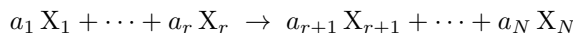


# Révisions de chimie

## Cinétique chimique

### 1. Vitesse d'une réaction

Soit la réaction d'équation-bilan :



La vitesse  $v_{\text{réac}}$  de cette réaction, qui se déroule dans un volume  $V$ , est définie à partir de son avancement  $\xi$  :

$$v_{\text{réac}} \hat{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

### 2. Ordre d'une réaction

Une réaction est dite d'ordre  $\alpha_i$  par rapport aux constituants  $X_i$  si la vitesse peut s'écrire :

$$v_{\text{réac}} = k \prod_{i=1}^N [X_i]^{\alpha_i} \quad (1)$$

où  $k$  est la *constante cinétique* de la réaction.

Une réaction vérifie le *critère de Van't Hoff* si l'on peut écrire :

$$v_{\text{réac}} = k [X_1]^{\alpha_1} \times \dots \times [X_r]^{\alpha_r} = \prod_{i=1}^r [X_i]^{\alpha_i} \quad (2)$$

### 3. Dégénérescence de l'ordre

Si la concentration initiale  $C_{0j}$  d'un des réactifs  $X_j$  est très inférieure à celle,  $C_{0i \neq j}$  des autres réactifs, la vitesse de la réaction semble avoir l'ordre  $\alpha_j$  du seul réactif  $X_j$  :

$$v_{\text{réac}} = k_{\text{app}} \times [X_j]^{\alpha_j} \quad \text{où } k_{\text{app}} \simeq k \prod_{i \neq j} C_{0i}^{\alpha_i} \text{ si } C_{0i} \gg C_{0j} \quad (3)$$

### 4. Loi d'Arrhénius

La constante cinétique d'une réaction dépend de la température  $T$  conformément à la loi d'Arrhénius :

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $E_a$  est l'*énergie d'activation* de la réaction (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$  est une constante (également spécifique à la réaction) et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante molaire des gaz parfaits.

### 5. Vitesse d'apparition d'une espèce

La vitesse d'apparition  $v_{X_i}$  de l'espèce  $X_i$  est définie par :

$$v_{X_i} \hat{=} \frac{1}{V} \frac{dn_{X_i}}{dt}$$

où  $n_{X_i}$  est la quantité de matière de  $X_i$  (en mol) et  $V$  est le volume du milieu réactionnel. Lorsque  $V$  est constant, on peut écrire :

$$v_{X_i} = \frac{d[X_i]}{dt}$$

Si  $\nu_i = \bar{\alpha}_i$  désigne le coefficient stœchiométrique algébrique de  $X_i$ , on montre que :

$$v_{X_i} = \frac{d[X_i]}{dt} = \nu_i \times v_{\text{réac}} \quad (4)$$

## 6. Temps de demi-réaction

C'est le temps  $\tau$  au bout duquel la moitié du réactif introduit en défaut a réagi.

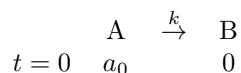
## 7. Calcul de $[X_i](t)$

### a. Méthode générale

- On exprime d'abord la vitesse de réaction  $v_{\text{réac}}$  en fonction des concentrations en utilisant les relations (1), (2) ou (3).
- L'équation (4) donne l'équation différentielle cherchée :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \nu_i \times v_{\text{réac}}$$

### b. Exemple 1 : réaction d'ordre 1



- Expression de la vitesse de réaction :  $v_{\text{réac}} = k[A]$  (réaction d'ordre 1).
- Recherche de l'équation différentielle :

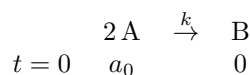
$$\frac{d[A]}{dt} = -v_{\text{réac}} = -k[A] \Rightarrow [A] = a_0 e^{-kt}$$

- Temps de demi-réaction :

$$[A](\tau) = \frac{a_0}{2} \Rightarrow \tau = \frac{\ln 2}{k}$$

- Représentation graphique :  $\ln\left(\frac{[A]}{a_0}\right) = f(t)$  est une droite de pente  $-k$ .

### c. Exemple 2 : réaction d'ordre 2



- Expression de la vitesse de réaction :  $v_{\text{réac}} = k[A]^2$  (réaction d'ordre 2).
- Recherche de l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} = -2v_{\text{réac}} = -2k[A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2kdt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{a_0} = 2kt$$

- Temps de demi-réaction :

$$[A](\tau) = \frac{a_0}{2} \Rightarrow \tau = \frac{1}{2ka_0}$$

- Représentation graphique :  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  est une droite de pente  $2k$ .

## 8. Comment trouver un ordre de réaction ?

La méthode dépend des données de l'énoncé :

- Si l'énoncé donne  $[A](t)$ , il faut représenter graphiquement  $\ln[A] = f(t)$ ,  $\frac{1}{[A]} = f(t)$ ,  $\frac{1}{[A]^2} = f(t)$ , ... jusqu'à obtenir une droite :

$\ln[A] = f(t)$ est une droite	→	réaction d'ordre 1
$\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite	→	réaction d'ordre 2
$\frac{1}{[A]^2} = f(t)$ est une droite	→	réaction d'ordre 3

- Si l'énoncé donne  $\tau$  en fonction de  $a_0$ , il faut vérifier la dépendance de  $\tau$  en fonction de  $a_0$  :

$\tau = \text{cte}$	→	réaction d'ordre 1
$\tau \times a_0 = \text{cte}$	→	réaction d'ordre 2
$\tau \times a_0^2 = \text{cte}$	→	réaction d'ordre 3

# Structure des entités chimiques

## 1. Longueur des liaisons covalentes

Le **rayon atomique** ( $r$ ) est une grandeur difficile à définir. Selon les auteurs, il peut s'agir :

- du **rayon covalent** dans une liaison covalente A – B, dont la distance  $d_{AB}$  est liée aux rayons  $r_A$  et  $r_B$  des atomes A et B :

$$d_{AB} = r_A + r_B \text{ (rayons covalents)}$$

Cette définition ne donne cependant que des résultats approximatifs puisque, pour un même atome A, la distance  $d_{AB}$  dépend de la nature de B.

