cdot (C_p^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 2 C_p^0(\text{Cr}, \text{s})) = 185 \cdot n_1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(T_1) + C_{p \text{ sys}} \cdot (T_2 - T_1) = 0 \text{ fournit } T_2 = 3 \text{ 200 K.}$$

$$\text{Soit : } \theta_2 = 2 \text{ 930 } ^\circ\text{C.}$$

Le résultat obtenu n'est pas compatible avec l'hypothèse faite sur l'absence de changement de phase puisque la température trouvée est très supérieure aux températures de fusion des deux produits de la réaction. D'autre part, une telle température est à proscrire car aucun matériau ne la supporte.

4 ■ La température trouvée étant très supérieure aux deux températures de fusion, on suppose que les deux constituants sont liquides. La deuxième étape du processus décrit précédemment doit alors être remplacée par la succession suivante :

• échauffement de T_1 à $T_{\text{fus}}(\text{Cr})$ du mélange solide puis fusion du chrome à $T_{\text{fus}}(\text{Cr})$;

• échauffement de $T_{\text{fus}}(\text{Cr})$ à $T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ du mélange de chrome liquide et d'alumine solide, puis fusion de l'alumine à $T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$;

• échauffement de $T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ à T_2 du mélange liquide.

On obtient ainsi, après simplification par n_1 , l'équation en T_2 :

$$\begin{aligned} & \Delta_r H^0(T_1) + 2 C_p^0(\text{Cr}, \text{s}) \cdot (T_{\text{fus}}(\text{Cr}) - T_1) \\ & + 2 \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Cr}) + 2 C_p^0(\text{Cr}, \ell) \cdot (T_2 - T_{\text{fus}}(\text{Cr})) \\ & + C_p^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) \cdot (T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - T_1) + \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ & + C_p^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \ell) \cdot (T_2 - T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3)) = 0. \end{aligned}$$

Cette équation ne fait intervenir que des différences de températures ; on peut donc, indifféremment, exprimer les températures en $^\circ\text{C}$ ou en K. En utilisant, comme l'énoncé, des températures en $^\circ\text{C}$, on obtient la relation numérique :

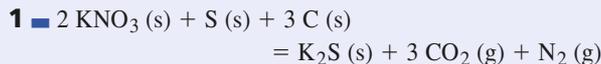
$$-452,08 \cdot 10^3 + 216 \theta_2 = 0 ;$$

$$\text{soit : } \theta_2 = 2 \text{ 092 } ^\circ\text{C.}$$

Cette température est supérieure à la température de fusion de l'alumine ; donc l'hypothèse faite sur l'état physique des produits est vérifiée.

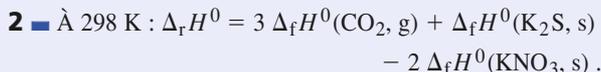
Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, ils se séparent spontanément par gravité : l'obtention de liquides est donc un avantage. Le métal chrome liquide, plus dense que l'alumine fondue, se rassemble au fond du creuset et peut ainsi être soutiré.

17 Poudre noire



Le n.o. de N passe de + V dans KNO_3 à 0 dans N_2 ; le n.o. de S passe de 0 dans S à - II dans K_2S ; N et S sont réduits. Le n.o. de C passe de 0 dans C à + IV dans CO_2 ; C est oxydé.

Les n.o. de K et O restent respectivement égaux à + I et - II.



$$\text{D'où : } \Delta_r H^0 = - 613,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'après l'équation, la réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse.

$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = 4. \text{ Or } \Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T.$$

$$\text{À } 298 \text{ K}, \Delta_r n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T = 9,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Donc : } \Delta_r U^0 = - 623,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 ■ a) D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(923) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{923} \Delta_r C_p^0(T) \cdot dT.$$

$$\text{Avec } \Delta_r C_p^0 = C_p^0(\text{K}_2\text{S}, \text{s}) + 3 C_p^0(\text{CO}_2, \text{g}) + C_p^0(\text{N}_2, \text{g}) \\ - 2 C_p^0(\text{KNO}_3, \text{s}) - 3 C_p^0(\text{C}, \text{graph}) - C_p^0(\text{S}, \text{s}) :$$

$$\Delta_r C_p^0(T) = (- 63,68 + 10,54 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\int_{298}^{923} \Delta_r C_p^0(T) \cdot dT = - 63,68 \times (923 - 298) \\ + 5,27 \cdot 10^{-3} \times (923^2 - 298^2) = - 35,78 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(923) = (- 613,9 - 35,78) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = - 649,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(923) = - 649,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Porter le mélange des réactifs de 298 K à 923 K nécessite une quantité de chaleur Q telle que :

$$Q = \int_{298}^{923} C_{p\text{réactifs}}^0 \cdot dT,$$

$$\text{avec } C_{p\text{réactifs}}^0 = 2 C_p^0(\text{KNO}_3, \text{s}) + 3 C_p^0(\text{C}, \text{graph}) + C_p^0(\text{S}), \\ C_{p\text{réactifs}}^0 = (257,47 + 32,61 \cdot 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\text{donc : } Q = + 173,36 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) D'après l'énoncé, 50 % de la chaleur libérée par la combustion de la poudre reste disponible pour chauffer les réactifs soit environ $325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette quantité est donc très supérieure à la quantité nécessaire $Q = 173,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La combustion de la poudre est auto-entretenu, ce qui n'est pas étonnant : la combustion peut donc se propager de proche en proche; si la vitesse de propagation est subsonique, on parle de déflagration. Si elle est supersonique, on parle de détonation.

18 Synthèse du propan-2-ol

$$1 \blacksquare \text{ a) } \Delta_r H^0(T_0) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T_0) = - 55,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) D'après la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot C_{pi}^0(T).$$

Par intégration :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(\lambda) \cdot d\lambda.$$

$$\text{avec } \Delta_r C_p^0 = - 13,87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Puisque $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de T , $\Delta_r H^0(T)$ est une fonction affine de la température :

$$\Delta_r H^0(450 \text{ K}) = - 57,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 ■ a) On note h_{eX} l'enthalpie molaire du constituant X dans les conditions d'entrée (T_e, p_e) et h_{sX} son enthalpie molaire dans les conditions de sortie (T_s, p_s). δn_{eX} désigne la quantité du constituant X contenue, à l'instant t , dans Γ . δn_{sX} désigne la quantité du constituant X contenue, à l'instant $t + \Delta t$, dans Γ . Alors :

$$(H)_{e\Gamma} = (\delta n_{eD} \cdot h_{eD} + \delta n_{eH} \cdot h_{eH} + \delta n_{eP} \cdot h_{eP});$$

$$(H)_{s\Gamma} = (\delta n_{sD} \cdot h_{sD} + \delta n_{sH} \cdot h_{sH} + \delta n_{sP} \cdot h_{sP}).$$

D'après l'énoncé, le mélange à l'entrée du réacteur est stœchiométrique pour la réaction étudiée; donc :

$$\delta n_{eD} = \delta n_{eH} = \delta n_e; \quad \delta n_{eP} = 0.$$

Par définition de α , et compte tenu de l'équation de la réaction :

$$\delta n_{sD} = \delta n_{sH} = \delta n_e \cdot (1 - \alpha); \quad \delta n_{sP} = \alpha \cdot \delta n_e.$$

La relation $(H)_{e\Gamma} = (H)_{s\Gamma}$ conduit à :

$$\delta n_e \cdot (1 - \alpha) \cdot [h_{sD} + h_{sH}] + \alpha \cdot \delta n_e \cdot h_{sP} \\ - \delta n_e \cdot [h_{eD} + h_{eH}] = 0.$$

H étant une fonction d'état, la réaction peut être analysée le long d'un chemin différent du chemin réel.

On considère les deux étapes suivantes :

(1) : Γ subit la réaction chimique, à la température T_e maintenue constante grâce à l'évacuation de l'énergie libérée par la réaction. La composition obtenue est la même que celle du mélange en sortie du réacteur.

(2) : Γ subit alors un échauffement isobare, sans réaction chimique, jusqu'à la température de sortie T_s .

On calcule ΔH_{Γ} pour chacune de ces transformations :

$$(1) : \Delta H_{1\Gamma} = \alpha \cdot \delta n_e \cdot \Delta_r H^0(T_e);$$

$$(2) : \Delta H_{2\Gamma} = [\delta n_e \cdot (1 - \alpha) \cdot (C_{pD}^0 + C_{pH}^0) \\ + \alpha \cdot \delta n_e \cdot C_{pP}^0] \cdot [T_s - T_e].$$

$\Delta H_{1\Gamma} + \Delta H_{2\Gamma} = 0$ conduit à la relation :

$$\Delta T = \frac{- \alpha \cdot \Delta_r H^0(T_e)}{\alpha \cdot C_{pP}^0 + (1 - \alpha) \cdot (C_{pD}^0 + C_{pH}^0)}.$$

b) *Application numérique* : pour $\alpha = 0,2$ et $T_e = 450 \text{ K}$:
 $\Delta T = 116 \text{ K}$; $T_s = 566 \text{ K}$.

4 ■ a) Utilisons un tableau d'avancement pour la réaction (1) :

espèce	propanone D	H ₂	propan-2-ol P	Σ gaz
entrée	δn_e	δn_e	0	$2 \delta n_e$
sortie	$(1 - \alpha) \cdot \delta n_e$	$(1 - \alpha) \cdot \delta n_e$	$\alpha \cdot \delta n_e$	$(2 - \alpha) \cdot \delta n_e$

Puisque la pression totale p est constante, on exprime les pressions partielles des différents participants en fonction des fractions molaires et de p :

$$p_D = p_H = \frac{(1 - \alpha^*)}{(2 - \alpha^*)} \cdot p \text{ et } p_P = \frac{\alpha^*}{(2 - \alpha^*)} \cdot p .$$

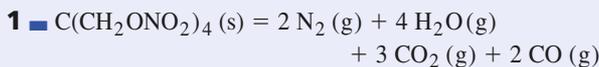
$$K^0 = \frac{p_P \cdot p^0}{p_D \cdot p_H} = \frac{\alpha \cdot (2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} \cdot \frac{p^0}{p} .$$

b) En utilisant la valeur de $K^0(T_s)$, on obtient une équation du second degré en α^* : $2,24 \alpha^2 - 4,48 \alpha + 1,24 = 0$. On en déduit α^* , valeur de α à l'équilibre chimique :

$$\alpha^* = 0,33 .$$

Le taux de réaction obtenu à la sortie du réacteur est inférieur à la valeur à l'équilibre : la durée de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur n'est pas suffisante pour que l'équilibre chimique soit atteint.

