



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Révisions R3

Architecture de la matière

Cinétique chimique

Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.



Cartes mémo,
réalisées par C. Cayssiols.



Vidéos, réalisées par JJ. Fleck.

Les vidéos « l'essentiel » et
« démonstrations principales » sont
très adaptées à des révisions.



QCM d'applications.

Choisir d'abord le mode
« j'apprends » puis éventuellement
le mode « je révise ».

... sans oublier le Cahier d'entraînement édité par Colas Bardavid : <https://colasbd.github.io/cde/>

Plusieurs de ces ressources correspondent au programme de PCSI, un peu plus vaste que celui de PTSI : me demander en cas de doute sur ce que vous devez savoir ou pas.

Rappels de cours

A - Atomes et molécules

A.1 - La matière à l'échelle atomique

Voir schéma bilan page suivante.

A.2 - Des atomes aux molécules

• Électrons de cœur et de valence

Seule une partie des électrons d'un atome sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons chimiques : les **électrons de valence**. Les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**. Le nombre d'électrons de valence d'un atome des trois premières lignes du tableau périodique est égal au numéro de la colonne correspondante, sans tenir compte des colonnes vides.

Exemples : le tableau périodique complet est reproduit en dernière page de ce document.

- ▷ L'hydrogène H se situe dans la première colonne du tableau périodique, il compte donc un électron de valence.
- ▷ Le carbone C se situe dans la quatrième colonne non-vide de sa ligne du tableau périodique, il compte donc quatre électrons de valence.
- ▷ L'argon Ar se situe dans la huitième colonne non-vide de sa ligne du tableau périodique, il compte donc huit électrons de valence.

• Doublets liants et non-liants

Les électrons s'associent par paire, formant des doublets.

- ▷ Un doublet qui implique deux électrons d'un même atome est un doublet **non liant** ;
- ▷ Deux atomes peuvent mettre en commun deux électrons dans un **doublet liant**, créant une **liaison covalente** entre eux, et aboutissant à la formation de **molécules** (plusieurs atomes liés entre eux).