- du **rayon métallique** (étudié avec les cristaux), déterminé par la distance interatomique dans les cristaux.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
155	112											98	91	92			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
190	160											143	132	128	127		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
235	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138	141	137	139	140		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
248	215	170	160	146	139	136	134	134	137	144	154	166	162	159	160		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
267	222	187	167	149	141	137	135	136	139	146	157	171	175	170	176		
Fr	Ra																

Li	155
----	-----

← Symbole  
← Rayon atomique (pm)

## 2. Électronégativité

C'est une grandeur  $\chi$  qui permet de comparer l'aptitude d'un atome (A), par rapport à un autre (B), d'attirer à lui les électrons covalents A – B. Dans la classification périodique, plus on se rapproche du fluor (en haut à droite de la classification), plus elle est grande.

H																	He
2,20																	?
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,33	3,98	?
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	?
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	?
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,82	0,95	1,22	1,33	1,6	2,16	2,10	2,2	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,1	2,66	?
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,79	0,89	1,10	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	?
Fr	Ra																
0,7	0,9																

H	2,20
---	------

← Symbole  
← Électronégativité

## 3. Schémas de Lewis

Les éléments chimiques sont repérés dans la classification périodique, par leur structure électronique :

	$ns^1$											$np^6$						
$n=1$	$1s^1$	$ns^2$											$1s^2$					
$n=2$	$2s^1$	$2s^2$											$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
$n=3$	$3s^1$	$3s^2$	← $(n-1)d$ →										$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$
$n=4$	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4p^1$	$4p^2$	$4p^3$	$4p^4$	$4p^5$	$4p^6$

Pour les éléments des blocs s et p, les **électrons de valence** sont ceux des niveaux  $ns$  et  $np$  les plus externes.

Les éléments du bloc p établissent préférentiellement des liaisons covalentes en respectant la **règle de l'octet** : les liaisons et les doublets non liants s'organisent en 4 paires d'électrons autour de l'atome.

À partir de cette règle, le **schéma de Lewis** d'un élément A (atome central d'une molécule) peut être établi :

- les électrons de valence de l'atome (ou ion) sont recensés ;
- chaque liaison covalente mobilise un de ces électrons ;
- les électrons ne participant pas aux liaisons covalentes s'organisent en doublets non liants, en respectant autant que possible la règle de l'octet.

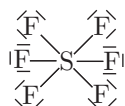
Par exemple, l'atome d'oxygène (situé sur la période  $n = 2$ ), possède 6 électrons de valence, à partir desquels il peut former les structures  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$  :

O	6 e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	2 liaisons O – H	4 e <sup>-</sup> dans 2 doublets	H— $\overline{\text{O}}$ —H
O <sup>+</sup>	5 e <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3 liaisons O – H	2 e <sup>-</sup> dans 1 doublet	H— $\overline{\text{O}}^+$ —H   H
O <sup>-</sup>	7 e <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	1 liaisons O – H	6 e <sup>-</sup> dans 3 doublets	\overline{\text{O}}—H

Dans les éléments du bloc 3p, les électrons des doublets peuvent se désappairier :

S	6 e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S	2 liaisons S – H	4 e <sup>-</sup> dans 2 doublets	H— $\overline{\text{S}}$ —H
S	6 e <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub>	2 liaisons S = O	2 e <sup>-</sup> dans 1 doublet	$\overline{\text{O}}=\overline{\text{S}}=\overline{\text{O}}$

Dans ce dernier cas cependant, S ne respecte pas la règle de l'octet. C'est pourquoi une forme ionique, plus stable, peut être proposée comme schéma de Lewis :  $|\overline{\text{O}}^-\overline{\text{S}}^+=\overline{\text{O}}$ . Il existe néanmoins des cas de transgression inévitable de la règle de l'octet ; par exemple dans SF<sub>6</sub> :



#### 4. Géométrie des molécules

Rechercher la géométrie d'une molécule revient à s'intéresser à un atome particulier de cette molécule, que l'on note A. Il convient alors de :

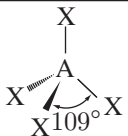
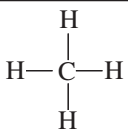
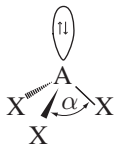
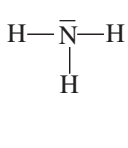
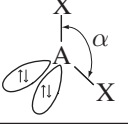
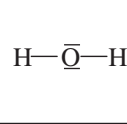
- représenter la formule de Lewis **complète** (liaisons, électrons célibataires, doublets non liants) de A ;
- repérer les  $n$  "liaisons" autour de A : une liaison double compte comme une seule liaison (par exemple, dans  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , le carbone est entouré de  $n = 2$  "liaisons"), de même qu'une "liaison" triple. On note X ces "liaisons" ;
- recenser le nombre  $p$  de doublets non liants (notés E) associés à X.