19 Un explosif militaire : le PETN



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= - \Delta_f H^0(\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4, \text{s}) + 4 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad + 3 \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) \\ &= - 1 997,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T ; \text{ or } \Delta_r n_{\text{gaz}} = + 11 ;$$

donc à 298 K :

$$\Delta_r H^0 = - 1 997,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r U^0 = - 2 025,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

2 ■ Le système d'étude, (S) comporte, initialement, une quantité n_1 de PETN.

La température des gaz fournis par l'explosion est maximale si l'évolution de (S) se fait de manière adiabatique : cette température est donc appelée *température d'explosion adiabatique*.

La transformation du système est isochore : $Q = \Delta U$. Si elle est aussi adiabatique : $Q = 0$.

Au cours de cette transformation, l'énergie interne du système reste constante.

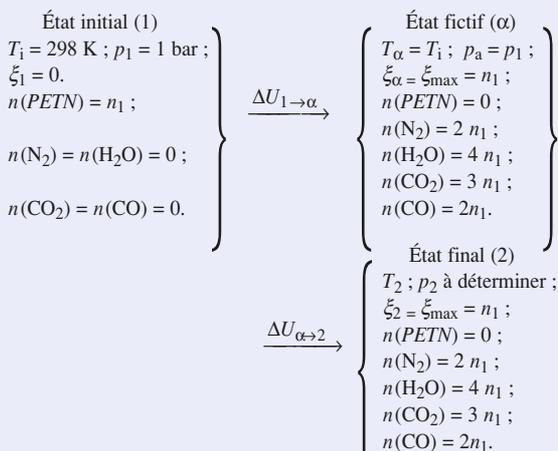
On suppose la réaction totale : (S) de l'état (1) à l'état (2).

État (1)	État (2)
$n_{\text{PETN}} = n_1 ;$	$n_{\text{PETN}} = 0 ;$
$T_1 ; p_1 ; \xi = 0.$	$T_2 ; p_2 ; \xi_2 = n_1 .$
$U_1 .$	$U_2 .$

Au cours de l'évolution, température et avancement varient simultanément. En utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on envisage une transformation fictive faisant passer (S) de l'état (1) à l'état (2) en deux étapes telles que au cours de chacune d'elles, un seul des paramètres T ou ξ varie.

L'ordre de ces deux étapes – réaction, puis échauffement du mélange obtenu ou échauffement du mélange initial, puis réaction – est, *a priori*, quelconque.

L'énoncé ne donne pas le moyen de calculer la capacité calorifique du mélange initial (puisque'il ne fournit pas C_p^0 (PETN)). En revanche, on peut calculer la capacité calorifique du mélange réactionnel après réaction (car l'énoncé fournit C_p^0 pour tous les produits de la réaction). On considère donc le chemin suivant :



$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow \alpha} + \Delta U_{\alpha \rightarrow 2} = 0 .$$

$\Delta U_{1 \rightarrow \alpha} = \Delta U_{1 \rightarrow \alpha}^0$, puisque l'énergie interne du système est indépendante de la pression.

$$\text{Or } \Delta U_{1 \rightarrow \alpha}^0 = (\xi_{\text{max}} - \xi_0) \cdot \Delta_r U^0(T_1) = n_1 \cdot \Delta_r U^0(T_1) .$$

$$\text{Donc } \Delta U_{1 \rightarrow \alpha} = \Delta U_{1 \rightarrow \alpha}^0 = n_1 \cdot \Delta_r U^0(T_1)$$

$$= n_1 \cdot (- 2 025,24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Soit $C_{v \text{ sys}}$ la capacité calorifique, à volume constant, du système après l'achèvement de la réaction chimique :

$$\Delta U_{\alpha \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{v \text{ sys}}(T) \cdot dT$$

$$\text{avec } C_{v \text{ sys}} = n_1 \cdot [2 C_v^0(\text{N}_2) + 4 C_v^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 C_v^0(\text{CO}_2) + 2 C_v^0(\text{CO})] .$$

L'énoncé fournit C_p^0 pour les différents constituants mais il est facile de passer à C_v^0 : les gaz étant considérés comme parfaits, on peut appliquer la relation de Mayer :

$$C_p^0 - C_v^0 = R .$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } C_{V \text{ sys}} &= C_{p \text{ sys}} - 11 n_1 \cdot R \\ C_{V \text{ sys}} &= n_1 \cdot [(368,86 + 0,07961 T) - 91,45] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= n_1 \cdot (277,406 + 0,07961 T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } \Delta U_{\alpha \rightarrow 2} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{V \text{ sys}}(T) \cdot dT \\ &= n_1 \cdot [277,406 (T_2 - T_1) + 0,039805 (T_2^2 - T_1^2)]. \end{aligned}$$

On exprime que la variation globale d'énergie interne du système est nulle :

$$\begin{aligned} n_1 \cdot [277,406 (T_2 - T_1) + 0,039805 (T_2^2 - T_1^2)] \\ + n_1 \cdot (-2\,025,24 \cdot 10^3) = 0. \end{aligned}$$

La solution positive de l'équation du deuxième degré fournit la valeur de $T_2 = 4\,589 \text{ K}$.

Soit, en limitant le nombre de chiffres significatifs :

$$T_2 = 4,59 \text{ kK}.$$

Remarque : Pour des températures de cet ordre, beaucoup de molécules sont dissociées : c'est le cas pour l'eau et aussi le dioxyde de carbone. La dissociation étant endoénergétique, ce processus réduit la température.

3 ■ p_2 se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits puisque le volume, la quantité de matière gazeuse et la

$$\text{température sont connues : } p_2 = \frac{11 n_1 \cdot R \cdot T_2}{V_1}.$$

$$\text{Application numérique : } n_1 = \frac{100}{316} = 316,46 \text{ mmol};$$

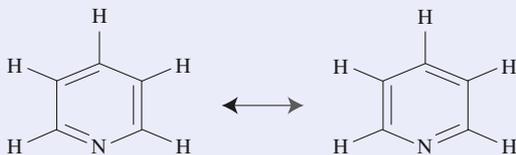
$$p_2 = 8,85 \cdot 10^8 \text{ Pa}; \quad p_2 = 8,85 \text{ kbar}.$$

En réalité, les parois ne peuvent pas supporter de trop grandes pressions et on observe la destruction de la cavité, si bien que la pression calculée n'est jamais atteinte.

De plus, le PETN détone : la vitesse de propagation de la décomposition est supersonique et il apparaît une onde de choc qui fausse le calcul des pressions.

20 Énergie de résonance de la pyridine

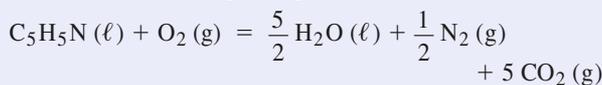
1 ■ La formule brute de la pyridine est C_5H_5N ; elle présente une alternance de liaisons simples et doubles et peut donc exister sous les deux formes mésomères non chargées représentées ci-dessous.



La molécule possède un nuage de six électrons π délocalisés sur le cycle, ce qui lui confère des propriétés remarquables : la pyridine est un composé *aromatique*.

L'atome d'azote porte un doublet non liant qui n'est pas incorporé dans le nuage π ; ce doublet est disponible pour fixer un proton H^+ : la pyridine est un composé *basique* au sens de Brønsted.

2 ■ La combustion a pour équation :



$$\Delta_c H^0 = 5 \Delta_f H^0(CO_2, g) + 2,5 \Delta_f H^0(H_2O, \ell) - \Delta_f H^0(C_5H_5N, \ell).$$

$$\text{D'où : } \Delta_f H^0(C_5H_5N, \ell) = 100,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(C_5H_5N, g) &= \Delta_f H^0(C_5H_5N, \ell) \\ &+ \Delta_{\text{vap}} H^0(C_5H_5N, \ell) = 140,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^0(C_5H_5N, g) = 140,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \mathbf{3} \quad \Delta_f H^0(C_5H_5N, g) &= \frac{5}{2} D_{H-H} + \frac{1}{2} D_{N_2} \\ &+ 5 \Delta_{\text{sub}} H^0(C, s) - 5 D_{C-H} - 2 D_{C-C} \\ &- 2 D_{C=C} - D_{C=N} - D_{C-N}. \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^0(C_5H_5N, g) = 231 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4 ■ L'existence d'une délocalisation du nuage π stabilise la molécule par rapport au modèle des liaisons covalentes localisées. L'énergie de résonance de la molécule, E_r , est égale à la différence entre l'enthalpie de formation théorique c'est-à-dire basée sur la théorie de la liaison covalente *localisée* et l'enthalpie expérimentale :

$$E_r = \Delta_f H^0 - \Delta_f H^0 = 90,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

21 Grillage de la galène

1 ■ L'enthalpie standard de la réaction est donnée par :

$$\Delta_r H^0(T_0) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T_0),$$

$$\begin{aligned} \text{soit } \Delta_r H^0(298 \text{ K}) &= \Delta_f H^0(\text{PbO}, s) + \Delta_f H^0(\text{SO}_2, g) \\ &- \Delta_f H^0(\text{PbS}, s) = -413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

2 ■ D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(1\,223) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{1\,223} \Delta_r C_p^0(T) \cdot dT,$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0 &= C_p^0(\text{SO}_2) + C_p^0(\text{PbO}) - 1,5 C_p^0(\text{O}_2) - C_p^0(\text{PbS}) \\ &= -3,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(1\,223 \text{ K}) &= \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \cdot (1\,223 - 298) \\ &= (-413,8 - 3,66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -417,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La variation relative n'est que de 0,9 %.

3 ■ Porter le mélange des réactifs de 298 K à T_2 nécessite une quantité de chaleur Q telle que :

$$Q = \int_{298}^{T_2} C_p^0 \text{réactifs} \cdot dT \text{ avec}$$

$$C_p^0 \text{réactifs} = 1,5 C_p^0(\text{O}_2) + C_p^0(\text{PbS}) + 6 C_p^0(\text{N}_2) \\ = 284,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'après l'énoncé, la totalité de la chaleur libérée par la réaction de grillage est transférée aux réactifs et l'évolution du système est adiabatique. Pour déterminer T_2 , il suffit de résoudre l'équation en T_2 :

$$\int_{298}^{T_2} C_p^0 \text{réactifs} \cdot dT + \Delta_r H^0(1223) = 0,$$

$$\text{d'où : } T_2 = \frac{-\Delta_r H^0(1223)}{C_p^0 \text{réactifs}} = 1764 \text{ K}.$$

La réaction est auto-entretenue, mais la température étant supérieure à la température de fusion de la galène, un système de refroidissement est nécessaire.

