

Récapitulation de Chimie

Préparation PC1-MP1-PT1

*Structure Atomique
Tableau périodique
Liaisons Chimiques et Solvants
Thermodynamique Chimique
Potentiel chimique
Les Équilibres Chimiques
Cinétique Chimique*



Foued Ben Ayed

Professeur

Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax

Structure Atomique – Tableau périodique

Structure Atomique (Théorie de Bohr)

1) Élément chimique : ${}_Z^A X$

A : nombre de masse (ou nombre total de protons et de neutrons).

Z : nombre de charge (ou numéro atomique, ou nombre de protons ou nombre d'électrons (si l'élément est électriquement neutre)), N : Nombre de neutrons ($N = A - Z$).

2) Isotope : même nombres de protons et d'électrons ($\neq N$).

3) Postulat de Bohr (1913) :

i) Trajectoire circulaire : Orbite (Etat stationnaire d'énergie), ii) $m v R = n (h/2\pi)$

4) Rayon de Bohr (Hydrogène) : $R = [h^2/4\pi^2 k m e^2] [n^2] = a_0 [n^2]$

Avec, a_0 (premier rayon de Bohr) = $R = 0,529 \text{ \AA}$ et $k = 1/4\pi\epsilon_0 = 9 \cdot 10^9 \text{ (SI)}$.

5) Rayon de Bohr (Hydrogénoïde) : $R = [h^2/4\pi^2 k m e^2] [n^2/Z] = a_1 [n^2/Z]$

6) Energie totale (l'énergie pour un système monoélectronique (l'Hydrogène)) :

$$E_T = E_c + E_p = E_n = - [2\pi^2 k^2 m e^4 / h^2] [1/n^2] = - E_0 [1/n^2]$$

E_0 : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $E_0 = 13,6 \text{ eV} = h \cdot C \cdot R_H$.

7) L'énergie pour un système monoélectronique (l'Hydrogénoïde) : $E_n = - E_0 [Z^2/n^2]$

8) Transition électronique : absorption ou émission

$$\text{Rydberg} : 1/\lambda = R_H [1/n^2 - 1/p^2]$$

Où n et p sont des entiers non nuls et $n < p$ et $R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

9) L'énergie du photon : $E = h \nu = h (C/\lambda)$.

Structure Atomique (Théorie ondulatoire)

1) Principe d'incertitude de Heisenberg (Théorème d'indétermination) : $\Delta(mv) \cdot \Delta x = \pm h$

► L'électron ne possède pas de trajectoire, seule sa probabilité de présence est mesurable :

$$P = \int |\psi|^2 dx dy dz \neq 0 \text{ Où : } |\psi|^2 = dP/dV = dP/dx dy dz$$

Avec, $|\psi|^2$: La densité de probabilité de présence d'un électron en un point,

Ψ : fonction d'onde (donne toutes les informations sur l'électron).

► La probabilité de présence d'électron dans l'espace : $P = 1$.

► Condition de normalisation : $\iiint \psi^2 dV = 1$

► Densité électronique : $D = dP/dV = |\psi|^2$

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{Partie radiale}} \cdot \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$

$$dP_r = \|R\|^2 r^2 dr \text{ et } dP(\theta, \varphi) = \|Y\|^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

2) Postulat de Broglie (dualité onde/corpuscule) : A toute particule de masse m en mouvement avec une vitesse V est associée une onde de longueur d'onde λ telle que : $\lambda = h/mv$.

3) L'équation de Schrödinger décrit l'évolution dans le temps du comportement ondulatoire d'une particule massive non relativiste et notamment l'électron.

Equation de Schrödinger : $H \psi = E \psi \Rightarrow \Delta \psi + [8 \pi^2 m / h^2] \cdot (E - E_p) \psi = 0$

$\Rightarrow$ La résolution de l'équation de Schrödinger, dans le cas de l'atome d'hydrogène conduit aux résultats suivants :

- L'énergie de l'électron est quantifiée : elle ne peut prendre que des valeurs bien déterminées E_1, E_2, E_3 appelées **états stationnaires d'énergie** (E_i : valeur propre).
- Les **fonctions d'onde** ψ_i dépendent des états stationnaires d'énergie E_i (ψ_i : fonction propre).
- Le comportement de l'électron est décrit par **3 nombres quantique n, l et m** contrairement à la théorie de Bohr (seulement n).

4) Les états stationnaires d'énergie

- La résolution de l'équation de Schrödinger montre que les niveaux d'énergie que peut occuper l'électron de l'atome d'hydrogène sont : $E_n = -E_0 [1/n^2]$
- Pour les Hydrogénoïdes : $E_n = -E_0 [Z^2 / n^2]$

5) Les orbitales atomiques

- Dans la théorie ondulatoire, on ne peut que définir le volume entourant le noyau où il est le plus probable de rencontrer l'électron en mouvement. Ce volume appelé orbite atomique est défini à partir de l'expression mathématique de la fonction d'onde ψ obtenue par intégration de l'équation de Schrödinger.
- Les fonctions d'ondes ψ dépendent de 3 nombres quantiques n, l et m alors que l'énergie ne dépend que de n et de l cela veut dire qu'à une même valeur de l'énergie seront associées différentes fonctions d'ondes. On dit que l'état énergétique considéré est dégénéré.

Les nombres quantiques

1) Nombre quantique principal : n ($n \in \mathbb{N}^*$)

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, il fixe l'énergie.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbole de la couche	K	L	M	N	O	P	Q	R

2) Nombre quantique secondaire : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron,

$0 \leq l \leq n-1$, il fixe la longueur du mouvement angulaire orbital.

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la couche	s	p	d	f	g	h

3) Nombre quantique magnétique : m

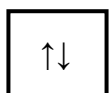
Ce troisième nombre quantique caractérise la case quantique occupée par l'électron.

$-l \leq m \leq +l$; il fixe la direction du moment angulaire orbital. Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle.



4) Nombre quantique de spin : s

Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes : $s = \pm 1/2$. L'habitude veut que l'électron de spin $+1/2$ ($\uparrow$) soit placé à gauche et l'électron de spin $-1/2$ ($\downarrow$) à droite.



Conclusion :

- Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n , l , m et s .
- Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n .
- Chaque couche est composée de sous couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l .
- Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m .

Les atomes polyélectroniques

1) Structure électronique

- Le cortège électronique des atomes polyélectroniques est constitué des couches concentriques caractérisées par chacune par un nombre quantique principal n .
- Etablir la configuration électronique d'un élément (structure électronique) c'est-à-dire à attribuer à chaque électron de l'atome une "place" :

(Couche / sous-couche / case / spin)

2) Le principe d'exclusion de Pauli

- Deux électrons du même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.
- Dans une même case quantique (n , l et m sont donc fixés) on ne peut placer que deux électrons au maximum avec le nombre de quantique de spin opposés.

Généralisation : Retenons la règle générale permettant de prévoir le nombre d'électron maximal que peut contenir une couche donnée.

$$n_{\max} = 2 n^2$$

Sous couche	s	p	d	f	g
Nombre de cases quantiques	1	3	5	7	9
Nombre maxi d'électron	2	6	10	14	18

3) Règle de Klechkowsky

- L'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches se fait par valeurs croissantes du couple $(n + l)$.
- Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisant à la même somme, ils seront classés par ordre de n croissant.

4) Règle de Hund

- On commence par mettre un électron dans chaque case quantique d'une sous couche avant de faire des paires d'électrons. Le nombre d'électrons célibataires et à spins parallèles est ainsi maximal.

Conclusion :

- Une case quantique ne peut contenir au maximum deux électrons de spin s opposés.
- Les règles de Klechkowsky et de Hund permettant de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description.

Liaisons Chimiques et Solvants

Liaisons Fortes

A) Liaisons covalentes

1) La **liaison covalente** entre deux atomes A et B résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons (Electronégativités de A et B voisines). Cette paire d'électrons est appelée **doublet liant**. Ordre de grandeur : énergie de 200 à 500 kJ.mol⁻¹.

2) **Valence d'un élément chimique** : On appelle valence d'un élément chimique, le nombre de liaisons que peut former cet élément.

3) **Liaison covalente localisée** : Liaison simple σ (-) ; Exemple : Cl-Cl.

4) **Liaison covalente délocalisée (Mésomérie et formules limites)** : le phénomène de mésomérie correspond à une délocalisation (mobilité) des électrons qui proviennent de doublet libre (non liant) ou des liaisons **multiples** (= et $\equiv$) ; Exemple : O=O, N $\equiv$ N.

5) **Modèle de Lewis** : fait intervenir que les électrons de la couche de valence.

6) **Règle de l'octet** : Les atomes des blocs s et p s'ionisent ou forment des liaisons covalentes de façon à s'entourer de quatre doublets électroniques, c'est-à-dire d'un octet d'électrons. Leurs configurations électroniques tendent alors vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

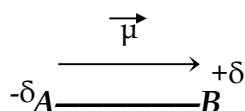
7) **Polarisation d'une liaison** : Une liaison est d'autant plus polarisée que la différence d'électronégativité des atomes mis en jeu est élevée ($\chi_A \gg \chi_B$).

8) **Polarité d'une molécule** : Une molécule est dite **polaire** si elle possède un moment dipolaire électrique permanent non nul ($\mu \neq 0$). Dans le cas contraire, la molécule est dite **apolaire** ($\mu = 0$).

9) **Liaison polarisée** : Lorsqu'une liaison de covalence est établie entre deux atomes dont les électronégativités sont différentes, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif (A) une charge partielle ($-\delta q$) et sur le moins électronégatif (B) une charge partielle ($+\delta q$). On dit que la liaison est polarisée. La molécule se comporte comme un dipôle électrique et possède un moment dipolaire.