L'atome A présente alors la structure  $\text{AX}_n\text{E}_p$  ( $n$  "liaisons" et  $p$  doublets) dont la géométrie est fournie par la *théorie V.S.E.P.R.*<sup>1</sup>

Structure	Géométrie	Exemple
AX <sub>2</sub>	Molécule linéaire	CO <sub>2</sub> $\overline{\text{O}}=\text{C}=\overline{\text{O}}$

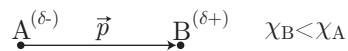
Structure	Géométrie	Exemples
AX <sub>3</sub>	Molécule triangulaire plane	BF <sub>3</sub> $ \overline{\text{F}}-\text{B}-\overline{\text{F}}$
AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Molécule plane coudée	SO <sub>2</sub> $ \overline{\text{O}}=\overline{\text{S}}^+=\overline{\text{O}}^-$

1. *Valence Shell Electron Pair Repulsion* : répulsion maximale des paires électroniques assurant un minimum énergétique.

Structure	Géométrie	Exemples
$AX_4$	 Molécule tétraédrique	$CH_4$ 
$AX_3E_1$	 Molécule pyramidale à base triangulaire ( $\alpha < 109^\circ$ )	$NH_3$ 
$AX_2E_2$	 Molécule plane coudée	$H_2O$ 

## 6. Moment dipolaire

- Lorsque les atomes d'une liaison covalente ont des électronégativités  $\chi_A$  et  $\chi_B$  très différentes, une polarisation apparaît sur la liaison :



L'excédent de charge ( $q = \delta \times e$ ) est à l'origine d'un moment dipolaire (toujours dirigé de la charge négative vers la charge positive) :

$$\vec{p} = \delta \times e \times \overrightarrow{AB}$$

$\delta \in ]0, 1[$  s'appelle le *pourcentage ionique* de la liaison.

L'unité du moment dipolaire est le  $C \cdot m$  dans le S.I., ou le Debye :

$$1 \text{ Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- Dans une molécule ayant au moins 3 atomes, les moments dipolaires s'ajoutent vectoriellement. Pour faire le calcul du moment résultant, il est donc nécessaire de déterminer soigneusement la géométrie de la molécule (par exemple  $\vec{p} \neq \vec{0}$  dans  $H - O - H$ , coudée).

# Cristallographie

## 1. Les cristaux métalliques

### a. Définitions

Les définitions qui suivent sont extensibles à tous les types de cristaux.

- **Coordinance d'une espèce** : c'est le nombre de liaisons que cette espèce établit avec les autres espèces les plus proches (les liaisons sont matérialisées par un point de contact entre les sphères de rayons  $R$  qui modélisent les espèces).
- **Masse volumique du cristal** : c'est le rapport de la masse de la maille (il faut déterminer complètement sa composition) par son volume (qu'il faut savoir calculer à partir des paramètres géométriques de la maille).

$$\mu_{\text{maille}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

- **Compacité d'une maille** : c'est le rapport du volume des espèces présentes dans la maille (sphères dont il faut connaître le nombre et le rayon) par le volume de la maille :

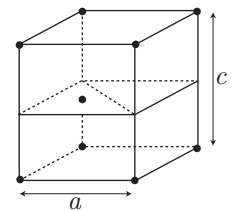
$$\text{compacité} = \frac{V_{\text{espèces}}}{V_{\text{maille}}}$$

La compacité représente physiquement la proportion du volume que la matière occupe dans la maille.

### b. Maille élémentaire hexagonale compacte (pas exigible)

Cette maille n'est pas directement exigible, mais il faut savoir calculer les caractéristiques de cette maille à partir de la description qui sera fournie (le refaire à titre d'exercice) :

Paramètres .....	$a = 2R$ et $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$
Volume de la maille .....	$V_{\text{maille}} = a^3\sqrt{2} = 8R^3\sqrt{2}$
Nombre de motifs par maille.....	$N = 2$
Compacité de la maille .....	$C_0 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$
Coordinance des atomes .....	12

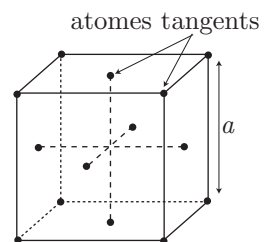


### c. Maille élémentaire cubique à faces centrées (exigible)

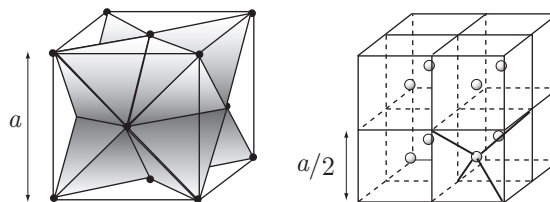
Les atomes d'une telle maille sont disposés aux huit sommets d'un cube et aux centres de chacune des six faces.

Il faut savoir déterminer et connaître les caractéristiques de cette maille :

Paramètres .....	$a = 2R\sqrt{2}$
Volume de la maille .....	$V_{\text{maille}} = a^3 = 16R^3\sqrt{2}$
Nombre de motifs par maille.....	$N = 4$
Compacité de la maille .....	$C_0 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$
Coordinance des atomes .....	12



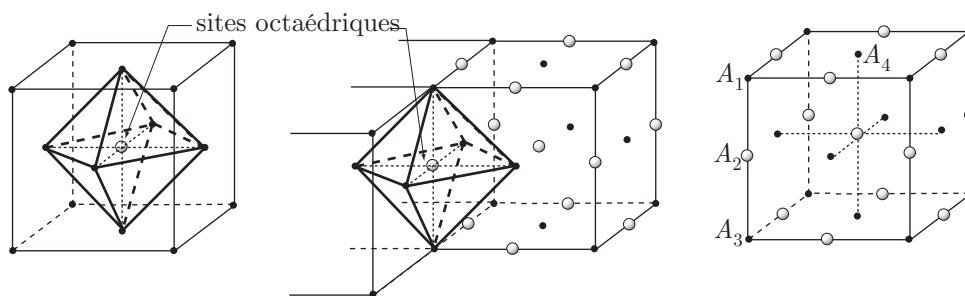
Il est indispensable de savoir localiser les 8 sites tétraédriques<sup>2</sup> :



et les 4 sites octaédriques<sup>3</sup> de la maille :

2. Le site tétraédrique désigne le centre d'un atome, différent de ceux qui composent la maille, qui pourrait rentrer en contact avec quatre atomes de la maille sans la déformer.

