

# [ MPSI – CHIMIE ]

## Sommaire

[ MPSI – CHIMIE ].....	1
<b>CHIMIE DES SOLUTIONS.....</b>	<b>2</b>
1 – LOI DES EQUILIBRES CHIMIQUES .....	2
2 – CONDUCTIVITE D'UNE SOLUTION AQUEUSE .....	2
3 – COUPLES ACIDE / BASE.....	4
4 – EQUILIBRES DE COMPLEXATION .....	5
5 – REACTIONS DE PRECIPITATION .....	7
6 – OXYDOREDUCTION.....	8
7 – POTENTIELS D'ELECTRODE .....	9
<b>STRUCTURE DE LA MATIERE.....</b>	<b>13</b>
8 – STRUCTURE ATOMIQUE DE LA MATIERE .....	13
9 – LES NOMBRES QUANTIQUES .....	13
10 – ORGANISATION ELECTRONIQUE DES ATOMES .....	14
11 – CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS .....	15
12 – STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES.....	16
13 – STRUCTURE CRISTALLINE.....	18
14 – RESULTATS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER POUR UN SYSTEME HYDROGENOÏDE.....	21
15 – L'ATOME POLYELECTRONIQUE .....	22
<b>CINETIQUE CHIMIQUE.....</b>	<b>25</b>
16 – LOIS EXPERIMENTALES DE LA CINETIQUE CHIMIQUE.....	25
17 – CINETIQUE FORMELLE.....	27
18 – MECANISMES REACTIONNELS .....	29

- Etude expérimentale d'un phénomène linéaire : droite des moindres carrés

On veut  $S = \sum (y_i - (a x_i + b))^2$  minimal. En faisant des dérivées partielles, on obtient un système linéaire.

- Un peu de chimie organique

$R-COOH + R'-OH \rightleftharpoons R-COO-R' + H_2O$	Estérification (lent, limité)
$R-COO-R' + OH^- \rightarrow R-COO^- + R'-OH$	Saponification (lent, total)

### • Composés usuels

$C_2O_4^{2-}$	ion oxalate	$S^{2-}$	ion sulfure	$ClO^-$	ion hypochlorite
$CO_3^{2-}$	ion carbonate	$SO_3^{2-}$	ion sulfite	$ClO_3^-$	ion chlorate
$HCO_3^-$	ion hydrogencarbonate	$HSO_3^-$	ion hydrogénosulfite	$ClO_4^-$	ion perchlorate
$CH_3CO_2^-$	ion étanoate (acétate)	$SO_4^{2-}$	ion sulfate	$HCCL_4$	chloroforme
$O^{2-}$	ion oxyde	$HSO_4^{2-}$	ion hydrogénosulfate	$CrO_4^{2-}$	ion chromate
$H_2O_2$	eau oxygénée (pérox. d'hyd.)	$S_2O_3^{2-}$	ion thiosulfate	$Cr_2O_7^{2-}$	ion dichromate
$NH_3$	ammoniac	$S_4O_6^{2-}$	ion tétrathionate	$Cu^+$	ion cuivre I (cuivreux)
$NH_4^+$	ion ammonium	$PO_4^{3-}$	ion phosphate	$Cu^{2+}$	ion cuivre II (cuivrique)
$NH_2^-$	ion amidure	$HPO_4^{2-}$	ion monohydrogénophosphate	$Hg_2^{2+}$	ion mercure I (mercurieux)
$NO_2^-$	ion nitrite	$H_2PO_4^-$	ion dihydrogénophosphate	$Hg^{2+}$	ion mercure II (mercurique)
$NO_3^-$	ion nitrate	$MnO_4^-$	ion permanganate	$Fe^{2+}$	ion fer II (ferreux)
$CN^-$	ion cyanure	$Mn^{2+}$	ion manganèse	$Fe^{3+}$	ion fer III (ferrique)
$SCN^-$	ion thiocyanate			$Sn^{2+}$	ion étain II (stanneux)
				$Sn^{4+}$	ion étain IV (stannique)

Faciles :  $H^+, Na^+, K^+, Ag^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ .

# CHIMIE DES SOLUTIONS

## 1 – Loi des équilibres chimiques

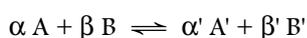
### I Rappels

L'équilibre chimique d'une réaction correspond au moment où les concentrations n'évoluent plus. En fait, les 2 réactions inverses ont la même vitesse.

Définition du  $K_A$  :  $K_A = \frac{[\text{base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$ .

### II Généralisation

#### 1 – Constante d'équilibre



Lorsque l'équilibre chimique est réalisé,

Loi d'action de masse :  $K = \frac{a_A^{\alpha'} a_B^{\beta'}}{a_A^\alpha a_B^\beta}$  où  $K$  est la constante de l'équilibre considéré, qui ne dépend que de la température.

$a_A = 1$  si  $A$  est un solvant ou un solide

$a_A = [A] / C^0$  où  $C^0 = 1 \text{ mol} / \text{L}$  si  $A$  est une espèce en solution

$a_A = P_A / p^0$  où  $p^0 = 1 \text{ bar}$  si  $A$  est un gaz

A propos :  $P V = n R T$ , où  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les gaz considérés parfaits.

$P_A + P_B = P$ ;  $P_A = n_A P / n$ , où  $n_A / n$  est appelé fraction molaire.

#### 2 – Exercices d'application

[...] La constante d'équilibre est attachée à l'équation bilan de l'équilibre. (Si on change le sens ou si on multiplie les coefficients stœchiométriques, la constante est changée).

### III Utilisation

Plus  $K$  est grande, plus la proportion de produits par rapport aux réactifs est grande.

Si  $K > 10^3$ , la réaction peut être considérée comme totale.

Si  $K < 10^{-3}$ , les réactifs peuvent être considérés comme ne réagissant pas.

### IV Exercices d'application

[...]

## 2 – Conductivité d'une solution aqueuse

Solution aqueuse = solution obtenue en dissolvant dans l'eau liquide diverses substances appelées solutés (à l'état solide, liquide ou gazeux) dans les températures usuelles de température et de pression.

### I Conductimétrie

#### 1 – Méthode d'étude

Electrolyte = solution permettant le passage du courant. Elle contient donc des ions.

Conductimétrie = mesure de la conductance  $G$  d'une portion de solution comprise entre 2 électrodes de platine, planes et parallèles.

$$R = \rho \ell / S = \ell / (\sigma S)$$

$$G = \sigma S / \ell = k \sigma \quad \text{où } k = S / \ell \text{ est la "constante de la cellule", en m.}$$

#### 2 – Mobilité d'un ion

Sous l'effet d'un champ  $\vec{E}$ , les ions atteignent une vitesse limite  $\vec{v} = q \vec{E} / k$ . [ demo ]

On appelle mobilité d'un ion  $\mu = |q| / k$ .

Attention : parfois on considère que  $\mu = q / k$ . Ca dépend des exos.

Pour un cation,  $q > 0 \rightarrow \mu = +q / k$        $\vec{v} = +q \vec{E}$ .  
 Pour un anion,  $q < 0 \rightarrow \mu = -q / k$        $\vec{v} = -q \vec{E}$ .  
 Unité de  $\mu$  :  $\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3 – Conductivité d'une solution

$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \sum \rho_{mi} \vec{v}_i$ . On note  $\mathcal{F}$  (1 Faraday) = |la charge d'une mole d'électrons| =  $\mathcal{N} \cdot e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour un cation, de charge  $z_j e$  et de mobilité  $\mu_j$ ,  $\rho_{mj} = \mathcal{F} z_j c_j$  [ demo ]

Pour un anion, de charge  $z_k e$  et de mobilité  $\mu_k$ ,  $\rho_{mk} = \mathcal{F} z_k c_k$  [ demo ]

$\vec{j} = \mathcal{F} (\sum |z_i| c_i \mu_i) \vec{E}$  avec  $c_i$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  [ demo ]

$\sigma = \mathcal{F} \sum |z_i| c_i \mu_i$

### 4 – Conductivité molaire

Conductivité molaire = la quantité  $\Lambda_i$  définie par  $\Lambda_i = \mathcal{F} \mu_i$  ; unité :  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

On a donc  $\sigma = \sum c_i |z_i| \Lambda_i$  avec  $c_i$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

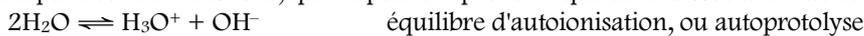
⚡ Selon les sujets, on peut trouver une définition de  $\Lambda$  comme étant  $|z| \cdot \mathcal{F} \mu$ .

Les tables donnent les valeurs des conductivités molaires limites des ions à 25°C, c'est-à-dire les conductivités molaires lorsque le milieu est infiniment dilué. On les note  $\Lambda_i^0$  ; lorsque les solutions sont peu concentrées, la dépendance des conductivités molaires avec la concentration est faible donc on peut faire l'approximation  $\Lambda_i = \Lambda_i^0$   
 Ordre de grandeur :  $\Lambda_{\text{Na}^+}^0 = 50 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 5 – Conductivité de l'eau pure ; autoionisation

Corps pur = corps constitué d'une seule type de molécule.

Des mesures précises de la conductivité de l'eau pure montre que celle-ci n'est pas nulle.  $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 Donc l'eau pure contient des ions, qui ne peuvent provenir que de la dissociation de certaines molécules d'eau :



La valeur de  $\sigma$  est très faible donc l'eau pure contient très peu d'ions. Soit  $K_E$  la constante de cet équilibre, appelée "produit ionique de l'eau". On a :  $K_E = 10^{-14}$ .

$K_E = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  si les concentrations sont exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Alors,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . [ demo ]

## II Electrolytes forts

Electrolyte fort = soluté pour lequel l'ionisation dispersante est totale. Dans la solution, les espèces prédominantes sont les ions issus du soluté. Il n'y a pas de molécule du soluté.

## III Electrolytes faibles

### 1 – Définition

Electrolyte faible = soluté pour lequel l'ionisation dispersante n'est que partielle. La solution contient des ions issus du soluté ainsi que des molécules du soluté. Les proportions des différentes espèces dépendent de la dilution.

### 2 – Loi de dilution d'Ostwald

Soit  $\alpha$  le taux de dissociation, ou "fraction molaire dissociée" :

$\alpha = \text{quantité de soluté dissocié} / \text{quantité initiale de soluté}$

En appelant  $c$  la concentration du soluté introduite dans la solution, on a  $K_A = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$  [ demo ]

Loi de dilution d'Ostwald : Quand on dilue la solution, il y a proportionnellement plus de molécules de soluté dissociées. Quand  $c \rightarrow 0$ , l'électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort. Mais ceci n'est vrai que si  $K_A \gg 10^7$  car il faut pouvoir négliger les ions hydronium apportés par l'autoionisation de l'eau.

### 3 – Mesure de $\alpha$ ; Calcul de $K_A$

Connaissant  $\Lambda_i$  et  $c$ , de la mesure de  $\sigma$  on déduit  $\alpha$  puis  $K_A$ .

Exercice d'application : On mélange  $10^{-4} \text{ mol}$  d'acide chlorhydrique et  $10^{-3} \text{ mol}$  d'acide éthanoïque dans un litre d'eau. Calculer la conductivité.

$\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 350 \cdot 10^{-4} \text{ uSI}$      $\Lambda_{\text{Cl}^-} = 76 \cdot 10^{-4} \text{ uSI}$      $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 41 \cdot 10^{-4} \text{ uSI}$      $K_{\text{A CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^-} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ .

## 3 – Couples acide / base

### I Définitions

Théorie de Bronsted

Acide = espèce susceptible de céder un proton  $H^+$ .

Base = espèce susceptible de capter un proton  $H^+$ .

Notion de couple :  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  (ce qui n'est pas une équation bilan).

### II Réactions acido-basiques

Un acide ne pourra jouer son rôle d'acide que s'il est en présence d'une base capable de fixer le proton cédé. S'il n'y a pas de base, c'est le solvant qui jouera ce rôle.

Réaction acido-basique = réaction d'échange protonique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

### III Rôle acido-basique de l'eau

Suivant les cas,  $H_2O$  peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base ; c'est un ampholyte, ou "solvant amphotère".

Autoionisation de l'eau :  $pK_E = 14,0$  à  $25^\circ C$

⊗  $pK_E$  dépend de la température.  $pK_E(100^\circ C) = 12,2$  (X2000)

$pH = -\log a_{H_3O^+}$

Si  $[H_3O^+] = [OH^-]$  alors la solution est neutre du point de vue acido-basique.  $pH = pK_E / 2$ .

Si  $[H_3O^+] > [OH^-]$  alors la solution est acide.  $pH < pK_E / 2$ .

Si  $[H_3O^+] < [OH^-]$  alors la solution est basique.  $pH > pK_E / 2$ .

$pOH = -\log a_{OH^-}$

$pH + pOH = pK_E$

### IV Force des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus faiblement son proton. De même, une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton.

#### **1 – Acides forts, bases fortes, effet de nivellement**

Un acide fort est un acide qui est un électrolyte fort. La base conjuguée d'un acide fort est une espèce indifférente.

Deux acides forts sont totalement dissociés dans l'eau donc les 2 solutions ont le même pH ; il n'est pas possible de comparer leur force. On dit qu'il y a nivellement de la force des acides par le solvant. Les acides forts ne peuvent pas exister dans l'eau ;  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

La réaction d'une base forte sur l'eau est totale. Elle ne peut pas exister dans l'eau. Son acide conjugué est une espèce indifférente. Il y a nivellement de la force des bases fortes par le solvant. La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est  $OH^-$ .

Exemples d'ions inertes dans l'eau :  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ .

#### **2 – Acides faibles, bases faibles**

La réaction d'un acide faible sur l'eau n'est que partielle. L'équilibre est caractérisé par sa constante  $K_A$ , dite "constante d'acidité du couple". Pour une concentration donnée, un acide faible est d'autant plus fort que  $\alpha$  (taux de dissociation de l'acide) est grand, c'est-à-dire  $K_A$  grand, c'est-à-dire  $pK_A$  petit.

Constante de basicité :  $K_B$ .  $pK_A + pK_B = pK_E = 14$  à  $25^\circ C$

Plus un acide faible est faible, plus sa base conjuguée est forte, et réciproquement.