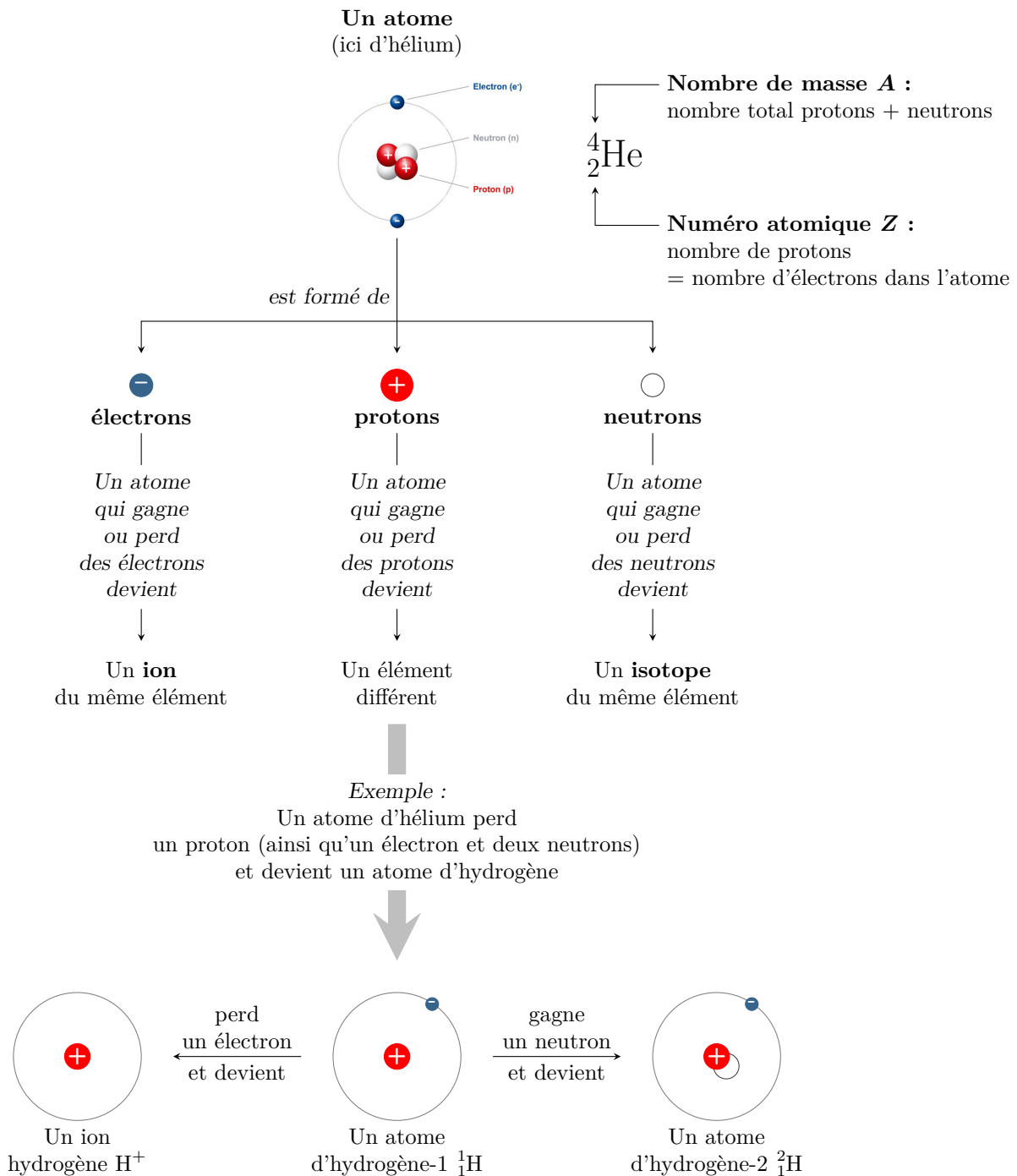


Figure 1 – Schéma bilan sur les constituants de l'atome.

A.3 - Schémas de Lewis des molécules

• Règles de stabilité

Du point de vue de la stabilité des molécules, un doublet liant compte comme si les deux électrons appartenaient aux deux atomes.

De manière générale, un atome dans une molécule cherche à s'entourer d'autant d'électrons que le gaz noble qui le suit dans le tableau périodique :

- ▷ l'hydrogène cherche à s'entourer de deux électrons (un doublet), comme l'hélium : on parle de **règle du duet** ;
- ▷ les éléments de la deuxième période cherchent à s'entourer de huit électrons (quatre doublets), comme le néon, et ne peuvent pas dépasser ce nombre : on parle de **règle de l'octet** ;
- ▷ les éléments de la troisième période sont souvent entourés de huit électrons, mais peuvent parfois dépasser ce nombre : on parle d'**hypervalence**.

Occasionnellement, les atomes peuvent être entourés de moins d'électrons que ces nombres : on parle alors de **lacune électronique**.

	2 ^e période	3 ^e période
Octet : 8 électrons	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 électrons	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 électrons	Impossible	Assez souvent

• Charges formelles

La formation de doublets liants peut modifier la répartition des charges électriques dans la molécule. *Du point de vue de la charge électrique*, un doublet compte comme si les électrons passaient « la moitié du temps » autour de chaque atome, ou de façon équivalente tout se passe comme si l'atome ne voyait la charge que d'un seul électrons sur les deux.

Si un atome au sein d'une molécule « voit » plus d'électrons que son nombre d'électrons de valence, alors il porte une charge formelle négative. Réciproquement, s'il en « voit » moins alors il porte une charge formelle positive.

• Méthode de construction des schémas de Lewis

Donner une méthode unique et infaillible de construction des schémas de Lewis me semble difficilement faisable : l'intuition suffit souvent, et quand ce n'est pas le cas il est souvent nécessaire de procéder par essai-erreur. Ainsi, l'étape la plus importante de la trame énoncée ci-dessous est la dernière : la vérification !

Dans la grande majorité des cas que vous rencontrerez en PTSI-PT, la structure de la molécule s'organise « en étoile » autour d'un atome central, qui est souvent le premier nommé dans la formule chimique, auquel sont reliés des atomes périphériques. Les atomes d'hydrogène sont souvent des atomes « de rang 2 », c'est-à-dire qu'ils sont reliés à un atome périphérique mais pas à l'atome central. En revanche, les molécules cycliques sont rares : ne jamais partir dans cette direction si l'énoncé ne le suggère pas.