3. Un site octaédrique représente le centre qu'un petit atome pourrait posséder pour rester en contact avec les 6 autres atomes de la maille, sans la déformer.



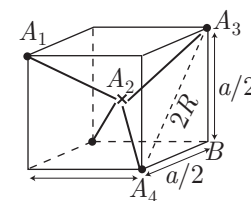
Pour déterminer le rayon  $r$  que pourrait avoir un atome occupant ces sites sans déformer la maille, il convient de le supposer tangent aux atomes (de rayon  $R$ ) constitutifs de la maille :

– **Sites tétraédriques** : les atomes  $A_3$  et  $A_4$  sont tangents selon la diagonale d'un carré d'arête  $\frac{a}{2}$  :

$$2R = \frac{a}{2} \sqrt{2} \Rightarrow \frac{a}{2} = R\sqrt{2}$$

Les atomes  $A_1$  et  $A_2$  sont tangents selon la demi-diagonale  $A_1B$  du cube :

$$R + r = \frac{1}{2} \times \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow R + r = R\sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow r = R \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,225 R$$

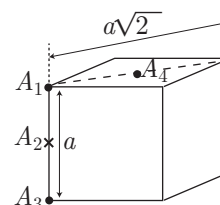


– **Sites octaédriques** : les atomes  $A_1$  et  $A_4$  sont tangents selon la demi-diagonale du carré d'arête  $a$  :

$$2R = \frac{1}{2} \times a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2R \times \sqrt{2}$$

Les atomes  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont tangents selon l'arête  $a$  du cube :

$$2(R + r) = a \Rightarrow 2(R + r) = 2R\sqrt{2} \Rightarrow r = R(\sqrt{2} - 1) \simeq 0,414 R$$



**2. Exemples de cristaux ioniques :**

Les types de cristaux décrits ci-dessous ne sont pas exigibles (la structure cristalline sera toujours rappelée), mais leurs caractéristiques devront pouvoir être retrouvées (le refaire à titre d'exercice).

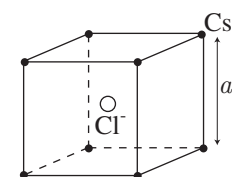
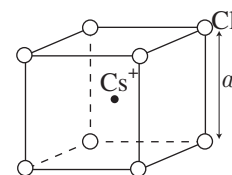
– **Type chlorure de césium (CsCl)**

Ils peuvent être définis de deux manières équivalentes :

- les ions  $\text{Cl}^-$  forment une maille cubique dont le centre est occupé par un ion  $\text{Cs}^+$  ;
- les ions  $\text{Cs}^+$  forment une maille cubique dont le centre est occupé par un ion  $\text{Cl}^-$ .

Les caractéristiques de cette maille sont :

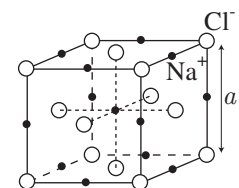
nombre d'ions $\text{Cl}^-$ .....	1
nombre d'ions $\text{Cs}^+$ .....	1
coordination de $\text{Cl}^-$ .....	8
coordination de $\text{Cs}^+$ .....	8
paramètre de la maille .....	$a = \frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}}$



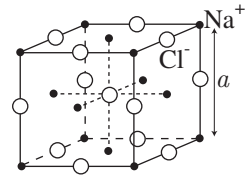
– **Type chlorure de sodium**

Ce type de cristal peut être défini de deux manières équivalentes :

- les ions  $\text{Cl}^-$  forment une maille cubique à faces centrées, dont tous les sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Na}^+$ .



les ions  $\text{Na}^+$  forment une maille cubique à faces centrées dont tous les sites octaédriques sont occupés par des ions  $\text{Cl}^-$ .



Cette maille a pour caractéristiques :

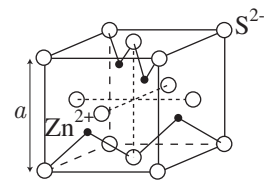
nombre d'ions $\text{Cl}^-$ .....	4
nombre d'ions $\text{Na}^+$ .....	4
coordination de $\text{Cl}^-$ .....	6
coordination de $\text{Na}^+$ .....	6
paramètre de la maille .....	$a = 2 (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})$

– **Type blende (ZnS)**

À nouveau, ce type peut être défini de deux manières équivalentes :

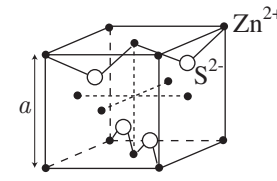
les ions  $\text{S}^{2-}$  forment une maille cubique à faces centrées dans laquelle la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  ;

les ions  $\text{Zn}^{2+}$  forment une maille cubique à faces centrées dans laquelle les ions  $\text{S}^{2-}$  occupent la moitié des sites tétraédriques.