Exemple : $\chi(O) = 3,44$ et $\chi(H) = 2,20$; donc, dans une liaison O-H, O attire plus les électrons que H, la liaison O-H est polarisée.

10) **Moment dipolaire d'une liaison A-B** : Une liaison polarisée peut être caractérisée par son moment dipolaire. Le moment dipolaire d'une liaison polarisée de charges partielles ($-\delta q$) et ($+\delta q$) situées respectivement en A et B séparées par la longueur de la liaison (d) est défini par le vecteur : $\mu = \delta q \cdot AB = \delta q \cdot d$ (μ en C.m ou en Debye).



11) **Moment dipolaire d'une Molécules ou d'un ion** : Le Moment dipolaire d'une Molécules ou d'un ion est la somme vectorielle des moments dipolaires des différentes liaisons : $\mu_{\text{molécule}} = \sum \mu_i(\text{de chaque liaison})$

Exemple : $\mu(\text{CO}_2) = 0$: molécule apolaire ; $\mu(\text{H}_2\text{O}) \neq 0$: molécule polaire.

► Les molécules **apolaires homonucléaires** (CH_4 , H_2 , I_2 , BCl_3 , CO_2 , PCl_5) possèdent un centre de symétrie, le moment dipolaire est nul ($\mu = 0$).

► Pour les molécules **polaires hétéronucléaires** (HCl , NH_3 , SO_2 , CH_2Cl_2 , HBr , H_2O), le moment dipolaire existe ($\mu \neq 0$), et orienté des charges négatives ($-e\delta$) vers les charges positives ($+e\delta$).

12) La liaison covalente dative ou liaison de coordination : L'un des 2 atomes (le donneur) fournit le doublet déjà constitué dans sa couche de valence ($\square A$). L'autre (l'accepteur) reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche de valence ($\square B$).

13) Géométrie d'un édifice moléculaire

► La théorie des liaisons de valence de Lewis ne prévoit ni la géométrie des molécules ni la coordinence des atomes $\Rightarrow$ **Théorie VSEPR : Règle de Gillespie.**

► La Théorie VSEPR (répulsion des paires d'électrons de la couche de valence) : c'est la théorie de répulsion entre les doublets électroniques de la couche de valence. Cette théorie donne la **géométrie des molécules et des complexes :**

Structures de types AX_nE_p ; avec : **A** : atome centrale (électronégativité la plus faible) ; **X** : ligands (**n** : nombre de ligands) ; **p** : nombre de doublets électroniques et (**n + p**) : définit la géométrie (avec : **n + p = 2 à 6**).

B) Liaisons ioniques

14) Liaison réalisée entre ions A^- et B^+ (de signes contraires et $\chi_A \gg \chi_B$). Résultat de l'interaction électrostatique entre deux ions de charges opposés (Na^+ , Cl^-). Ordre de grandeur : énergie de 200 à 500 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

C) Liaisons métalliques

15) Liaison réalisée entre atomes A ou B d'éléments métalliques, d'électronégativités faibles, et possédant peu d'électrons de valence. Résultat de l'interaction électrostatique entre les charges négatives des électrons et les charge positives des cations M^{n+} (les Métaux). Ordre de grandeur : quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Liaisons de Faibles Energies

D) Liaison de Van Der Waals

16) Une interaction de van der Waals (ou liaison de van der Waals) est une interaction électrique de faible intensité entre atomes ou molécules. Les cristaux correspondant sont de **très faibles températures de fusions**. Ordre de grandeur : E_{VDW} : énergie de 1 à 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $E_{\text{VDW}} = E_{\text{Keesom}} + E_{\text{London}} + E_{\text{Debye}}$.

17) On distingue 3 types de liaisons de Van Der Waals :

a) Interaction de Van Der Waals entre molécules polaires (Interaction dipôle - dipôle) de type **Keesom**. Exemple : $\mu_{\text{HCl}} \neq 0$: $\text{H-Cl} \dots \text{H-Cl} \dots \text{H-Cl}$.

b) Interaction de Van Der Waals entre molécules apolaires (Interaction dipôle induit) de type **London**. Exemple : $\mu_{\text{I}_2} = 0$: $\text{I}_2 \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_2$.

c) Interaction de Van Der Waals entre molécules polaires et molécules apolaires (Interaction dipôle permanent - dipôle induit) de type **Debye**. Exemple : $\mu_{\text{I}_2} = 0$ et $\mu_{\text{HCl}} \neq 0$: $\text{H-Cl} \dots \text{I}_2 \dots \text{H-Cl} \dots \text{I}_2 \dots \text{H-Cl}$.

E) Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires

18) Une **liaison hydrogène** peut s'établir entre un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome A très électronégatif (F ou O ou N) et un atome B très électronégatif porteur d'un doublet non liant (doublet libre).

19) La cohésion intermoléculaire est assurée par la liaison hydrogène, soit **intermoléculaire** (entre les molécules de H_2O ou NH_3), soit **intramoléculaire** (au sein de la molécule de orthochlorophénol). Ordre de grandeur : énergie de 20 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

F) Propriétés Physico-Chimiques

20) Dans une série de composés semblables contenant des éléments du **même groupe** la $T_{eb} \uparrow$ quand la **masse molaire** $\uparrow$. Mais il y a des exceptions pour les composés hydrogènes des groupes (15 col. N), (16 col. O), (17 col. F) : les plus légers ont des T_{eb} plus élevés ($T_{eb}(H_2O) > T_{eb}(HF) > T_{eb}(NH_3)$). C'est à cause des **liaisons hydrogène**.

21) Les **molécules liées par liaison hydrogène** sont donc difficiles à séparer et leur point d'ébullition est élevé. La force de la liaison hydrogène dépend de l'interaction de Coulomb entre la paire d'électrons célibataires de l'atome électronégatif et le noyau d'hydrogène (Figure 1).

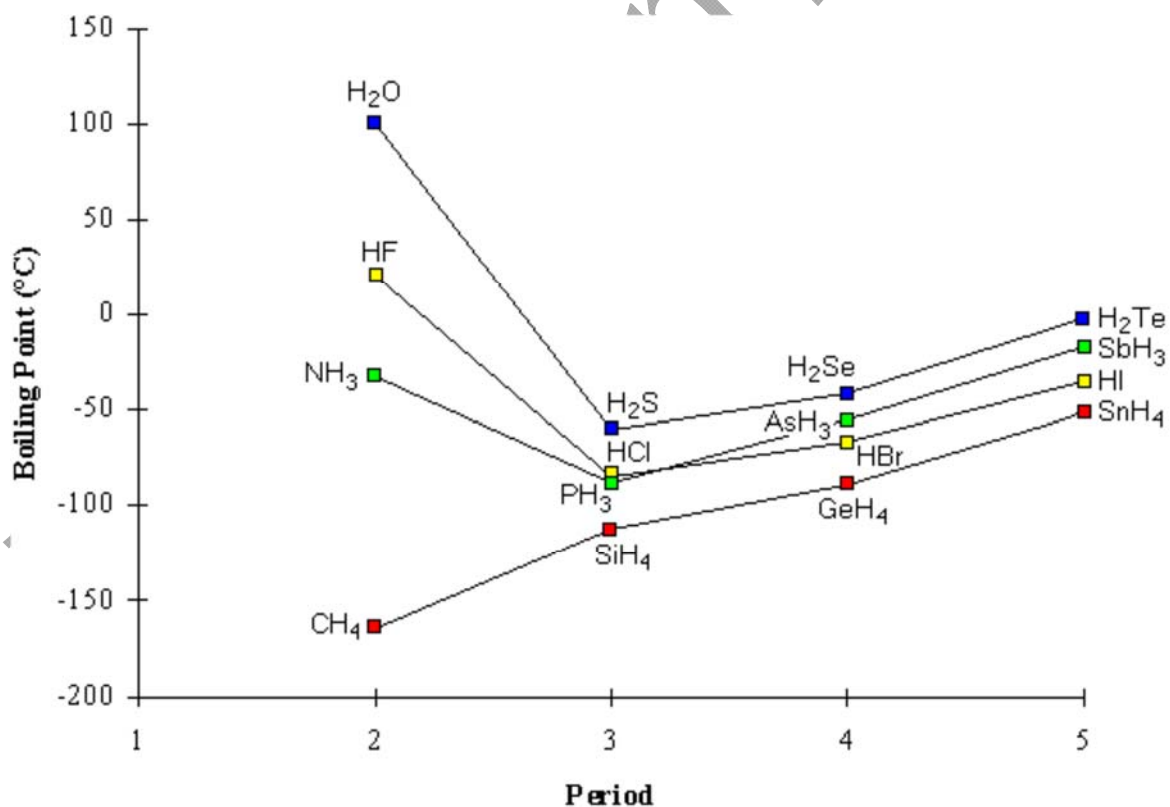


Figure 1 : Températures d'ébullition des composés hydrogènes des groupes 14 à 17.

G) Solvant

22) Le **solvant** est le liquide dans lequel **se déroule une réaction chimique**. Chaque solvant a des caractéristiques différentes. Ces caractéristiques sont les conséquences de la structure des molécules qui le compose. Le classement arbitraire des solvants repose sur 3 critères :

- a) Le caractère **polaire** (qui repose sur la valeur du **moment dipolaire** (μ)) ;
- b) Le caractère **dissociant** (qui dépend de la **constante diélectrique** du solvant (ϵ)) ;
- c) L'aptitude à **créer des liaisons hydrogènes** (caractère protonique, mesuré par la **constante d'acidité** (pK_a)).

23) Un **solvant protique** ou **protogène** est un solvant dont les molécules sont potentiellement **capables de céder un proton H^+** . Ils sont donc **donneur de protons**, ce sera le cas de l'eau, et des solvants possédant un **groupe OH**. Un solvant dont les **molécules ne peuvent pas céder de proton** sont dits **aprotiques**.