❶ Décomptes préalables :

- Compter le nombre d'électrons de valence de chaque atome présent dans la molécule ;
- En déduire le nombre total de doublets présents dans la molécule ou l'ion, sans oublier de prendre en compte la charge excédentaire s'il s'agit d'un ion.
→ ce nombre est (presque) toujours entier, vérifiez vos calculs si vous trouvez un demi-entier !

❷ Tenter l'intuition ! Chercher un schéma de la molécule avec doublets liants et non-liants permettant à tous les atomes périphériques d'être reliés à l'atome central et à chacun d'entre eux d'être entouré de quatre doublets. → très souvent, cette étape intuitive suffit et il n'est pas nécessaire de pousser la réflexion plus loin !

❸ Si l'intuition ne suffit pas ...

- Représenter le squelette de la molécule, c'est-à-dire les atomes périphériques liés à l'atome central par une liaison simple.
→ si l'atome central vérifie déjà la règle de l'octet, lier les atomes d'hydrogène aux atomes périphériques, sinon les lier en première approche à l'atome central.
- Compléter le schéma en plaçant provisoirement les doublets restants en tant que doublets non liants, d'abord sur les atomes périphériques puis s'il en reste sur l'atome central.
→ s'il manque de doublets pour que les atomes périphériques vérifient la règle de l'octet, déplacer un hydrogène « en rang 2 » en le liant à un atome périphérique plutôt que l'atome central.
- Si l'atome central ne compte pas assez de doublets pour respecter la règle de l'octet, former une liaison double en « transformant » un doublet non-liant d'un atome périphérique en doublet liant avec l'atome central (attention, c'est un doublet *liant* qu'il faut former pour préserver l'octet de l'atome périphérique).

❹ Compter les charges formelles de chaque atome, différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons dont il voit la charge dans la molécule (2 pour un doublet non-liant, 1 pour un doublet liant).

→ si votre structure fait apparaître plusieurs charges formelles, vérifier s'il est possible de la modifier pour diminuer ce nombre, notamment en déplaçant des atomes d'hydrogène ou en formant davantage de liaisons multiples, surtout si l'atome central est de la troisième période et peut être hypervalent.

❺ L'étape la plus importante : **TOUT VÉRIFIER!**

- Il doit y avoir au moins une liaison entre chaque atome de la molécule !
- Le nombre total de doublets dans la molécule doit être égal à celui calculé initialement !
- L'hydrogène doit respecter la règle du duet, les atomes de la deuxième période celle de l'octet, ceux de la troisième période peuvent être hypervalents ;
- Il ne doit pas rester d'électron non-apparié dans la molécule (ou au plus un seul) ;
- La somme des charges formelles doit être égale à la charge totale.

En pratique au concours : Les schémas de Lewis sont souvent très simples et sauter la question par principe est idiot ... mais ce sont des questions non-bloquantes pour la suite et qui rapportent peu de points, si vous ne trouvez pas en une ou deux minutes inutile d'y perdre trop de temps. Dans tous les cas, les essais sont à faire au brouillon : seul le décompte d'électrons et le schéma final doivent apparaître sur la copie.

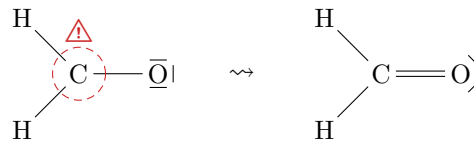
Exemple 1 : méthanal CH_2O , C est l'atome central car premier nommé dans la formule chimique.

❶ Décomptes des électrons de valence et des doublets :

- ▷ C : quatrième colonne donc 4 électrons de valence ;
- ▷ H : première colonne donc 1 électron de valence ;
- ▷ O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
- ▷ Total : $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$ électrons soit 6 doublets au total.

❷ À vous de tester votre intuition ☺

❸ La première répartition ne permet pas au carbone de vérifier la règle de l'octet, on en déduit qu'il faut former une liaison double.



❹ Charges formelles :

- ▷ C : 4 électrons de valence, voit la charge de $4 \times 1 = 4$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
- ▷ O : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle.

❺ Vérification : c'est tout bon !

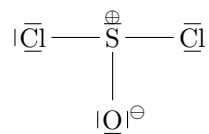
Exemple 2 : chlorure de thionyle SOCl_2 , S est l'atome central car premier nommé.