Les caractéristiques de cette maille sont :

nombre d'ions $\text{S}^{2-}$ .....	4
nombre d'ions $\text{Zn}^{2+}$ .....	4
coordination de $\text{S}^{2-}$ .....	4
coordination de $\text{Zn}^{2+}$ .....	4
paramètre .....	$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{\text{S}^{2-}} + r_{\text{Zn}^{2+}})$



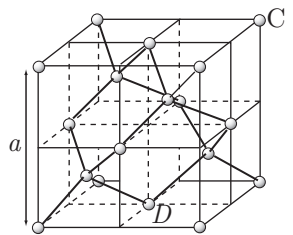
**3. Les cristaux covalents**

Les structures cristallines suivantes seront décrites par les énoncés (et ne sont donc pas exigibles). Cependant, le candidat devra pouvoir :

- identifier les liaisons covalentes, les interactions de Van Der Waals et les ponts hydrogène ;
- relier les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite avec leur structure :
  - la structure en lamelles du graphite justifie son emploi comme lubrifiant : les plans d'atomes de carbone glissent aisément les uns sur les autres ;
  - l'existence de liaisons exclusivement covalentes (très stables) est à l'origine de l'extrême dureté du diamant, notamment utilisé comme abrasif ou pour la découpe de verre ;
  - dans le graphite, les atomes de carbone forment chacun trois liaisons covalentes et conservent donc un électron de valence : la mobilité de tels électrons rend le graphite conducteur de l'électricité, d'où son emploi comme électrode dans l'industrie.

– **La maille de diamant**

Elle est composée d'atomes de carbone qui forment une maille cubique à faces centrées et qui en occupent la moitié des sites tétraédriques (comme ZnS, où tous les ions auraient été remplacés par des atomes de carbone).



Les caractéristiques de cette maille sont :

nombre d'atomes de carbone .....	8
coordination du carbone .....	4
paramètre .....	$a = \frac{8r_C}{\sqrt{3}}$
masse volumique .....	$\mu_{\text{diamant}} = \frac{8M_C}{N_A a^3}$

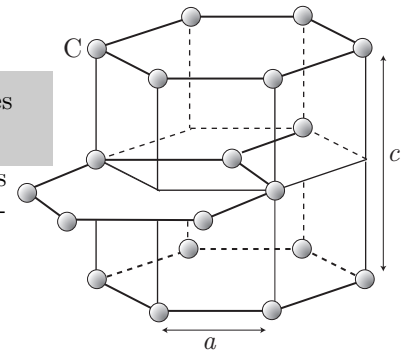


## – La maille de graphite

Elle est composée d'une superposition de plans dans lesquels les atomes forment des hexagones.

La maille présente la forme d'un prisme droit à base hexagonale; les atomes forment des liaisons covalentes dans chaque plan, mais seulement des *interactions de Van des Waals* d'un plan à l'autre.

Cette maille a pour caractéristiques :



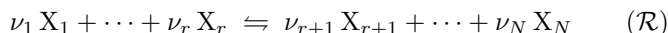
nombre d'atomes de carbone .....	4
surface de la base .....	$S = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$
paramètre de la maille .....	$a = 2r_C$
masse volumique .....	$\mu = \frac{8M_C}{3\sqrt{3}\mathcal{N}_A a^2 c}$

# Réactions en solution aqueuse

## 1. Loi d'action des masses

### a. Constante d'équilibre

Lorsqu'un équilibre :



est atteint, son quotient de réaction s'identifie à la constante d'équilibre :

$$Q \doteq \frac{a_{r+1}^{\nu_{r+1}} \times \dots \times a_N^{\nu_N}}{a_1^{\nu_1} \times \dots \times a_r^{\nu_r}} = K^0 \quad (5)$$

Lorsqu'on demande la valeur numérique d'une constante d'équilibre, on attend l'emploi d'une des deux méthodes ci-dessous :

- Si l'énoncé permet de connaître chacune des activités qui composent  $Q$ , effectuer le calcul direct de  $K^0$  décrit par la relation (5).
- Si la réaction ( $\mathcal{R}$ ) est une combinaison linéaire d'autres réactions ( $\mathcal{R}_j$ ), dont les constantes  $K_j^0$  sont connues :

$$(\mathcal{R}) = \sum_{j=1}^M \alpha_j (\mathcal{R}_j)$$

effectuer le calcul :

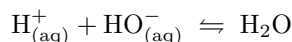
$$K^0 = \prod_{j=1}^M (K_j^0)^{\alpha_j}$$

### b. Avancement d'une réaction

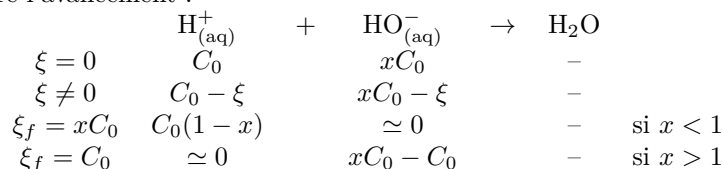
La valeur numérique de  $K^0$  permet de simplifier les calculs dans deux cas limites :

- Si  $K^0 \gtrsim 5 \cdot 10^3$ , la réaction peut être considérée comme totale : son avancement  $\xi$  prend la valeur qui assure la disparition d'un des réactifs.

Par exemple, lors du dosage d'un acide fort, il se produit la réaction d'équation-bilan :



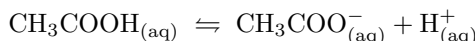
avec  $K^0 = \frac{1}{K_i} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$ . Cette réaction peut être traitée comme si elle était totale, ce qui permet d'en suivre l'avancement :



C'est pourquoi, avant et après l'équivalence, la courbe de dosage a pour équation :

$$\begin{cases} \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log C_0 - \log(1 - x) & \text{pour } x < 1 \\ \text{pH} = 14 + \log C_0 + \log(x - 1) & \text{pour } x > 1 \end{cases}$$

- Si  $K \lesssim 10^{-3}$ , la réaction ne se produit presque pas : la concentration des réactifs varie de manière insignifiante (mais pas celle des produits, si leurs concentrations initiales sont nulles ou presque). Par exemple, la mise en solution d'acide éthanoïque, à une concentration  $C_1$ , est décrite par l'équation :



de constante  $K_a = 10^{-4,7}$ . L'avancement étant très faible, on peut écrire :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq C_1 \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \simeq [\text{H}^+]$$

La constante d'équilibre devient ainsi (en posant  $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C_0} \simeq \frac{[\text{H}^+]^2}{C_1 C_0} \Rightarrow [\text{H}^+] \simeq \sqrt{C_0 C_1 K_a} \\ &\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log(C_1/C_0)) \end{aligned}$$

### c. Réaction prépondérante

Lorsqu'un milieu réactionnel peut être le siège de plusieurs réactions, on isole celles qui semblent déterminantes :

- Un tableau d'avancement est établi pour chaque réaction totale de manière à fournir la composition initiale du milieu.
- On recense tous les équilibres chimiques susceptibles de se produire entre les espèces alors en présence et on détermine les constantes correspondantes.