En pratique, les pertes thermiques ne sont certainement pas négligeables et la température réelle est inférieure à celle calculée, ce qui rend peut-être superflu le système de refroidissement.

4 ■ Si le minerai contient un pourcentage molaire en galène égal à x , son pourcentage molaire en gangue est

$(100 - x)$. Soit z la quantité de gangue *par mole de* PbS :

$$z = \frac{(100 - x)}{x}.$$

$$\text{Alors } C_p^0 \text{réactifs} = C_p^0 \text{réactifs} + z C_p^0(\text{gangue}) \\ = (284,76 + z \cdot 48) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La valeur de z cherchée est telle que :

$$\int_{298}^{1223} C_p^0 \text{réactifs}(T) \cdot dT + \Delta_r H^0(1223 \text{ K}) = 0,$$

soit : $z = 3,47$ et $x = 22,3$.

Tant que le pourcentage de gangue reste inférieur à 77,7 %, le système peut fonctionner adiabatiquement de manière auto-entretenue.

ANNEXE 1

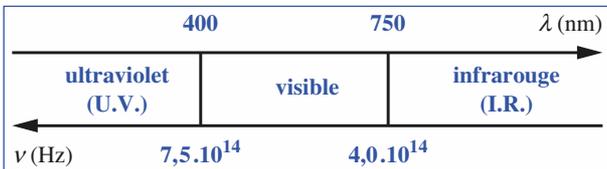
Spectrophotométrie

1 INTERACTION LUMIÈRE – MATIÈRE

La **spectrophotométrie** est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.

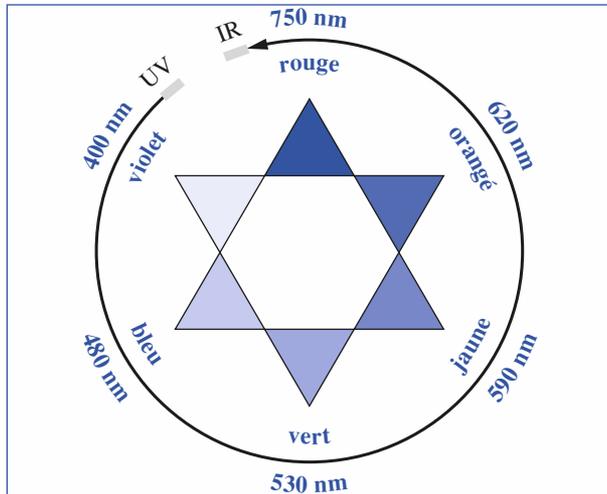
Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie **transmise** et en partie **absorbée**.

Une substance colorée absorbe dans le domaine visible du spectre des radiations électromagnétiques (doc. 1) : $400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$.



Doc. 1. Domaines et caractéristiques des ondes électromagnétiques.

Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée (doc. 2).



Doc. 2. Étoile des couleurs complémentaires : deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

2 LOI DE BEER – LAMBERT

2.1. Énoncé

Les lois régissant l'absorption de la lumière par une substance colorée ont été formulées en 1730 par J.H. LAMBERT et généralisées aux solutions par A. BEER en 1852.

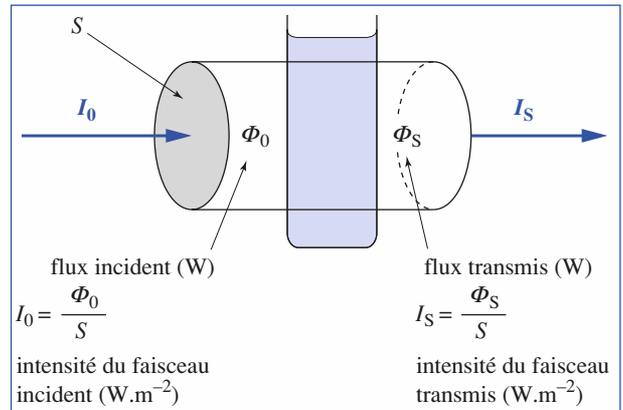
Soit une cuve de longueur ℓ contenant une solution d'une substance colorée à la concentration c . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution ; soit $I_0(\lambda)$, l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et $I(\lambda)$, son intensité à la sortie (doc. 3). L'absorption de cette lumière par la solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la **transmittance** et l'**absorbance**.

• La **transmittance T** donne le pourcentage de lumière de lumière que transmet la solution :

$$T(\lambda) = \frac{\Phi_S(\lambda)}{\Phi_0(\lambda)} = \frac{I_S(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (1)$$

• L'**absorbance A**, souvent encore appelée *densité optique*, est définie par :

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{1}{T(\lambda)} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I_S(\lambda)}. \quad (2)$$



Doc. 3. Intensité $I(\lambda)$ et flux lumineux $\Phi(\lambda)$.

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance $A(\lambda)$ est, à une température donnée, proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration c de la substance, ce que traduit la **loi de Beer-Lambert** (doc. 4) :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot c. \quad (3)$$

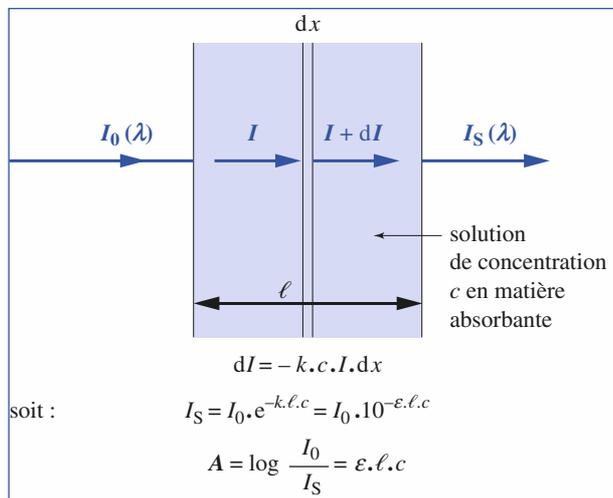
$\varepsilon(\lambda)$ est le **coefficient d'absorption molaire** ou *absorbance linéique molaire* de la substance considérée.

Ce coefficient dépend de :

- la nature de la substance ;
- la longueur d'onde de la lumière ;
- la nature du solvant ;
- la température.

L'absorbance est une grandeur sans dimension ; dans les unités cohérentes du Système International, ℓ est une longueur exprimée en m, la concentration est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, aussi $\varepsilon(\lambda)$ s'exprime-t-il en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : Lorsque la longueur est en cm, la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\varepsilon(\lambda)$ s'exprime en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Doc. 4. Loi de Beer-Lambert.

2.2. Additivité des absorbances

Considérons une cuve de longueur ℓ contenant une solution renfermant n substances colorées, chacune ayant une concentration c_i et un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_i(\lambda)$ aux longueurs d'onde et température considérées.

Chaque substance a une absorbance A_i telle que :

$$A_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot c_i. \quad (4)$$

L'expérience montre que, pour les solutions diluées, l'absorbance totale $A(\lambda)$ de la solution est la somme des absorbances partielles :

$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} A_i(\lambda) = \ell \cdot \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i. \quad (5)$$

3

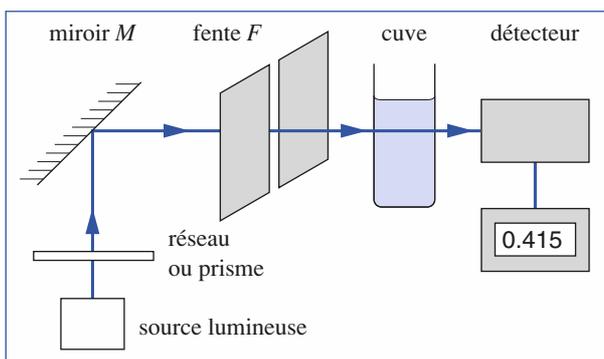
MESURES

SPECTROPHOTOMÉTRIQUES

3.1. Le spectrophotomètre

Le document 5 présente le schéma de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau, appareil généralement présent dans les laboratoires.

La rotation du miroir M permet de choisir la longueur d'onde de la lumière qui va traverser la cuve, après traversée de la fente F .



Doc. 5. Schéma de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau.

3.2. Réalisation de mesures

Afin d'étudier l'absorption de la lumière par la substance colorée seule, il faut tenir compte de la lumière absorbée par la cuve et le solvant. Pour réaliser une mesure il faut alors, après réglage du zéro de l'appareil en suivant la notice :

- choisir une longueur d'onde et les filtres appropriés ;
- remplir aux deux tiers, la cuve avec le solvant en veillant à ce que ses parois soient bien propres, la placer dans le spectrophotomètre et régler la transmittance sur 1,00 ou l'absorbance sur 0,00 ;
- vider la cuve, la rincer, puis la remplir aux deux tiers avec la solution étudiée, sécher ses parois, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.

La remise à zéro de l'absorbance avec le solvant, doit être effectuée pour toute nouvelle longueur d'onde λ , les coefficients d'absorption molaire du solvant et du matériau constituant la cuve dépendant, eux aussi, de λ .

Si l'on dispose de deux cuves rigoureusement identiques, l'une peut être réservée au solvant, l'autre à la solution.

Attention : certaines cuves ont un sens passant à respecter.

3.3. Exemple d'utilisations

Un spectrophotomètre permet, par exemple :

- d'étudier le spectre d'absorption d'une solution colorée c'est-à-dire de tracer le graphe $A(\lambda) = f(\lambda)$, et de le comparer à des spectres connus ;
- de déterminer la concentration d'une substance colorée dans une solution après étalonnage avec des solutions de concentrations connues ;
- de suivre à tout instant la concentration d'une substance colorée, réactif ou produit au cours d'une réaction lente...

ANNEXE 2

Conductimétrie

1 CONDUCTIVITÉ D'UN ÉLECTROLYTE

La **conductimétrie** est l'étude quantitative de la **conductivité** des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.

1.1. Conductivité molaire d'un ion

Sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , un ion acquiert une vitesse limite \vec{v} proportionnelle à \vec{E} :

$$\vec{v} = +\mu_+ \cdot \vec{E} \quad (1) \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = -\mu_- \cdot \vec{E} \quad (2) \quad \text{pour les anions}$$

où μ_+ et μ_- représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré ; μ_+ et μ_- dépendent de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions.

