



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Architecture de la matière

Cinétique chimique

Exercice 1 : Autour du soufre et de l'oxygène

adapté écrit PT 2014 | 💡 2 | ✂ 1



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

1 Les éléments d'une même famille sont situés **dans une même colonne** de la classification périodique. Ainsi, le soufre est juste en dessous de l'oxygène.

2 L'oxygène se trouve dans la sixième colonne du tableau périodique (ce que vous devez savoir !) et compte donc six électrons de valence. Le soufre étant placé dans la même colonne que l'oxygène, il compte autant d'électrons de valence.

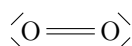
Un autre argument (qui n'est plus celui privilégié par le programme actuel) consiste à écrire la configuration électronique de l'oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$, et en déduire il compte donc six électrons de valence (sous-couches 2s et 2p).

3 Un anion est chargé négativement. L'anion le plus stable formé par l'oxygène est celui dans lequel il compte autant d'électrons de valence que le gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon. Pour qu'il ait ces huit électrons, il doit en gagner deux, d'où on conclut que **l'anion le plus courant formé par l'oxygène est donc O^{2-}** .

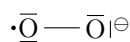
En termes de configurations (désormais hors programme !), cet anion s'obtient en saturant sa sous-couche 3p pour lui permettre d'atteindre une configuration en $3p^6$ identique à celle du gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon.

4 L'oxygène doit respecter la règle de l'octet (il appartient à la deuxième période), au contraire du soufre qui peut être hypervalent.

▷ Dioxygène O_2 :



▷ Radical anion superoxyde O_2^- : l'espèce compte un électron supplémentaire par rapport à O_2 , qui est célibataire puisqu'il s'agit d'un radical. Comme il est indispensable que l'oxygène respecte la règle de l'octet, la seule représentation possible est

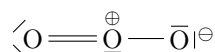


▷ Ozone O_3 :

→ Nombre d'électrons de valence : $3 \times 6 = 18$;

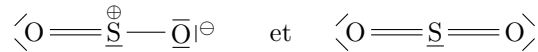
→ Nombre de doublets : 9 ;

→ Répartition des doublets et charges formelles :

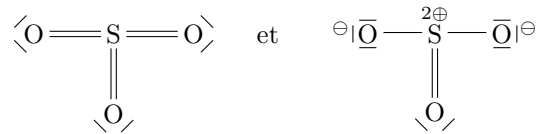


Les molécules cycliques sont rares : l'énoncé vous le précisera forcément si vous en recontrez, et il ne faut pas prendre l'initiative de proposer des structures cycliques. En outre, les cycles de trois atomes sont très instables et n'existent presque pas. En effet, les angles sont trop fermés et la répulsion entre doublets d'électrons trop forte. La quasi-totalité des cycles relativement stables comptent cinq ou six atomes.

▷ Dioxyde de soufre SO_2 : on peut proposer la même structure que l'ozone en remplaçant l'oxygène central par le soufre, mais comme le soufre peut être hypervalent un schéma sans charge formelle est possible et plus proche de la réalité de la molécule.



▷ Trioxyde de soufre SO_3 :



Exercice 2 : Phosphine et ammoniac

PT chimie 2024 | 💡 2 | ✂ 1



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

1 L'azote est plus électronégatif que l'hydrogène, donc chaque liaison fait apparaître un moment dipolaire dirigé de N vers H, comme représenté figure 1. La somme de ces moments dipolaires étant non nulle, l'ammoniac est une **molécule polaire**.

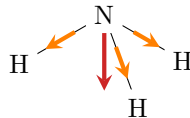


Figure 1 – Moment dipolaire de la molécule d'ammoniac. Les moments dipolaires de chaque liaison sont représentés en orange ; le moment dipolaire total en rouge.

2 La cohésion de l'ammoniac liquide est assurée par des **forces de van der Waals**, dont l'énergie de liaison est de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ainsi que par des **liaisons hydrogène**, dont l'énergie de liaison est en général dix fois supérieure.

L'ammoniac est malheureusement un mauvais exemple pour ces ordres de grandeurs ! En effet, dans le cas précis de l'ammoniac, on trouve dans la littérature pour l'énergie de liaison de van der Waals $E_{\text{vdW}} = 6,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et pour l'énergie de liaison hydrogène $E_{\text{H}} = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. À titre de comparaison, dans l'eau, $E_{\text{H}} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'écart s'explique par l'électronégativité de l'oxygène, nettement supérieure à celle de l'azote, qui lui permet de former des liaisons bien plus fortes.