Lorsqu'une de ces constantes ( $K_p^0$ ) est au moins mille fois plus importante que les autres, la réaction correspondante ( $\mathcal{R}_p$ ) est alors considérée comme **prépondérante** (tout se passe comme si la réaction était la seule à se produire).

- Si  $K_p^0 \gg 1$  (typiquement  $K_p^0 \gtrsim 5 \cdot 10^3$ ), le tableau d'avancement de  $\mathcal{R}_p$  peut être rempli comme si  $\mathcal{R}_p$  était totale.
- Si  $K_p^0 \ll 1$  (typiquement  $K_p^0 \lesssim 10^{-3}$ ), le tableau d'avancement de  $\mathcal{R}_p$  se remplit avec l'hypothèse simplificatrice d'un avancement petit.



Une solution aqueuse est réalisée en mélangeant  $C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  avec de l'hydroxyde de zinc II :  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sol})}$  en excès.

- Rechercher la réaction prépondérante.
- En déduire les concentrations  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  à l'équilibre.

Données (avec  $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :

- Constante d'acidité :  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C_0} = 10^{-4,8}$

- Produit de solubilité :

$$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sol})} = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C_0^3} = 10^{-9,85}$$

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{C_0^2} = 10^{-14}$

### RÉPONSE

- Les données numériques suggèrent souvent comment les espèces initialement présentes  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sont susceptibles de réagir entre elles :

-  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , de constante :

$$K_1^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C_0} = K_a = 10^{-4,8}$$

-  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sol})} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ , de constante :

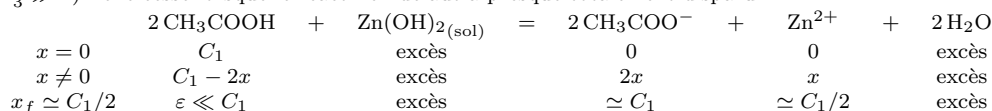
$$K_2^0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C_0^3} = K_s = 10^{-9,85}$$

-  $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sol})} = 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , de constante :

$$\begin{aligned} K_3^0 &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{C_0^2} \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_0} \times \frac{C_0^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \\ &= \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \right) \times \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C_0^3} \right) \times \left( \frac{C_0^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HO}^-]^2} \right) \\ &= K_a^2 \times K_s \times \frac{1}{K_e^2} = (10^{-4,8})^2 \times 10^{-9,85} \times \frac{1}{(10^{-14})^2} = 10^{8,55} \end{aligned}$$

Ces valeurs numériques révèlent que la troisième réaction est la réaction prépondérante.

- Soit  $C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration initiale d'acide. L'avancement peut être étudié comme si la réaction était totale ( $K_3^0 \gg 1$ ) : elle cesse lorsque le réactif en défaut a presque totalement disparu :



Ce tableau d'avancement donne directement :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \simeq C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à l'équilibre.

Quant à la quantité d'acide acétique restant à l'équilibre elle peut être calculée grâce à la constante  $K_3^0$  déterminée précédemment :

$$\begin{aligned} K_3^0 &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_0} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]^2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 [\text{Zn}^{2+}]}{C_0 \times K_3^0} = \frac{C_1^3}{2C_0 K_3^0} \\ \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \sqrt{\frac{C_1^3}{2C_0 K_3^0}} = \sqrt{\frac{10^{-3}}{2 \times 1 \times 10^{8,55}}} \simeq 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur confirme que  $\varepsilon \ll C_1$  ; c'est ce qui justifie a posteriori l'hypothèse d'une réaction quasi totale.

## 2. Réactions d'oxydoréduction

### a. Oxydants et réducteurs

Un **oxydant** (Ox) est une espèce chimique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons :



Les ions de la liste suivante, leur formule et leur nature (oxydant ou réducteur) sont exigibles. Les demi-équations associées aux couples redox (les plus usuels) devront être établies rapidement :

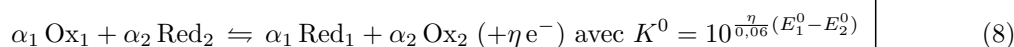
espèce	formule	nature	couple	demi-équation
ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	réducteur	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
ion permanganate	$\text{MnO}_4^-$	oxydant	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
ion hypochlorite	$\text{ClO}^-$	oxydant	$\text{ClO}^-/\text{Cl}_2$	$2 \text{ClO}^- + 4 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	réducteur	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}_2$

Un milieu dans lequel sont présentes simultanément les espèces oxydante et réductrice du couple correspondant à la demi-équation (6) prend le potentiel donné par la **formule de Nernst** :

$$E = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT \ln 10}{n\mathcal{F}} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) \text{ avec } \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \simeq 0,06 \text{ V} \quad (7)$$

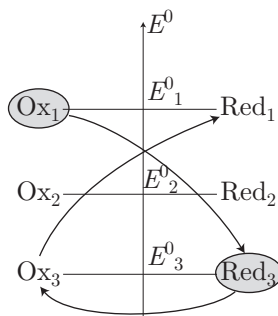
### b. Réactions d'oxydo-réduction

Si les potentiels standard  $E_1^0$  et  $E_2^0$  des couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  sont tels que  $E_1^0 - E_2^0 \geq 0,3 \text{ V}$ , l'équilibre :

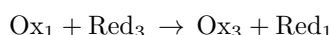


possède une constante  $K^0$  qui excède  $(10^5)^n \gg 1$  ; la réaction est presque totale.