Le solvant <eau> permet de comparer la force des acides faibles et des bases faibles.

#### **3 – Echelle d'acidité à $25^\circ C$**

Echelle d'acidité = échelle graduée en  $pK_A$  sur laquelle on porte les différents couples acide / base caractérisés par la valeur de leur  $pK_A$  à  $25^\circ C$ . Elle est limitée à cause du nivellement de la force des acides forts et des bases fortes dans l'eau. En milieu acide, la limite est due au couple  $H_3O^+ / H_2O$  ( $pK_A = 0$ ) ; en milieu basique, elle est due au couple  $H_2O / OH^-$  ( $pK_A = 14$ )

Si on utilise l'ammoniac liquéfié comme solvant, les constantes d'acidité seront plus grandes que chez l'eau car  $NH_3$  est une base plus forte que  $H_2O$ . Les acides faibles seront plus forts dans  $NH_3$ .

## V Domaines de prédominance

### 1 – Cas des monoacides et des monobases

Monoacide = espèce susceptible de céder un et un seul proton par molécule.

Monobase = espèce susceptible de capter un et un seul proton par molécule.

On dit que HA prédomine lorsque  $[HA] > [A^-]$ , c'est-à-dire  $pH < pK_A$ , et inversement. [ demo ]

Approximation à 10%  $\Rightarrow$  Pour  $pH < pK_A - 1$ ,  $[A^-]$  est négligeable par rapport à  $[HA]$ .

Pour  $pH > pK_A + 1$ ,  $[HA]$  est négligeable par rapport à  $[A^-]$ .

En fait,  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right)$ , car  $K_A = \frac{[base][H^+]}{[acide]}$ .

[ il existe des logiciels de simulation qui utilisent la conservation de la matière et les constantes d'équilibre ]

Diagramme de distribution des espèces = Le % de chaque espèce d'un couple en fonction du pH.

### 2 – Cas des polyacides et des polybases

Polyacide = espèce susceptible de libérer plusieurs protons par molécule.

Polybase = espèce susceptible de capter plusieurs protons par molécule.

Pour la polyacide  $H_nA$ , il existe n couples acide / base.

$pK_{A_i}$  est une fonction croissante de i : le proton est libéré de plus en plus difficilement car l'attraction électrostatique de celui-ci par la base formée est de plus en plus intense.

## VI Prédiction des réactions

On considère la réaction  $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$

$$K = K_{A_1} / K_{A_2}$$

Si  $K > 1$  :  $pK_{A_1} < pK_{A_2}$  ; Les domaines de prédominance de  $HA_1$  et  $A_2^-$  sont disjoints, ils ne peuvent pas coexister en solution, ils réagissent donc pour donner  $HA_2$  et  $A_1^-$ . Pour  $K > 1000$ , on peut considérer la réaction comme totale.

Si  $K < 1$  :  $pK_{A_1} > pK_{A_2}$  ; Les domaines de prédominance de  $HA_1$  et  $A_2^-$  présentent une intersection donc ils peuvent coexister en solution. Il y aura juste une évolution pour que le système se mette en équilibre chimique. Si  $K < 0.001$ , on peut considérer qu'il n'y a pas réaction, c'est-à-dire les concentrations de  $HA_1$  et de  $A_2^-$  sont égales à leurs valeurs initiales. On calcule les concentrations de  $HA_2$  et de  $A_1^-$  avec la constante d'équilibre.

Réaction prépondérante = réaction pour lesquelles les concentrations des espèces majoritaires ne dépendent que de l'avancement de cette réaction.

Convention : [maj] > 100[min] > 10000[ultramin]

Recherche de la réaction prépondérante :

- Bilan des espèces chimiques initialement présentes dans la solution, et Echelle d'acidité
- Réactions bilan de toutes les réactions acide-base susceptibles de se produire, et calcul de leur constante.
- La réaction prépondérante fait intervenir des espèces initialement introduites ou l'eau. Sa constante est au moins 1000 fois plus grande que celle des autres réactions. Les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'y participent pas lorsque leur présence est uniquement due à l'autoprotolyse de l'eau.

Après les calculs il faut vérifier que le milieu est en équilibre chimique.

La 1<sup>ère</sup> réaction à écrire est celle de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.

A l'équilibre chimique final, les concentrations des diverses espèces n'évoluent plus. Les constantes d'équilibre de toutes les réactions envisagées sont vérifiées par ces concentrations.

## 4 – Equilibres de complexation

### I Caractéristiques

#### 1 – Définition

complexe = édifice polyatomique dans lequel un atome central ou un ion central (cation métallique) est lié chimiquement à des molécules ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO...$ ) ou à des anions ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , ...) . Il peut être neutre, chargé positivement ou négativement.

ligand = espèce liée à la partie centrale d'un complexe

#### 2 – Nomenclature

##### a – Les ligands

Le nombre de ligands est précisé par le préfixe : mono, di, tri, tétra, penta, hexa, hepta

Si ce sont des anions, la terminaison est en <math>\langle o \rangle</math>. Ex : fluoro, chloro, cyano, thiocyanato, hydroxo...

Si ce sont des molécules :  $H_2O \rightarrow$  aqua,  $CO \rightarrow$  carbonyle,  $NH_3 \rightarrow$  ammine.

**b – Nom du complexe**

On ajoute à leur nom usuel le nombre d'oxydation de la partie centrale du complexe.

S'il est négatif : on rajoute <ate> ; ex :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{hexacyanoferrate(II)}$

S'il est positif ou neutre : on ne rajoute rien ; ex :  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow \text{ion hexaaqua aluminium (III)}$

En gros : <nombre ?><de quoi ?><centré sur quoi ?>

**II Stabilité d'un complexe****1 – Couple donneur / accepteur de ligands**

Soit  $\text{ML}_n$  un complexe.

En solution aqueuse,  $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n \text{L}$

$\text{ML}_n$  est un donneur de ligands, et M un accepteur de ligands.

On parle du couple donneur / accepteur de ligands  $\text{ML}_n / \text{M}$ .

**2 – Constante de dissociation d'un complexe**

$\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n \text{L}$ .

$K_D = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$  est la constante de dissociation globale, qui ne dépend que de la température.

On pose  $\text{p}K_D = -\log K_D$

La constante de  $\text{M} + n \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$  est appelée constante de formation globale ou de stabilité, notée  $\beta_n = 1/K_D$

Un complexe est d'autant plus stable que  $K_D$  est petit, et que  $\text{p}K_D$  et  $\beta_n$  sont grands.

En considérant une solution contenant M dans laquelle on verse progressivement une solution du ligand L. Il va se former  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3$ , ...,  $\text{ML}_i$ , ...,  $\text{ML}_n$ .

$\text{ML}_{i-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_i$

Soient  $K_{f_i}$  les constantes de formation, et  $K_{D_i}$  les constantes de dissociations successives.  $K_{f_i} = 1 / K_{D_i}$ .

On a  $\beta_n = \prod K_{f_i}$  et  $K_D = \prod K_{D_i}$

**3 – Domaines de prédominance**

Soit l'équilibre  $\text{ML}_{i-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_i$  de constante  $K_{f_i}$

On définit  $\text{p}_{\text{élément}} = -\log[\text{élément}]$

On a  $\text{pL} = \log K_{f_i} + \log[\text{ML}_{i-1}]/[\text{ML}_i]$

$\text{ML}_{i-1}$  prédomine sur  $\text{ML}_i \Leftrightarrow \text{pL} > \log K_{f_i}$

Si on a  $\log K_{f_1} < \log K_{f_2} < \log K_{f_3} < \dots < \log K_{f_n}$  alors chaque espèce a un domaine de valeurs de pL où elle est stable. Mais les  $\log K_{f_i}$  ne sont pas toujours dans cet ordre. Ex :  $\text{AgNH}_3^+$  a des domaines de prédominance disjoints. Ils se décomposent donc pour donner des  $\text{Ag}^+$  et des  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

**4 – Complexations compétitives et prévision des réactions****a – Complexes d'une même partie centrale : compétition entre ligands**

Ex : sur un axe gradué en  $\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+]$  on porte les  $\text{p}K_D$  des couples considérés des divers complexes de  $\text{Ag}^+$

Un ligand détruit tout complexe situé à sa gauche sur le diagramme.

**b – Complexes d'un même ligand : compétition entre parties centrales**

Ex : l'EDTA (pour ion éthylènediaminetétraacétate, ou ion N-tétraéthaoate-1,2-diaminoéthane)

Sur un axe gradué en  $\text{pY} = -\log[\text{Y}^{4-}]$  on porte les valeurs des  $\text{p}K_D$  des couples donneurs / accepteurs.

Un accepteur détruit tout complexe situé à sa gauche sur le diagramme.

**II Exercice d'application**

Identification de courbes, et détermination des  $\text{p}K_D$ .

## 5 – Réactions de précipitation

### I Définition

#### 1 – Produit de solubilité

Ici nous allons travailler en milieu hétérogène, c'est-à-dire que les espèces dissoutes seront en présence d'un solide. Lorsque le solide est présent, on dit que la solution est saturée. Pour un solide ionique, on considèrera que la partie du solide passée en solution (ou dissoute) est entièrement dissociée en ions.

Ex :  $A_p X_q (s) \rightleftharpoons pA^{x+} + qX^{y-}$  où  $px = qy$

$$K_S = [A^{x+}]^p [X^{y-}]^q$$

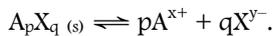
Produit de solubilité = constante de l'équilibre de cette réaction, notée  $K_S$ . Les concentrations en ions vérifient cette relation si la solution est saturée. On définit  $pK_S = -\log K_S$ .

Les solides très solubles sont ceux qui contiennent  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , ou  $NO_3^-$ .

Exemples :  $pK_S(AgCl) = 9,75$ .  $pK_S(Hg_2Cl_2) = 18$ .  $pK_S(PbCl_2) = 4,8$ .

Plus  $pK_S$  est grand, moins le solide est soluble.

#### 2 – Condition de précipitation.



Quotient de réaction :  $Q = C_{A^{x+}}^p C_{X^{y-}}^q$  (concentrations en fonction du temps)

Si  $Q_0 \geq K_S$ , le solide précipite jusqu'à ce que les concentrations en ions vérifient la constante de la réaction, c'est-à-dire jusqu'à ce que  $K_S = Q$ .

Si  $Q_0 < K_S$ , les concentrations en ions sont insuffisantes pour qu'il y ait précipitation. L'état initial est un état d'équilibre, mais  $K_S$  n'est pas vérifié.

### II Solubilité

Solubilité molaire volumique (s) = nombre de moles de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 litre de solution aqueuse. On l'exprime en mol/L.

Exemple : pour le chlorure d'argent,  $s = 6,3 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

### III Domaines de prédominance

#### 1 – Couples donneur – accepteur

Le plus souvent, par analogie avec les couples donneur – accepteur de ligands, on considèrera des couples donneurs – accepteurs d'anions, où le donneur est le solide, et l'accepteur le cation.

#### 2 – Domaines de prédominance

##### a – Cas d'un seul précipité

On réalise des diagrammes d'existence du solide considéré, en fonction de la concentration en anion. Mais ils dépendent d'une concentration arbitrairement fixée (celle du cation).

##### b – Cas de plusieurs précipités

C'est pareil mais on considère deux couples, qui ont le même cation.

## 6 – Oxydoréduction

### I Définitions générales

Oxydant = substance susceptible de gagner des électrons (ie de diminuer son no, ie de se faire réduire)

Réducteur = substance susceptible de perdre des électrons (ie d'augmenter son no, ie de se faire oxyder)

Réaction d'oxydoréduction = échange d'électrons entre le réducteur d'un couple redox et l'oxydant d'un autre couple redox.

On écrit d'abord 2 demi – équations puis on en déduit l'équation bilan redox.

### II Nombre d'oxydation

#### 1 – Définition

##### a – Cas d'un ion simple

C'est la charge algébrique de l'ion, en choisissant comme unité la charge élémentaire.

##### b – Cas d'une molécule

On attribue conventionnellement le ou les doublets liant deux atomes à l'atome le plus électronégatif. La valeur algébrique de la charge fictive portée par chacun des atomes représente de nombre d'oxydation de cet élément dans la molécule. L'électronégativité mesure l'aptitude à fixer 2 électrons. Sur le tableau de la classification des éléments, les plus électronégatifs sont ceux en haut à droite.

Ex : Dans  $H_2O$ , no(O) = -II, et no(H) = +I.

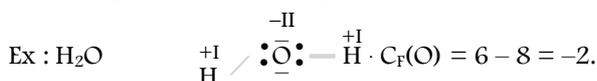
Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est nul. Ex :  $Cl_2$ , Fe...

La somme des nombres d'oxydation de chaque atome d'une molécule est nulle.

Dans la plupart des cas, le nombre d'oxydation de H est +I, et celui de O est -II. Exceptions :

- Dans des corps simples :  $H_2, O_2$ . no = 0
- Dans des hydrures (NaH, LiH, etcH), no(H) = -I.
- Dans les peroxydes (R-O-O-R), no(O) = -I.

Le nombre d'oxydation s'obtient en imaginant une ionisation fictive qui attribue les électrons de liaison au plus électronégatif des 2 atomes qui les ont en commun. Le partage est fait équitablement si les 2 atomes sont identiques.



##### c – Cas d'un ion composé

La somme algébrique des nombres d'oxydation des éléments engagés dans un ion composé est égal à la charge algébrique de l'ion, l'unité étant la charge élémentaire.

#### 2 – Echelle des nombres d'oxydation

On porte sur une échelle graduée en nombre d'oxydation les divers composés envisagés, pour un élément donné. A un nombre d'oxydation donné correspondent plusieurs composés. Une réaction redox fait toujours varier le nombre d'oxydation de l'élément considéré.

#### 3 – Oxydoréduction et nombre d'oxydation

Oxydation = augmentation du nombre d'oxydation = perte d'électrons

Réduction = diminution du nombre d'oxydation = gain d'électrons

Dans un même couple redox, celui qui a un nombre d'oxydation maximal est l'oxydant.

Dans un corps composé, seul l'élément qui est oxydé ou réduit a son nombre d'oxydation qui varie

Dismutation = réaction redox où un même élément est oxydé et réduit. On parle d'ampholyte redox.

Amphotérisation = réaction inverse, qui aboutit à la formation de l'ampholyte redox.