24) Un **solvant polaire** est constitué de molécules qui possèdent un moment dipolaire ($\mu \neq 0$). Un solvant qui n'est pas polaire est apolaire ($\mu = 0$).

25) **Classement des solvants (3 catégories) :**

a) **Solvants Polaires et Protiques** (ou Solvant Protogènes et Protophiles) : Ils possèdent un hydrogène labile et au moins un atome électronégatif. Ces solvants permettent la dissolution de composés polaires.

Exemples : l'eau, les alcools ($R-OH$), les amines (RNH_2) et les acides carboxyliques ($RCOOH$).

b) **Solvants Apolaires et Aprotiques** (ou Solvants ni Protophiles, ni Protogènes) : Ce sont les solvants aprotiques.

Exemples : benzène (C_6H_6), toluène, Hexane, chloroforme, tétrachlorure de carbone (CCl_4) et les éther-oxydes.

c) **Solvants Polaires et Aprotiques** (ou Solvants Protophiles mais Non Protogènes) : Ils possèdent un hétéroatome mais pas d'hydrogène labile. On peut dans certaines limites travailler en milieu basique dans de tels milieux sans affecter le solvant. **Exemples :** les cétones ($RCOR'$) et les éthers.

EXERCICES - CONCOURS

EXERCICE 1

I/ A l'état fondamental, l'hydrogène possède une énergie $E_1(H) = -13,6 \text{ eV}$.

- 1) Donner la relation de l'énergie $E_n(H)$ en fonction de n pour l'hydrogène.
- 2) Qu'appelle t'on l'état fondamental ? l'état excité ? l'état ionisé ?
- 3) Sur quelle orbite se trouvera l'électron si l'atome d'hydrogène à l'état fondamental absorbe une énergie de $10,2 \text{ eV}$?

II/ 1) Rappeler pour un ion hydrogénoïde (noyau de charge $+Ze$ autour duquel gravite un électron), les expressions donnant :

- (a) Le rayon de l'orbite de rang n .
- (b) L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.

- 2) Calculer en eV, les énergies des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde Li^{2+} .
- 3) Quelle énergie doit absorber un ion Li^{2+} , pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.
- 4) Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde λ du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

Données : Li ($Z=3$) ; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

EXERCICE 2

On se propose d'étudier le système monoélectronique : ion hydrogénoïde : ${}_Z\text{X}^{(Z-1)+}$.

- 1) Rappeler la formule donnant l'énergie totale de l'électron en fonction de E_0 , du numéro atomique Z et du nombre quantique principal n .
 - 2) Donner l'expression permettant de calculer le rayon de l'orbite de rang n en fonction de a_0 , Z et n .
 - 3) Le rayon de l'orbite de l'électron lorsque ce dernier est placé au 2^{ème} niveau excité est égal à $1,59 \text{ Å}$.
- a- Déterminer le numéro atomique Z de cet ion et donner son symbole.
b- Dédurre la valeur de la vitesse de cet électron sur cette orbite.

Données :

$a_0 = 0,529 \text{ Å}$; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $E_0 = 13,6 \text{ eV}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; ${}_3\text{Li}$; ${}_4\text{Be}$; ${}_5\text{B}$.

EXERCICE 3

- 1) Rappeler la définition d'un hydrogénoïde.
- 2) Donner l'expression de l'énergie associée à cet ion en eV.
- 3) On considère un ion Li^{2+} qui passe d'un état excité caractérisé par le nombre quantique $n = 3$ à un état pour lequel $n = 2$. Le rayonnement qui en résulte peut-il ioniser un ion He^+ à l'état fondamental ?
- 4) Si la réponse à la question précédente est négative, à partir de quel état excité, l'ion He^+ peut-il être ionisé par le rayonnement précédent ? (On précisera la valeur de n).

EXERCICE 4

I/ A) On considère les atomes A, B, C, D, E et F dont les noyaux ont la composition suivante :

Atomes	A	B	C	D	E	F
Nombre de protons	7	7	9	15	17	17
Nombre de neutrons	7	8	10	16	18	20

- 1) Donner les nombres de masse et les numéros atomiques correspondants.
- 2) Y'a-t-il des isotopes ? Si oui lesquels ?
- 3) Indiquer les ions hydrogénoïde que l'on peut former à partir des atomes A, B, C, D, E et F.

B) On considère les éléments chimiques suivants : A, C, D et E.

1) Pour chacun de ces éléments :

(a) Donner la structure électronique à l'état fondamental et schématiser les cases quantiques de la couche de valence.

(b) Donner l'ensemble des nombres quantiques (n, l, m) caractérisant chacune de ces orbitales de valence.

(c) Prévoir son emplacement dans le tableau périodique.

(d) Préciser la famille auquel appartient.

2) Parmi ces éléments, deux peuvent avoir plusieurs états de valence, lesquels ? Donner ces valences en justifiant votre réponse.

3) Classer par ordre de rayon croissant, en justifiant votre réponse, A, C, D et E ; puis C, C⁻ et C⁺.

4) Comment évolue l'électronégativité dans le tableau périodique ? Classer par ordre croissant d'électronégativité les éléments A, C, D et E.

II/ Les trois premières énergies d'ionisation du sodium ($_{11}\text{Na}$) et du magnésium ($_{12}\text{Mg}$) sont données dans le tableau suivant en kcal/mol :

	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}
Na	118,5	1091	1652
Mg	176,3	346	1848

Interpréter ce tableau de valeur en :

- 1) Expliquant l'évolution des énergies d'ionisation successives pour chaque élément.
- 2) Comparant pour chaque degré d'ionisation les valeurs d'énergie des deux éléments.

EXERCICE 5

Le tableau suivant donne le nombre d'électrons d'une série d'espèces chimiques.

Espèce	A	B	C	D ²⁺	E ⁻	F ³⁺	G
Nombre d'électrons	3	5	16	18	18	23	31
Numéro atomique Z	?	?	?	?	?	?	?

- 1) Compléter le tableau ci-dessus.
- 2) Pour chaque atome donner la configuration électronique selon Klechkowsky, la période, le groupe, la famille et le bloc correspondants.

- 3) Quel est l'élément chimique H isovalent (même couche de valence) à C et appartenant à la 2^{ème} période ?
- 4) Justifier la stabilité des ions D^{2+} , E^- et F^{3+} .
- 5) Comment évoluent le rayon atomique et l'énergie de 1^{ère} ionisation dans le tableau périodique ? Justifier brièvement.
- 6) Classer par ordre croissant l'énergie de 1^{ère} ionisation puis le rayon atomique des éléments suivants : B, D, F, H et G.

EXERCICE 6

- 1) (a) Donner la structure électronique de l'étain ($_{50}\text{Sn}$)
(b) Fait-il partie des métaux de transition ?
- 2) A quel groupe et à quelle période appartient l'antimoine ($_{51}\text{Sb}$).
- 3) Un élément possède moins de 18 électrons et possède un électron célibataire sur sa couche périphérique.
(a) Donner les différentes configurations électroniques possibles.
(b) Sachant que cet élément appartient à la période de $_{11}\text{Na}$ et au groupe des halogènes.
En déduire Z.
- 4) Quel est l'élément alcalino-terreux succédant au calcium ($_{20}\text{Ca}$) ?

Données : $_{37}\text{Rb}$ (Rubidium) ; $_{38}\text{Sr}$ (Strontium) et $_{39}\text{Y}$ (Yttrium).

EXERCICE 7

- 1) Donner les configurations électroniques des éléments $_{37}\text{Rb}$, $_{42}\text{Mo}$ et $_{53}\text{I}$ et schématiser les cases quantiques de la couche externe.
- 2) Situer ces éléments dans le tableau périodique.
- 3) Parmi ces éléments, Indiquer en justifiant votre réponse ceux qui appartiennent au groupe des alcalins et aux métaux de transition.
- 4) Classer ces éléments (atomes ou ions) par ordre de rayon croissant
(a) $_{37}\text{Rb}$; $_{42}\text{Mo}$ et $_{53}\text{I}$.
(b) $_{37}\text{Rb}^+$; $_{35}\text{Br}^-$ et $_{36}\text{Kr}$.
- 5) Prévoir au sein du tableau périodique, les variations des énergies d'ionisation et de l'électronégativité de ces éléments $_{37}\text{Rb}$, $_{42}\text{Mo}$ et $_{53}\text{I}$.

EXERCICE 8

Considérons les éléments suivants : $_{3}\text{Li}$, $_{11}\text{Na}$, $_{12}\text{Mg}$; $_{55}\text{Cs}$, $_{38}\text{Sr}$, $_{21}\text{Sc}$, $_{8}\text{O}$, $_{9}\text{F}$

- 1) Préciser pour chacun de ces éléments :
(a) Le nombre d'électrons de valence
(b) Le bloc auquel il appartient
(c) La période et le groupe.
- 2) Attribuer à chaque élément un ou plusieurs qualificatifs choisis parmi les suivants : halogène, chalcogène, alcalin, alcalino-terreux, métal de transition, non métal.
- 3) Identifier l'élément le plus électronégatif, celui de plus grand rayon atomique et celui qui possède l'énergie de 1^{ère} ionisation la plus importante.

EXERCICE 9

Considérons les éléments suivants : ${}^1\text{H}$, ${}^6\text{C}$, ${}^8\text{O}$; ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{33}\text{As}$, ${}^{35}\text{Br}$, ${}^{36}\text{Kr}$, ${}^{72}\text{Hf}$.

Donner pour chacun de ces éléments : la couche de valence, la représentation de Lewis, le bloc, la position dans le tableau périodique et la famille.