3 Le phosphore n'est pas assez électronégatif pour former des liaisons hydrogène. Ainsi, la cohésion intermoléculaire est plus faible dans la phosphine que dans l'ammoniac, ce qui explique qu'elle bout à une température inférieure.

Exercice 3 : Oxyde de baryum

PT chimie 2022 | 💡 2 | ✂ 1 | ☹



- ▷ Maille CFC ;
- ▷ Sites interstitiels.

6 **Cours** Un atome se trouvant sur l'un des huit sommets du cube est partagé entre huit mailles, et un atome situé au centre de l'une des six faces est partagé entre deux mailles. Ainsi,

$$N_{\text{motifs}} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4.$$

7 **Cours** Les sites T sont situés au centre des huit petits cubes qui constituent la maille, il y a donc

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

Les sites O sont situés au centre de la maille et au milieu des 12 arêtes de la maille, où ils sont partagés entre quatre mailles. Ainsi,

$$N_{\text{O}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} \quad \text{soit} \quad N_{\text{O}} = 4 \text{ sites O par maille.}$$

8 **Classique** Le cristal de BaO compte autant d'ion Ba^{2+} que d'ions O^{2-} , soit quatre ions Ba^{2+} , qui occupent donc **tous les sites octaédriques**.

9 **Classique** La maille est représentée figure 2.

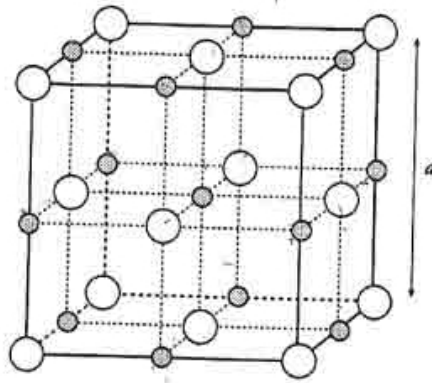


Figure 2 – Maille du cristal BaO. Les anions O^{2-} sont représentés par les cercles blancs, les cations Ba^{2+} par les points gris.

10 **Classique** En supposant une tangence entre anions et cations le long d'une arête,

$$R_{\text{O}^{2-}} + 2R_{\text{Ba}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}} = a \quad \text{soit} \quad R_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{\text{O}^{2-}} = 0,137 \text{ nm}.$$

Exercice 4 : Oxyde de zirconium solide

PT chimie 2015 | 💡 2 | ✂ 2

 ▷ Mailles CFC ;
▷ Sites interstitiels.

1 Voir cours. Les six cations au centre des faces sont partagés entre deux mailles, et les huit cations aux sommets sont partagés entre huit mailles, d'où

$$N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} \quad \text{donc} \quad N = 4 \text{ cations par maille.}$$

2 La compacité de la structure est de **74 %**, ce qui est la compacité maximale pour une structure de sphères dures identiques.

3 Dans la structure CFC, les sites tétraédriques sont **au centre des huit cubes d'arête $a/2$** . Il y en a donc évidemment huit par maille.

4 À la limite où l'anion occupe le site T sans déformer la structure de cations, le contact anion-cation se fait sur la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$, voir figure 3, soit

$$r^+ + r^- \leq \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \times \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad r^- \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+.$$

Les anions ont presque toujours un rayon ionique bien plus grand que les cations, et donc n'ont aucune chance de loger dans un site T du réseau de cations. La question telle qu'elle est posée veut vous faire refaire un calcul du cours mais n'a pas grand sens, puisqu'elle considère un cas qui ne se produit jamais en pratique.

5 Les sites tétraédriques appartiennent en propre à la maille, il y a donc autant d'anions que de sites, c'est-à-dire **huit anions par maille**.

6 On voit à partir des questions précédentes que la maille compte deux fois plus d'anions O^{2-} que de cations Zr^{4+} . La formule la plus simple qui convient est donc ZrO_2 .