❶ Décomptes des électrons de valence et des doublets :

- ▷ S : sixième colonne donc 6 électrons de valence, potentiellement hypervalent car troisième ligne ;
- ▷ O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
- ▷ Cl : septième colonne donc 7 électrons de valence, potentiellement hypervalent car troisième ligne ;
- ▷ Total : $6 + 6 + 2 \times 7 = 26$ électrons soit 13 doublets au total.

❷ À vous de tester votre intuition ☺

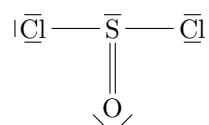
❸ Pas besoin de liaisons doubles à première vue ... mais deux charges formelles apparaissent à l'étape suivante :



❹ Charges formelles :

- ▷ S : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 + 3 \times 1 = 5$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 5 = +1$;
- ▷ O : 6 électrons de valence, voit la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 7 = -1$;
- ▷ Cl : 7 électrons de valence, voit la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle.

... mais comme le soufre S peut être hypervalent, on peut faire disparaître les charges formelles grâce à une liaison double supplémentaire :



❺ Vérification : c'est tout bon !

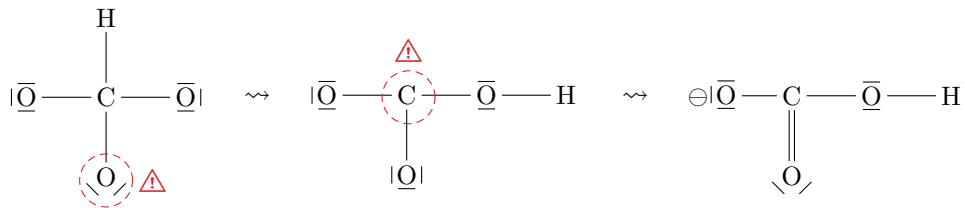
Exemple 3 : ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , H ne pouvant être l'atome central il s'agit donc de C .

❶ Décomptes des électrons de valence et des doublets :

- ▷ H : première colonne donc un électron de valence ;
- ▷ C : quatrième colonne donc 4 électrons de valence ;
- ▷ O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
- ▷ un électron supplémentaire car il s'agit d'un anion
- ▷ Total : $1 + 4 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons soit 12 doublets au total.

❷ À vous de tester votre intuition ☺

❸ Une première répartition reliant H à C laisse un O déficitaire pour vérifier la règle de l'octet : c'est donc que H est en rang 2. La deuxième répartition ne permet plus au carbone central de vérifier l'octet, c'est donc que la molécule compte une liaison double.



❹ Charges formelles :

- ▷ C : 4 électrons de valence, voit la charge de $4 \times 1 = 4$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
- ▷ O avec deux doublets liants : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
- ▷ O avec un seul doublet liant : 6 électrons de valence, voit la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 7 = -1$.

❺ Vérification : c'est tout bon !

A.4 - Liaisons intermoléculaires

• Moment dipolaire d'une molécule

L'atome le plus électronégatif d'une liaison attire un peu plus à lui les électrons que son partenaire, donnant des charges partielles notées δ^- et δ^+ . Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la liaison est dirigé de l'atome chargé δ^- vers l'atome chargé δ^+ .

Lorsque la somme des moments dipolaires des liaisons est non nulle, la molécule possède elle-même un moment dipolaire *permanent* : elle est alors dite **polaire**, et **apolaire** dans le cas contraire. L'environnement d'une molécule peut modifier temporairement la répartition spatiale des électrons autour des atomes, et polariser la molécule : on parle alors de moment dipolaire *induit*.

• Conséquence macroscopique : critère de miscibilité

En première approche¹ :

- ▷ deux espèces chimiques sont miscibles (= se mélangent) si et seulement si elles sont toutes les deux polaires (p.ex. eau et éthanol) ou si elles sont toutes les deux apolaires (p.ex. cyclohexane et huile) ;
- ▷ une espèce polaire et une espèce apolaire ne sont pas miscibles (p.ex. eau et huile) ;
- ▷ les solides ioniques ne sont solubles que dans les solvants polaires.

• Nature des interactions intermoléculaires

- ▷ liaison de van der Waals : résulte de forces de faible intensité entre molécules polaires et/ou polarisées ;
- ▷ liaison hydrogène : cas particulier d'une liaison de van der Waals spécialement forte, entre un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome très électronégatif (N, O, Cl) d'une autre molécule.