EXERCICE 10

1) Donner les structures électroniques de l'atome de brome ${}^{35}\text{Br}$ dans son état fondamental et de l'ion bromure (Br^-).

2) À quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient l'atome de brome ? Justifier la réponse.

3) Quel est l'ion alcalin isoélectronique de l'ion bromure ?

Données : Le numéro atomique Z : Krypton = 36 ; Rubidium = 37 ; Sodium = 11.

EXERCICE 11

1) Donner la configuration électronique de l'atome de soufre (${}^{16}\text{S}$) dans son état fondamental.

2) Préciser la position du soufre dans le tableau périodique.

3) À quelle famille appartient le soufre ?

4) Donner les structures de Lewis des molécules suivantes : H_2S et CS_2 , avec $Z(\text{C}) = 6$.

5) Déterminer les géométries de ces deux molécules selon VSEPR.

EXERCICE 12

1) Donner la structure électronique de l'atome d'argent (${}^{47}\text{Ag}$) à l'état fondamental.

2) Dédire de cette structure, la position de l'argent dans le tableau de classification périodique.

3) L'argent donne naissance à l'ion Ag^+ . Écrire sa structure électronique à l'état fondamental.

4) Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique. En déduire son numéro atomique et donner sa structure électronique à l'état fondamental.

EXERCICE 13

Le soufre ($Z(\text{S}) = 16$), le sélénium ($Z(\text{Se}) = 34$) et le tellure ($Z(\text{Te}) = 52$) font partie de la même famille (groupe) de l'oxygène dans la classification périodique.

1) Qu'appelle-t-on cette famille ?

2) Donner la configuration électronique de la couche de valence de la famille

3) Les éléments de ce groupe peuvent se combiner aux halogènes : on connaît en particulier SF_4 , SeF_4 , TeF_4 , alors que l'oxygène ne peut pas donner OF_4 . Expliquer ce résultat.

4-a) Donner la structure de Lewis de la molécule SF_4 .

4-b) Dédire la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion.

EXERCICE 14

Le molybdène Mo fait partie de la famille du chrome ($Z = 24$) et il appartient à la même période que le Xénon ($Z = 54$).

1) a) Donner la configuration électronique dans son état fondamental. b) En déduire son numéro atomique. 2) Déterminer le degré (nombre) d'oxydation du Mo dans l'oxyde MoO_3 .

3) Donner la représentation de Lewis de l'oxyde MoO_3 et prévoir la géométrie de cet oxyde.

EXERCICE 15

- 1) Donner la configuration électronique de ces éléments (F, Cl et Br). Dites à quelle colonne et ligne appartiennent-ils ?
- 2) En présence d'ion fluorure, BF_2Cl donne l'ion moléculaire $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$. Donner pour chaque composé. (a) La représentation de Lewis. (b) La géométrie par application de la méthode VSEPR et les valeurs approximatives des angles F-B-F.
- 3) Dans la molécule CH_2F_2 les deux valeurs de l'angle X-C-X sont 108° et 114° .
(a) Attribuer à chacun des angles F-C-F et H-C-H sa valeur.
(b) A quel facteur est due la différence entre ces deux valeurs ? Justifier.
- 4) Les composés BrF_3 et BrF_5 existent alors que les composés FBr_3 et FBr_5 n'ont jamais pu être synthétisés. Justifier ces faits expérimentaux.

EXERCICE 16

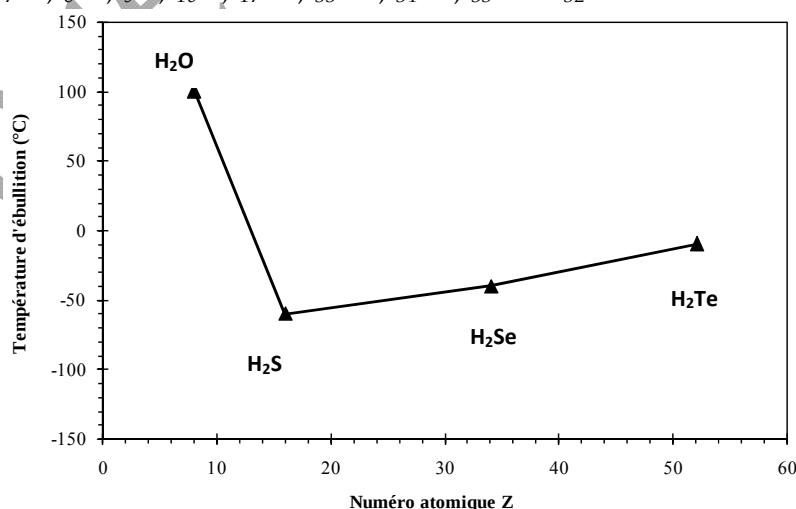
A/ L'arsenic ${}_{33}\text{As}$ peut donner les bromures AsBr_3 et AsBr_5 .

- 1) Représenter selon Lewis chacun de ces bromures.
- 2) Dédurre leurs géométries selon la méthode VSEPR.
- 3) Peut-on obtenir des bromures similaires avec l'azote NBr_3 et NBr_5 ? Justifier.
- 4) On considère les molécules AsF_3 , AsCl_3 et AsBr_3 .
(a) Donner la géométrie de ces espèces.
(b) Comparer en justifiant les angles FAsF , ClAsCl et BrAsBr .
- 5) L'arsenic est susceptible de donner l'ion AsO_4^{3-} .
(a) Représenter selon Lewis cet ion.
(b) Donner les formes mésomères de cet ion et déduire sa forme hybride.

B/ La figure ci-dessous représente l'évolution de la température d'ébullition des molécules H_2O , H_2S , H_2Se et H_2Te .

- 1) Quelles sont les interactions intermoléculaires présentes dans ces quatre molécules.
- 2) Dédurre la ou les molécules protiques.
- 3) Justifier la valeur élevée de la température d'ébullition de H_2O par rapport aux trois autres molécules.
- 4) Commenter l'évolution de la température d'ébullition pour les molécules H_2S , H_2Se et H_2Te .

Données : ${}^1\text{H}$; ${}^7\text{N}$; ${}^8\text{O}$; ${}^9\text{F}$; ${}^{16}\text{S}$; ${}^{17}\text{Cl}$; ${}_{33}\text{As}$; ${}_{34}\text{Se}$; ${}_{35}\text{Br}$ et ${}_{52}\text{Te}$.



Evolution de la température d'ébullition des molécules H_2O , H_2S , H_2Se et H_2Te .

Thermodynamique Chimique

1. **Travail** : $W = \int \delta W = \int -P_e dV$

► Transformation réversible : $W_{rev} = \int nRT dV/V = -nRT \ln[V_f/V_i]$

► Transformation irréversible : $W_{irrev} = \int -P_e dV = -P(V_f - V_i) \neq W_{rev}$

2. **Chaleur** : $Q = \int \delta Q = \int nC_p dT = nC_p (T_f - T_i)$ à Pression constante

$Q = \int nC_v dT = nC_v (T_f - T_i)$ à Volume constant

$Q = nL$ avec L : chaleur latente de (vaporisation, fusion, sublimation)

3. **Energie interne** : $\Delta U = W + Q = U_f - U_i$

► Transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q = -P_e dV + \delta Q$

► Volume constant : $\Delta U = \int dU = \int nC_v dT = Q_v$

4. **Enthalpie** : $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + RT \Delta n_{gaz}$ ou $Q_p = Q_v + RT \Delta n_{gaz}$

► Transformation élémentaire : $dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP$

► Pression constante : $\Delta H = \int \delta Q = \int nC_p dT = Q_p$

► Relation de Meyer ($n = 1$) : $C_p - C_v = R$

► $\Delta_r H^\circ < 0$: R° exothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$: R° endothermique, $\Delta_r H^\circ = 0$: R° athermique

5. **Loi de Hess** : $\Delta_r H^\circ_T = \sum \nu_{produits} \Delta_f H^\circ_T (\text{produits}) - \sum \nu_{réactifs} \Delta_f H^\circ_T (\text{réactifs})$

On applique loi de Hess aussi pour calculer $\Delta_r G^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$

6. **Loi de Kirchhoff** : $\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT/T$

$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$

7. **Gaz parfait** : $P_i = X_i P_t = n_i RT/V$ avec $P_t = \sum P_i = n_t RT/V$

8. **L'énergie de liaison** : L'enthalpie de liaison (E_l) est l'énergie de dissociation d'une liaison en ces atomes isolés pris à l'état gazeux : $A-B \rightarrow A_g + B_g$

9. **L'énergie réticulaire** (E_r) ou l'énergie ionique (cycle de Born-Haber) est l'énergie de dissociation d'un cristal en ces ions correspondant à l'état gazeux :



10. **Entropie** : $\Delta S = S_f - S_i = \Delta_e S + \Delta_i S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \int_I^F \delta_i S$

► Transformation élémentaire : $dS = \delta_{ext} S + \delta_{int} S = \delta Q/T_{ext} + \delta_{int} S$

► Transformation réversible : $\delta_{int} S = 0$ et > 0 pour une transformation irréversible.