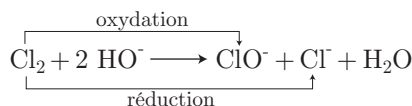
Les réactions d'oxydo-réduction susceptibles de se produire sont également prévisibles à l'aide de la *règle du gamma* : en classant verticalement les couples par potentiels standard croissants, l'oxydant le plus fort (en haut à gauche) doit réagir avec le réducteur le plus fort (en bas à droite) :



En joignant ces deux espèces, il se dessine la lettre  $\gamma$  qui donne les produits de la réaction prépondérante :



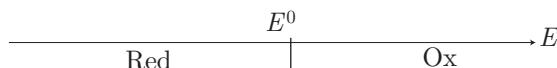
Une réaction de **dismutation** consiste en une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce (qui joue simultanément le rôle d'oxydant et de réducteur) se dissocie en deux espèces de degrés d'oxydation différents. Par exemple, avec les couples  $\text{ClO}^-/\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  :



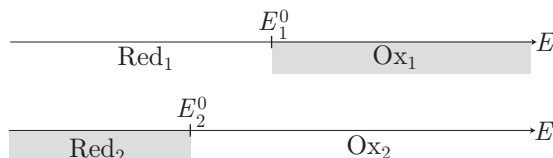
La **médiamutation** est la réaction inverse.

### c. Diagramme de prédominance

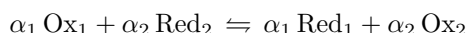
Pour évaluer la faisabilité d'une réaction entre deux couples oxydo-reducteurs, on peut avoir recours au diagramme de prédominance qui exploite la formule de Nernst (7) : lorsque  $E > E^0$ ,  $a_{\text{Ox}} > a_{\text{Red}}$  suggère que l'espèce oxydante est prédominante :



Soient deux couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ , de potentiels standard respectifs  $E_1^0$  et  $E_2^0$ . Si le milieu réactionnel contient initialement des espèces dont les domaines de prédominance sont disjoints, une réaction entre ces espèces est probable :



Par exemple, si  $E_1^0 > E_2^0$ , la mise en contact de  $\text{Ox}_1$  et de  $\text{Red}_2$  provoque leur réaction, conformément à l'équation-bilan (8) :



Cette tendance est confirmée par l'expression de la constante d'équilibre (8) :

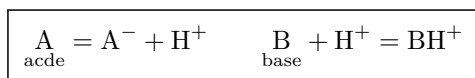
$$K^0 = 10^{\frac{\alpha_1}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)} \gg 1 \text{ dès que } E_1^0 \geq E_2^0 + 0,3 \text{ V}$$

En revanche, la mise en contact de  $\text{Red}_1$  avec  $\text{Ox}_1$  reste pratiquement sans effet.

## 3. Réactions acido-basiques

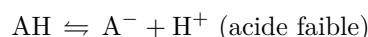
### a. Définitions

– Selon Brönsted, un acide AH est susceptible de libérer un proton  $\text{H}^+$ , tandis qu'une base B est susceptible de fixer  $\text{H}^+$  :



– L'acidité<sup>4</sup> d'un milieu est caractérisée par la valeur de  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ .

– un acide est fort si sa dissociation est totale ; sinon il est faible.



De même, pour une base :



– Lorsqu'un acide (ou une base) est faible, il appartient à un couple acido-basique caractérisé par sa constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{p}K_a = -\log K_a$$

– Les acides et bases suivants sont exigibles (nom, formule, nature,...).

nom	formule	nature
acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	acide fort ..... $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$
ion hydrogénosulfate	$\text{HSO}_4^-$	acide faible .... $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
acide nitrique	$\text{HNO}_3$	acide fort ..... $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	acide fort ..... $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
acide phosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_4$	acide faible .... $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$
ion dihydrogénophosphate	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	acide faible .... $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
ion hydrogénophosphate	$\text{HPO}_4^{2-}$	acide faible .... $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$
acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}$	acide faible .... $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
soude	$\text{NaOH}$	base forte ..... $\text{NaOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
ion hydrogénocarbonate	$\text{HCO}_3^-$	acide faible .... $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
	$\text{HCO}_3^-$	base faible ..... $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
ammoniac	$\text{NH}_3$	base faible ..... $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

4. Pour soulager les notations, [A] désignera désormais l'activité (sans dimension) de l'espèce A :  $C_A/C_0$ .

- Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu avec la dilution ou avec l'ajout d'acide ou de base. Elle est généralement réalisée avec :
  - une quantité équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ( $\text{pH} \simeq \text{pK}_a$ ) ;
  - un ampholyte (espèce simultanément acide et basique) ; par exemple l'ion  $\text{HPO}_4^-$  :



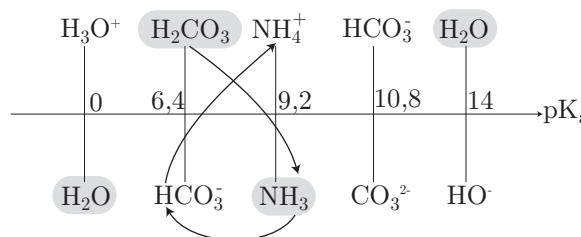
**b. Réactions acido-basiques**

Pour connaître les réactions acido-basiques susceptibles de se produire totalement, le plus simple consiste à appliquer la **règle du gamma** :