Soit un ion $M_i^{z_i^{\pm}}$; par définition, le produit de la constante de Faraday F par la mobilité μ_i de l'ion et par la valeur absolue du nombre de charge, z_i , est la **conductivité ionique molaire** λ_i , de l'ion $M_i^{z_i^{\pm}}$:

$$\lambda_i = |z_i| \cdot \mu_i \cdot F \quad (3)$$

Lorsque les solutions sont diluées :

$$c_i \longrightarrow 0 \quad \text{alors} \quad \mu_i \longrightarrow \mu_i^0 \quad \text{et} \quad \lambda_i \longrightarrow \lambda_i^0$$

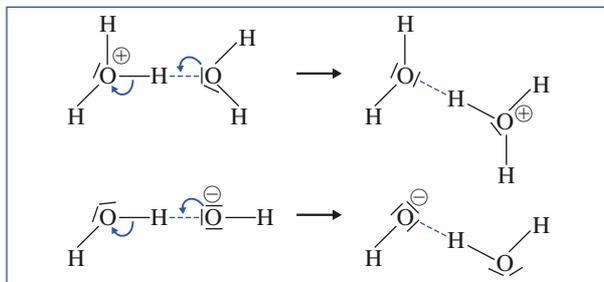
λ_i^0 est appelée **conductivité ionique molaire limite** (ou à concentration nulle). λ_i et λ_i^0 s'expriment en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les tables donnent généralement la conductivité ionique molaire **équivalente** limite ; elle est égale au quotient de la conductivité ionique molaire limite par la valeur absolue du nombre de charge, z_i .

Ainsi pour les ions K^+ , Fe^{3+} et SO_4^{2-} , les tables donnent $\lambda^0(\text{K}^+)$, $\lambda^0(1/3 \text{Fe}^{3+})$ et $\lambda^0(1/2 \text{SO}_4^{2-})$ (doc. 1 et 2).

ion	λ^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ion	λ^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	35,0	OH^-	19,9
Li^+	3,86	F^-	5,54
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81
NH_4^+	7,34	I^-	7,70
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	5,95	NO_3^-	7,14
$1/2 \text{Zn}^{2+}$	5,28	HCOO^-	5,46
$1/2 \text{Fe}^{2+}$	5,35	CH_3COO^-	4,09
$1/3 \text{Al}^{3+}$	6,30	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	8,00
$1/3 \text{Fe}^{3+}$	6,80	$1/3 \text{PO}_4^{3-}$	9,28

Doc. 1. Conductivité molaire équivalente limite $\lambda^0(1/z_i B_i^{z_i^{\pm}})$ de quelques ions.



Doc. 2. La conductivité, particulièrement élevée des ions hydronium et hydroxyde, est due à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière. Les liaisons hydrogène (...) devenant des liaisons covalentes (—) et réciproquement.

1.2. Conductivité d'une solution

Soit une solution ionique contenant des ions $B_i^{z_i^{\pm}}$, de conductivité ionique molaire $\lambda(B_i^{z_i^{\pm}})$ à la concentration $c(B_i^{z_i^{\pm}})$; la **conductivité de la solution**, notée σ , vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda(B_i^{z_i^{\pm}}) \cdot c(B_i^{z_i^{\pm}})$$

\swarrow $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ \uparrow $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ \nwarrow $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Lorsque la solution est diluée :

$$\sigma = \sum_i \lambda^0(B_i^{z_i^{\pm}}) \cdot c(B_i^{z_i^{\pm}}) \quad (4)$$

soit en utilisant les conductivités ioniques molaires **équivalentes** :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda^0(1/z_i B_i^{z_i^{\pm}}) \cdot c(B_i^{z_i^{\pm}}) \quad (5)$$

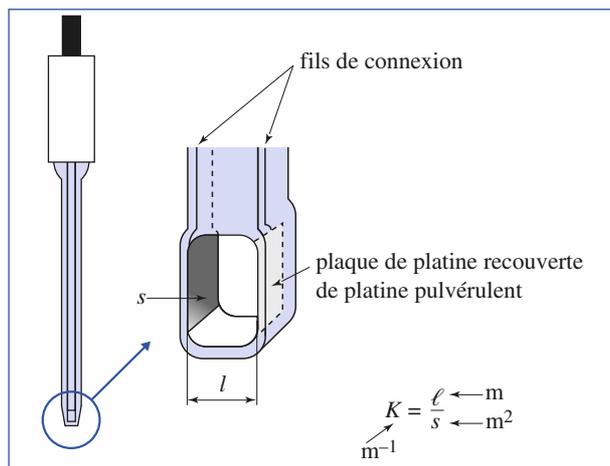
2 MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

2.1. Cellule de mesure

La **cellule de mesure** (qui ne doit pas être confondue avec une électrode) est constituée par **deux plaques de platine platiné** (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles (doc. 3).

Ces plaques de surface s et distantes de ℓ délimitent un volume V de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance G de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :

$$G = \frac{\sigma}{K_{\text{cell}}} \quad (6)$$



Doc. 3. Schéma d'une cellule conductimétrique.

K_{cell} est appelée **constante de cellule** ; elle ne dépend que des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{\text{cell}} = \frac{\ell}{s}. \quad (7)$$

Cependant ℓ et s ne sont pas parfaitement connues, un étalonnage est nécessaire (cf. § 2.3.).

La conductance s'exprimant en *siemens* S, la conductivité σ s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ dans le Système International, mais le $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ est souvent utilisé en travaux-pratiques.

2.2. Le conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre. Il est alimenté en courant alternatif, afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse.

2.3. Réalisation d'une mesure

Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée ou déminéralisée et de l'essuyer extérieurement (**ne jamais toucher les plaques de platine**). Il suffit alors de la plonger dans la solution à étudier et de choisir le calibre adapté.

Lorsque les mesures conductimétriques ont pour but la détermination de la conductivité σ de la solution à partir de la mesure de la conductance G , il est nécessaire de connaître (cf. relation (6)) la valeur de la *constante de cellule* K_{cell} .

• Détermination de la constante de cellule

Pour déterminer la constante d'une cellule, on mesure la conductance d'une solution-étalon, généralement une solution de chlorure de potassium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dont la conductivité est connue (doc. 4) :

$$K_{\text{cell}} = \sigma(\text{étalon}) / G(\text{étalon}).$$

θ (°C)	17	18	19	20	21
$\sigma(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	10,95	11,19	11,43	11,67	11,9

θ (°C)	22	23	24	25	26
$\sigma(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	12,15	12,39	12,64	12,88	13,12

Doc. 4. Conductivité σ d'une solution de chlorure de potassium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de la température θ .

• Détermination de la conductivité d'une solution

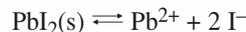
Mesurer alors la conductance de la solution, soit $G(\text{sol.})$; la conductivité $\sigma(\text{sol.})$ s'en déduit :

$$\sigma(\text{sol.}) = K_{\text{cell}} \cdot G(\text{sol.}).$$

3 APPLICATIONS DES MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

3.1. Détermination de la concentration d'ions en solution

Considérons par exemple, une solution saturée d'iodure de plomb (II) PbI_2 , obtenue par agitation du solide dans de l'eau déminéralisée. En solution s'établit l'équilibre d'équation :



La conductance G de la solution est la somme de la conductance du solvant et de celle du soluté :

$$G_{\text{solution}} = G_{\text{eau}} + G_{\text{soluté}}$$

$$\text{d'où : } G_{\text{soluté}} = G_{\text{solution}} - G_{\text{eau}}$$

$$\text{or : } \sigma(\text{soluté}) = K_{\text{cell}} \cdot G_{\text{soluté}}$$

D'autre part :

$$\sigma(\text{soluté}) = 2 \cdot \lambda(1/2 \text{ Pb}^{2+}) \cdot [\text{Pb}^{2+}] + 1 \cdot \lambda(\text{I}^-) \cdot [\text{I}^-]$$

En remarquant que $[\text{I}^-] = 2 \cdot [\text{Pb}^{2+}]$ et en supposant que la solubilité est faible, c'est-à-dire que la solution est diluée, il vient :

$$\sigma(\text{soluté}) = 2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot (\lambda^0(1/2 \text{ Pb}^{2+}) + \lambda^0(\text{I}^-))$$

$$\text{soit : } [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{cell}} \cdot (G_{\text{solution}} - G_{\text{eau}})}{2 \cdot (\lambda^0(1/2 \text{ Pb}^{2+}) + \lambda^0(\text{I}^-))}.$$

Remarque : Avec les unités de base du S.I., la concentration des ions Pb^{2+} ainsi obtenue est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.3. Suivi d'une réaction

Lorsqu'au cours d'une réaction chimique, la disparition des réactifs ioniques et la formation des produits ioniques s'accompagnent d'une variation de conductivité de la solution, il est possible de suivre cette réaction par conductimétrie : c'est le cas pour de nombreux dosages et pour certaines réactions lentes.

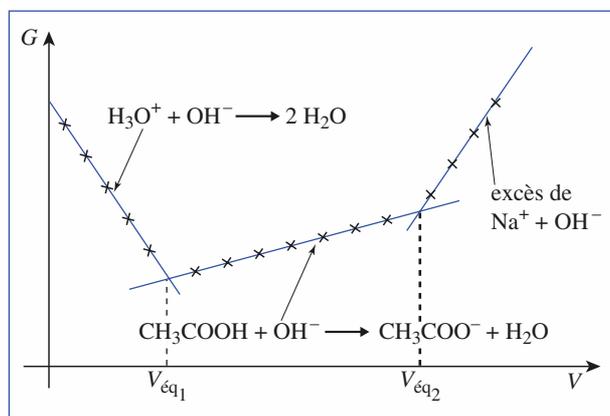
• Dosages

Les documents 5 et 6 donnent l'allure des courbes obtenues lors de dosages acido-basiques ou par précipitation.

L'évolution de la conductance, observée lors des changements de réactions prépondérantes mises en jeu, s'interprète à partir des valeurs des conductivités molaires (limites) (doc. 1).