► Transformation isobare : $\Delta_e S = \int_{T_I}^{T_F} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_I}^{T_F} n C_p \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_F}{T_I}$

► Transformation isochore : $\Delta_e S = \int_{T_I}^{T_F} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_I}^{T_F} n C_v \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_F}{T_I}$

11. **Enthalpie libre** : $\Delta_r G = G_f - G_i = \Delta_r H - T \Delta_r S$

► Transformation élémentaire et sans réaction chimique : $dG = VdP - SdT$

► $\Delta_r G^\circ < 0$: Réaction spontanée dans le sens direct

► $\Delta_r G^\circ > 0$: Réaction spontanée dans le sens inverse

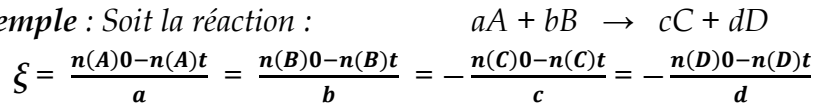
► $\Delta_r G^\circ = 0$: état d'équilibre thermodynamique

12. **Relation de Maxwell** : $V = (\partial G / \partial P)_T$ et $S = -(\partial G / \partial T)_P$

13. **Affinité chimique** : $A = -\Delta_r G$

14. Avancement d'une réaction : $\xi = \frac{\Delta n}{\nu} = \frac{n(i)t - n(i)0}{\nu i}$

Avec : $n(i)0$: quantité de matière initiale, $n(i)t$: quantité de matière à l'instant (t) et ν_i : coefficients stœchiométriques comptés positivement pour les produits, négativement pour les réactifs. **Exemple** : Soit la réaction :



Potentiel Chimique

- 1) Potentiel chimique : $\mu_i = G_{i,m} = G/n = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq i}$
- 2) Enthalpie libre : $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ (pour une réaction chimique)
- 3) Relation entre G et μ_i : $G = \sum n_i G_{m,i} = \sum n_i \mu_i$
- 4) Relation de Gibbs – Duhem : $\sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$; à T et P ctes : $\sum n_i d\mu_i = 0$
- 5) Relation entre μ_i et T : $(\partial \mu_i / \partial T)_P = -S_{m,i} = -(\partial S / \partial n_i)_P$
- 6) Relation entre μ_i et P : $(\partial \mu_i / \partial P)_T = V_{m,i} = (\partial V / \partial n_i)_T$
- 7) Relation de Gibbs Helmholtz : $\partial(G/T)_P / \partial T = -H/T^2$ Où : $\partial(\mu/T)_P / \partial T = -H_m/T^2$
- 8) Potentiel chimique d'un constituant B_i : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

Etat / a_i	Système idéal	Système réel
Gaz	P_i/P°	$\gamma_i P_i/P^\circ$
Phase condensée pure (L ou S)	1	1
Phase condensée (mélange)	X_i	$\gamma_i X_i$
Solution diluée	C_i/C°	$\gamma_i C_i/C^\circ$

EXERCICES - CONCOURS

EXERCICE 17

- 1-a) Qu'est-ce que le potentiel chimique ?
- 1-b) Donner l'expression de la différentielle du potentiel chimique pour un système fermé.
- 2) Quelle est la condition d'équilibre d'un corps pur [sous plusieurs phases (α, β, γ)] ?
- 3) Quelles sont les influences de la modification de paramètres intensifs sur le potentiel chimique ?
- 4) Donner les relations de Maxwell.
- 5) Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas des corps purs condensés ?
- 6) Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas des gaz réels ?
- 7) Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas des solutions diluées réelles ?
- 8) Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas d'un mélange réel ?
- 9) Donner, à une température T , l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression P et d'un potentiel chimique de référence. On suppose que son volume molaire V_m^L est indépendant de la pression.
- 10) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système fermé contenant plusieurs constituants dans une phase φ .
- 11) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système ouvert contenant plusieurs constituants dans une phase φ .
- 12) Retrouver la relation de Gibbs-Helmholtz : $d(G/T) / dT = -H/T^2$
- 13) Donner la relation entre enthalpie libre (G) et potentiel chimique (μ_i) (l'identité d'Euler) et l'expression de Gibbs – Duhem pour un mélange à N constituants.

EXERCICE 18

Dans tout ce problème, on supposera que les gaz sont parfaits, les liquides et les mélanges en phase liquide sont idéaux.

- 1) Écrire l'expression de l'enthalpie libre G d'un système à plusieurs constituants en fonction de la quantité de matière « n_i » et du potentiel chimique « μ_i » de chaque constituant « i ».
- 2) Dans le cas d'une réaction chimique, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction des potentiels chimiques standards (μ_i°) et les coefficients stœchiométriques (ν_i) des constituants.
- 3) Soit la réaction suivante : $4A_{(sd)} + B_{2(g)} \leftrightarrow 2A_2B_{(sd)} : (1)$
- 3-a) Donner l'expression, puis calculer la variance.
- 3-b) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298K.
- 3-c) En déduire la valeur du potentiel chimique standard de $A_2B_{(sd)}$ à 298K.
- 3-d) Calculer la constante d'équilibre (K°) de la réaction (1) à 298K.

Données : Enthalpies libres standard de formation à 298 K et sous la pression 1 bar :

$$\Delta_f G^\circ(A_2B_{sd}) = -375,5 \text{ kJ.mol}^{-1} ; R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}.$$

EXERCICE 19

1) Rappeler la relation donnant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur.

2) Exprimer, puis calculer $[\mu(298, P) - \mu^\circ(298, P^\circ)]$, pour le cyclohexane liquide à 298K en fonction de la pression P , en admettant que le volume molaire du cyclohexane liquide est indépendant de la pression.

Données : $P = 50 \text{ Bar}$; $P^\circ = 1 \text{ Bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $\rho = 0,655 \text{ g/cm}^3$ et $M = 84 \text{ g/mol}$.

EXERCICE 20

A 298 K, les potentiels chimiques standards du di-brome liquide et gazeux sont tels que $[\mu^\circ(\text{Br}_2, \text{L}) - \mu^\circ(\text{Br}_2, \text{g})] = -2986 \text{ J.mol}^{-1}$

1) Sous quel état physique le di-brome est stable à 25°C et sous la pression atmosphérique.

2) Déterminer la pression de $\text{Br}_{2(\text{g})}$ à l'équilibre et à 25°C en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique du Br_2 liquide.

EXERCICE 21

L'ébulliométrie est l'étude de l'élévation de la température d'ébullition commençante d'un solvant pur A, suite à l'ajout, sous pression constante, d'une faible quantité d'un soluté B non volatil.

1) Après ajout du soluté B à pression constante ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$), exprimer les potentiels chimiques de A et de B en phase liquide en fonction de la fraction molaire X_A .

2) Montrer que : $\ln(X_A) = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}} \right)$

Avec : X_A : fraction molaire du solvant.

R : constante des gaz parfaits.

T_{eb} : température d'ébullition du solvant pur.

T : température d'ébullition commençante de la solution.

$\Delta_v H^\circ$: enthalpie standard de vaporisation du solvant considérée comme indépendante de la température.

3) En admettant que $X_B \ll 1$, montrer alors que $X_B = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right)$

4) En admettant que $T \approx T_{eb}$, montrer que X_B peut se mettre sous la forme : $X_B = \frac{\Delta_v H^\circ}{RT_{eb}^2} \Delta T$

Sachant que $\Delta T = T - T_{eb}$ désigne l'élévation de la température d'ébullition.

5) L'ajout de 185 g de glucose de formule brute $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ à un litre d'eau pure provoque une augmentation de la température d'ébullition de l'eau de $\Delta T = 0,5^\circ\text{C}$.

(a) Déterminer la fraction molaire du glucose X_{glucose} .

(b) En déduire la formule brute du glucose.

Données :

$P = P^\circ = 1 \text{ bar}$; $\Delta_{vap} H^\circ (\text{eau}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $M (\text{eau}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $T_{eb} (\text{eau}) = 373\text{K}$.

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

Masses molaires : $\text{H} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{C} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE 22

Dans tout ce problème, on supposera que les gaz sont parfaits, les liquides et les mélanges en phase liquide sont idéaux.

1) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un composé A pur, noté μ^{pur}_A , à partir de l'enthalpie libre G d'un système constitué de n moles du corps pur A.

2) Donner l'expression de la variation, à une température T fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la pression P.

3) Donner l'expression de la variation, à une pression P fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la température T.

4) Retrouver la relation de Gibbs-Helmholtz : $d(\mu^{\text{pur}}/T) / dT = - H_m/T^2$

Où H_m est l'enthalpie molaire.

5) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur A à une température T et sous une pression P.

6) Donner, à une température T, l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression P et d'un potentiel chimique de référence. On suppose que son volume molaire V_m^L est indépendant de la pression.

7) L'ébulliométrie est l'étude de l'élévation de la température d'ébullition commençante d'un solvant pur A, suite à l'ajout, sous pression constante ($P = P^\circ = 1$) d'une faible quantité d'un soluté B non volatil. Exprimer les potentiels chimiques de A et de B en phase liquide en fonction de la fraction molaire X_A .

8) Etablir l'expression $\ln(X_A) = f(R, T^{\text{eb}}, T, \Delta_{\text{vap}}H^\circ)$.

Avec X_A : fraction molaire en solvant, R : constante des gaz parfaits, T^{eb} : température d'ébullition du solvant pur, T : température d'ébullition commençante de la solution, et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$: enthalpie standard de vaporisation du solvant considérée comme indépendante de la température.

9) En déduire l'expression de la fraction molaire X_B , en admettant que $X_B \ll 1$.

10) En admettant que $T \approx T^{\text{eb}}$; montrer que X_B peut se mettre sous la forme :

$$X_B = \Delta_{\text{vap}}H^\circ \cdot \Delta T / R(T^{\text{eb}})^n$$

Sachant que $\Delta T = T - T^{\text{eb}}$ désigne l'élévation de la température d'ébullition et n une constante à déterminer.

11) En mélangeant 100g de benzène pur et 13,76g d'un corps B, on obtient une solution dont la température d'ébullition standard est $T = 82,4^\circ\text{C}$. En déduire une valeur approchée de la masse molaire de B. On donne : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{benzène}) = 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $T^{\text{eb}}(\text{benzène}) = 80,1^\circ\text{C}$.