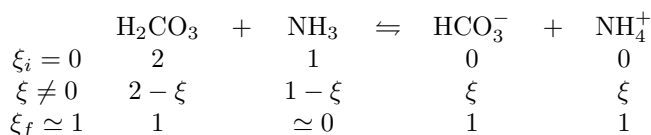
- classer les couples acide/base sur un axe horizontal, par valeurs croissantes du  $\text{pK}_a$  (un acide fort correspond au couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et une base forte correspond généralement au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ ).
- repérer les espèces mises en présence dans le milieu réactionnel (les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ , bien qu'issus de l'autoprotolyse de l'eau, ne sont présents en quantité significative que s'ils sont introduits avec un acide fort ou une base forte).
- tenter de tracer la lettre  $\gamma$  dans le sens des aiguilles d'une montre, passant par les réactifs ; les acides les plus forts (en haut à gauche du diagramme) réagissent plus promptement avec les bases les plus fortes (en bas à droite du diagramme).

Par exemple, on introduit dans un bécher  $C_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) et  $C_b = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ). On donne les  $\text{pK}_a$  des couples acide/base :

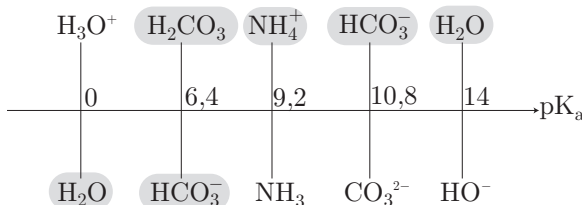
- $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- \dots \text{pK}_{a1} = 6,4$
- $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} \dots \text{pK}_{a2} = 10,8$
- $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \dots \text{pK}_{a3} = 9,2$



La **règle du gamma** montre que la seule réaction acido-basique susceptible de se produire (les réactifs sont présentés en gris) a pour équation-bilan :



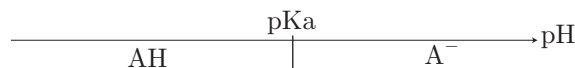
À l'issue de cette réaction, le milieu réactionnel contient  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Un nouveau diagramme montre alors qu'aucune autre réaction acido-basique totale ne suivra cette étape :



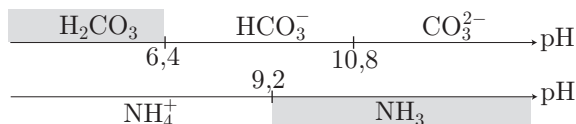
Une autre méthode consiste à représenter le diagramme de prédominance des deux espèces. Sur un tel diagramme, l'espèce basique d'un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  prédomine lorsque  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$  :



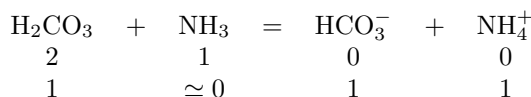
Pour interpréter les réactions acido-basiques, on utilise couramment un diagramme simplifié :



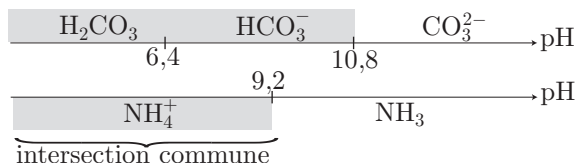
Lorsque deux espèces appartiennent à des domaines de prédominance disjoints, elles donnent lieu à une réaction acido-basique, sans quoi elles ne réagissent presque pas. Par exemple, dans le mélange précédent,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  réagit avec  $\text{NH}_3$  car leurs domaines sont disjoints :



Cette réaction produit un milieu contenant  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  :

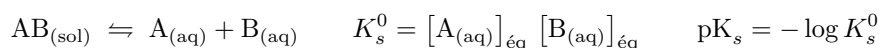


qui ne réagissent pas car leurs domaines de prédominance présentent une intersection commune :



#### 4. Équilibres de précipitation

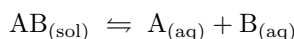
Une espèce peu soluble est caractérisée par une constante d'équilibre  $K_s^0$  (**produit de solubilité**) qui correspond toujours à sa dissolution :



Lors des calculs faisant intervenir des espèces peu solubles, il faut impérativement écrire la réaction dans le sens où elle se produit :

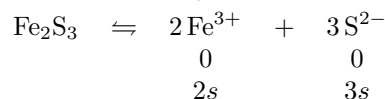
##### a. Dissolution d'un solide

Elle est décrite par l'équation-bilan :



Elle permet de calculer la solubilité<sup>5</sup>  $s$  de  $\text{AB}_{(\text{sol})}$  : si aucune autre réaction ne se produit, il suffit de résoudre l'équation :  $K_s^0 = [\text{A}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{B}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$ .

Par exemple, la mise en solution de  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , de  $\text{p}K_s = 85$ , conduit à :



Il s'ensuit que :

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{S}^{2-}] = K_s^0 \Rightarrow 4s^2 \times 27s^3 = K_s^0 \times C_0^5 \Rightarrow s = C_0 \sqrt[5]{\frac{K_s^0}{108}} = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si plusieurs réactions sont susceptibles de faire intervenir une espèce libérée par le solide, la solubilité de cette espèce doit en tenir compte.

Par exemple, la mise en solution de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3_{(\text{sol})}$  ( $\text{p}K_s = 11,1$ ) libère des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  :



Il n'est cependant pas possible d'écrire que  $[\text{CO}_3^{2-}] = s/C_0$  car l'ion carbonate possède des propriétés acido-basiques :



Il convient alors de poser :

$$s = ([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]) \times C_0$$

où les équations (10) et (11) fournissent :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} [\text{CO}_3^{2-}]$$

5. Par définition, la solubilité est la quantité  $\text{AB}_{(\text{sol})}$  (en mole par litre de solution) passée en solution.