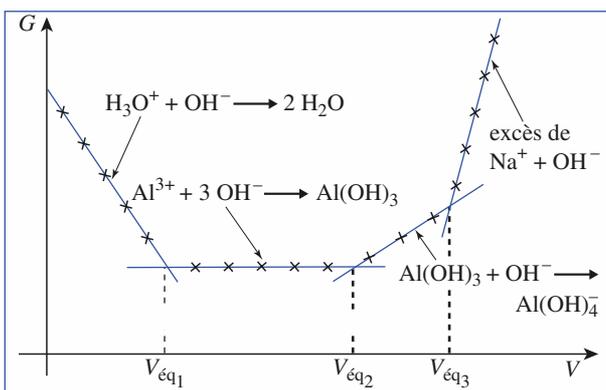
Remarques :

Lors des dosages, il est souhaitable que la dilution puisse être négligée afin que le changement de porteur de charges soit la seule cause à considérer pour interpréter les changements de pentes. C'est la raison pour laquelle la solution placée dans le bécher est diluée alors que celle ajoutée à la burette est concentrée.



Doc. 5. $G = f(V)$ pour le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide acétique par une solution de soude.

- De 0 à $V_{\text{éq}1}$: remplacement des ions H_3O^+ par des ions Na^+ moins mobiles.
- De $V_{\text{éq}1}$ à $V_{\text{éq}2}$: apport d'ions Na^+ et formation d'ions CH_3COO^- .
- Au-delà de $V_{\text{éq}2}$: excès d'ions OH^- plus mobiles que les ions CH_3COO^- et d'apport d'ions Na^+ .

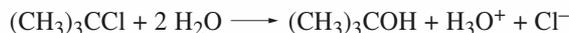


Doc. 6. $G = f(V)$ pour le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium par une solution de soude.

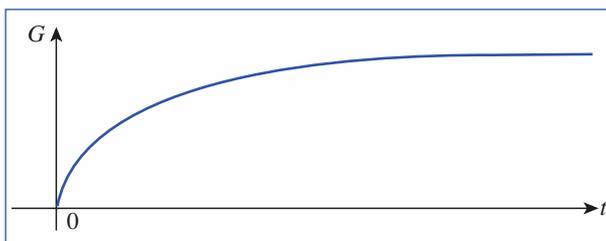
- De 0 à $V_{\text{éq}1}$: remplacement des ions H_3O^+ par des ions Na^+ moins mobiles.
- De $V_{\text{éq}1}$ à $V_{\text{éq}2}$: remplacement d'ions Al^{3+} par des ions Na^+ de **conductivité molaire équivalente voisine** (doc. 1).
- De $V_{\text{éq}2}$ à $V_{\text{éq}3}$: apport d'ions Na^+ et formation d'ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.
- Au-delà de $V_{\text{éq}3}$: excès d'ions OH^- plus mobiles que les ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et apport d'ions Na^+ .

• Étude de la vitesse d'une réaction

L'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle, ou 2-chloro-2-méthylpropane, d'équation-bilan :



s'accompagne de la formation d'ions ; elle peut être étudiée par conductimétrie (doc. 7).



Doc. 7. Évolution de la conductance au cours du temps lors de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane.

ANNEXE 3

Potentiométrie

1 PRINCIPE DE LA POTENTIOMÉTRIE

Une électrode indicatrice et une électrode de référence sont plongées dans la solution à étudier ; un millivoltmètre électronique à haute impédance mesure la f.é.m. \mathcal{E} de la pile ainsi constituée.

1.1. Électrodes indicatrices

Suivant la nature des couples mis en jeu, on utilise soit une électrode inattaquable, soit une électrode métallique constituant la forme oxydée ou la forme réduite de l'un des couples présents en solution.

- Une électrode inattaquable est généralement une électrode de platine (éventuellement recouverte d'une fine couche de platine pulvérulent).

Le potentiel pris par cette électrode ne dépend que des activités des espèces oxydées ou réduites dans la solution considérée ; elle est utilisée, par exemple, pour le dosage d'une solution de fer (II) par une solution de permanganate de potassium (couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).

- Une électrode métallique est généralement la forme réduite d'un couple dont la forme oxydante est en solution. Il existe ainsi des électrodes d'argent (couple Ag^+ / Ag), de cuivre (couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$) et de mercure (couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(\ell)$).

1.2. Électrodes de référence

- L'électrode la plus utilisée est l'**électrode au calomel** (cf. chap. 5, doc. 20) ; elle met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\ell)$, son potentiel ne dépend que de la concentration en ion chlorure :



Pour une solution saturée en chlorure de potassium :

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\ell)) = 0,244 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Deux autres électrodes de référence sont également utilisées.

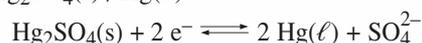
- L'**électrode au chlorure d'argent** mettant en jeu le couple $\text{AgCl}(\text{s}) / \text{Ag}(\text{s})$:



Pour une solution saturée en chlorure de potassium :

$$E(\text{AgCl}(\text{s}) / \text{Ag}(\text{s})) = 0,197 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

- L'**électrode au sulfate de mercure** (I) mettant en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Hg}(\ell)$:



Pour une solution saturée en sulfate de potassium :

$$E(\text{Hg}_2\text{SO}_4(\ell) / \text{Hg}(\ell)) = 0,658 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Toutes ces électrodes doivent être conservées dans des solutions saturées de leur électrolyte.

Remarque : Lorsque la solution contient des ions susceptibles de réagir avec l'un des ions de l'électrolyte présent dans l'électrode, il convient de munir l'électrode de référence d'un **doigt de protection** (rempli d'une solution ionique ne réagissant ni avec l'électrolyte de l'électrode, ni avec la solution étudiée) constituant une jonction électrolytique.

2 MESURES DE F.É.M. ET APPLICATIONS

2.1. Mesures potentiométriques

En circuit ouvert, le millivoltmètre doit indiquer 0,000, sinon effectuer les réglages électriques ou mécaniques nécessaires.

Après les avoir rincées à l'eau distillée ou déminéralisée et délicatement séchées, plonger les électrodes dans la solution étudiée et choisir, si nécessaire, le calibre adapté à la mesure. Lire la valeur \mathcal{E} affichée après stabilisation. La précision affichée est généralement de 1 mV.

Soit \mathcal{E} , la f.é.m. de la pile, $E(\text{Ox} / \text{Red})$ le potentiel d'oxydoréduction du couple étudié et $E_{\text{réf}}$ le potentiel de l'électrode de référence :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = \mathcal{E} + E_{\text{réf}}.$$

2.2. Applications

Les mesures potentiométriques sont utilisées :

- pour suivre des dosages d'oxydoréduction (dosage des ions fer (II) par les ions permanganate, par exemple) ;
- pour suivre des dosages par précipitation ou complexation lorsque l'un des ions mis en jeu est la forme oxydée ou réduite d'une électrode indicatrice métallique (dosage des ions argent (I) par une solution d'ion chlorure en utilisant une électrode d'argent) ;
- pour déterminer des constantes d'équilibre (produit de solubilité, constante de complexation, ...).

ANNEXE 4

pH-métrie

1 PRINCIPE DE LA pH-MÉTRIE

Une **électrode de verre** et une **électrode de référence** sont plongées dans la solution à étudier ; un millivoltmètre électronique à haute impédance mesure la f.é.m. de la **pile** ainsi constituée.

1.1. L'électrode de verre

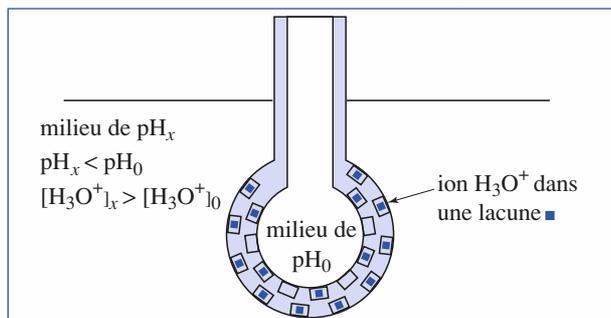
L'électrode de verre est constituée par une sphère en verre de faible épaisseur ; le verre est principalement constitué de silice SiO_2 , d'oxyde de calcium CaO et d'oxyde de sodium Na_2O .

Lorsque l'on plonge une électrode de verre dans de l'eau, un équilibre faisant intervenir les ions sodium s'établit :



où $\blacksquare(\text{verre})$ représente une lacune dans le verre.

Lorsqu'une électrode de verre remplie d'un liquide à pH_0 plonge dans une solution de $\text{pH} = \text{pH}_x$, les lacunes $\blacksquare(\text{verre})$ situées sur les parois internes et externes de l'électrode se peuplent partiellement en ions hydronium H_3O^+ (doc. 1).



Doc. 1. Fixation des ions hydronium dans les lacunes de l'électrode de verre.

Si $\text{pH}_x \neq \text{pH}_0$, il apparaît une différence de potentiel U , telle que :

$$U = a(\text{pH}_x - \text{pH}_0)$$

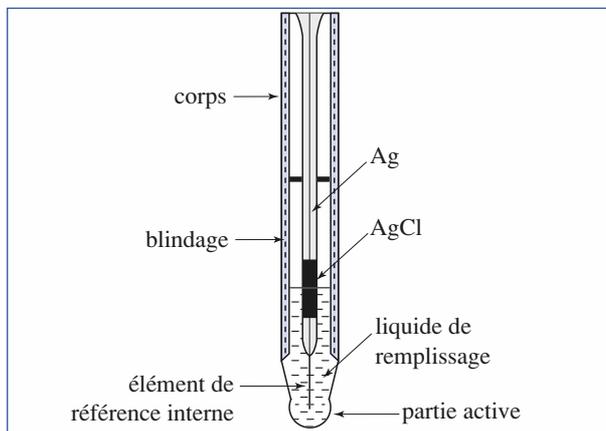
L'électrode de référence interne de l'électrode de verre (AgCl / Ag), (doc. 2) prend un potentiel E , de la forme :

$$E = b + a(\text{pH}_x - \text{pH}_0)$$

soit :

$$E = B + a \cdot \text{pH}_x$$

Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle plonge.

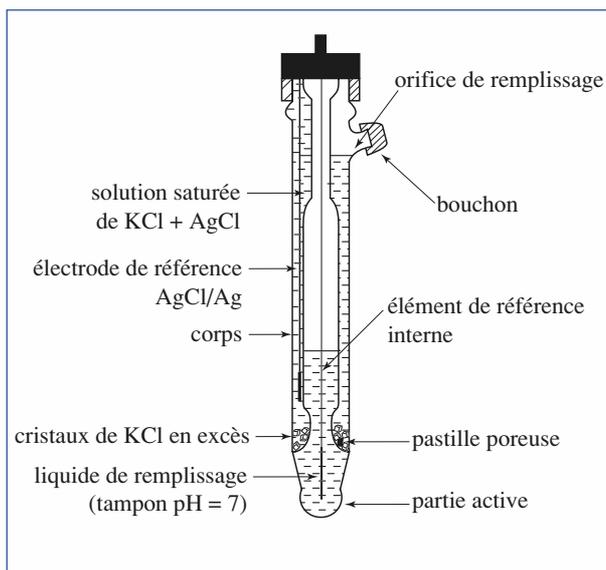


Doc. 2. Schéma d'une électrode de verre.