Exemples :

- ▷ les molécules de méthane CH_4 interagissent les unes avec les autres uniquement par liaison de van der Waals ;
- ▷ les molécules d'eau H_2O interagissent les unes avec les autres non seulement par liaison de van der Waals, mais aussi (et surtout) par liaison hydrogène.

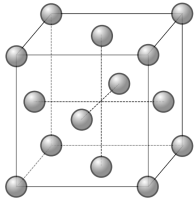
1. Qui mérite parfois d'être nuancée, le résumé proposé ici est à certains égards un peu caricatural.

- **Conséquence macroscopique : températures de changement d'état**

Plus les liaisons intermoléculaires sont fortes, plus il faut apporter d'énergie pour les briser, et plus les températures de changement d'état sont élevées.

| **Exemple** : sous 1 bar, le méthane bout à $-162\text{ }^\circ\text{C}$, l'eau à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

B - Structure des solides cristallins



- **Modélisation** : un cristal est constitué d'un empilement d'atomes ou d'ions modélisés par des sphères dures, la façon dont les atomes sont empilés étant décrite par la **maille**.
- **Maille CFC** : atomes au sommet d'un cube et au centre de ses faces.

• **Population** = nombre d'atomes appartenant en propre à la maille. Un atome sur un sommet est partagé entre huit mailles donc compte pour $1/8$, un atome au centre d'une face est partagé entre deux mailles et compte pour $1/2$.

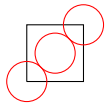
Pour la maille CFC :

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes par maille.}$$

• **Coordinance** = nombre de plus proches voisins au sein de la structure.

Pour la maille CFC, un atome est entouré de 12 plus proches voisins.

• **Condition de tangence** : les atomes plus proches voisins sont en contact, ce qui donne un lien entre leur rayon R et le paramètre de maille a (côté du cube).



Pour la maille CFC : les atomes sont en contact le long de la diagonale d'une face, soit

$$4R = a\sqrt{2}.$$

• **Compacité** = proportion du volume de la maille réellement occupé par de la matière.

Pour la maille CFC : en utilisant la condition de tangence pour relier R et a ,

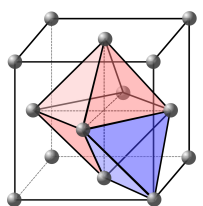
$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \dots = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\%.$$

• **Masse volumique** : raisonner à l'échelle d'une maille permet de relier le paramètre de maille a à la masse volumique du matériau. Pour une maille contenant N atomes (population) de masse individuelle $m_{\text{at}} = M/\mathcal{N}_A$,

$$\rho = \frac{N m_{\text{at}}}{a^3} = \frac{NM}{\mathcal{N}_A a^3} \quad \text{d'où} \quad a = \left(\frac{NM}{\mathcal{N}_A \rho} \right)^{1/3}.$$

• **Sites intersticiels** : la compacité d'un cristal n'étant jamais de 100 %, des atomes plus petits (hétéroatomes) peuvent s'insérer dans les espaces disponibles.

Pour la maille CFC, on distingue les sites octaédriques et les sites tétraédriques.



▷ sites octaédriques O : au centre de la maille et au milieu des arêtes,

$$N_{\text{O}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites par mailles ;}$$

▷ sites tétraédriques T : au centre de chaque cube huitième de la maille,

$$N_{\text{T}} = 8 \text{ sites par maille.}$$

L'**habitabilité** d'un site désigne la taille maximale de l'hétéroatome pouvant s'y insérer sans déformer la structure cristalline. Elle se calcule comme une condition tangence, c'est-à-dire par un raisonnement purement géométrique.

• **Alliages** : un alliage est la combinaison d'un métal hôte avec des éléments d'alliage, métalliques ou non (p.ex. acier = fer + carbone).

- ▷ alliage d'**insertion** : les éléments d'alliage s'insèrent dans les sites intersticiels du métal ;
- ▷ alliage de **substitution** : les éléments d'alliage prennent la place d'un atome de métal dans la maille cristalline.

- **Cristaux ioniques :**

- ▷ Maille est constitué d'anions et de cations dans des proportions telles que la structure soit globalement neutre ;
- ▷ Deux façons équivalentes de décrire la maille :
 - un réseau d'anions (resp. de cations), les cations (resp. les anions) se trouvant dans les sites intersticiels ;
 - deux réseaux « indépendants » d'anions et de cations décalés l'un par rapport à l'autre.
- ▷ Conditions de tangence : les ions de même signe se repoussent, donc pour qu'une structure soit stable
 - il doit y avoir contact entre anions et cations ;
 - il ne doit pas y avoir de contact entre ions de même charge.
 Il en découle des critères de stabilité (exercices classiques, mais pas de résultat à connaître) des cristaux ioniques en fonction du rapport R_+/R_- des rayons ioniques.