### III Echanges électroniques – Ecriture des équations bilans des réactions redox

L'échange d'électron peut avoir lieu

- Directement en solution
- Par électrolyse (apport d'énergie électrique)
- Par l'intermédiaire d'un circuit électrique permettant de récupérer l'énergie chimique sous forme d'énergie électrique (pile électrochimique)

## 1 – Echange par l'intermédiaire d'une solution

Principe de l'écriture des équations bilan :

- Ecrire les demi-équations électroniques dans le sens où elles vont se produire.
  1. On équilibre l'élément du couple dont le nombre d'oxydation varie
  2. On traduit la conservation de O en introduisant une espèce dans laquelle l'élément O est au même nombre d'oxydation (c'est-à-dire des molécules d'eau en général)
  3. On traduit la conservation de l'élément H en introduisant des ions H<sup>+</sup>.
  4. On traduit la conservation de la charge en introduisant des électrons du côté de l'oxydant.
 Note : le nombre d'électrons mis en jeu est égal au nombre d'atomes de l'élément dont le nombre d'oxydation varie multiplié par  $|\Delta n|$ .
- Pour écrire l'équation bilan, on fait une combinaison linéaire des 2 demi-équations, de telle sorte que les électrons disparaissent.
- On peut remplacer les ions H<sup>+</sup> par des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en ajoutant de part et d'autre autant de H<sub>2</sub>O qu'il y a de H<sup>+</sup>. Si on travaille en milieu basique, on ajoute de part et d'autre suffisamment de OH<sup>-</sup> pour transformer tous les H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub>O.

## 2 – Echange par l'intermédiaire d'électrodes : l'électrolyse

Une électrolyse est une réaction d'oxydoréduction forcée, c'est la réaction non naturelle d'un oxydant sur un réducteur, c'est-à-dire de l'oxydant le plus faible sur le réducteur le plus faible. Il faut fournir de l'énergie.

## V Dosages volumétriques d'oxydoréduction

Un dosage permet de déterminer la concentration d'une espèce dans une solution. Pour qu'il soit possible, il faut que l'espèce participe à au moins une réaction chimique parfaitement connue. La réaction doit être totale et rapide, il l'équivalence (quand les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques) doit pouvoir se repérer facilement. [ exemple ... ]

# 7 – Potentiels d'électrode

## I Principe d'une pile électrochimique

### 1 – Rappels

Lorsqu'une lame de zinc est plongée dans une solution contenant l'ion Cu<sup>2+</sup>, il se forme un dépôt de cuivre sur la lame de zinc, et la solution se décolore. Le zinc a cédé des électrons aux ions Cu<sup>2+</sup> au niveau de la surface de contact. La réaction est exothermique.

### 2 – Notion de pile

On cherche à récupérer l'énergie chimique libérée lors de la réaction sous forme d'énergie électrique. Il faut séparer les réactifs pour que le transfert d'électrons se produise par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.

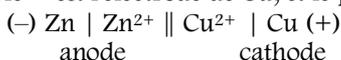
Électrode = conducteur électronique qui sert d'intermédiaire entre les solutions et le circuit électrique. Si les couples redox envisagés comportent un métal, une lame de ce métal constituera l'électrode. Lorsqu' aucune espèce du couple ne peut jouer le rôle de l'électrode, on utilise des conducteurs chimiquement inertes du point de vue redox (platine ou graphite). Il faut empêcher le mélange des solutions permettre le passage du courant → pont salin qui établit le courant électrique entre les 2 solutions, qui est soit un tube de verre en U rempli d'une solution (KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>...), soit d'un vague bout de papier imbibé d'une solution.

### 3 – Pile Daniell

Pile Daniell = Pile électrochimique cuivre – zinc

Si on branche aux bornes de ce dipôle un voltmètre de très grande résistance interne, on mesure une tension non nulle, ce qui permet de déduire le pôle + et le pôle – de la pile. Le dipôle est donc un dipôle actif.

Ici, le pôle + est l'électrode de Cu, et le pôle – est l'électrode de Zn. Notation :



Si on remplace le voltmètre par un conducteur ohmique de résistance faible, des charges circulent.

Bilan global :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ . La réaction chimique n'a lieu que lorsque la pile débite du courant.

La neutralité de la solution est conservée grâce à la migration des ions à travers le pont salin.

## II Potentiel d'électrode d'un couple redox – Formule de Nernst

### 1 – Définition

#### a – Demi-pile

Pour un couple  $M^{n+}/M$ , où  $M$  est un métal, la demi-pile est une électrode du métal plongeant dans une solution contenant des ions  $M^{n+}$ . Pour un couple dont aucune des espèces n'est un métal solide, la demi-pile est constituée d'un conducteur chimiquement inerte (platine, graphite) plongeant dans une solution où les 2 espèces du couples sont en présence.

Une pile = 2 demi-piles reliées par un pont salin.

#### b – Demi-pile de référence – Electrode Standard à Hydrogène (ESH)

C'est la demi-pile à hydrogène. Les molécules de  $H_2$  s'adsorbent sur la plaque poreuse de cuivre, ce qui permet le contact entre  $H_2$  et  $H_3O^+$ .

L'électrode à hydrogène est standard si  $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ .

#### c – Potentiel d'électrode

Potentiel d'électrode = différence de potentiel qui existe en circuit ouvert entre cette électrode et l'ESH. Il est aussi appelé le potentiel redox du couple  $M^{n+}/M$  :  $E_{M^{n+}/M} = (V_M - V_{Pt})_0$ .

⊗ Il faut absolument avoir en tête que  $E$  est mesuré par rapport au couple  $H^+/H_2$  (X2000).

Notation :  $E^0$  signifie que les concentrations des ions est de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , et que les pressions des gaz de  $1 \text{ bar}$ .

$\forall T, E^0_{ESH} = 0$

L'oxydant d'un couple redox de potentiel standard grand est très fort.

Le réducteur d'un couple redox de potentiel standard faible est très fort.

### 2 – Expression de la force électromotrice d'une pile

On démontre en thermodynamique que  $e = E_+ - E_-$  ; notation :  $e^0 = E^0_+ - E^0_-$

### 3 – Formule de Nernst

Pour un couple  $Ox/Red$ , tel que la demi-équation électronique s'écrive  $\alpha Ox + n e^- \rightleftharpoons \beta Red$ ,

on a  $E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{\ln(10) RT}{nF} \frac{1}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}\right)$  où  $\ln(10) \sim 2,3$

A  $25^\circ\text{C}$ , on a donc :  $E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}\right)$  (Attention, pas homogène)

[ Exemples ... ]

## III Divers types d'électrodes

### 1 – Electrodes de 1<sup>ère</sup> espèce

C'est une demipile constituée d'un métal trempant dans une solution du cation métallique correspondant.

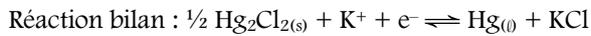
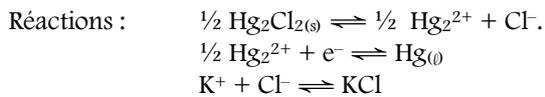
### 2 – Electrodes de 2<sup>ème</sup> espèce

C'est une électrode métallique au contact d'un sel peu soluble de ce métal et d'un sel à anion commun.

L'électrode au calomel ( $Hg_2Cl_2$ ) est constituée de mercure liquide au contact du calomel, sel peu soluble du mercure ( $pK_s = 18$ ), et du sel à anion commun  $KCl$ , qui est très soluble dans l'eau ( $pK_s =$  vraiment très peu). Il faut que la solution de  $KCl$  soit saturée.

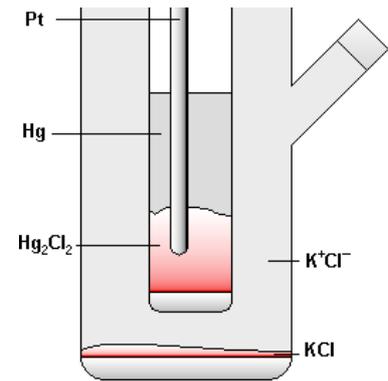
Couple redox :  $Hg_2^{2+}/Hg_{(l)}$

A 25°C,  $E = 0,25$  V. Cette électrode garde un potentiel constant par rapport au potentiel de l'ESH (en fait, c'est qu'à moitié vrai). On l'utilisera comme électrode de référence secondaire.



Ex : Pour le couple  $\text{M}^{n+}/\text{M}$ , tel que  $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} > E_{\text{ECS}}$ , on obtient la pile  
 (-) Pt | Hg(l) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | KCl saturé || M<sup>n+</sup> | M (+)

☒ Il faut bien connaître cette électrode.



### 3 – Electrodes de 3<sup>ème</sup> espèce

Elles sont constituées d'un conducteur inerte du point de vue rédox (graphite, platine) plongeant dans une solution où sont en présence les 2 espèces du couple.

## IV Applications

### 1 – Calcul de la force électromotrice d'une pile

Ex : la pile Daniell ; expression de  $e$  en fonction de  $[\text{Cu}^{2+}]$  et de  $[\text{Zn}^{2+}]$

### 2 – Constante d'équilibre d'une réaction rédox

Pour la réaction  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$

A l'équilibre chimique, la force électromotrice est nulle. A l'équilibre, on a  $E_1 = E_2$ . On en déduit une égalité qui permet de déterminer la constante :  $K = 10^{-\frac{n_1 n_2 (E_1^\circ - E_2^\circ)}{(2,3 R T)}}$  [ demo ]

### 3 – Prédiction des réactions d'oxydoréduction

Si  $E_1^\circ - E_2^\circ > 0,25$  V,  $K > 10^4$ , la réaction peut être considérée comme totale.

Si  $E_1^\circ - E_2^\circ < -0,25$  V,  $K < 10^{-4}$ , on peut considérer que les concentrations n'évoluent pas.

Si  $-0,25$  V  $< E_1^\circ - E_2^\circ < 0,25$  V, il faut étudier l'équilibre.

La réaction naturelle qui se produit est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort. L'oxydant le plus fort est celui du couple dont le potentiel d'électrode est le plus grand.

Si  $E_1^\circ = E_2^\circ$ , le système est en équilibre chimique.

### 4 – Détermination de $E^\circ$

Ex : Couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , connaissant le  $E^\circ$  des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ .

### 5 – Titration redox suivi par potentiomètre

Réaction des ions permanganates sur les ions Fer (II). On veut suivre l'évolution du potentiel d'électrode des couples présents en solution en fonction du volume versé. On fabrique une pile électrochimique en plongeant une électrode de platine dans la solution et une ECS.

A l'équivalence,  $c v_e = c_0 v_0 / 5$ . On pose  $x = v/v_e$

Pour  $x = 0 = v$ ,  $E$  n'est pas défini. On n'a pas en présence les espèces des couples.

Pour  $0 < x < 1$ ,  $E = 0,77 + 0,06 \log(x / (1 - x))$

Pour  $x = 1$ ,  $E = 1,39$  V

Pour  $x > 1$ ,  $E = 1,51 + 0,06/5 \cdot \log(x-1)$  [ DEMOS ]

On observe une brusque variation de  $E$  au moment de l'équivalence, et pour

$x = 0,5 \Rightarrow E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$

$x = 2 \Rightarrow E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$

## V Domaines de prédominance, domaines d'existence

### 1 – Définition

#### a – Les deux espèces du couple sont en solution

Dans le cas où les 2 espèces du couple ont la même atomocité dans l'élément dont le nombre d'oxydation varie, la frontière correspond à la valeur du potentiel standard du couple. L'axe est gradué en potentiel  $E$ .

Dans le cas général :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

1<sup>e</sup> méthode : à la frontière,  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c$ , fixé arbitrairement.

2<sup>e</sup> méthode : on fixe arbitrairement une concentration totale en élément Cr, et on impose que sur la frontière les concentrations en élément Cr soient les mêmes.

**b – Une espèce est en solution et l'autre est solide**

Dès que le fer solide existe, il est seul dans sa phase, et son activité vaut 1. On ne peut donc pas parler de domaine de prédominance ; on parle de domaine d'existence. Ex :  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$

On fixe arbitrairement la concentration introduite en  $\text{Fe}^{2+}$ .

**c – Une espèce est en solution, l'autre est gazeuse**

Ici, il faut imposer 2 conditions : la concentration de l'ion et la pression du gaz à la frontière.

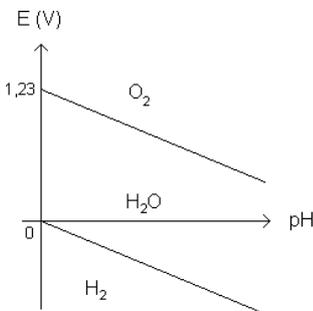
**2 – Exemples d'utilisation**

Domaine de prédominance pour l'élément Fe aux nombres d'oxydation 0, II, III.

Domaine de prédominance pour l'élément Cu aux nombres d'oxydation 0, I, II.

**VI Diagrammes potentiel–pH**

**1 – Diagramme potentiel–pH de l'eau**



$\text{H}_2\text{O}$  intervient dans 2 couples :  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ( $E^0 = 0 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 1,23 \text{ V}$ ).

Couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  : On cherche l'équation de la frontière ( $E = f(\text{pH})$ ). Pour cela on fixe arbitrairement la valeur de la pression en  $\text{H}_2$  à la frontière (on choisit 1 bar).  
 $E = -0,06 \text{ pH}$  [ demo ]

Couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$  [ demo ]

Dans le domaine de stabilité de l'eau, elle est inerte du point de vue rédox. Les oxydants forts ne sont pas stables dans l'eau. Elle les réduit avec formation de  $\text{O}_2$ .

**2 – Diagramme de potentiel–pH du fer**

On considère 2 couples redox :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0_2 = 0,77 \text{ V}$ ) et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $E^0_1 = -0,44 \text{ V}$ )

Deux précipités :  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $\text{pK}_{s1} = 15,1$ ) et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_{s2} = 38,0$ )

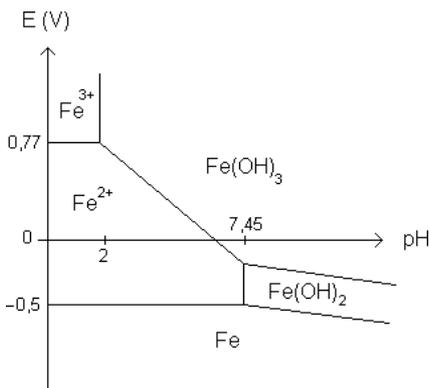
On travaille pour une concentration totale en élément Fer dissous  $c = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  aux frontières.