Les Équilibres Chimiques

A. Équilibres Chimiques : Thermodynamique des Réactions Chimiques

1. L'affinité chimique : $A = -\Delta_r G$ où $A^\circ = -\Delta_r G^\circ$
2. $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$
3. Loi d'action de masse : $A(T) = 0 \Rightarrow K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \prod_i (P_{i, \text{eq}} / P^\circ)^{v_i}$
4. Pour toute réaction Physico - Chimique : $\Delta_r G = RT \ln(Q/K^\circ)$
avec le produit Q Cte hors d'équilibre et $K^\circ(T)$ Cte à l'équilibre.
5. Loi de Van't Hoff : $d(\ln K^\circ)/dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$
6. Une augmentation ($\uparrow$) de la température a pour conséquence un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique.
7. Une augmentation ($\uparrow$) de la pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de diminution ($\downarrow$) de n_{gaz} . Si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$: la pression (P) n'a pas d'influence sur l'équilibre.
8. L'addition d'un constituant actif gazeux à Température et Pression constantes :
- Si $\Delta n_{\text{gaz}} \neq 0$: Calculer la valeur de Q et comparer avec K° .

B. Équilibres Chimiques : Solubilité et Précipitation

1. **Équilibre homogène** : $(AB)_{\text{diss}} \leftrightarrow (A^+ + B^-)_{\text{solution}} : K_T^\circ = [A^+][B^-]/[AB]$
 $K_T^\circ = a\alpha^2 / V(1 - \alpha) = C\alpha^2 / (1 - \alpha)$: Loi de dilution d'Oswald
* Si $V \uparrow \Rightarrow C \downarrow \Rightarrow \alpha \uparrow$
2. **Équilibre hétérogène** : $AB_{(s)} \leftrightarrow (A^+ + B^-)_{\text{solution}} : K_T^\circ = [A^+][B^-] = s^2 = K_s$
3. La solubilité d'un composé (s) est la quantité de matière maximale qu'on peut dissoudre par litre du solvant (en mol/L ou en g/L).

C. Équilibres Chimiques : Équilibres Acido – Basiques

1. À 25°C : $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_e = 14$ avec $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

2. - $\text{Y} \gg \text{X} \Rightarrow [\text{Y}] > 10 [\text{X}]$

- Un milieu **fortement acide** : $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10 [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} < 6,5$.

- Un milieu **fortement basique** : $[\text{OH}^-] > 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} > 7,5$.

3. pH d'un Acide Fort et pOH d'une Base Forte : $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $w = [\text{OH}^-]$.

pH : 0	6,5	7	7,5	14 : pH
$\text{pH} = -\log C_A$	$\text{pH} = -\log (C_A + 10^{-7})$	$\text{pOH} = -\log (C_B + 10^{-7})$	$\text{pOH} = -\log C_B$	

4. pH d'un Acide faible : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{AH}] = C_A \alpha^2 / (1 - \alpha) \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{A}^-]/[\text{AH}])$$

Si $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1$ et si $[\text{A}^-] > 10[\text{AH}] \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_a + 1$

$\text{pH} < \text{pK}_a - 1$	$\text{pH} = \text{pK}_a$	$\text{pH} > \text{pK}_a + 1$
$[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$ et $K_a < 10^{-2} C_A$	$[\text{AH}] \approx [\text{A}^-]$	$[\text{A}^-] > 10[\text{AH}]$
$\alpha < 0,1$	$0,1 < \alpha < 0,9$	$\alpha > 0,9$
$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_A)$	$h^2 + K_a h - K_a C_A = 0$	$\text{pH} = -\log C_A$

5. pH d'une Base faible : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

$$K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}] \Rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b + \log ([\text{BH}^+]/[\text{B}])$$

Si $[\text{B}] > 10[\text{BH}^+] \Rightarrow \text{pOH} < \text{pK}_b - 1$ et si $[\text{BH}^+] > 10[\text{B}] \Rightarrow \text{pOH} > \text{pK}_b + 1$

$\text{pOH} < \text{pK}_b - 1$	$\text{pOH} = \text{pK}_b$	$\text{pOH} > \text{pK}_b + 1$
$[\text{B}] > 10[\text{BH}^+]$ et $K_b < 10^{-2} C_B$	$[\text{B}] \approx [\text{BH}^+]$	$[\text{BH}^+] > 10[\text{B}]$
$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C_B)$	$w^2 + K_b w - K_b C_B = 0$	$\text{pOH} = -\log C_B$

6. Solution Tampon : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{A}^-]/[\text{AH}]) = \text{pK}_a + \log (n_A/n_{\text{AH}})$.

D. Équilibres Chimiques : Équilibres Oxydo-Rédox

1. Potentiel standard (E°) : $\alpha \text{ Ox} + n e^- \leftrightarrow \beta \text{ Red}$

► Réduction : $\Delta_r G^\circ_{\text{Red}} = - n F E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})}$

► Oxydation : $\Delta_r G^\circ_{\text{Ox}} = + n F E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})}$

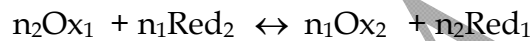
2. Relation de Nernst (E) : $\alpha \text{ Ox} + n e^- + m \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \beta \text{ Red} + \gamma \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} + (0,06/n) \log ([\text{Ox}]^\alpha \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^m / [\text{Red}]^\beta)$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} - (0,06m/n) \text{pH} + (0,06/n) \log ([\text{Ox}]^\alpha / [\text{Red}]^\beta)$$

$$\text{à pH} = 0 : E = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} + (0,06/n) \log ([\text{Ox}]^\alpha / [\text{Red}]^\beta)$$

3. Réaction d'oxydo - Réduction : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 (On suit règle de γ)



$$\Delta_r G^\circ = n_1 n_2 F (E^\circ_2 - E^\circ_1) = - RT \ln K^\circ \Rightarrow K^\circ = 10^{n' (E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,06}$$

4. Les Piles : Symbole de la pile : $\text{Pt} / \text{Ox}_2/\text{Red}_2 // \text{Ox}_1/\text{Red}_1 / \text{Pt}$

Anode / Solution 2 // Solution 1 / Cathode

► **f.e.m.** de la pile : $\Delta E = E_D - E_G = \Delta E^\circ - (0,06/n') \log Q$ avec n' : nombre d'é mis en jeu

$$E_D = E^\circ_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} + (0,06/n_1) \log ([\text{Ox}_1]^\alpha / [\text{Red}_1]^\beta)$$

$$E_G = E^\circ_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} + (0,06/n_2) \log ([\text{Ox}_2]^\alpha / [\text{Red}_2]^\beta)$$

► **État d'équilibre chimique :** $\Delta E = 0$ ($i = 0$) : $Q_{\text{éq}} = K^\circ = 10^{n' (E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,06}$

EXERCICES - CONCOURS

EXERCICE 23

On se propose d'étudier l'effet de l'ion commun et de la complexation sur la variation de la solubilité de AgBr.

- 1) Calculer la solubilité de AgBr dans l'eau pure.
- 2) Calculer la solubilité de AgBr dans une solution de AgNO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Interpréter.
- 3) Calculer la solubilité de AgBr dans une solution de NH_3 (1 mol.L^{-1}). Interpréter.
- 4) Quelle doit être la concentration de NH_3 pour dissoudre le précipité obtenu à partir d'une solution $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en AgBr ?

Données :

- Le produit de solubilité de AgBr à 25°C : $K_s(\text{AgBr}) = 10^{-16,08}$.
- La constante de formation de $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ à 25°C : $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+ = 10^{7,4}$.

EXERCICE 24

L'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) est utilisé comme absorbant dans les mèches chirurgicales. On se propose d'étudier l'effet de l'ion commun et de la complexation sur la variation de la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

- 1) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure.
- 2) Calculer le pH de la solution.
- 3) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Interpréter.
- 4) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans une solution de NH_3 (1 mol.L^{-1}). Interpréter.

Données :

- Le produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à 25°C : $K_s = 4 \cdot 10^{-17}$.
- La constante de formation de $[(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}]$ à 25°C : $K_f = 10^{10}$.

EXERCICE 25

On réalise l'électrolyse de 100 mL d'une solution de AgNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ entre deux électrodes de graphite. Au bout de 15 minutes, on retire la cathode et on la pèse après l'avoir séchée. On constate une augmentation de 0,45 g.

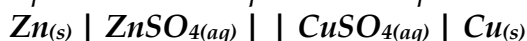
- 1) Quelles sont les espèces présentes dans la solution ?
- 2) Quelle est la tension à vide ?
- 3) Schématiser une cellule électrochimique qui permette de déterminer le potentiel standard d'électrode $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.
- 4) Ecrivez les équations d'oxydation ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et de réduction (Ag^+/Ag) puis le bilan de l'électrolyse.
- 5) Déterminez la concentration finale en ion Ag^+ de la solution.

Données :

- Potentiel standard d'électrode : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$.
- Masse molaire (en g.mol^{-1}) : $M(\text{Ag}) = 107,87$.

EXERCICE 26

On se propose d'étudier une pile électrochimique dont la représentation est donnée par :



On dispose d'une solution de Zn^{2+} de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de Cu^{2+} de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de lames métalliques en zinc et en cuivre.

- 1) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox et calculer le potentiel de chaque couple.

2) On réalise avec ces éléments une pile.

2-a) Schématiser la pile en précisant la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et le sens de circulation du courant.

2-b) Le pont salin est une solution de KCl. Quel est son rôle et comment les ions du sel KCl migrent-ils lors du fonctionnement de la pile ?

2-c) Ecrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.

2-d) Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

2-e) Calculer la constante d'équilibre de la réaction et interpréter le résultat obtenu.

2-f) Quelles sont les concentrations finales en Zn^{2+} et Cu^{2+} ?