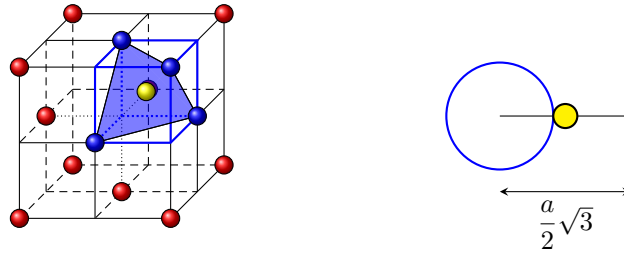


Figure 3 – Site T de la structure CFC. La contrainte sur l'habitabilité du site T est donnée par la tangence le long de la diagonale du cube octant. Version couleur sur le site de la classe.

Pensez à vérifier que la formule proposée donne bien un cristal neutre : un solide ne peut pas être chargé !

7 La coordinence est le nombre de plus proches voisins. Un anion est situé dans un site T, il a donc quatre plus proches voisins : **la coordinence des anions par rapport aux cations est de 4**. Un cation au centre d'une face (plus facile à voir) ou au sommet de la maille (sans doute moins facile mais équivalent) est entouré de huit cubes d'arête $a/2$ dans lesquels se trouvent les sites T et donc les anions. On en déduit que **la coordinence des anions par rapport aux cations est de 8**.

8 La masse volumique s'exprime à partir de la masse des atomes contenus dans la maille et de son volume,

$$\rho = \frac{4m_{\text{Zr}} + 8m_{\text{O}}}{a^3} \quad \text{soit} \quad \rho = \frac{4M_{\text{Zr}} + 8M_{\text{O}}}{N_{\text{A}} a^3}$$

9 Comme l'oxygène se trouve toujours sous la forme d'anions O^{2-} (c'est le cas dans tous les oxydes), on déduit la charge z du cation yttrium par la neutralité de la structure,

$$2z + 3 \times (-2) = 0 \quad \text{soit} \quad z = 3,$$

le cation yttrium est donc Y^{3+} .

10 Si la substitution se fait le plus simplement possible, un cation Zr^{4+} est remplacé par un cation Y^{3+} : tout se passe donc comme si le cristal avait perdu une charge $+$, c'est-à-dire qu'il s'est chargé négativement.

11 En fonction de x et y , la formule chimique de la structure s'écrit $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$. La neutralité impose

$$3x + 4(1-x) - 2y = 0 \quad \text{soit} \quad y = 2 - \frac{x}{2}.$$

Ainsi, au cours du processus de substitution, certains sites tétraédriques de l'alliage se vident de leurs ions O^{2-} pour préserver la neutralité de la structure.

Un moyen efficace de vérifier le calcul est de contrôler que le cas $x = 0$ (pas de dopage) redonne bien $y = 2$.

Exercice 5 : Décomposition de l'eau oxygénée

PT chimie 2018 | 2 | 2



▷ Cinétique chimique.

La catalyse n'est pas au programme de chimie de PTSI-PT, ni dans le programme actuel ni dans le précédent (sur lequel portait le sujet dont est extrait l'exercice), mais ces notions étaient et sont toujours au programme de Terminale, c'est pourquoi je les ai laissées. Cependant, comme souvent, ce sont des questions courtes et non bloquantes : en concours, si vous ne savez pas y répondre, inutile d'y perdre du temps, vous pouvez directement passer à la suite sans dommage.

31 Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer la vitesse d'une réaction à composition et température fixées sans modifier l'état final. Il modifie le mécanisme réactionnel microscopique mais est régénéré en fin de réaction, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

32 Le catalyseur permet d'augmenter la constante de vitesse, ou de façon équivalente de diminuer le temps de demi-réaction. Des courbes d'avancement en fonction du temps sont représentées figure 4.

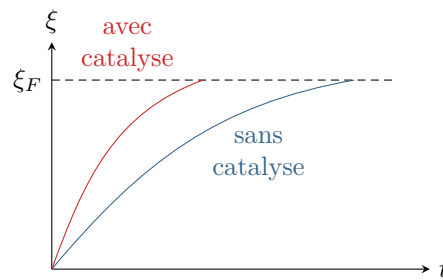


Figure 4 – Action d'un catalyseur.

Je ne sais pas bien quel schéma l'auteur du sujet espère obtenir, pas sûr que ces courbes correspondent à la réponse souhaitée!