On détermine d'abord le pH de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  : 7,45 et 2,0 respectivement.

On considère ensuite les différents couples :

- $\text{Fe}^{(III)}/\text{Fe}^{(II)}$ 
  1. Si  $\text{pH} < 7,45$ , on considère le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$
  2. Si  $\text{pH} > 7,45$ , on considère le couple  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ . On est amené à calculer son potentiel
- $\text{Fe}^{(III)}/\text{Fe}^{(III)}$ 
  1. Si  $\text{pH} < 2$ , on considère le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
  2. Si  $2 < \text{pH} < 7,45$ , on considère le couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ .
  3. Si  $\text{pH} > 7,45$ , on considère le couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Puisque  $\text{Fe}^{(III)}$  a un domaine de stabilité disjoint de  $\text{Fe}^{(0)}$ , on prévoit des réactions d'amphotérisation avec formation de  $\text{Fe}^{(III)}$ .



[ DEMO ]

# STRUCTURE DE LA MATIERE

## 8 – Structure atomique de la matière

### I Le noyau atomique

L'atome, dont les dimensions sont de l'ordre de  $10^{-10}$  m et dont la masse est de l'ordre de  $10^{-26}$  kg, est le constituant ultime de la matière. L'existence de son noyau a été mis en évidence par Rutherford en 1911.

Z = Nombre de protons = Numéro atomique                      A = Nombre de nucléons (masses)

Unité de masse favorisée : unité de masse atomique, voisine de la masse d'un nucléon :  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg.

Nucléide = ensemble des noyaux ayant Z et A donnés. Isotope d'un élément = ensemble des noyaux ayant Z donné.

L'instabilité de certains isotopes est à l'origine de la radioactivité.

Rayon du noyau :  $r = r_0 \sqrt[3]{A}$                       où  $r_0 = 1,2 \text{ fm} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ .  $\Rightarrow$  densités énormes

$\delta m = Z m_p + (A - Z) m_n - m_{\text{noyau}}$  est appelé le défaut de masse du noyau ( $> 0$ ).

$\delta m c^2$  est l'énergie de liaison ou de cohésion du noyau, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir au noyau pris au repos pour le décomposer en ses nucléons libres (sans interaction) et au repos.

$\delta m c^2 / A$  est l'énergie moyenne de liaison par nucléon ; il permet de déterminer la stabilité des noyaux.

On a constaté que  $\delta m c^2 / A$  avait un maximum pour A voisin de 100  $\rightarrow$  2 réactions nucléaires possibles :

Réaction de fission : Noyaux lourds instables, qui se brisent (réacteurs, bombe A)

Réaction de fusion : Noyaux légers qui s'agglutinent ; ceci nécessite une énergie d'activation très élevée ; elle se produit dans les bombes H et les étoiles.

### II L'atome

$m_p/m_e = 1836$ .                       $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Mole = quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone 12.  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Element chimique = l'ensemble des atomes ayant Z donné. Représentation :  ${}^A_Z X$

Deux isotopes ne diffèrent que par le nombre de neutrons, or les propriétés chimiques sont liées aux électrons donc deux isotopes ont les mêmes propriétés chimiques. Par contre, le fait qu'ils aient des noyaux différents impliquent qu'ils ont des propriétés physiques différentes.

Masse molaire atomique = masse d'une mole d'atomes de l'élément considéré, masse moyenne en cas d'isotope.

Ex :  $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g/mol}$ .

## 9 – Les nombres quantiques

### I Etude expérimentale de la quantification de l'énergie des atomes : modèle de Bohr

Cas de l'atome d'hydrogène : Les nombres d'onde du spectre de l'hydrogène sont donnés par la formule de Ritz :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{où} \quad p > n \text{ et } (p, n) \in (\mathbb{N}^*)^2 \text{ et } R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ (constante de Rydberg)}$$

Les photons émis possèdent une énergie  $h\nu$ . L'énergie emmagasinée par un atome ne peut prendre que certaines valeurs particulières, formant une suite discontinue, car ses variations correspondent à l'absorption ou à l'émission d'un photon :

On a  $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$  où n est appelé le nombre quantique principal.

$$\text{On a : } h R_H c = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV.}$$

Distance noyau-électron :  $n^2 \times 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Si  $n = \infty$ ,  $E_n = 0$  : l'atome est dit en état ionisé ; l'électron est complètement séparé du noyau, qui devient un ion.

Si  $n \in \mathbb{N}^* \setminus \{1\}$ , l'atome est dit en état excité.

Si  $n = 1$ , l'atome est dit en état fondamental.

Rem<sub>1</sub> : l'obtention d'un spectre nécessite l'excitation d'un grand nombre d'atomes, qui pourront subir toutes sortes de transitions (n quelconque).

Rem<sub>2</sub> : en pratique, on mesure le spectre de H<sub>2</sub> et non de H. Mais dès qu'on les excite, H<sub>2</sub> devient 2H.

Rem<sub>3</sub> : dans la formule de Ritz,  $n = n_{\text{après émission d'un photon}}$  et  $p = n_{\text{avant émission}}$ .

## II Les 4 nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome est défini par les valeurs de quatre paramètres, qui sont les quatre nombres quantiques  $n, \ell, m,$  et  $s$  :

- $n \in \mathbb{N}^*$  nombre quantique principal.  $n$  caractérise une couche, notée K ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), M ( $n=3$ ), ...
- $\ell \in \{0, \dots, n-1\}$  nombre quantique secondaire.  $(n, \ell)$  caractérise une sous-couche. Notation : s p d f.
- $m \in \{-\ell, \dots, \ell\}$  nombre quantique magnétique.  $(n, \ell, m)$  caractérise une case quantique (orbitale).
- $s \in \{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\}$  spin.  $(n, \ell, m, s)$  caractérise un électron (principe de Pauli)

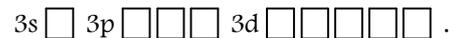
# 10 – Organisation électronique des atomes

## I L'organisation du nuage électronique

n	$\ell$	m	s	Nombre d'électrons	
				Par sous-couche	Par couche
1 (K)	0 (1s)	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	2
2 (L)	0 (2s)	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	8
	1 (2p)	-1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
		0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
+1		$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$			
3 (M)	0 (3s)	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	18
	1 (3p)	-1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
		0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
		+1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
	2 (3d)	-2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	10	
		-1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
		0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
		1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		
		2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$		

On représente souvent les cases quantiques par des carrés.

Ex : couche M



## II La capacité d'accueil des niveaux d'énergie

Principe de Pauli :  $\forall$  A atome,  $\forall (n, \ell, m, s) \in \mathbb{R}^4, \#\{e^- \in A, e^- \text{ a les caractéristiques } (n, \ell, m, s)\} \leq 1$ .

Ou encore : l'application qui à un électron associe ses 4 nombres quantiques est injective.

Le nombre d'électrons maximum dans une sous-couche  $\ell$  est de  $2 \times (2\ell + 1) \rightarrow [2, 6, 10, 14]$ .

Le nombre d'électron maximum dans une couche  $n$  est de  $2n^2 \rightarrow [2, 8, 18...]$

Dans une case quantique, un électron seul est appelé impair ou célibataire, représenté par ↑ ; si 2 électrons

occupent une même case, ils sont dits appariés, et constituent une paire ou un doublet. Ils sont représentés par ↑↓.

L'orientation différente rappelle que leurs spins sont opposés.

## III La configuration électronique

La configuration obéit à la loi générale selon laquelle un système adopte spontanément l'état dans lequel son énergie totale est minimale, car c'est le plus stable. Pour connaître l'ordre des cases quantiques les moins énergétiques, on fait appel à la règle de Klechkowski (attention, il existe des exceptions) :

Pour passer de la case quantique  $(n, \ell)$  à la suivante :

- si  $\ell \neq 0$  (pdf), alors  $\ell' = \ell - 1$  et  $n' = n + 1$  (on descend selon  $n + \ell = c^{te}$ )

- si  $\ell = 0$  (s), alors on prend la diagonale suivante, avec  $\ell'$  max et  $n'$  min.

Elle est équivalente à la règle  $(n + \ell)$  minimal.

	2	6	10	14
1s				
2s	2p			
3s	3p	3d		
4s	4p	4d	4f	

Exceptions : Certains éléments dont le niveau d est incomplètement rempli. Il y a transfert d'électrons vers cette sous-couche d depuis des couche qui la précède (du point de vue de l'énergie).

d++; prec--; // Cr24, Cu29, Nb41, Mo42, Ru44, Rh45, Ag47, La57, Ce58,  
// Gd64, Ac89, Th90, Pa91, U92, Np93, Cm96

d += 2; prec -= 2; // Pd46

d++; precprec--; // Pt78, Au79

Ex :  ${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$        ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$        ${}_{29}\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ .

Règle de Hund : les électrons se placent d'abord à raison de 1 par case et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases.

Couche de valence : sous-couche correspondant à  $n$  maximal. Mais s'il y a une sous-couche d incomplète de l'avant-dernier  $n$ , ses électrons y participent aussi. Pour la décrire, on utilise la représentation des cases quantiques, ou bien la représentation de Lewis.

Représentation de Lewis : autour de l'élément sont représentées les cases quantiques de valence.

— ou •      doublet d'électron      •      électron célibataire

(rien) ou  $\square$  case quantique inoccupée  $\oplus\dots$  charge éventuelle.

⊗ Il ne faut pas confondre un doublet d'électron et une charge négative. (X1999)

## 11 – Classification périodique des éléments

### I Origine de la classification périodique des éléments

On connaît les éléments de numéros 1 à 103. 90 d'entre eux se trouvent dans la nature.  
 Vers 1860, on a constaté qu'en les rangeant par masse atomique croissante qu'il apparaissait une périodicité dans leurs propriétés (celles de l'atome isolé, comme le rayon atomique, l'énergie d'ionisation ou le nombre de liaisons qu'il peut former avec d'autres atomes, ou celles du corps simple correspondant comme les températures de changement d'état ou la capacité à réagir avec une autre espèce chimique). La classification périodique des éléments actuellement utilisée dérive directement de celle de Mendeleiev (chimiste russe, 1834–1907) en 1869, qui était incomplète mais qui possédait les cases manquantes.

### II La classification périodique moderne

On a adopté le numéro atomique Z comme critère de classification (plus de masse atomique) → quelques permutations. Dans le tableau :  
 une colonne = une famille (1 à 18) une ligne = une période (numérotée de 1 à 7).  
 A gauche et au centre : métaux (solides à part Hg) sauf H.  
 A droite (sauf colonne 18) : non-métaux...

### III Classification périodique et configuration électronique

Selon la place de l'élément, on le qualifiera d'"élément s", "élément p", "élément d" ou élément de transition, "élément f". On peut déterminer facilement la configuration de la couche de valence. Une configuration électronique externe comportant 8 électrons appariés en 4 doublets constitue un octet (colonne 18)

#### Moyens mnémotechniques

Ligne 2 : Lili Bavarde Bien Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor.  
 Ligne 3 : Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent. (attention le dernier c'est Argon)  
 Colonne 1 : Alcalins  
 Colonne 17 : Halogènes  
 Colonne 18 : Gaz nobles

	Alcalins																		Gaz nb.											
K 1	H	Alcalino-terreux																Hal.	He	2										
L 2	Li	Be	Métaux de transition										B	C	N	O	F	Ne	10											
M 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	18											
N 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	36											
O 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	54											
P 6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	86											
Q 7	Fr	Ra	Ac																											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8												
	ns <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup>	(n-1)d <sup>1</sup> ns <sup>2</sup>	...				(n-1)d <sup>10</sup> ns <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>1</sup>	...		ns <sup>2</sup> np <sup>6</sup>																		
	Lanthanides																Ce	Fr	Bd	Fm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Actinides																Th	Fa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Remplissage de la sous-couche (n - 2)f

ATTENTION En fait il n'y a pas de définition arrêtée du nombre d'électrons de valence. Cela dépend des sources.  
 Vers le haut et à droite : électronégativité maximale, énergie de première ionisation maximale  
 Vers la gauche et le bas rayon atomique maximal.

K 1	1s																	1s	
L 2	2s											2p							
M 3	3s											3p							
N 4	4s	3d										4p							
O 5	5s	4d										5p							
P 6	6s	5d										6p							
Q 7	7s																		
																	4f		
																	5f		

La couche de valence ne peut contenir que des électrons s ou p, car ses électrons d ou f "arrivent" seulement lorsqu'elle n'est plus couche externe. Le nombre d'électrons de valence est donc toujours compris entre 1 et 8.

Remarques :

- Les éléments des blocs s et p d'une même colonne présentent des propriétés très voisines.
- Les alcalins (1<sup>e</sup> colonne) sont des éléments très actifs, avec un potentiel d'ionisation très faible.
- Les halogènes (F, Cl, Br, I, At) ont des potentiels d'ionisation très élevés.
- Les gaz nobles (ou inertes, ou rares) (colonne 18) existent sous forme d'atomes non associés en molécules. Ils ne sont ni rares (Argon présent dans l'atmosphère) ni inertes.
- Les éléments de transition (bloc d) d'une même ligne ont des propriétés analogues. Les électrons (n-1)d jouent un rôle important dans la formation des complexes.
- Les lanthanides et les actinides (bloc f) ont des propriétés chimiques très voisines.

## 12 – Structure électronique des molécules

### I Théorie de Lewis : liaisons covalentes localisées

Par mise en commun de doublets d'électrons appelés doublets liants (doublet pouvant provenir des deux ou d'un seul atome), les atomes constituant une molécule vont s'associer de façon à ce que chacun d'entre eux tende vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

Le schéma représentant l'ensemble des liaisons et des doublets non liants au sein d'une molécule est la structure de Lewis de la molécule.

Règle de l'octet : la stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la 2<sup>e</sup> ou de la 3<sup>e</sup> période est entourée de 4 doublets d'e<sup>-</sup> (liants ou non liants). Les atomes de la 1<sup>e</sup> période ne cherchent à s'entourer que d'un seul doublet d'e<sup>-</sup> (H et He).