2-g) Le volume de la solution dans chaque compartiment est égal à 0,5 L. Quelle est la variation de masse finale de chaque électrode ?

3) On remplace la solution d'ions Zn^{2+} par une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode de zinc par rapport à l'ENH est égal à - 0,93 V. Calculer la valeur du produit de solubilité K_s de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

4) Quel est l'effet (sans aucun calcul) sur la force électromotrice de la pile précédente dans les cas suivants :

4-a) On ajoute du solide $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

4-b) On ajoute de la soude (NaOH) sans changement notable de volume dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Données : • $(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$; • $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

• Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE 27

On considère la pile suivante :

$\text{Pt} / [\text{Hg}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ // $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Pt}$

1-a) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes.

1-b) En déduire la force électromotrice initiale.

2) Faire un schéma complet de fonctionnement de la pile.

3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction et interpréter le résultat obtenu.

4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données : Couple (1) : $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; Couple (2) : $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$;

$(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$.

EXERCICE 28

On considère la pile suivante :

$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} (0,5 \text{ mol.L}^{-1}) // \text{H}^+ (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) ; \text{ClO}_3^- (0,2 \text{ mol.L}^{-1}) ; \text{Cl}^- (0,18 \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Pt}$

1) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox et calculer le potentiel de chaque couple.

2) Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement.

3) Ecrire l'équation de la réaction de la pile lorsque celle-ci est à l'état standard.

4) Faire un schéma de cette pile.

5) Au bout de 30 min, il a disparu $0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- . Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100 mL) reste constant.

(a) Déterminer les concentrations des ions présents. La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en large excès et donc que leur concentration ne varie pas.

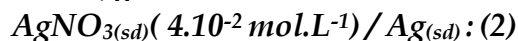
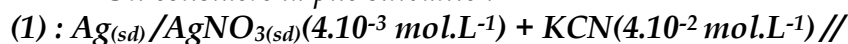
(b) Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment-là.

6) Expliquer à quel moment cette pile arrête de fonctionner.

Données : $(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$; $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,450 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$.

EXERCICE 29

On considère la pile suivante :



Les concentrations indiquées sont les concentrations introduites en solution, pas nécessairement égales aux concentrations à l'équilibre.

1) Donner la structure électronique, la position dans le tableau de classification périodique et la famille de l'atome d'argent ($_{47}\text{Ag}$) à l'état fondamental.

2-a) Quelle serait la force électromotrice (ΔE) de la pile en absence des ions CN^- .

2-b) Préciser le rôle de chacune des électrodes (1) et (2).

3-a) En présence des ions CN^- ; Justifier qualitativement que la complexation des ions argent dans le compartiment (1) va changer cette force électromotrice.

3-b) Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

3-c) La mesure de sa force électromotrice fournit $\Delta E' = 1,08 \text{ V}$. Calculer la constante de formation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

4) Schématiser la pile en précisant la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et le sens de circulation du courant.

EXERCICE 30

En solution aqueuse, les ions fer (III) sont présents sous forme de complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; qui se comporte comme un diacide (AH_2), avec $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,2$ et $\text{pK}_{\text{a}2} = 3,4$.

1) Écrire les deux réactions acido-basiques correspondantes au complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

On notera ensuite les différentes espèces AH_2 , AH^+ et A^{2+} .

2) On dispose d'une solution de chlorure de fer (III), de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En considérant uniquement la première acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

2-a) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

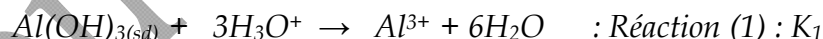
2-b) En déduire le pH de la solution.

2-c) Quelles espèces prédominent dans la solution ?

2-d) Était-il justifié de ne pas prendre en compte la seconde acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

EXERCICE 31

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



1) Calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions.

2) On appelle «concentration (totale) en élément aluminium» la somme des concentrations en élément aluminium associées à toutes les espèces solubles. Ici :

$$[\text{C}] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-].$$

2-a) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$; soit $\text{pH} = \text{pH}_1$ pour une concentration en élément aluminium $[\text{C}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions complexes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (hypothèse 2-a).

2-b) Vérifier cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_1$.

3-a) Calculer le pH de fin de redissolution du précipité ; soit $\text{pH} = \text{pH}_2$ pour une concentration en élément aluminium $[\text{C}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions Al^{3+} (hypothèse 3-a).

3-b) Vérifier cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_2$.

4) En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium (III) en fonction du pH.

Données :

- Produit ionique de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$: $pK_e = 14$
- Produits de solubilité : $\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$: $pK_s = 32, 5$
- Constante de formation : $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$: $\log(\beta) = 33, 4$

EXERCICE 32

L'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) est utilisé comme absorbant dans les mèches chirurgicales. On se propose d'étudier l'effet de l'ion commun et de la complexation sur la variation de la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

- 1) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure.
- 2) Calculer le pH de la solution.
- 3) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Interpréter.
- 4) Calculer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans une solution de NH_3 (1 mol.L^{-1}). Interpréter.

Données :

- Le produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à 25°C : $K_s = 4 \cdot 10^{-17}$.
- La constante de formation de $[(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}]$ à 25°C : $K_f = 10^{10}$.

EXERCICE 33

On réalise l'électrolyse de 100 mL d'une solution de AgNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ entre deux électrodes de graphite. Au bout de 15 minutes, on retire la cathode et on la pèse après l'avoir séchée. On constate une augmentation de 0,45 g.

- 1) Quelles sont les espèces présentes dans la solution ?
- 2) Quelle est la tension à vide ?
- 3) Schématiser une cellule électrochimique qui permette de déterminer le potentiel standard d'électrode $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.
- 4) Ecrivez les équations d'oxydation ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et de réduction (Ag^+/Ag) puis le bilan de l'électrolyse.
- 5) Déterminez la concentration finale en ion Ag^+ de la solution.

Données : • Potentiel standard d'électrode : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$.

- Masse molaire (en g.mol^{-1}) : $M(\text{Ag}) = 107,87$.

EXERCICE 34

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est considéré comme un diacide Fort.

- 1) Calculer le pH d'une solution de H_2SO_4 ($1,7 \text{ mol.L}^{-1}$).
- 2) On donne : $pK_{a1} = -3$; $pK_{a2} = 1,9$. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques relatives à l'acide sulfurique.
- 3) Calculer la solubilité de $\text{PbSO}_4(\text{sd})$ dans l'eau pure.
- 4) Calculer la solubilité de $\text{PbSO}_4(\text{sd})$ dans une solution de PbCl_2 (1 mol.L^{-1}). Interpréter.
- 5) On considère la pile suivante : (1) : $\text{Pb}_{(\text{sd})} / \text{PbSO}_4(\text{sd})$ (1 mol.L^{-1}) // H_2SO_4 ($1,7 \text{ mol.L}^{-1}$) ; $\text{PbSO}_4(\text{sd})$ (1 mol.L^{-1}) ; $\text{PbO}_2(\text{sd}) / \text{Pb}_{(\text{sd})}$: (2)

Le plomb à droite n'intervient que comme conducteur électrique, le couple mis en jeu est de type $\text{Pb}(\text{IV})/\text{Pb}(\text{II})$.

- 5-a) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox [(1) : $(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Pb}_{(\text{sd})})$ et (2) : $(\text{PbO}_2(\text{sd}) / \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})})$] et calculer le potentiel de Nernst de chaque couple (E_1 et E_2).
- 5-b) Calculer la force électromotrice ΔE de la pile.
- 5-c) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu.
- 5-d) Calculer la constante d'équilibre (K°) associée à cette réaction. Interpréter.

EXERCICE 35

On place 4 moles de $AB_2(g)$ et deux moles de $B_2(g)$ dans un récipient. On augmente ensuite la température pour obtenir un équilibre chimique tel que :



On admet que l'enthalpie standard de la réaction dans le sens direct reste constante et est égale à $\Delta_r H^\circ_1 = -198 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

1-a) Calculer la variance (F) du système à l'équilibre et interpréter le résultat obtenu.

1-b) Peut-on choisir arbitrairement :

(i) La fraction molaire de $AB_2(g)$ et la fraction molaire de $B_2(g)$?

(ii) La fraction molaire de $AB_2(g)$ et la pression partielle de $AB_2(g)$?

2) Que se passe-t-il si on augmente :

(a) La température ? (b) La pression ?

3) Exprimer la constante d'équilibre $K_p = K_p(p, a)$ où a est le degré d'avancement et p est la pression totale.

4) Sous une pression totale de $p = 1 \text{ Bar}$ et à une température de $T_1 = 600^\circ \text{C}$, le degré d'avancement est de 70 %, calculer K_p .

5) Calculer l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^\circ_{600}$) et l'entropie standard de la réaction ($\Delta_r S^\circ_{600}$) à 600°C . Interpréter les résultats obtenus.

6) Quelle doit être la température (T_2) sous $p = 1 \text{ Bar}$ pour obtenir un degré d'avancement a de 95 % ?

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Cinétique Chimique

1) La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques et des mécanismes réactionnels en fonction du temps.

Soit la réaction suivante : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

2) **Loi de Vitesse** : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$

3) **Ordre d'une réaction** : $n = (\alpha + \beta) \in \mathcal{R}$: l'ordre global ou total de la réaction ; α (ou β) : ordre partiel par rapport à A (ou à B).

4) **L'unité de la constante de vitesse (k) conduit à l'ordre global de la réaction** :

Si $(\alpha + \beta) = 0 \Leftrightarrow k$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{t}^1$; Si $(\alpha + \beta) = 1 \Leftrightarrow k$ en t^1 ; Si $(\alpha + \beta) = 2 \Leftrightarrow k$ en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{t}^1$

5) **Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)** : est le temps nécessaire pour que la moitié d'un réactif soit consommée ($[A] = \frac{[A]_0}{2}$).