C - Cinétique

Au niveau PTSI-PT, on se restreint à la cinétique des systèmes fermés (pas de nouvel apport de réactifs en cours de transformation) dont la transformation est modélisé par une unique réaction chimique totale.

- **Vitesse volumique de réaction chimique :** notée v ou r , décrit à quelle vitesse la réaction avance.

$$v = r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

où V est le volume du réacteur, ξ l'avancement de la réaction (en mol) et $x = \xi/V$ l'avancement volumique de la réaction (en mol · L⁻¹), c'est-à-dire l'avancement « en concentration ».

- **Lien entre vitesse de réaction et concentrations :** par un bilan de matière (= tableau d'avancement), on montre que la vitesse de réaction est reliée à la concentration en une espèce A par

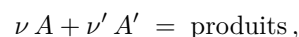
$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt},$$

où ν_A est le nombre stœchiométrique algébrique (positif pour un produit, négatif pour un réactif).

- **Loi de vitesse**

Les concentrations des réactifs sont des facteurs cinétiques : en règle générale, plus le réactif est concentré, plus la réaction est rapide. La loi de vitesse traduit mathématiquement cette relation. La loi de vitesse dépend du mécanisme réactionnel microscopique : elle est a priori inconnue, et une étude cinétique consiste en général à valider une loi de vitesse supposée.

Pour une réaction du type



la loi de vitesse est généralement cherchée sous la forme²

$$v = k [A]^p [A']^{p'}$$

où p et p' sont appelés **ordres partiels** ($p + p'$ est l'ordre total), et k est la **constante de vitesse** ou **constante cinétique**.

🚫🚫🚫 **Attention !** Les ordres n'ont aucune raison d'être égaux aux nombres stœchiométriques.

🚫🚫🚫 **Attention !** La constante de vitesse a une unité, mais celle-ci dépend des ordres et se détermine au cas par cas.

- **Loi de vitesse apparente**

Pour permettre une étude expérimentale, il est souvent judicieux de choisir des conditions expérimentales qui permettent de simplifier la forme de la loi de vitesse :

- ▷ **dégénérescence de l'ordre :** si à l'instant initial $[A']_0 \gg [A]_0$, alors on peut supposer $[A'](t) \simeq [A']_0 = \text{cte}$ et faire apparaître une constante de vitesse apparente,

$$v = k_{\text{app}} [A]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [A']_0^{p'}$$

- ▷ **proportions stœchiométriques :** les deux concentrations sont alors directement proportionnelles à tout instant, p.ex. $[A'] = [A]$ si $\nu = \nu'$, auquel cas

$$v = k [A]^{p+p'}$$

2. Mais certaines réactions admettent des lois de vitesse beaucoup plus complexes !

- **Établir une équation différentielle sur une concentration** : la méthode consiste à identifier deux expressions différentes de la vitesse de réaction,
 - ▷ d'une part celle issue du bilan de matière la reliant à la concentration d'intérêt ;
 - ▷ d'autre part la loi de vitesse (apparente).

Exemple 1 : Considérons la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$. On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- , et qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Déterminons $[\text{I}^-](t)$.

La vitesse de réaction s'écrit

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} \frac{1}{-2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k_{\text{app}}[\text{I}^-]^1$$

ce qui donne l'équation différentielle

$$\frac{d[\text{I}^-]}{dt} + 2k_{\text{app}}[\text{I}^-] = 0$$

qui se résout en

$$[\text{I}^-](t) = [\text{I}^-]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}$$

Exemple 2 : Considérons la réaction $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$. On suppose que la réaction est d'ordre 2. Déterminons $[\text{CH}_3\text{CHO}](t)$.

La vitesse de réaction s'écrit

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2,$$

équation différentielle qui se résout par séparation de variables

$$\int_{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}^{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad -\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} + \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = -kt$$

d'où on déduit après calculs

$$[\text{CH}_3\text{CHO}](t) = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{1 + k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 t}.$$

- **Validation expérimentale d'une loi de vitesse**

La validation repose sur une représentation graphique qui s'identifie à une droite si l'hypothèse faite sur la loi de vitesse est valable. Résoudre l'équation différentielle par séparation de variables conduit naturellement à la courbe à tracer.