Quand le maximum de 8 électrons ne peut être obtenu (H–Be–H ; Li–H ; B–H<sub>3</sub>), on dit qu'il comporte des lacunes électroniques, où une lacune est un doublet manquant. Elle est représentée par : □.

La règle de l'octet est également un outil inadapté pour expliquer l'existence, par exemple, de PCl<sub>5</sub> (ou SF<sub>6</sub>), qui comporte plus d'électrons que prévu. Ces composés sont dits hypervalents.

Règles pour construire la structure de Lewis d'une molécule :

1. On compte le nombre N<sub>e</sub> d'électrons de valence de l'espèce considérée.  $N_e = \sum N_v - z$ , où N<sub>v</sub> est le nombre d'électrons de valence de chaque atome et z la charge globale de l'espèce. On en déduit le nombre de doublets.  
N<sub>v</sub>(H) = 1    N<sub>v</sub>(O) = 6    N<sub>v</sub>(Cl) = 7    N<sub>v</sub>(C) = 4    N<sub>v</sub>(As) = 5    N<sub>v</sub>(N) = 5    N<sub>v</sub>(P) = 5
2. Disposer les symboles chimiques de manière à ce que les atomes terminaux entourent les atomes centraux. Les H acides sont à lier à des O s'ils sont présents ou à l'atome central par défaut.
3. Utiliser d'abord des doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins.
4. Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre nécessaire de doublets non liants (sauf pour H qui est toujours monovalent).
5. Reporter tous les doublets restants et l'e<sup>-</sup> célibataire quand N<sub>e</sub> est impair sur les atomes centraux et regarder s'ils obéissent à la règle de l'octet.
6. S'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet, envisager une ou plusieurs liaisons multiples.
7. Attribuer à chaque atome sa charge formelle.

Si le doublet liant provient d'un seul atome, l'autre possédant une lacune électronique (liaison covalente dative ou de coordination), il apparaît alors sur chaque atome une charge dite formelle.

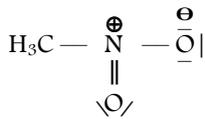
$$\text{On a } C_F = (N_v - N_{\text{électrons de l'atome lié}}) e = (N_v - (2 N_{\text{doublets non liants}} + N_{\text{doublets liants}})) e$$

La somme des charges formelle des atomes d'une espèce donnée est égale à la charge portée par cette espèce.

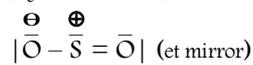
Exemples :



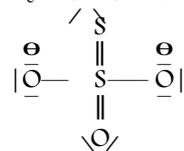
N<sub>e</sub> = 3 + 4 + 5 + 6 = 18

SO<sub>2</sub> (résonance ; ✓)

N<sub>e</sub> = 6 × 3 = 18

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (✓ pour H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)

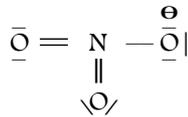
N<sub>e</sub> = 6 × 5 + 2 = 32



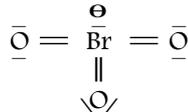
N<sub>e</sub> = 4 + 6 = 10

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (✓)

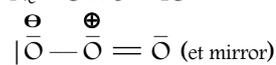
N<sub>e</sub> = 5 + 18 + 1 = 24

BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

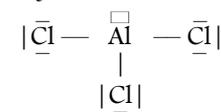
N<sub>e</sub> = 18 + 7 + 1 = 26

O<sub>3</sub> (résonance ; ✓)

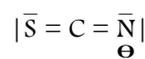
N<sub>e</sub> = 3 × 6 = 18

AlCl<sub>3</sub>

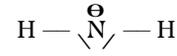
N<sub>e</sub> = 3 + 7 × 3 = 24

SCN<sup>-</sup>

N<sub>e</sub> = 6 + 4 + 5 + 1 = 16

NH<sub>2</sub><sup>-</sup>

N<sub>e</sub> = 5 + 3 = 8



## II Liaisons délocalisées : résonance ou mésomérie

On écrit les différentes formules de Lewis pour une espèce chimique et on ne conserve que les plus probables. Lorsqu'après sélection, plusieurs représentations de même poids demeurent et qu'elles ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, alors l'espèce chimique ne peut pas être décrite correctement par une seule formule de Lewis. La méthode de la mésomérie utilise l'ensemble de ces formules dites formes mésomères ou structures de résonance. Aucune de ces formes n'a d'existence physique. Elles doivent être considérées simultanément. La molécule réelle est une sorte de moyenne entre ces structures fictives.

Un composé ainsi schématisé n'est pas un mélange de molécules correspondant à chaque forme limite ; ce n'est pas non plus une structure qui vibrerait entre ces différentes représentations. La structure réelle est dite hybride de résonance entre les formes mésomères.

Ex : NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, benzène (cycle 6), SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>.

Formes mésomères les plus probables :

- Formes vérifiant la règle de l'octet pour tous les atomes (sauf pour les exceptions : P, S, Li, Be, B, lignes 4 5 6)  
Ex : CO<sub>2</sub> (tant pis pour les charges formelles)
- Formes pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelle est minimale.  
Ex : SO<sub>2</sub> (le soufre peut être hypervalent)
- Formes pour lesquelles les charges négatives se situent sur les atomes les plus électronégatifs et inversement.

## III Théorie de Gillespie

Autour de chaque atome, les doublets d'e<sup>-</sup> (liants ou non liants) s'éloignent au maximum les uns des autres de façon à minimiser leur énergie de répulsion. Formulation VSEPR (valence shell electron pair repulsion) : AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub>.

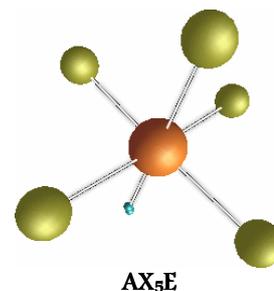
Rem : un doublet liant est toujours plus éloigné de l'atome central qu'un doublet non liant.

Répulsion non liant–non liant > répulsion non liant–liant > répulsion liant–liant.

Un doublet libre provoque l'ouverture des angles E–A–X le mettant en jeu et la fermeture des angles X–A–X.

Les liaisons multiples sont à être considérées comme des simples. Ex : CO<sub>2</sub> a une géométrie en AX<sub>2</sub>.

Formule	Géométrie	Angle	Exemple
<b>AX<sub>2</sub></b>	linéaire	180°	BeCl <sub>2</sub>
AX <sub>2</sub> E	coudée		SiH <sub>2</sub>
AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	coudée	105°	OH <sub>2</sub>
AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	linéaire		XeF <sub>2</sub>
<b>AX<sub>3</sub></b>	trigonale plane	120°	BF <sub>3</sub>
AX <sub>3</sub> E	pyramidale		NH <sub>3</sub>
AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	forme en T		ClF <sub>3</sub>
<b>AX<sub>4</sub></b>	tétraédrique	109,5°	CH <sub>4</sub>
AX <sub>4</sub> E	papillon		SF <sub>4</sub>
AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	carré plan		XeF <sub>4</sub>
<b>AX<sub>5</sub></b>	bipyramidale trigonale	120° ou 90°	PCl <sub>5</sub>
AX <sub>5</sub> E	pyramide à base carrée		BrF <sub>5</sub>
<b>AX<sub>6</sub></b>	octaédrique	90°	SF <sub>6</sub>



## 13 – Structure cristalline

L'état solide correspond à un empilement d'entités chimiques qui occupent des positions bien définies dans l'espace. Ici, on ne peut pas négliger les interactions entre particules comme on le fait par exemple dans le cas de l'état gazeux. On distingue 2 type d'arrangements :

- solides amorphes ou verres, dans lesquels l'assemblage des entités ne présente pas d'ordre à grande distance.
- solides cristallins, où, au contraire, l'assemblage est très régulier.

### I Généralités sur les cristaux

Maille = la plus petite partie d'un cristal qui, par des translations, permet de reconstituer le cristal.

On choisira celle dont les sommets contiennent une particule, donc les axes sont parallèles aux axes de symétrie, et dont le volume est le plus faible possible.

Dans la description de la maille, on remplacera les différentes entités par des points appelés nœuds du réseau.

Réseau = ensemble des nœuds.

Motif = réseau lorsque l'on a remplacé les nœuds par les entités.

Pour une maille, on définit :

- ♦ la coordination = nombre de voisins tangents à une sphère quelconque du motif.
- ♦ la compacité  $C$  = rapport entre le volume des sphères et le volume réel occupé par l'ensemble des sphères. C'est un nombre compris entre 0 et 1.
- ♦ les sites : dans le volume perdu, on peut définir des cavités où on pourra éventuellement placer d'autres atomes. On définit des sites tétraédriques (autour de 4 atomes) et octaédriques (autour de 6 atomes), et éventuellement des sites cubiques (autour de 8 atomes).

### II Les cristaux métalliques

Les particules concernées sont les métaux des colonnes 1 et 2, ainsi que les métaux de transition du bloc d.

L'état métallique est caractérisé par tout un ensemble de propriétés physiques parmi lesquelles une aptitude particulière à la conduction de la chaleur et du courant électrique, un éclat particulier, une densité élevée.

On a un réseau d'ions  $M^+$  qui occupent des positions fixes et qui se reproduisent périodiquement. Ces ions sont liés entre eux par des liaisons covalentes localisées. Les électrons, environ 1 par atome métallique, peuvent se déplacer facilement dans les champ des ions positifs. Ces électrons libres sont appelés électrons de conduction. Ils sont responsables de la conductivité électrique.

La cohésion du système provient de l'interaction électrostatique entre les électrons libres et les cations.

L'expérience montre que les cristaux métalliques sont parmi les plus compacts.

Notion d'empilement compact : le système est décrit par une succession de plans ; pavage suivant des losanges (plan A). Les atomes de la 2<sup>e</sup> couche viennent se placer dans les creux laissés par les atomes de la 1<sup>e</sup>. Cependant, 2 cavités consécutives ne seront pas occupées à cause de la taille des sphères. Pour les atomes de la 3<sup>e</sup> couche, 2 possibilités sont envisageables :

- ♦ Soit les centres des atomes se projettent sur les centres des cavités laissées libres dans la 1<sup>e</sup> couche ; on obtient alors un pavage de type ABCABC, qui définit le système cubique à faces centrées (c. f. c.).

Nombre d'atomes par maille :  $8/8 + 6/2 = 4$ . Ici, on a :  $a : a \sqrt{2} = 4 r$ .

Sites : octaédriques = centre du cube + milieu de chaque arête =  $1 + 12/4 = 4$ .

tétraédriques = centres des 8 huitièmes de cube = 8.

Ex : Ni, Cu, Ag, Au, Al

- ♦ Soit les centres des atomes se projettent sur ceux des atomes de la 1<sup>e</sup> couche ; on obtient alors un pavage ABABAB, qui définit le système hexagonal compact (h. c.)

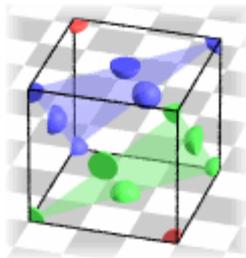
Nombre d'atomes par maille :  $8/8 + 1 = 2$ . Ici, on a :  $c = a \sqrt{8/3}$

Sites : octaédriques = sites entre  $A_1$  et B et entre B et  $A_2 = 2$ .

tétraédriques = au dessus et en dessous du point sur B + sur les arêtes verticales, cotes  $3c/8$  et  $5c/8$   
 $= 2 + 4 \times 2/4 = 4$ .

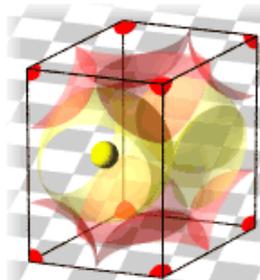
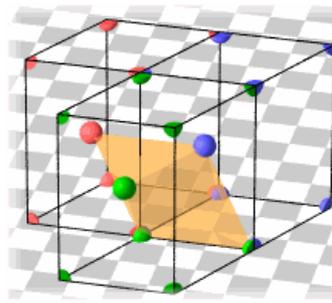
Ex : Be, Mg, Zn, Cd.

⊗ Il faut bien connaître cette structure, et utiliser le repère usuel (X1999).

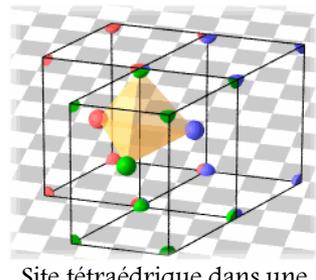


Maille c. f. c.

Les couches ABCABC sont des plans inclinés orthogonaux à (1, 1, 1)

Maille h. c., repère usuel  
Les couches ABAB sont des plans horizontaux

Site octaédrique dans une structure h. c.

Site tétraédrique dans une structure h. c., à la cote  $5c/8$ .

Dans les deux cas, la coordinence est de 12 et la compacité  $C = 0,74$ .

- ◆ Une 3<sup>e</sup> possibilité est envisageable : le réseau cubique centré (c. c.). Il est moins compact.  
Nombre d'atome par maille :  $8/8 + 1 = 2$ .  
 $a\sqrt{3} = 4r$  ; Coordinence : 8 ;  $C = 0,68$ .  
Ex : alcalins, Ba, Fe<sub>α</sub>. Autre appellation : structure "pseudo-compacte"

### III Les cristaux covalents

Dans ces structures, il est impossible de mettre en évidence des entités chimiques individualisées. Aux nœuds du réseau, on trouve des atomes. La cohésion du système est assurée par des liaisons covalentes entre ces atomes. Un tel cristal constitue une macromolécule de taille infinie. Ex : diamant, graphite, silicium.

- ◆ Le diamant : variété allotropique du carbone. Les atomes C sont sur un c. f. c. avec occupation d'un site tétraédrique sur 2 par un atome C. Chaque atome C est au centre d'un tétraèdre régulier dont les 4 sommets sont occupés par des atomes C. La maille contient en propre  $8/8 + 6/2 + 4 = 8$  atomes C. Coordinence = 4.
- ◆ Le graphite : l'autre variété allotropique du carbone. Structure covalente en feuillets (où organisation suivant des hexagones). Les plans se succèdent suivant l'ordre ABAB. Cela correspond à une structure h. c.