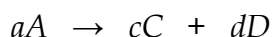
6) La vitesse d'une réaction dépend de la température, la masse et la concentration des réactifs et de la présence d'un catalyseur.

7) **L'énergie d'activation (E_a , en J/mol)** est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler. L'état dans lequel se trouvent les réactifs après activation s'appelle le complexe activé ou intermédiaire réactionnel.

8) **Equation d'Arrhenius** (Constante de vitesse) : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

- Pour deux températures différentes ($T_1 \neq T_2$) : $E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$

9) **Equation cinétique : cas d'un système comportant un seul réactif**



Ordre (a)	0	1	2
Loi Cinétique	$[A] = [A]_0 - akt$	$\ln([A]_0/[A]) = akt$	$1/[A] = 1/[A]_0 + akt$
k	$\{[A]_0 - [A]\} / at$	$\{\ln([A]_0/[A])\} / at$	$\{1/[A] - 1/[A]_0\} / at$
k	$[A]_0 / 2at_{1/2}$	$\ln 2 / at_{1/2}$	$1/a[A]_0 t_{1/2}$
Unité de k	$\text{mol L}^{-1} \text{t}^{-1}$	t^{-1}	$\text{mol}^{-1} \text{L t}^{-1}$

10) Simplification de la loi de vitesse**a) Mélange non stœchiométrique : Méthode de dégénérescence de l'ordre**

- On dit que l'ordre d'une réaction est dégénéré lorsque la concentration d'un des réactifs qui apparaît dans l'expression de la loi de vitesse est maintenue constante.

Soit la réaction suivante : $aA + bB \rightarrow cC + dD \Rightarrow v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Si $[B]^\beta = \text{Cte}$ ($[B]_0 \gg [A]_0$) alors $v = k [A]^\alpha [B]^\beta = k' [A]^\alpha$

Avec : $k' = k [B]^\beta$: Cte de vitesse apparente ; α : c'est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A et en même temps c'est l'ordre apparent de la réaction, d'où le mot dégénérescence de l'ordre.

b) Mélange stœchiométrique

Un mélange est initialement stœchiométrique si : $[A]_0/a = [B]_0/b \Rightarrow [A]_t/a = [B]_t/b$

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

11) Détermination expérimentale des ordres

Soit la réaction suivante : $Aa + bB \rightarrow cC + dD \Rightarrow v = k [A]^\alpha [B]^\beta = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

a) Méthode intégrale : Si $[A] = f(t)$ ou $\ln[A] = f(t)$ ou $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite, alors l'ordre global de la réaction est respectivement 0, 1 ou 2.

b) Méthode de temps de demi-réaction

- si $t_{1/2}$ proportionnel à $[A]_0 \Rightarrow \text{ordre} = 0 \Rightarrow t_{1/2} = [A]_0/(2ak)$
- si $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration $\Rightarrow \text{ordre} = 1 \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2/ak$
- si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0 \Rightarrow \text{ordre} = 2 \Rightarrow t_{1/2} = 1/(ak \cdot [A]_0)$

c) Méthode de vitesses initiales

Les deux vitesses initiales sont mesurées pour deux concentrations initiales en A ($[A]_0$ et $[A]_0'$)

$$: v_0 = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta \text{ et } v'_0 = k [A]_0'^\alpha [B]_0^\beta \Rightarrow \frac{v'_0}{v_0} = \left(\frac{[A]_0'}{[A]_0}\right)^\alpha \Rightarrow \alpha = \ln\left(\frac{v'_0}{v_0}\right) / \ln\left(\frac{[A]_0'}{[A]_0}\right)$$

d) Méthode différentielle

On trace $[A]_t = f(t)$: par lecture de la pente en divers points, on en déduit :

$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$; puis on trace le graphe : $\ln(v) = f(\ln([A]))$ qui est une droite de pente n :

$$v = k [A]^n \Rightarrow \ln(v) = \ln k + n \ln([A]).$$

EXERCICES - CONCOURS

EXERCICE 36

Soit la réaction suivante : $A \rightarrow C + D$

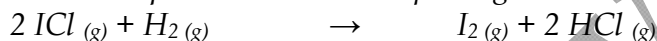
- 1) Déterminer le temps de demi - réaction pour cinétique d'ordre 0, 1 et 2.
- 2) On a effectué trois expériences avec des concentrations initiales différentes et on a mesuré le temps de demi - réaction pour chacune d'elles. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Expérience	1	2	3
$[A]_0$ (mol L ⁻¹)	0,08	0,12	0,20
$t_{1/2}$ (s)	33,0	22,0	13,2

Déterminer l'ordre de la réaction.

EXERCICE 37

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction en phase gazeuse suivante :



Les conditions expérimentales de température et de pression sont maintenues constantes au cours de l'étude cinétique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expérience	$[\text{ICl}]_0$ en mol.L ⁻¹	$[\text{H}_2]_0$ en mol.L ⁻¹	V_0 en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹
N°1	0,25	0,25	0,0101
N°2	0,25	0,5	0,0202
N°3	0,5	0,5	0,0404

- 1) Donner l'expression de la vitesse initiale de la réaction à un instant t quelconque. On posera α et β les ordres partiels de la réaction par rapport à ICl et H₂, respectivement.
- 2) Déterminer α et β . Calculer alors la constante de vitesse en précisant son unité.
- 3) S'agit-il d'une réaction élémentaire ? Justifier.
- 4) Proposer deux méthodes pour augmenter la vitesse de la réaction.

EXERCICE 38

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeux est suivie en mesurant la concentration de bromure de nitrosyle en fonction du temps.



On observe les variations de concentrations suivantes :

Temps (s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$[\text{NOBr}] \times 10^{+2}$ (en mol.L ⁻¹)	2,50	1,91	1,62	1,44	1,25	1,12

- 1) Déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) Déterminer la constante de vitesse de la réaction (k).
- 3) Déterminer le temps de demi - réaction ($t_{1/2}$).
- 4) Peut-on dire si la réaction étudiée est élémentaire ou non ?
- 5) La constante de vitesse k varie avec la température de la façon suivante :

T (K)	273	338
$k.10^{+3}$	7	4

Calculer l'énergie d'activation de la réaction ($R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

EXERCICE 39

On note dans cette partie « EDTA » l'acide éthylène diamine tétraacétique. Les ions Cu^{2+} forment un complexe coloré $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ (la diéthylène triamine est notée "dien"). On se propose d'étudier la vitesse de la réaction totale :



Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats d'une mesure de la concentration C en $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ au cours du temps dans les conditions suivantes : $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$; Concentrations initiales : $[\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]_0 = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EDTA}]_0 = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$t(\text{s})$	10	20	30	40	50
$C (\text{mol.L}^{-1})$	$1,50.10^{-3}$	$1,10.10^{-3}$	$0,80.10^{-3}$	$0,60.10^{-3}$	$0,43.10^{-3}$
$1/C (\text{mol}^{-1}.\text{L})$	$6,67.10^2$	$9,09.10^2$	$1,25.10^3$	$1,67.10^3$	$2,33.10^3$
$\text{Ln } C$	- 6,50	- 6,81	-7,13	- 7,42	- 7,75

- 1) Donner l'expression de la vitesse de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre α par rapport à $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ et β par rapport à EDTA.
- 2) Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app} .
- 3) Déterminer graphiquement, l'ordre partiel de la réaction par rapport à $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$?
- 4) (a) Calculer la constante apparente de vitesse k_{app} .
(b) Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 5) Des mesures analogues ont conduit aux résultats suivants :

$[\text{EDTA}]_0 (\text{mol.L}^{-1})$	0,01	0,02	0,04
$t_{1/2} (\text{s})$	138	70	35

En déduire β , l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'EDTA.

EXERCICE 40

La décomposition à 1151°C de NO a lieu suivant la réaction (à pression initiale de NO : $P_0 = 200 \text{ mm Hg}$) :

$$2 \text{ NO (g)} \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$$

La pression de NO varie en fonction du temps :

$P (\text{mm Hg})$	200	156	128	108	94
$t (\text{min})$	0	5	10	15	20

On détermine les vitesses initiales V_0 de disparition de NO correspondantes :

$P_0 (\text{mm Hg})$	100	150	200	300	400
$v_0 (\text{mmHg min}^{-1})$	2,8	6	11	25	45

- 1) (a) Donner l'expression de la vitesse de la réaction (v_0) en fonction de k , R , P_0 , T et n (l'ordre de la réaction).
(b) Tracer la courbe $\text{Ln}(v_0)$ en fonction de $\text{Ln}(P_0)$.
(c) En déduire l'ordre de la réaction (n).
- 2) Ecrire l'équation cinétique de la réaction ($v = f(t)$).
- 3) Tracer la courbe $(1/P)$ en fonction du temps pour vérifier l'ordre obtenu.
- 4) Une étude en fonction de la température a donné les résultats :

$T(^{\circ}\text{C})$	974	1057
$2k \times 10^3 (\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1})$	20,5	87

En admettant que la réaction suit la loi d'Arrhenius, calculer l'énergie d'activation.

Classes Préparatoires

Cours de Chimie Préparation MP-PC-PT

Foued Ben Ayed

Docteur en Chimie

Professeur

Université de Sfax



Foued Ben Ayed, Professeur de Chimie à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax depuis 1997. Enseignant assurant les Cours intégrés de Chimie inorganique aux étudiants de première et deuxième année.

Ses travaux de recherche portent sur l'élaboration et la caractérisation des biomatériaux à base de phosphates de calcium et d'oxydes inertes à usage médical. Membre du Laboratoire de Matériaux Avancés à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax assurant l'encadrement des étudiants en Masters et en Thèses.