1.2. La sonde de pH

On appelle **sonde de pH**, l'ensemble formé par une électrode de verre et une électrode de référence.

L'électrode de référence peut être une électrode au calomel, une électrode au chlorure d'argent ou une électrode au sulfate de mercure (I) (cf. Annexe 3). L'électrode de verre et l'électrode de référence peuvent être **séparées** ou **combinées** (doc. 3).



Doc. 3. Sonde de pH à électrodes combinées.

Le système constitué par la sonde et la solution constitue une pile dont la f.é.m. \mathcal{E} , est une fonction affine du pH de la solution :

$$\mathcal{E} = B + a \cdot \text{pH}_x - E_{\text{réf}} ;$$

soit :

$$\mathcal{E} = A + a \cdot \text{pH}_x.$$

où A et a sont des coefficients dépendant de la température et de la nature des électrodes. **Avant toute mesure, il est donc nécessaire d'étalonner un pH-mètre.**

2 MESURES DE pH

2.1. Étalonnage du pH-mètre

Il s'effectue avec des solutions-étalons de pH bien déterminé. Suivant la nature du pH-mètre, une ou deux solutions sont nécessaires. Les solutions utilisées doivent avoir un pH contenu dans le domaine où seront effectuées les mesures. Le *document 4* présente l'étalonnage d'un pH-mètre ne nécessitant qu'une solution-étalon.

2.2. Mesures

Le *document 5* présente les diverses étapes d'une mesure de pH.

Attention : Dans toute sonde de pH, il y a DEUX électrodes qu'elles soient combinées ou non !

2.3. Mesure du pH de solutions concentrées de soude

Dans les solutions concentrées de soude, des ions sodium occupent les lacunes du verre, le potentiel de l'électrode de verre dépend alors des ions hydronium et des ions sodium occupant ces lacunes. Tout se passe alors comme si l'électrode de verre fixait plus d'ions hydronium qu'il y en a en réalité ; la valeur du pH alors mesurée est inférieure à la valeur réelle.

Il existe aujourd'hui des électrodes haute alcalinité, où les ions lithium remplacent les ions sodium ; une telle électrode possède des lacunes que seuls les ions hydronium peuvent occuper.

① Vérifier le branchement de la sonde, puis retirer l'embout protecteur. Au moyen d'une pissette d'eau distillée, rincer la sonde de pH.

② Mesurer la température des solutions étudiées avec un thermomètre puis, à l'aide du bouton TEMPÉRATURE, régler le pH-mètre à la valeur trouvée. Ne plus toucher ce bouton par la suite.

③ Plonger alors délicatement la sonde dans une solution étalon de pH connu, de telle sorte que l'extrémité sphérique soit bien immergée, sans toucher le fond du bécher. Agiter.

④ Mettre le pH-mètre en position « pH », puis, à l'aide du bouton STANDARDISATION, faire coïncider la valeur affichée avec celle de la solution-étalon. Ne plus toucher ce bouton par la suite.

⑤ Mettre le pH-mètre en position ZÉRO, avant de retirer la sonde. Ne pas jeter la solution-étalon. Rincer la sonde avec de l'eau distillée.

Doc. 4. Étalonnage d'un pH-mètre.

① Plonger la sonde de pH dans la solution à étudier. Agiter. Mettre le pH-mètre sur la position « pH ». Après la stabilisation de la mesure, relever la valeur indiquée.

② Mettre le pH-mètre sur la position ZÉRO avant de retirer la sonde de la solution.

③ Lors de tout changement de solution, rincer la sonde avec de l'eau distillée avant d'effectuer de nouvelles mesures.

Doc. 5. Mesure du pH d'une solution.

ANNEXE 5

Nomenclature en Chimie inorganique

1 NOMS DE QUELQUES ANIONS

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux anions et précise leur nom.

nom de l'anion	X	S	N	autres	nom de l'acide	exemples
—ure	F ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	S ²⁻ HS ⁻	N ³⁻ (a) NH ²⁻ NH ₂ ⁻	C ⁴⁻ (b) C ₂ ²⁻ CN ⁻	—hydrique	S ²⁻ : ion sulfure Br ⁻ : ion bromure HF : acide fluorhydrique
hypo—ite	ClO ⁻ BrO ⁻ IO ⁻				hypo—eux	ClO ⁻ : ion hypochlorite HBrO : acide hypobromeux
—ite	ClO ₂ ⁻ BrO ₂ ⁻ IO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻ HSO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻		—eux	NO ₂ ⁻ : ion nitrite BrO ₂ ⁻ : ion bromite H ₂ SO ₃ : acide sulfureux
—ate	ClO ₃ ⁻ BrO ₃ ⁻ IO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ HSO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ HPO ₄ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ C ₂ O ₄ ²⁻	—ique	NO ₃ ⁻ : ion nitrate C ₂ O ₄ ²⁻ : ion oxalate H ₂ CrO ₄ : acide chromique H ₂ SO ₄ : acide sulfurique
per—ate	ClO ₄ ⁻ BrO ₄ ⁻ IO ₄ ⁻			MnO ₄ ⁻	per—ique	MnO ₄ ⁻ : ion permanganate HClO ₄ : acide perchlorique

(a) N³⁻ : ion nitruire ;

NH²⁻ : ion imidure ;

NH₂⁻ : ion amidure.

(b) C⁴⁻ : ion carbure ;

C₂²⁻ : ion acétylure ;

CN⁻ : ion cyanure.

Remarques :

- HSO₃⁻ : ion hydrogénosulfite ; H₂PO₄⁻ : ion dihydrogénophosphate ;
SCN⁻ : ion thiocyanate ; S₂O₃²⁻ : ion thiosulfate ; S₄O₆²⁻ : ion tétrathionate.
S₂O₈²⁻ : ion peroxodisulfate.
- Dans le *tableau*, le nombre d'oxydation d'un élément croît du haut vers le bas.

2 NOMS DE QUELQUES COMPLEXES

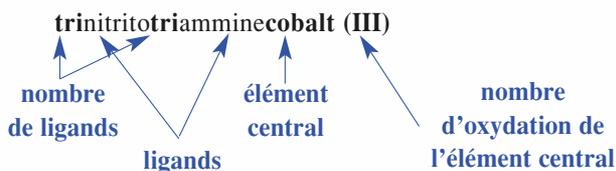
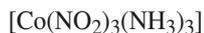
Le nom des complexes indique la nature de l'atome ou ion central, son nombre d'oxydation, la nature et le nombre de ligands ; il précise d'autre part si le complexe est une molécule neutre, un cation ou un anion. Les ligands sont classés par ordre alphabétique, les ions venant avant les espèces neutres.

• Nom des ligands

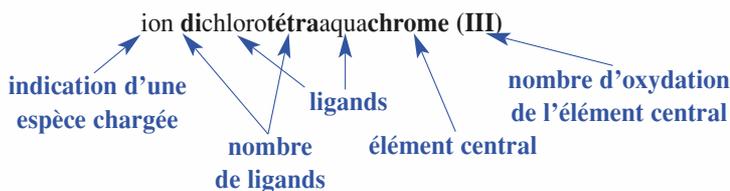
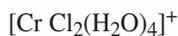
H ⁻	hydruro	OCN ⁻	cyanato	SO ₃ ²⁻	sulfito
O ²⁻	oxo	SCN ⁻	thiocyanato	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato
OH ⁻	hydroxo	NH ₂ ⁻	amido	ClO ₃ ⁻	chlorato
S ²⁻	thio	N ₃ ⁻	azido ou azoturo	ClO ₂ ⁻	chlorito
I ⁻	iodo	NHOH ⁻	hydroxylamido	O ₂ ²⁻	peroxo
Br ⁻	bromo	NO ₃ ⁻	nitrato	H ₂ O	aqua
Cl ⁻	chloro	NO ₂ ⁻	nitrito	NH ₃	ammine
F ⁻	fluoro	SO ₄ ²⁻	sulfato	CO	carbonyl
CO ₃ ²⁻	carbonato	NO	nitrosyl	CN ⁻	cyano
PO ₄ ³⁻	phosphato	<i>en</i>	éthylènediamine(*)	CH ₃ CO ₂ ⁻	acétato
C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato	C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻	phtalato	C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	salicylato

(*) H₂N-CH₂-CH₂-NH₂

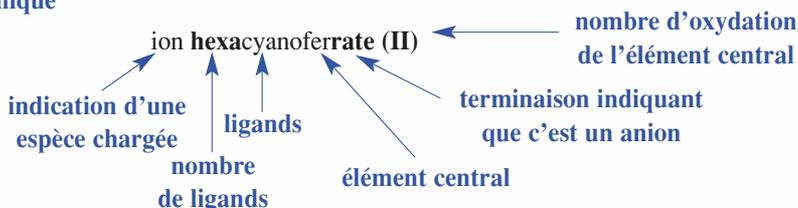
• Nom d'un complexe moléculaire



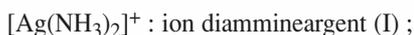
• Nom d'un complexe cationique



• Nom d'un complexe anionique



• Exemples



ANNEXE 6

A. Constantes d'acidité de couples acide-base à 25 °C

nom de l'acide	formule de l'acide	pK _{Ai}
acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄	1,2 ; 4,3
acide dichloroacétique	CHCl ₂ COOH	1,3
ion hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	1,9
dioxyde de soufre	SO ₂	2,0 ; 7,6
éthylènediaminétetraacétique (E.D.T.A.)	H ₄ Y	2,0 ; 2,8 ; 6,2 ; 10,3
acide phosphorique	H ₃ PO ₄	2,15 ; 7,2 ; 12,1
acide arsénique	H ₃ AsO ₄	2,2
acide malonique	CH ₂ (COOH) ₂	2,8 ; 5,8
acide tellureux	H ₂ TeO ₃	2,8 ; 7,7
acide chloroacétique	CH ₂ ClCOOH	2,9
acide tartrique	(CH(OH)COOH) ₂	3,0 ; 4,3
acide citrique	H ₃ Cit	3,1 ; 4,8 ; 6,4
acide fluorhydrique	HF	3,2
acide nitreux	HNO ₂	3,2
acide acétylsalicylique	C ₈ O ₂ H ₇ COOH	3,5
acide formique	HCOOH	3,8
acide lactique	CH ₃ CHOHCOOH	3,9
acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	4,05
acide benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	4,20
acide salicylique	C ₆ H ₄ OHCOOH	4,4
ion anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	4,5
acide acétique	CH ₃ COOH	4,7
acide propanoïque	C ₂ H ₅ COOH	4,8
ion pyridinium	C ₆ H ₆ N ⁺	5,2
ion hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	6,1
dioxyde de carbone	CO ₂	6,4 ; 10,3
acide sulfhydrique	H ₂ S	7,0 ; 13,0
acide hypochloreux	HClO	7,5
acide arsénieux	H ₃ AsO ₃	9,1
ion ammonium	NH ₄ ⁺	9,2
acide borique	HBO ₂	9,2
acide cyanhydrique	HCN	9,3
ion triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	9,9
phénol	C ₆ H ₅ OH	10,0
ion méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	10,7
ion diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	11,0