Exemple : dans l'exemple ci-dessus, pour valider la loi de vitesse, il faut tracer $1/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ en fonction du temps.

- ▷ s'il s'agit d'une droite, alors l'hypothèse d'ordre 2 est validée et la pente donne la valeur de la constante de vitesse k ;
- ▷ s'il ne s'agit pas d'une droite alors l'hypothèse d'ordre 2 est fautive.

- **Loi d'Arrhénius** : la constante de vitesse est reliée à la température par

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

où le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation E_a sont des caractéristiques de la transformation, et R est la constante des gaz parfaits.

Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

R3.1 - Sur un exemple proposé par l'interrogateur, donner la composition d'un atome à partir de la notation symbolique A_ZX .

Exemple : le célèbre carbone ${}^{14}_6C$ dont le noyau compte 6 protons, $14 - 6 = 8$ neutrons, et qui est entouré de 6 électrons.

(★) **R3.2** - Donner les schémas de Lewis du méthanal CH_2O , du chlorure de thionyle $SOCl_2$, et de l'ion hydrogénéocarbonate HCO_3^- . Il est attendu que l'étudiant explique un minimum son raisonnement à l'oral, pas que les trois schémas aient été appris par cœur.

Donnée : l'interrogateur rappellera la position des différents éléments dans le tableau périodique.

Ces entités constituent les trois exemples développés dans la partie « Rappels de cours » de la fiche de révisions.

R3.3 - Représenter la maille CFC. Déterminer en justifiant les calculs la population et la compacité.

R3.4 - Considérons un matériau dont on connaît la masse volumique ρ et la masse molaire M , et dont on suppose qu'il cristallise dans une structure CFC. En déduire le paramètre de maille puis le rayon cristallin.

Le calcul du paramètre de maille est détaillé dans la partie « Rappels de cours » de la fiche de révisions. Le rayon cristallin s'en déduit par la condition de tangence.

R3.5 - Sites interstitiels de la maille CFC.




- Représenter la maille CFC.
- Donner les deux types de sites interstitiels, leur localisation et les dénombrer en justifiant.
- (★) Déterminer l'habitabilité d'un des deux types de site, au choix de l'interrogateur.

R3.6 - On considère la réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$. On suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$: expliquer ce que cela signifie. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- : établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[I^-]$. Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

R3.7 - On considère la réaction $CH_3CHO = CH_4 + CO$. On admet que la réaction est d'ordre 2 par rapport à CH_3CHO . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[CH_3CHO]$. Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

Ces deux exemples sont développés dans la partie « Rappels de cours » de la fiche de révisions.

Pour s'entraîner

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé



Exercice 1 : Autour du soufre et de l'oxygène

adapté écrit PT 2014 |  2 |  1



- ▷ Configuration électronique ;
- ▷ Électronégativité ;
- ▷ Schémas de Lewis.

L'oxygène ($Z = 8$) et le soufre ($Z = 16$) sont deux éléments de la famille des chalcogènes : ils présentent donc des propriétés physico-chimiques comparables, en particulier un caractère non métallique et une forte électronégativité.

À l'état de corps simples, on trouve couramment l'oxygène sous forme de dioxygène O_2 ou d'ozone O_3 et le soufre sous forme de cyclo-octasoufre S_8 . Les deux éléments s'assemblent pour former du dioxyde de soufre SO_2 et du trioxyde de soufre SO_3 .

1 - Le soufre et l'oxygène font partie de la même famille : comment sont-ils placés dans la classification périodique ?

2 - Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'oxygène. Pourquoi peut-on affirmer que le soufre en compte autant ?

3 - Quel est l'ion monoatomique le plus stable que l'oxygène puisse former ?

4 - Proposer une représentation de Lewis pour les molécules et ions ci-dessous. Faisant partie de la troisième période, on rappelle que le soufre peut ne pas suivre la règle de l'octet (hypervalence).

- ▷ dioxygène O_2 ;
- ▷ radical anion superoxyde O_2^- ;
- ▷ ozone O_3 (la molécule ne fait pas apparaître de cycle) ;
- ▷ dioxyde de soufre SO_2 ;
- ▷ trioxyde de soufre SO_3 .