### IV Les cristaux ioniques

On trouve aux nœuds du réseau, alternativement des cations et des anions. Il n'est pas possible d'isoler une molécule individualisée mais la répartition des ions est telle que l'ensemble du réseau est électriquement neutre. La stabilité du système est assurée par la plus grande attraction entre ions de signes contraires par rapport aux répulsions entre ions de même signe.

On note  $r_+$  et  $r_-$  les rayons ioniques respectifs des cations et des anions.

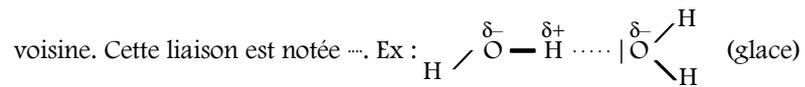
- ◆ Structure du chlorure de césium CsCl : Cl<sup>-</sup> est sur un système cubique ; Cs<sup>+</sup> est placé au centre du cube. La maille contient 1 anion et 1 cation. Coordinence = 4. On a  $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/2$ .  
Il faut que les ions de même signe ne soient pas en contact. Les anions étant en général plus gros que les cations, cette condition limite est imposée par les anions. On doit avoir  $2r_- \leq a$ . D'où :  $0,732 \leq r_+/r_- < 1$ .
- ◆ Structure du chlorure de sodium NaCl : Cl<sup>-</sup> est sur un système c. f. c. ; Na<sup>+</sup> occupe le milieu des 12 arêtes et le centre du cube (c'est-à-dire les sites octaédriques du c. f. c.). En fait, Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> constituent 2 structures c. f. c. décalées de  $a/2$  le long d'une arête du cube. La maille contient 4 anions et 4 cations. Coordinence = 6. On a  $r_+ + r_- = a/2$ . Ici, il faut  $4r_- \leq a\sqrt{2}$ . D'où :  $0,414 \leq r_+/r_- < 0,732$ .
- ◆ Structure du sulfure de zinc ou blende ZnS : Zn<sup>2+</sup> est sur un système c. f. c. ; S<sup>2-</sup> occupe la moitié des sites tétraédriques. La maille contient 4 anions et 4 cations. Coordinence = 4. On a  $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/4$ . On a ici :  $0,225 \leq r_+/r_- \leq 0,414$
- ◆ Structure du difluorure de calcium ou fluorine CaF<sub>2</sub> : Ca<sup>2+</sup> est sur un c. f. c. ; F<sup>-</sup> occupe tous les sites tétraédriques. La maille contient 8 anions et 4 cations. Coordinence = 8 pour Ca<sup>2+</sup>, 4 pour F<sup>-</sup>.  $0,732 \leq r_+/r_- \leq 1$  (Ca<sup>2+</sup> occupent des sites cubiques)

### V Les cristaux moléculaires

Ici, les nœuds du réseau sont occupés par des molécules individualisées. La cohésion du réseau est assurée par des liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogène. Il n'y a pas mise en commun d'e<sup>-</sup>. La cohésion est faible.

- ◆ La liaison de Van der Waals résulte de l'attraction des électrons d'une molécule par les noyaux des molécules voisines. L'intensité de cette attraction augmente avec le nombre d'électrons de la molécule.  
Ex : CO<sub>2</sub>, dihalogènes.

- ♦ La liaison hydrogène résulte de l'attraction d'un atome H d'une molécule (atome légèrement positif car lié à un atome beaucoup plus électronégatif que lui comme O ou N) par le doublet libre d'un atome O d'une molécule voisine. Cette liaison est notée .... Ex :



Conclusion : on peut classer les principaux types de liaison en deux groupes :

- Les liaisons intramoléculaires ou liaisons chimiques, qui sont relativement fortes.
  - Liaison ionique
  - Liaison covalente
  - Liaison métallique
- Les liaisons intermoléculaires ou liaisons physiques, qui sont relativement faibles.
  - liaison hydrogène
  - liaison de Van der Waals

## 14 – Résultats de l'équation de Schrödinger pour un système hydrogénéoïde

Un système hydrogénéoïde est un système à un seul  $e^-$  : H,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ . Le modèle de Bohr permet de trouver les niveaux d'énergie des différents états du système hydrogénéoïdes et permet d'interpréter correctement leur spectres d'émission et d'absorption. Par contre son extension aux atomes polyélectroniques et à l'étude des liaisons chimiques a échoué. La mécanique quantique donne des résultats identiques pour les systèmes hydrogénéoïdes et de plus peut être appliquée aux atomes polyélectroniques et aux molécules.

### I Elements de mécanique quantique

En mécanique quantique, on garde l'idée selon laquelle l'énergie est quantifiée. Par contre, la représentation selon laquelle les électrons ont des trajectoires stables bien définies est abandonnée. Cette notion est remplacée par la notion de probabilité de présence.

Dans le modèle ondulatoire de l'atome, on considère qu'on peut seulement connaître la probabilité de présence de chaque  $e^-$  en un point de l'espace entourant le noyau.

♦ Principe d'incertitude d'Heisenberg : si une masse  $m$  est en mouvement sur une trajectoire avec une vitesse  $v$ , on ne peut connaître exactement au même moment sa position et sa quantité de mouvement  $p = mv$ .

Si on appelle  $\Delta x$  l'incertitude sur la position  $x$  et  $\Delta p$  l'incertitude sur la quantité de mouvement, on a :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \text{ ou encore } \Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}.$$

Si  $m$  est grande,  $\Delta x \Delta v$  peut être très petit : c'est le cas des phénomènes macroscopiques qui font l'objet de la mécanique classique.

Si  $m$  est très petite, on ne peut plus ignorer  $\Delta x$  et  $\Delta v \rightarrow$  conception probabiliste du mouvement des électrons.

♦ Notion de fonction d'onde : en mécanique quantique, l'électron n'est pas décrit comme une masse ponctuelle à laquelle  $m$  associe une trajectoire mais comme une fonction d'onde notée  $\psi$ .  $\psi$  dépend des coordonnées du point de l'espace considéré. La fonction d'onde n'a pas, pour elle-même, de signification physique. Par contre, la valeur de son carré représente la densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré.

$dP = \psi^2(x, y, z) dx dy dz$  est la probabilité de trouver l'électron dans le volume infinitésimal  $d\tau = dx dy dz$  entourant le point  $(x, y, z)$ .

Propriétés de  $\psi$  :

- \*  $\psi$  tend vers 0 lorsque le point est à l'infini. L'atome n'a pas de limite précise dans l'espace.
- \*  $\iiint_{\text{espace}} \psi^2 d\tau = 1$ . On dit que  $\psi$  est normée, ou normalisée.
- \* En régime stationnaire,  $\psi$  ne dépend pas du temps.
- \*  $\psi$  est continue.

♦ Equation de Schrödinger : Les fonctions d'onde sont inaccessibles à la mesure. On ne peut pas les calculer a priori. Elles sont solution d'une équation différentielle appelée équation de Schrödinger (1927) :

pour un électron de masse  $m$ , 
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi = E \psi$$

où :

- \*  $\hbar = h / 2\pi$  est la  $h$  constante de Planck réduite
- \*  $\Delta$  est l'opérateur Laplacien :  $\Delta \psi = \partial^2 \psi / dx^2 + \partial^2 \psi / dy^2 + \partial^2 \psi / dz^2$ .
- \*  $V$  est l'énergie potentielle de l'électron (interaction avec le noyau). Ce n'est pas une constante.
- \*  $E$  est l'énergie totale de l'électron (constante).
- \*  $m$  est sa masse

On écrit cette équation sous la forme condensée  $H\psi = E\psi$ , où  $H$  est un opérateur appelé hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V.$$

Les fonctions solutions sont appelées fonctions propres de l'opérateur  $H$  et les valeurs  $E$  associées sont les valeurs propres. Parmi les solutions trouvées, on ne retient que celles qui ont un sens physique ( $\iiint_{\text{espace}} \psi^2 d\tau = 1$ ,  $\psi$  est finie et continue). [ exemple de résolution : particule dans un puits de potentiel.  $E$  est quantifiée ]

### II Solutions de l'équation de Schrödinger pour un système hydrogénéoïde

Ici  $V(r) = -\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$

Bref, on trouve (par magie) que les valeurs propres de  $H$  sont de la forme :

$$E_n = -\frac{m e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} \text{ eV. } (n \geq 1).$$

L'expression des fonctions propres dépend de 3 nombres quantiques  $n, \ell, m$ . Chaque fonction propre d'un système hydrogénoïde est caractérisée par le triplet  $(n, \ell, m)$ . Chaque fonction d'onde ou orbitale solution correspond à une case quantique du modèle de Bohr. Le principe de Pauli s'applique aux orbitales comme aux cases quantiques : il ne peut y avoir au sein d'un atome plus de 2  $e^-$  dans l'état défini par une orbitale ; l'état de ces 2  $e^-$  est décrit par la même fonction d'onde mais leurs spins sont opposés. La même nomenclature sert à désigner les cases quantiques et les orbitales. La correspondance entre cette nomenclature et les valeurs des nombres quantiques est aussi la même. Cependant une orbitale définit non seulement un niveau d'énergie mais aussi la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'électron se trouve le plus souvent pour une énergie donnée.

Description des orbitales atomiques : On appelle orbitale atomique (OA) les fonctions propres de l'équation de Schrödinger  $H\psi = E\psi$ . On travaille en coordonnées sphériques.

Toutes les orbitales atomiques peuvent se mettre sous la forme :  $\psi_{n, \ell, m} = R_{n, \ell}(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$

$R_{n, \ell}$  est la partie radiale de l'OA.  $Y_{\ell, m}$  est la partie angulaire de l'OA. On a :

$$\int_0^{\infty} R_{n, \ell}^2(r) r^2 dr = 1 \text{ et } \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell, m}^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

### 1 – Orbitale 1s ( $n = 1, \ell = 0, m = 0$ )

$$\psi_{1s} = \psi_{1,0,0} = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{4\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right), \text{ avec } a_0 = \frac{2 h \epsilon_0}{me^2} = 52,92 \text{ pm appelé "rayon de Bohr".}$$

$$Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \text{cste.}$$

Surface d'isodensité : sphères de centre O.

Densité radiale de probabilité =  $dP/dr$ , où  $dP$  est probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume compris entre 2 sphères de rayons  $r$  et  $r+dr$  :  $dP = \psi_{1s}^2 4\pi r^2 dr$ . Le maximum est atteint pour  $r = a_0/Z$ .

### 2 – Orbitale 2s ( $n = 2, \ell = 0, m = 0$ )

$$\psi_{2s} = \psi_{2,0,0} = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \text{ et } Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

En fait, pour toutes les orbitales s,  $\psi$  ne dépend que de  $r$ .

La densité radiale de probabilité présente 2 maximums, l'un à l'intérieur de la sphère nodale de rayon  $r = 2a_0/Z$  et l'autre à l'extérieur de celle-ci.

Surface nodale = surface où  $\psi = 0$ .

### 3 – Orbitales 2p ( $n = 2, \ell = 1, m \in \{-1, 0, +1\}$ )

$$\text{Pour H : } \psi_{2,1,0} = \psi_{2pz} = N z \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \psi_{2,1,\pm 1} = \psi_{2px} = N x \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \psi_{2,1,\pm 1} = \psi_{2py} = N y \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right).$$

avec  $N$  constante.

Ces 3 fonctions d'onde présentent des propriétés géométriques analogues, chacune privilégiant un axe particulier. Il suffit d'étudier l'orbitale  $2pz$ . On en déduira les caractéristiques des 2 autres.

Pour valeur donnée de  $z$ , la fonction  $\psi_{2pz}$  a la même valeur pour tous les points situés à une même distance de O. La fonction a donc la symétrie cylindrique. Oz : axe de révolution. D'autre part,  $\psi_{2pz}$  prend des valeurs opposées en 2 points symétriques au plan xOy, qui est un plan nodal.

Surfaces d'isodensité : formes en "8".

## 15 – L'atome polyélectronique

### I L'approximation orbitale

Un atome à  $N$  électrons constitue un problème à  $N+1$  corps. Pour  $N \geq 2$ , il faut faire des approximations.

Approximation de Born-Oppenheimer : Le noyau est considéré immobile.

Approximation monoélectronique ou orbitale : On néglige l'interaction des électrons entre eux. On peut donc écrire, pour He par exemple,  $\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \chi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot \chi_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ .  $\chi$  est une fonction d'onde qui décrit le comportement d'un seul électron : c'est une fonction monoélectronique appelée orbitale atomique OA.

L'équation de Schrödinger portant sur  $\psi$  se scinde en autant d'équations monoélectroniques qu'il y a d'électrons dans l'atome. Chaque fonction  $\chi_i$  est le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire :

$$\chi_{i, n, \ell, m} = R_{i, n, \ell}(r) Y_{i, \ell, m}(\theta, \varphi)$$

Energie des orbitales atomiques : L'énergie des OA dépend de  $n$  et de  $\ell$ . Pas de règle générale.

\* Pour une même valeur de  $\ell$ ,  $E \nearrow$  si  $n \nearrow$ . ( $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$  ;  $E_{2p} < E_{3p}$  ...)

\* Pour une même valeur de  $n$ ,  $E \nearrow$  si  $\ell \nearrow$ . ( $E_{2s} < E_{2p}$  ;  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \dots$ )

\* L'expérience montre que  $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}$ .

Les écarts énergétiques se réduisent quand  $n \nearrow$  et l'ordre énergétique des OA dépend alors de l'atome considéré.

## II Règles de Slater

L'attraction exercée par le noyau sur les électrons loins du noyau ( $n$  grand) est fortement diminuée par la présence des électrons situés sur les couches inférieures. Tout se passe comme s'ils subissaient l'action d'un noyau de charge plus petite que  $Z$ . Cette charge effective est notée  $Z^* = Z - \sigma$ .

$\sigma$  est une charge fictive appelée constante d'écran qui représente l'effet moyen exercé par les autres électrons. Elle dépend de l'OA occupée par l'électron considéré.

Ex : un électron 1s n'est pratiquement pas écranté par les électrons des OA 2s ou 2p mais il l'est un peu par l'autre électron 1s. Un électron 3s sera surtout écranté par les électrons des OA 1s, 2s et 2p et un peu par l'autre électron 3s, s'il existe.