33 La réaction a lieu en phase aqueuse, et le platine est un solide. Il s'agit donc d'une **catalyse hétérogène**.

34 Par définition, si la réaction est d'ordre q ,

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^q.$$

35 L'eau oxygénée est un réactif, donc

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad \text{d'où} \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2].$$

Par séparation des variables et intégration,

$$\int_{C_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} d[\text{H}_2\text{O}_2] = -k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{C_0} = -kt,$$

et ainsi

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_0 e^{-kt}.$$

36 Si $q = 2$ alors l'équation devient

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

De même,

$$-\int_{C_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} = k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

et ainsi

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{C_0}{1 + C_0 kt}.$$

37 Si la cinétique est d'ordre 1, alors la courbe représentant $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$. Si la cinétique est d'ordre 2, c'est cette fois la courbe représentant $1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps qui est une droite. Le tracé sur papier millimétré (que je vous laisse faire!) montre que **la cinétique est du premier ordre**. Déterminer la pente conduit à

$$k = 0,06 \text{ min}^{-1}.$$

38 Le temps de demi-réaction est le temps auquel la concentration en H_2O_2 est égale à la moitié de sa valeur initiale. Ainsi,

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t_{1/2}) = C_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{C_0}{2} \quad \text{soit} \quad -kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq 10 \text{ min}.$$

39 Graphiquement,

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2}}{C_0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

ce qui donne

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2} = \ln C_0 - \ln 2 = -3,3$$

ce qui donne, par lecture graphique,

$$t_{1/2} = 11,7 \text{ min.}$$

40 Si la réaction avait été réalisée à température plus élevée, elle aurait été plus rapide donc la constante de vitesse aurait augmenté et le temps de demi-réaction **diminué**.

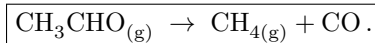
Exercice 6 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂️ 2



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

1 CH_4 est le **méthane**, CO le **monoxyde de carbone**. L'équation de réaction est



2

	CH_3CHO	\rightarrow	CH_4	$+$	CO
$t = 0$	n_0		0		0
t qcq	$n_0 - \xi$		ξ		ξ

3 La quantité totale de gaz n_{gaz} dans le milieu réactionnel vaut

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} = n_0 + \xi.$$

Elle varie donc au cours de la transformation, ce qui permet d'envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V} = p_0 + \frac{RT}{V}\xi.$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis ξ , mesurer la pression p dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

4 Supposons la réaction d'ordre 2 :

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

Séparons les variables,

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k dt,$$

puis intégrons entre $t = 0$, où $[\text{CH}_3\text{CHO}] = n_0/V$, et t , où $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (n_0 - \xi)/V$,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{donc} \quad -\frac{V}{n_0 - \xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

$$\frac{V(-n_0 + n_0 - \xi)}{n_0(n_0 - \xi)} = -kt \quad \text{soit} \quad \frac{-\xi}{n_0 - \xi} = -\frac{n_0 kt}{V}.$$

Or à l'instant initial

$$n_0 = \frac{p_0 V}{RT}$$

et la pression à l'instant t s'écrit

$$p = p_0 + \frac{\xi RT}{V} \quad \text{donc} \quad \xi = \frac{V}{RT}(p - p_0).$$

ce qui permet de remplacer

$$-\frac{p - p_0}{-p + 2p_0} = -\frac{n_0 kt}{V}$$

ou encore

$$-\frac{p - p_0}{p - 2p_0} = \frac{n_0 kt}{V}.$$

On y reconnaît l'expression de la fonction F , qui est bien proportionnelle au temps : **l'hypothèse d'ordre 2 est compatible** avec les résultats expérimentaux.

5 L'éthanal est évidemment limitant donc $\xi_{\max} = n_0/2$. Ainsi,

$$n_{\text{gaz}}(t_{1/2}) = n_0 + \frac{n_0}{2} = \frac{3}{2}n_0 \quad \text{d'où} \quad p(t_{1/2}) = \frac{3}{2}p_0.$$

On en déduit

$$t_{1/2} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{3}{2}p_0 - p_0}{\frac{3}{2}p_0 - 2p_0} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{1}{2}p_0}{-\frac{1}{2}p_0} \quad \text{et} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{V}{n_0 k}}.$$