Exercice 2 : Phosphine et ammoniac

PT chimie 2024 | 💡 2 | ✂ 1



- ▷ Moment dipolaire d'une molécule ;
- ▷ Interactions intermoléculaires.

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique AH_3 ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (Figure 1). L'angle au sommet α vaut 107° pour NH_3 et 94° pour PH_3 .

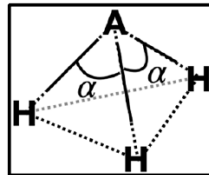


Figure 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A – H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

- Q1.** Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , reproduire le schéma de la Figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).
- Q2.** Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à $-33^\circ C$ et la phosphine bout à $-133^\circ C$.

- Q3.** Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

Exercice 3 : Oxyde de baryum



PT chimie 2022 | 💡 2 | ✂ 1 | ⚡



- ▷ Maille CFC ;
- ▷ Sites interstitiels.

Le baryum, en brûlant dans le dioxygène, donne lieu à la formation d'un oxyde de baryum solide BaO dont le paramètre de maille est égal à $0,554 \text{ nm}$. La maille élémentaire est de symétrie cubique. Les ions oxyde O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Le rayon ionique de l'ion oxyde est égal à $0,140 \text{ nm}$.

- Q6.** Combien existe-t-il de motifs par maille ? Justifier.
- Q7.** Combien y-a-t-il de sites interstitiels tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans la maille CFC formée par les anions ? Justifier.
- Q8.** Sachant que les cations occupent soit 100% des sites T, soit 100% des sites O, établir quel type de site interstitiel occupent les ions baryum.
- Q9.** Placer les différents ions dans la maille que l'on dessinera.
- Q10.** Calculer le rayon ionique de l'ion Ba^{2+} .



Exercice 4 : Oxyde de zirconium solidePT chimie 2015 |  2 |  2

- ▷ Mailles CFC ;
- ▷ Sites intersticiels.

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de trois phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

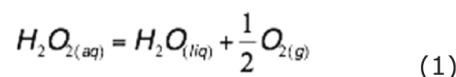
La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

- 1 - Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
- 2 - Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.
- 3 - Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
- 4 - Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .
- 5 - Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations. Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
- 6 - Indiquer alors la formule de la zircone.
- 7 - Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
- 8 - Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium, de la masse molaire M_O de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.
- 9 - La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 . En déduire la charge du cation yttrium.
- 10 - Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électronneutralité de la structure n'est alors pas respectée.
- 11 - Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électronneutralité.

Exercice 5 : Décomposition de l'eau oxygénéePT chimie 2018 |  2 |  2

- ▷ Cinétique chimique.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



A température ordinaire, la réaction 1 est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

Q31. Donner la définition d'un catalyseur.

Q32. Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.

Q33. A quel type de catalyse correspond celle réalisée avec le fil de platine ? Justifier votre réponse.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant $t = 0$ s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
[H ₂ O ₂] mol.L ⁻¹	7,30×10 ⁻²	5,3×10 ⁻²	4,20×10 ⁻²	2,4×10 ⁻²	1,2×10 ⁻²	0,90×10 ⁻²
ln([H ₂ O ₂])	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
1/[H ₂ O ₂] mol ⁻¹ L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

Q34. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

Q35. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q36. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q37. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

Q38. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique

Q39. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

Q40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi réaction ?

Exercice 6 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂️ 2



- ▷ Détermination d'ordre par méthode intégrale ;
- ▷ Temps de demi-réaction.

On place n_0 moles d'éthanal CH₃CHO seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 . Il se décompose en CH₄ et CO. Tous les composés sont gazeux.

- 1 - Nommer les espèces et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Construire le tableau d'avancement à l'instant t en fonction de l'avancement $\xi(t)$.
- 3 - Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

- 4 - Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
- 5 - Calculer le temps de demi-réaction.

Tableau périodique des éléments chimiques

		VIII A 18															
		VII B 17															
		VI B 16															
		V B 15															
		IV B 14															
		III B 13															
		II B 12															
		I B 11															
		VIII 10															
		VIII 9															
		VIII 8															
		VII A 7															
		VI A 6															
		V A 5															
		IV A 4															
		III A 3															
		II A 2															
		I A 1															
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3	4																
4	5																
5	6																
6	7																
↓	↑																
1	2																
2	3																
3																	