Les règles de Slater sont des règles empiriques permettant de calculer, pour les  $\neq e^-$  d'un atome, les constantes d'écran agissant sur chaque électron.

Règles de Slater :

On répartit les OA en plusieurs groupes : (1s) ; (2s, 2p) ; (3s, 3p) ; (3d) ; (4s, 4p) ; (4d) ; (4f) ; (5s, 5p) ; (5d).

$\sigma$  est le même pour chaque électron du groupe. Il se comptabilise en sommant les contributions des autres électrons de l'atome :

Groupe de l'électron étudié	CONTRIBUTION DES AUTRES ELECTRONS						niveaux $n + 1, n + 2 \dots$
	niveaux $n - 2, n - 3 \dots$	niveau $n - 1$	niveau $n$				
			1s	s, p	d	f	
1s			0,30				0
s, p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

Rem : la charge effective ressentie par les électrons de valence est beaucoup plus faible que celle ressentie par les électrons de cœur.

⊗ Il faut connaître les règles de Slater, pour calculer  $E_i$  par exemple. (Centrale 1999)

Rayon des orbitales :  $\rho_i = \frac{n_i^2}{Z_i^*} a_0$  ( $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr, Cf. plus haut)

C'est la plus grande valeur finie de  $r$  pour laquelle la densité radiale de probabilité est maximale.

Lorsqu'on passe des OA internes aux OA externes,  $\rho_i$  augmente car  $n_i \nearrow$  et  $Z_i^* \searrow$ .

Le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que le rayon d'une orbitale de cœur.

Les électrons de valence sont donc les électrons les plus éloignés du noyau et ceux qui sont soumis à la charge effective la plus faible. C'est pourquoi ils sont plus sensibles aux perturbations extérieures et responsables des propriétés chimiques.

Le rayon des orbitales de valence donne donc une estimation du "rayon atomique" puisqu'il représente la distance la plus probable pour les électrons les plus externes.

Energie de l'atome : Dans un atome à plusieurs électrons, la charge nucléaire "ressentie" par l'électron  $i$  est  $Z_i^*$ . Par analogie avec le résultat obtenu pour les atomes hydrogénoïdes, la contribution de cet électron à l'énergie totale de l'atome est :

$$E_i = - \frac{13,6 Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} \text{ eV} \quad \text{où } n_i \text{ est le nombre quantique principal associé à l'électron } i.$$

$n_i^*$  est le nombre quantique principal apparent associé à l'électron  $i$  ( $n^* = n$  pour  $n \in \mathbb{N}_3$  ; après, bouf).

L'énergie totale est  $E = \sum E_i$ . Ex :  $E(\text{C}) = - 1027,38 \text{ eV}$ .

## III Evolution de certaines propriétés dans la classification

Energie de première ionisation (PI) =  $\Delta_r H^0$  de la réaction  $X_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + e^-$ . C'est une grandeur toujours positive. Elle représente l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à l'atome gazeux.

PI  $\nearrow$  dans le tableau vers la droite et vers le haut. Il en résulte que l'énergie du dernier niveau occupé diminue de gauche à droite le long d'une période.

Affinité électronique (AE) =  $-\Delta_r H^0$  de la réaction  $X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)}$ . AE  $> 0$  ssi la réaction libère de l'énergie.

Electronégativité = paramètre qui traduit l'affinité d'un atome pour les électrons. Il en existe plusieurs définitions.

Voici celle de Mullikan :  $x_M = (PI + AE)/2$  (le tout en kJ / mol)

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} \rightleftharpoons 96,5 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Rayon covalent : pour les molécules homonucléaires simplement liées ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ , ...), le rayon covalent est la moitié de la distance interatomique. On obtient ainsi les rayons covalents des halogènes, alcalins et H. Partant de ces valeurs, on obtient les rayons covalents d'autres atomes par différence :  $r_{cov}(B) = d(A-B) - r_{cov}(A)$ . On peut prévoir approximativement les longueurs des liaisons chimiques. Les résultats sont bons sauf lorsque les atomes liés présentent une forte différence d'électronégativité. Les valeurs calculées sont alors systématiquement plus grandes que les longueurs mesurées.

Rayon métallique = la moitié de la distance entre 2 atomes voisins d'un solide métallique.  $r_m > r_{cov}$ .

Rayon ionique = rayon apparent d'un atome ayant subi une modification de son cortège électronique.

Rayon atomique = distance  $\rho$  pour laquelle la densité de probabilité radiale associée aux électrons les plus externe est maximale.  $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$  (Cf. plus haut).

Lorsque l'on avance le long d'une ligne,  $\rho$  décroît ( $n$  constant et  $Z \nearrow$ ).

Lorsque l'on passe d'une ligne à la suivante,  $\rho$  augmente très vite ( $n++$  et  $Z^* \searrow$ ).

# CINETIQUE CHIMIQUE

## 16 – Lois expérimentales de la cinétique chimique

La cinétique chimique étudie l'évolution des réactions chimiques au cours du temps.

### I Quelques définitions

#### 1 – Introduction

Réaction instantanée : les réactifs réagissent dès leur mise en contact (acidobasique, précipitation)

Réaction lente : les réactifs réagissent progressivement (qq secondes à qq mois). Ex :  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , estérification

Le but de la cinétique chimique est d'étudier l'évolution dans le temps des réactions lentes.

Cinétique homogène : 1 seule phase dans le milieu réactionnel (gazeuse ou liquide)

Cinétique hétérogène : Le milieu comporte au moins 2 phases (2 liquides non miscibles, un gaz et un solide...)

#### 2 – Facteurs cinétiques

Facteur cinétique = paramètre dont dépend la vitesse d'une réaction chimique.

- Température (qui accélère en général)
- Concentrations des réactifs (qui accélère)
- Présence d'un catalyseur (qui accélère). Il participe à la réaction ; en sa présence, la réaction est plus rapide ; il est régénéré à la fin de la réaction, et est réutilisable. Il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

⊗ Le catalyseur intervient dans l'expression de la vitesse d'une réaction. (X2000)

#### 3 – Réactions simples ou élémentaires

En général l'équation bilan ne traduit pas ce qui se passe au niveau moléculaire, elle traduit un bilan de matières, et indique les proportions dans lesquelles il faut mélanger les réactifs pour obtenir les produits. Ces réactions sont dites complexes.

Une équation bilan qui rend compte de ce qui se passe au niveau moléculaire est dite simple, ou élémentaire. Il est alors nécessaire qu'il y ait peu de molécules mises en jeu (3 max).

Les réactions complexes sont en fait des successions dans le temps de réactions élémentaires. Si on connaît toutes les étapes élémentaires qui constituent une réaction complexe, et si on connaît leur chronologie, on connaît le mécanisme de la réaction. [ ouais, cool ]

### II Vitesse et ordre d'une réaction en réacteur fermé

Réacteur fermé : il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur.

#### 1 – Avancement de la réaction

Soit la réaction d'équation bilan  $\alpha A + \beta B \rightarrow \alpha' A' + \beta' B'$ .

A la date t, les quantités de matières en moles sont  $n_A, n_B, n_{A'}, n_{B'}$ . A la date t + dt, elles sont  $n_A + dn_A, n_B + dn_B, n_{A'} + dn_{A'}, n_{B'} + dn_{B'}$ .  
 $dn_A$  et  $dn_B$  sont négatifs.  $dn_{A'}$  et  $dn_{B'}$  sont positifs.

Soit  $d\xi = -\frac{dn_A}{\alpha} = -\frac{dn_B}{\beta} = +\frac{dn_{A'}}{\alpha'} = +\frac{dn_{B'}}{\beta'}$  : avancement élémentaire de la réaction entre t et t + dt.

Soit  $\xi(t)$  l'avancement de la réaction à la date t. On pose  $\xi(0) = 0$

$\rightarrow \xi(t) = -(n_A(t) - n_A(0))/\alpha = -(n_B(t) - n_B(0))/\beta = + (n_{A'}(t) - n_{A'}(0))/\alpha' = + (n_{B'}(t) - n_{B'}(0))/\beta'$  (en mol)

#### 2 – Définition de la vitesse d'une réaction

$\xi$  est une fonction croissante de t.

La vitesse volumique d'une réaction chimique, appelée vitesse de réaction ou vitesse de réaction globale, est :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{où V est le volume du milieu réactionnel.}$$

$$v(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{\alpha dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{\beta dt} = +\frac{1}{V} \frac{dn_{A'}}{\alpha' dt} = +\frac{1}{V} \frac{dn_{B'}}{\beta' dt}$$

⊗ Il faut bien se rappeler de la vraie définition de v (X2000).

Si le volume V reste constant pendant toute la réaction,

$$v(t) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\alpha'} \frac{d[A']}{dt} = +\frac{1}{\beta'} \frac{d[B']}{dt}$$

où  $[A]$  est la concentration de A à la date  $t$  (pas à l'équilibre)

Rem : ça ne gêne personne (sauf moi) de parler de concentration d'un gaz.

Si le volume ne reste pas constant, on utilise la définition.

Vitesse de disparition de A :  $-d[A]/dt > 0$  Vitesse d'apparition de A' :  $+d[A']/dt > 0$

Lorsqu'on parle de vitesse sans préciser, il s'agit de la vitesse de la réaction.

⊗ Se méfier des unités ! L'unité de  $v$  varie selon l'équation. (X2000)

### 3 – Ordre d'une réaction

Soit la réaction chimique  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$

L'expérience montre que l'on peut souvent mettre la vitesse d'une réaction sous la forme

$$v(t) = k \prod [A_i]^{p_i} \quad (\text{le produit ne porte que sur les réactifs})$$

$k$  : "constante de vitesse de la réaction", qui ne dépend que de la température.

$k$  a une unité qui dépend de la réaction considérée (ATTENTION).

$(p_i) \in \mathbb{Q}_+^n$ .  $p_i$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif  $A_i$ .  $\sum p_i$  est l'ordre global de la réaction.

Rem : ici non plus, ça ne gêne personne de parler de concentration d'un gaz.

Ex :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$  L'exp montre que  $v(t) = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$  → ordre = 2.

$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$  L'exp montre que  $v(t) = k[CO][Cl_2]^{3/2}$  → ordre = 5/2

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  L'exp montre que  $v(t) = k[H_2][Br_2]^{1/2} / (1 + k'[HBr]/[Br_2])$  : pas d'ordre

La relation entre  $v$  et les concentrations est appelée loi de vitesse. C'est l'expérience qui permet de la trouver.

### 4 – Relation entre ordre et mécanisme

Loi de Van't Hoff : on dit qu'une réaction obéit à la loi de Van't Hoff lorsque les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.  $v(t) = k \prod [A_i]^{\nu_i}$ .

Les réaction simples obéissent à la loi de Van't Hoff.

### 5 – Intérêt de la loi cinétique

A partir de la loi de vitesse, il est possible de faire certaines hypothèses sur le mécanisme de la réaction :

Si la réaction obéit à la loi de Van't Hoff :

- La réaction peut éventuellement être simple
- La réaction est une succession d'étapes élémentaires, dont l'une est lente et les autres rapides. C'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse de la réaction. On l'appelle l'étape limitante. Elle met ici en jeu les réactifs de la réaction globale avec les mêmes coefficients

Si la réaction n'obéit pas à la loi de Van't Hoff mais a un ordre simple (entier) : Ce n'est pas une réaction élémentaire. On peut penser que la réaction est une succession d'étapes élémentaires dont l'une, lente, détermine la loi de vitesse.

Si la réaction n'a pas d'ordre, ou a un ordre compliqué : ce n'est pas une réaction élémentaire. La réaction est une succession d'étapes élémentaires dont les vitesses sont du même ordre de grandeur.

### 6 – Dégénérescence de l'ordre

Soit la réaction  $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2$ , telle que l'expérience montre que  $v = k [A_1]^{p_1} [A_2]^{p_2}$ .

Si on réalise la réaction avec un très fort excès de  $A_2 / A_1$  (c'est-à-dire  $[A_2]_0 / \alpha_2 \gg [A_1]_0 / \alpha_1$ ),  $[A_2] = c^{te}$ .

$$\rightarrow v = (k [A_2]^{p_2}) [A_1]^{p_1} = k' [A_1]^{p_1}$$

La réaction se comporte alors comme une réaction d'ordre  $p_1$  au lieu de  $p_1 + p_2$ . On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre. C'est la méthode utilisée expérimentalement pour déterminer les ordres partiels.

⊗ Il faut savoir détecter la dégénérescence de l'ordre (X2000).

## III L'influence de la température – Loi d'Arrhénius (1889)

En général,  $v$  augmente si  $T$  augmente.

Loi de variation de  $k$  avec  $T$  : loi d'Arrhénius

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

$A$  : constante indépendante des concentrations et de  $T$ . "facteur de fréquence"

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

$T$  : température en kelvins (K)

$E_a$  : "énergie d'activation" ( $\text{J mol}^{-1}$ ), caractéristique de la réaction.

Détermination expérimentale de  $E_a$  : on mesure  $k$  à différentes températures. On trace  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  ; on obtient une droite de coefficient directeur  $-E_a / R$ .

## 17 – Cinétique formelle

A partir de la déf de la vitesse et de la loi de vitesse on peut établir des équations différentielles dont la résolution donne les expressions des concentrations des réactifs et des produits en fonction du temps.

Hyp : on travaille en réacteur fermé. T, k et le volume du réacteur sont des constantes.

### I Réactions d'ordre simple

On considère des réactions irréversibles d'ordre global simple (0, 1, 2). Ces réactions n'ont aucune raison d'être élémentaires.

#### 1 – Réactions d'ordre 0

Soit une réaction du type  $\alpha A + \beta B \rightarrow \dots$  d'ordre 0.

Loi de vitesse :  $v = k$

Déf de v :  $v = - (1/\alpha) d[A]/dt$

Equadif :  $-d[A] = k \alpha dt \rightarrow [A] = [A]_0 - k \alpha t$

Temps de  $\frac{1}{2}$  réaction = temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a disparu.

Temps de  $\frac{1}{2}$  réaction :  $t_{1/2} = [A]_0 / 2\alpha k$  si A est en défaut.  $\rightarrow$  proportionnel à  $[A]_0$

#### 2 – Réaction d'ordre 1

Soit la réaction du type  $A + B \rightarrow \dots$  d'ordre 1 ; d'ordre 1 par rapport à A et 0 par rapport à B.