B. Constantes de formation de complexes à 25 °C

Les constantes β_i données sont les constantes globales de formation : $\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \cdot [L]^i}$.

ligand	ion central	log β_i					
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
NH ₃	Ag ⁺	3,3	7,2				
	Co ³⁺	7,2	14,0	19,8	25,3	30,5	34,8
	Cu ²⁺	4,1	7,6	10,5	12,6		
	Hg ²⁺	9,0	18	20			
	Ni ²⁺	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn ²⁺	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN ⁻	Ag ⁺		20	21			
	Cu ²⁺				27,3		
	Fe ²⁺					16	24
	Fe ³⁺						31
SCN ⁻	Cu ²⁺	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe ³⁺	3,0	4,3	4,6			
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	Co ²⁺	5,8	10,7	13,9			
	Cu ²⁺	10,6	19,7				
	Fe ²⁺	4,3	7,6	9,6			
	Ni ²⁺	7,5	12,8	16,5			
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,8	13,5				
	Fe ³⁺	2,1	5,0	6,3	6,8		
	Hg ²⁺		29,8	32,3	33,6		
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd ²⁺	2,8	4,6				
	Fe ³⁺	9,4	14,2	20,2			
	Mn ²⁺	3,8	5,3				
orthophénanthroline	Fe ²⁺	5,1		21,2			
	Fe ³⁺			14,0			
E.D.T.A. (Y ⁴⁻)	Ba ²⁺	7,8					
	Ca ²⁺	10,7					
	Mg ²⁺	8,7					
	Fe ²⁺	14,3					
	Fe ³⁺	25,1					
	Zn ²⁺	16,3					
SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	2,3					
	Fe ³⁺	4,2	7,4				
	Ce ⁴⁺	3,3					
F ⁻	Ce ³⁺	4,1					
	Fe ³⁺	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al ³⁺	7,1	12,0	15,8	18,5	20,2	20,7
I ⁻	Hg ²⁺	12,9	23,8	27,6	29,8		

C. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	E^0 (V)
F ₂ (g)	F ⁻	2,87
O ₃ (g)	O ₂ (g)	2,08
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	1,71
MnO ₄	MnO ₂	1,69
BrO ₃ ⁻	Br ₂ (l)	1,52
MnO ₄	Mn ²⁺	1,51
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O ₂ (g)	H ₂ O	1,23
IO ₃	I ₂ (aq)	1,19
Br ₂ (ℓ)	Br ⁻	1,09
NO ₃ ⁻	NO (g)	0,96
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺	0,91
Hg ²⁺	Hg (l)	0,85
Ag ⁺	Ag	0,80
Hg ₂ ²⁺	Hg(l)	0,79
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O ₂ (g)	H ₂ O ₂	0,68
I ₂ (aq)	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
SO ₄ ²⁻	SO ₂ (g)	0,17
Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,15
S	H ₂ S	0,14
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	0,05
H ⁺	H ₂ (g)	0,00
Pb ²⁺	Pb	- 0,13
Sn ²⁺	Sn	- 0,14
Ni ²⁺	Ni	- 0,26
Cd ²⁺	Cd	- 0,40
Fe ²⁺	Fe	- 0,44
CO ₂ (g)	H ₂ C ₂ O ₄	- 0,49
Zn ²⁺	Zn	- 0,76
Al ³⁺	Al	- 1,68
H ₂ (g)	H ⁻	- 2,26
Mg ²⁺	Mg	- 2,36
Na ⁺	Na	- 2,71
Li ⁺	Li	- 3,04

D. Produits de solubilité à 25 °C

Les constantes pK_s données correspondent aux constantes d'équilibre des réactions : $C_x A_y (s) \rightleftharpoons x C^{p+} + y A^{q-}$ $K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$ et $pK_s = -\log K_s$

cation anion	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
OH ⁻	10,7 blanc	5,2 blanc	2,3 blanc	31 vert	12,8 rose	15,1 vert	38 rouille	15,6 bleu	14,7 vert	19,7 bleu	17,2 blanc	7,7 brun	14 gris	23,5 noir	25,3 orangé	15,3 blanc	32 blanc
Cl ⁻												9,7 blanc		17,9 blanc		4,6 blanc	
Br ⁻												12,3 jaunâtre		22,2 jaunâtre		4,4 brun	
I ⁻												16,2 jaune		28,3 jaune	28,3 rouge	8,2 jaune	
IO ₃ ⁻	2,5	6,2	8,8 blanc		6,3			4,0	7,8	7,1	5,4	7,5	7,1	17,9 blanc	18,7 blanc	12,5 blanc	
CN ⁻									22,5 vert		12,6 blanc	15,9 blanc	8,0	39 gris	35,1 blanc		
SCN ⁻										14,3		12,0 blanc		19,5 gris		4,7	
S ²⁻						17,2 noir	85 noir	20,4 noir	22 noir	35,2 noir	23,8 blanc	49,2 noir	26,1 jaune	37 noir	52 noir	26,6 noir	
SO ₃ ²⁻	2,5 blanc	4,0 blanc	8,0 blanc														
SO ₄ ²⁻	2,3 blanc	4,6 blanc	9,9 blanc													7,8 blanc	
NO ₂ ⁻												3,0 blanc					
HPO ₄ ²⁻		6,6 blanc	7,6 blanc											12,4		9,9	
PO ₄ ³⁻	27,2 blanc	26,0 blanc	29,0 blanc	22,0 blanc	22,0 blanc		22,0 jaune				32,0	15,8 jaune				42	18 blanc
CrO ₄ ²⁻		3,2	9,9 jaune			5,6				5,4		12		8,7 rouge		13,4 jaune	
C ₂ O ₄ ²⁻	4,1	8,6 blanc	7,0		5,3	6,7		5,4	7,0	7,5	8,8	11 blanc	7,8	13		10,5 blanc	32
CO ₃ ²⁻	6,0 blanc	8,2 blanc	8,3 blanc		10,7 rose	10,5 vert		12,8 mauve	8,2 vert	9,6 bleu-vert	10,8 blanc	11 blanc	13,6 blanc	16 jaune		13,5 blanc	
CH ₃ CO ₂ ⁻												2,7		9,4			
oximate		11	28,2		19,3	18,8		25	26	29,6			22			22	

ANNEXE 7

Constantes physico-chimiques

célérité de la lumière dans le vide :	$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
charge élémentaire	$e = 1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
constante de Planck	$h = 6,626\,075 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
constante de Planck réduite ($\hbar = h / 2\pi$)	$\hbar = 1,054\,572 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\mu_0 = 12,566\,370\,614 \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
permittivité du vide ($\epsilon_0 = 1 / \mu_0 \cdot c^2$)	$\epsilon_0 = 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
constante d'Avogadro	$N = 6,022\,136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante des gaz parfaits	$R = 8,314\,510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
constante de Boltzmann ($k_B = R / N$)	$k_B = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
constante de Faraday ($F = N \cdot e$)	$F = 96\,485,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
constante de Rydberg	$R_H = 1,097\,373\,153 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
masse de l'électron	$m_e = 9,109\,389 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
masse du proton	$m_p = 1,672\,623 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
masse du neutron	$m_n = 1,674\,928 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
rayon de Bohr	$a_0 = 52,917\,725 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
magnéton de Bohr ($\mu_B = e \cdot \hbar / 2 \cdot m_e$)	$\mu_B = 9,274\,015 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
volume molaire des gaz parfaits ($p = 1,013\,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 273,15 \text{ K}$)	$V_m = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Correspondance des unités

1 UNITÉS DE VOLUME, DE MASSE ET DE MASSE VOLUMIQUE

volume	masse	masse volumique
1 L = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³	1 tonne = 10 ³ kg	1 kg · m ⁻³ = 1 g · L ⁻¹
1 cm ³ = 1 mL = 10 ⁻³ L = 10 ⁻⁶ m ³	1 kg = 10 ³ g	1 kg · dm ⁻³ = 1 g · cm ⁻³
1 m ³ = 10 ³ dm ³ = 10 ³ L		

2 UNITÉS D'ÉNERGIE

1 eV équivaut à 96,4853 kJ · mol⁻¹ ou à 8 065,54 cm⁻¹ ou à 2,417 988 · 10¹⁴ Hz.

1 kJ · mol⁻¹ équivaut à 1,036 427 · 10⁻² eV ou à 83,5935 cm⁻¹ ou à 2,506 069 · 10¹² Hz.

3 UNITÉS DE MOMENT DIPOLAIRE

Le debye (D), est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : 1 D = (10⁻²⁹ / 3) C · m = 3,333 · 10⁻³⁰ C · m.

4 UNITÉS DE PRESSION

1 bar équivaut à 10⁵ Pa ou à 0,986 923 atm ou à 750,062 torr.

1 atm équivaut à 1,013 25 · 10⁵ Pa ou à 1,013 25 bar ou à 760,0 torr.

(1 torr = 1 mm de Hg.)

ANNEXE 8

Précision d'un résultat Chiffres significatifs

1 EXPRESSION D'UN RÉSULTAT

Une grandeur physique (quantité de matière, masse, concentration, ...) est égale au produit d'une valeur numérique par une unité :

$$\text{Grandeur physique} = \text{valeur numérique} \times \text{unité.}$$

La valeur numérique dépend de l'unité choisie.

Les applications numériques que nous sommes conduits à faire pour exprimer cette grandeur physique font intervenir des données qui résultent le plus souvent de mesures. Ces mesures étant entachées d'erreurs, la valeur calculée est donc une valeur approchée.

2 NOMBRES DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS

• Pour exprimer un résultat, on doit indiquer tous les chiffres dont on est sûr et le premier chiffre incertain ; ces chiffres constituent les **chiffres significatifs**.

• Dans un nombre, les chiffres autres que zéro sont toujours significatifs. Les zéros sont significatifs lorsqu'ils se trouvent entre d'autres chiffres ou à leur droite ; ils ne le sont pas lorsqu'ils se trouvent à leur gauche.

Exemples :

• 317,0 : tous les chiffres sont significatifs et la valeur exacte est comprise entre 316,9 et 317,1.

• 0,003 26 : seuls les trois derniers chiffres sont significatifs et la valeur exacte est comprise entre 0,003 25 et 0,003 27. Ce nombre peut aussi s'écrire, tout aussi précisément, $3,26 \cdot 10^{-3}$.

3 CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET OPÉRATIONS

Le résultat d'un calcul ne doit pas être exprimé avec une précision supérieure à celle de la donnée utilisée la moins précise.

• Ainsi, après une **addition** ou une **soustraction**, le résultat ne doit avoir **plus de décimales** que le nombre qui en comporte le moins :

Exemple :

$220,2 + 968,114 - 12,51 = 1\,175,804$, mais le résultat doit être arrondi à $1\,175,8$ puisque le premier nombre ne possède qu'une décimale.

• De même, après une **multiplication** ou une **division**, le résultat ne doit avoir **plus de chiffres significatifs** que la valeur la moins précise.

Exemples :

• $36,54 \times 58,4 = 2\,133,936$ doit être arrondi à $2,13 \cdot 10^3$.
• $235,45 / 42,3 = 5,566\,19$ doit être arrondi à $5,57$.

• Un **nombre entier naturel** est considéré comme possédant un nombre illimité de chiffres significatifs ; il en est de même de **son inverse**.

Exemple :

La masse molaire de I_2 vaut :

$$M(I_2) = 2 \times M(I) = 2 \times 126,9 = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2 étant ici un entier naturel, la valeur trouvée est correcte puisqu'elle a le même nombre de chiffres significatifs que la masse molaire de I.

• Lorsqu'un calcul nécessite une **suite d'opérations**, celles-ci sont faites en utilisant les données avec tous leurs chiffres significatifs. La détermination du nombre de chiffres significatifs du résultat final s'effectue à la fin de toutes les opérations, en respectant les règles ci-dessus. Si la valeur ainsi trouvée est réutilisée dans un calcul, elle ne doit pas être arrondie.

Exemple :

On prépare $V = 250,0$ mL de solution en dissolvant $m = 8,15$ g de thiosulfate de sodium pentahydraté, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$. Quelle est la concentration C de la solution obtenue ($M = 248,17 \text{ g.mol}^{-1}$).

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{8,15}{250,0 \cdot 10^{-3} \times 248,17} = 0,131\,36;$$

soit $C = 0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, m n'ayant que trois chiffres significatifs.

INDEX

Les mots en romain renvoient aux Rappels de cours les mots en italique renvoient aux énoncés et corrigés des exercices.

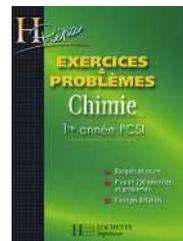
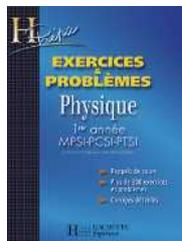
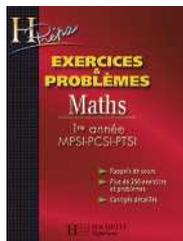
- Acide 63
Acide de Lewis 125
Actes élémentaires 41
Activité 62
Affinité électronique 112, 216
Alliage métallique 183
Anode 82
Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) 42
Approximation d'Ellingham 218
Arrhenius 11
Assemblage compact 154
Atome d'hydrogène 109
Attachement électronique 112, 216
Avancement de réaction 10
Base 63
Base de Lewis 125
Bilan mineur 48, 58
Bilan principal ou majeur 48, 58
Catalyse enzymatique 49, 58
Cathode 82
Centres actifs 41
Chaleur latente 216
Charges formelles 125
Chemin réactionnel 42
Classification périodique 111
Compacité 154
Complexation 64
Complexe 64
Configuration électronique 110
Constante d'acidité K_A 63
Constante d'équilibre 63
Constante de Rydberg 109
Constante de stabilité 64
Constante de vitesse 11
Coordinance 154
Coordonnée de réaction 44
Couple acide-base 63
Cristal liquide 157, 168
Cristal parfait 153
Cristaux covalents 183
Cristaux ioniques 183
Cristaux métalliques 183
Cristaux moléculaires 183
Cubique centré 153
Cubiques à faces centrées 153
Cubique simple ou primitif 153
Dalton 10
Dégénérescence de l'ordre 12
Degré d'oxydation 81
Demi-pile 82
Diagramme de prédominance 63, 64
Diagramme de prédominance redox 83, 84
Diamagnétique 111
Diamant 184
Domaine d'existence 65
Dosage redox 85
E.D.T.A. 70, 78
Effet d'ion commun 64
Électrode 82
Électrode au calomel 84
Électrode de référence 85
Électron de cœur 111
Électronégativité 112
Électrons de valence 111
Éléments de transition 116, 122
Énergie d'activation 11, 43
Énergie de dissociation 217
Énergie de liaison 125, 217
Énergie de résonance 226, 237
Énergie d'ionisation 111, 216
Énergie d'un atome 109
Énergie interne 214
Énergie interne de réaction 215
Énergie potentielle d'activation 42
Énergie réticulaire 223, 233
Enthalpie 214
Enthalpie de réaction 215
Enthalpie standard d'atomisation 217
Enthalpie standard de formation 216
Étape cinétiquement déterminante (E.C.D.) 42
État amorphe 153
État de transition 42
État fondamental 109
État standard 214
État standard de référence 214
Évolution d'un système 63
Facteur cinétique 11
Facteur préexponentiel 11
Formule de Nernst 83
Formules mésomères 125
Fraction molaire 9
Glace 185
Graphite 184
Hess 216
Hund 110
Hybride de résonance 125
Indice de coordination 64
Initiation 43
Intermédiaires réactionnels 41
Ion hydrogénoïde 113, 119
Kirchhoff 215
Klechkovski 110
Lewis 124
Liaison π 131, 142
Liaison covalente 124
Liaison hydrogène 185
Liaisons délocalisées 125
Liaisons localisées 124
Ligand 64
Loi d'Arrhenius 11
Loi de Dalton 10
Loi de Hess 216
Lois de Kirchhoff 215
Maille 152
Masse volumique 153
Mécanisme en chaîne 43
Mécanisme par stade 43
Mécanisme réactionnel 43
Mésomérie 125
Mode de réseau 152
Modèle de Lewis 124
Molécularité 41
Moment dipolaire 125
Motif 152
Mulliken 112
Nernst 83
Nœud 152
Nombre de masse 111
Nombre de motifs 153
Nombre d'oxydation 81
Nombres quantiques 108
Numéro atomique 111
Ondes électromagnétiques 110
Orbitales atomiques 109
Ordre de réaction 11, 12
Ordre partiel 12
Oxydant 81
Oxydation 81
Paramagnétique 111
Paramètres 152
Pauli 110
Période 111
Périodicité 2D 156, 167
Pile à combustible 89, 100
Pile de concentration 88, 99
Pile électrochimique 82
Porteurs de chaîne 43
Potentiel d'électrode 83
Potentiel standard redox 83
Pourcentage ionique 125
Précipitation 64
Principe de Pauli 110
Produit de solubilité 64
Produit ionique de l'eau K_e 63
Propagation 43
Quotient de réaction 62
Radicaux 41
Réaction acido-basique 63
Réaction de formation 216
Réducteur 81
Réduction 81
Règle de Hund 110
Règle de Klechkowski 110
Règle de l'octet 124
Règle des 18 électrons 124
Règle de Sigdwick 124
Réseau 152
Réseaux de Bravais 153
Rupture 43
Rydberg 109
Saturé 64
Sigdwick 124
Site cubique 154
Site interstitiel 154
Site octaédrique 154
Site tétraédrique 154
Solubilité 64
Sous-réseau 156, 167
Spectre atomique 113, 118
Spin 108
Structure type CsCl 184
Structure type NaCl 184
Structure type ZnS 184
Système cristallin 153
Système fermé 9
Système hexagonal 153
Système isolé 9
Systèmes cubiques 153
Température de flamme 218
Temps de demi-réaction 12
V.S.E.P.R. 126
Vitesse de disparition 10
Vitesse de formation 10
Volume d'une maille 153

H Prépa

La collection de référence
des classes préparatoires scientifiques

H Prépa

**EXERCICES
&
PROBLÈMES**



H Prépa MANUELS DE COURS

Dans chaque ouvrage : - Le cours
- De nombreux exercices
- Tous les corrigés

MATHÉMATIQUES

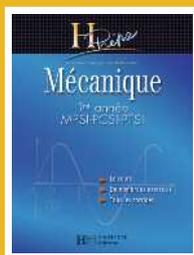
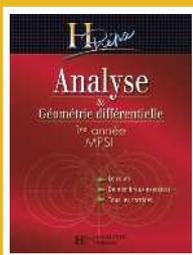
Algèbre et géométrie euclidienne MPSI
Analyse et géométrie différentielle MPSI
Algèbre et géométrie euclidienne PCSI
Analyse et géométrie différentielle PCSI

PHYSIQUE

Optique MPSI PCSI PTSI
Mécanique MPSI PCSI PTSI
Électromagnétisme MPSI PCSI PTSI
Électronique-Électrocinétique MPSI PCSI PTSI
Thermodynamique MPSI PCSI PTSI

CHIMIE

Chimie 1 PCSI 1^{re} période
Chimie 2 PCSI 2^e période (option PC)
Chimie MPSI PTSI
(+ PCSI option SI 2^e période)



H Prépa

édition spéciale

Spécialement conçu pour
bien démarrer votre prépa



www.hachette-education.com

14/5647/4

ISBN : 978-2-0118-1761-7



HACHETTE
Supérieur