Loi de vitesse :  $v = k [A]$

Déf de v :  $v = - d[A]/dt$

Equadif :  $d[A]/[A] = -k dt \rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$

Temps de  $\frac{1}{2}$  réaction :  $t_{1/2} = \ln 2 / k \rightarrow$  indépendant de  $[A]_0$ .

Ex : réaction de  $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)_3OH + Cl^-$ .

désintégrations radioactives :  $Ra \rightarrow Rn + \alpha$ . (ici on ne parle pas de vitesse)

#### 3 – Réactions d'ordre 2

1<sup>e</sup> cas : Réaction du type  $A + B \rightarrow \dots$  d'ordre 2 par rapport à A et 0 par rapport à B.

Loi de vitesse :  $v = k[A]^2$

Déf de v :  $v = - d[A]/dt$

Equadif :  $-d[A]/[A]^2 = k dt \rightarrow 1/[A] - 1/[A]_0 = k t$

Temps de  $\frac{1}{2}$  réaction :  $t_{1/2} = 1/k[A]_0 \rightarrow$  proportionnel à  $[A]_0^{-1}$ .

2<sup>e</sup> cas : Réaction du type  $A + B \rightarrow \dots$  d'ordre 1 par rapport à A et 1 par rapport à B.

Loi de vitesse :  $v = k[A][B]$

Déf de v :  $v = -d[A]/dt = -d[B]/dt$

Si  $[A]_0 = [B]_0 : \forall t, [A] = [B]$ .  $v = k[A]^2 = -d[A]/dt$  : on revient au cas précédent

Sinon, on pose  $[A] = [A]_0 - x = a - x$  ;  $[B] = [B]_0 - x = b - x$ . On résout avec x.

$$dx/(a-x)(b-x) = k dt.$$

$$kt = \ln(a(b-x)/b(a-x))/(b-a).$$

$$t_{1/2} = \ln((2b-a)/b) / k(b-a)$$

Ex : saponification d'un ester, ou réaction de  $OH^-$  sur  $CH_3Cl$ ...

Attention, on n'a traité qu'un cas particulier (coefs stoechiométriques égaux entre eux).

#### 4 – Ordre global entier p

Soit une réaction du type  $A + B \rightarrow \dots$  d'ordre p par rapport à A et 0 par rapport à B.

$v = -d[A]/dt = k[A]^p \rightarrow kt = ([A]^{1-p} - [A]_0^{1-p}) / (p-1)$

$t_{1/2} = (2^{p-1} - 1) [A]_0^{1-p} / (p-1) \rightarrow$  proportionnel à  $[A]_0^{1-p}$ .

### II Réaction sans ordre simple

Il arrive que l'évolution d'un système de réactifs dans le temps dépendent de plusieurs réactions. C'est le cas des réactions réversibles, des réactions successives et des réactions parallèles.

#### 1 – Réactions réversibles

Soit une réaction du type  $A \rightleftharpoons B$ . On suppose que la réaction

$A \rightarrow B$  est d'ordre 1 par rapport à A, de constante de vitesse k, et que

$B \rightarrow A$  est d'ordre 1 par rapport à B, de constante de vitesse  $k_*$ .

Alors, si  $t = 0$ ,  $[A] = a$  et  $[B] = 0$ , et en notant  $x = [B]$ , on a  $\ln(x_e/(x_e - x)) = kat/x_e$ .

Rem :  $K = k / k_2$ . Cette relation n'est vraie que si les coefficients stoechiométriques sont égaux aux ordres  
→ vraie pour les réaction élémentaires.

## 2 – Réactions successives

Soient les réactions  $A \rightarrow B \rightarrow C$  de constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ . La réaction 1 est d'ordre 1 par rapport à A et la réaction 2 est d'ordre 1 par rapport à B.

Calcul des concentrations :

Conditions initiales  $t = 0$  :  $[A] = a$ ,  $[B] = [C] = 0$ .

$$[A] = a e^{-k_1 t} \quad [B] = (k_1 a / (k_2 - k_1)) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = (a / (k_2 - k_1)) (1 + (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) / (k_2 - k_1)) \quad \text{ce qu'on peut calculer par } a = [A] + [B] + [C].$$

Représentation graphique :

$[B]$  a un maximum à la date  $t_m = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1)$ .

$[C]$  a un point d'inflexion à la date  $t_m$ .

Cas particulier :

Si  $k_2 \gg k_1$ , la vitesse de la réaction 2 est beaucoup plus grande que la vitesse de la réaction 1. B se forme lentement et disparaît rapidement. On dit que B est une espèce très réactive.  $[B]$  reste très faible.

$$[A] = a e^{-k_1 t} \quad [B] = k_1 [A] / k_2 \quad [C] = a - [A].$$

$$d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B] = 0.$$

Principe de l'état quasistationnaire, ou de Bodenstein :

*Pour une espèce très réactive X, de concentration très faible, on a  $d[X]/dt = 0$ .*

## 3 – Réactions parallèles

Réaction jumelles :  $A + B \rightarrow C + D$  et  $A + B \rightarrow C' + D'$

Réaction concurrentes :  $A + B \rightarrow C + D$  et  $A + B' \rightarrow C' + D'$

Cas des réactions jumelles : supposons d'ordre 1 par rapport à A et 1 par rapport à B.

$$v = k[A][B] \quad v' = k'[A][B]$$

$$CI : [A] = a, [B] = b, [C] = [C'] = [D] = [D'] = 0.$$

Alors,  $[C] = (k/k') [C']$ ...

## III Etude expérimentale de la cinétique chimique

### 1 – Mesures à effectuer

Il faut que  $T = c^te \rightarrow$  thermostat.

### 2 – Méthodes chimiques

Prélèvement, trempe (ou dilution) et dosage (acido-basique, oxydo-réducteur). Pas précis.

### 3 – Méthodes physiques

Mesure d'une pression, pour réaction entre gaz dans une enceinte de volume constant.

Méthode conductimétrique, potentiométrique, pH-métrique, spectrophotométrique, calorimétrique...

### 4 – Détermination de l'ordre d'une réaction

Méthode intégrale : on fait une hypothèse sur l'ordre et on cherche si les résultats expérimentaux correspondent aux résultats du calcul formel. On cherche à trouver une droite.

Si ordre = 0 par rapport à A : on trace  $[A]$  en fonction de  $t$ .

Si ordre = 1 par rapport à A : on trace  $\ln[A]$  en fonction de  $t$ .

Si ordre = 2 par rapport à A : on trace  $1/[A]$  en fonction de  $t$ .

La valeur absolue du coefficient directeur est alors la constante de vitesse  $k$ .

Méthode différentielle :  $v = k[A]^p \Rightarrow \log v = \log k + p \log [A] \rightarrow$  on trace  $\log v$  en fonction de  $\log [A]$ .

Méthode des temps de demi-réaction :  $t'_{1/2} = (\text{temps pour } [A] = [A_0]/4) - t_{1/2}$ .

$$t'_{1/2} = \frac{1}{2} t_{1/2} \quad \text{ordre 0}$$

$$t'_{1/2} = t_{1/2} \quad \text{ordre 1}$$

$$t'_{1/2} = 2 t_{1/2} \quad \text{ordre 2}$$

$$t'_{1/2} = 2^{p-1} t_{1/2} \quad \text{ordre } p$$

Méthode des vitesses initiales (demandé à l'X) : pour différentes conditions initiales, on mesure la vitesse initiale.

D'abord, on prend  $[A] = c_0$ .  $v_1 = k c_0^p$ ; ensuite  $[A] = 2 c_0$ .  $v_2 = k c_0^p 2^p$ . Donc le quotient  $v_2 / v_1$  donne  $p$ .

## 18 – Mécanismes réactionnels

### I Etude d'une réaction élémentaire

Dans une réaction élémentaire, la modification de structure est peu importante (une liaison détruite et une formée...)

#### 1 – Profil réactionnel

Soit la réaction élémentaire  $A + B \rightarrow C + D$ . Ex :  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ .

Soit l'énergie potentielle d'interaction du système (A, B, C, D), E. On trace les variations de E en fonction d'une coordonnée réactionnelle, par exemple une distance (distance Carbone–Chlore par ex). Ce graphique est appelé profil réactionnel de la réaction.

Si la réaction est exothermique (dégagement de chaleur), l'énergie du système C + D sera inférieure à l'énergie du système A + B. Pour que la réaction ait lieu, il faut que les réactifs franchissent une barrière de potentiels, c'est-à-dire que E passe par un maximum. La barrière du potentiel est égal à l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction élémentaire.

#### 2 – Molécularité, complexe activé

La molécularité d'une réaction élémentaire est le nombre d'entités (atome/molécule/ion) qui réagissent.

Ex :  $A + B \rightarrow C + D$  a une molécularité = 2.

Le maximum d'énergie potentielle observé dans le profil réactionnel correspond à une configuration (= arrangement des atomes dans l'espace) particulière des atomes des réactifs, appelée complexe activé ou complexe de transition.

Noté  $A \dots B^\ddagger$ . Ce complexe est instable car il correspond à un maximum d'énergie potentielle. Ce n'est qu'un modèle théorique.

#### 3 – Structure du complexe activé

On travaille avec la réaction élémentaire Ex :  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ .

Le complexe activé correspond à un état instable où la liaison CO n'est pas encore complètement formée et où la liaison CCl n'est pas encore complètement rompue. (parapluie renversé)

#### 4 – Cas des réactions monomoléculaires

Ex :  $\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}^\bullet$ . (Le  $\bullet$  représente un électron célibataire). La théorie du complexe activé s'applique.

$\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I} \dots \text{I}^\ddagger \rightarrow 2 \text{I}^\bullet$ .

### II Intermédiaires réactionnels

Une réaction complexe est une succession de réactions élémentaires faisant intervenir des espèces très réactives appelées intermédiaires réactionnels ou centres actifs.

⊗ Ne pas confondre intermédiaire réactionnel et catalyseur. (X2000)

#### 1 – Nature des centres actifs

##### a – Radicaux libres

Radical libre = atome ou système polyatomique comportant un électron célibataire, symbolisé par  $\bullet$ .

Ex :  $\text{I}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{CH}_3^\bullet, \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ . La grande réactivité des radicaux libres est dû à l'électron célibataire (qui veut se "marier").

Les radicaux libres sont électriquement neutres.

##### b – Carbocations et carboanions (ou carbanions)

Carbocation = cation dont la charge + est portée par un atome de carbone.

Carbanion = anion dont la charge – est portée par un atome de carbone.

Ex :  $\text{CH}_3 - \text{C}^+\text{H}_2$  ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  ;  $-\text{CH}_2 - \text{CHO}$

#### 2 – Création des centres actifs

Soit  $A - B$ , où A et B sont soit des atomes, soit des groupes d'atomes. On s'intéresse à la rupture de la liaison  $A - B$ .

##### a – Rupture homolytique

Le doublet de liaison est partagé entre A et B :  $A - B \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet$ . On rencontre ce type de rupture avec des liaisons peu ou pas polarisées. On apporte de l'énergie soit sous forme de chaleur (thermolyse) soit sous forme de rayonnement électromagnétique (photolyse :  $E = h\nu = hc/\lambda$  ; il faut  $h\nu \geq E_{\text{liaison}}$ )

### b – Rupture hétérolytique

Le doublet de liaison reste constitué et est emporté par la partie la plus électronégative de la molécule. On obtient des ions :  $A - B \rightarrow A^+ + B^-$  ou  $A^- + B^+$ . On rencontre surtout ce type de rupture pour des molécules très polarisées. Elle sera favorisée par un solvant polaire.

### 3 – Principe de l'état quasistationnaire (ou de Bodenstein)

Soit un centre actif X. Du fait de sa grande réactivité, sa concentration dans le milieu reste très faible. On peut donc appliquer le principe de l'état quasistationnaire, ce qui apporte des équations qui permettent de déterminer les concentrations des centres actifs dans le milieu en fonction des concentrations des réactifs et des produits de la réaction étudiée, ce qui permet de déterminer la loi de vitesse.

⊗ Bien connaître les conditions de validité de l'AEQS. (X2000)

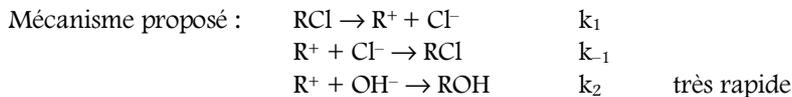
## II Réactions par stade

Réaction complexe = suite d'étapes élémentaires faisant intervenir des centres actifs.

Mécanisme d'une réaction = ensemble des étapes élémentaires et leur chronologie.

Réaction par stades, ou à séquence ouverte = réaction complexe constituée d'étapes élémentaires se réalisant toujours dans le même ordre et telles qu'un centre actif créé au cours de l'une d'entre elles disparaît au cours d'une autre. Les centres actifs ne sont jamais régénérés.

Ex :  $C(CH_3)Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)OH + Cl^-$ . L'expérience montre que  $v = k[C(CH_3)_3Cl] = k[Cl]$



Pour calculer la vitesse on utilise l'espèce qui intervient le moins souvent dans le mécanisme. Ici : ROH.

$v = d[ROH]/dt = k_2 [R^+][OH^-]$  Van't Hoff ; calcul de  $[R^+] = k_1 [RCl] / (k_{-1}[Cl] + k_2[OH^-])$  avec Bodenstein

→ on retrouve v.

Rem : v est aussi la loi de vitesse de la réaction (1) : c'est l'étape limitante.

## IV Réactions en chaîne

### 1 – Définition

Dans une réaction en chaîne, ou à séquence fermée, les centres actifs créés initialement peuvent être régénérés après quelques étapes élémentaires et être encore régénérés de nouveau.

Une réaction en chaîne se produit toujours en 3 phases :

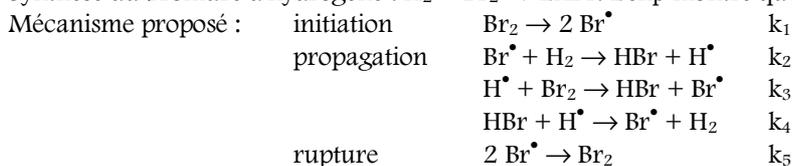
Phase d'initiation : phase pendant laquelle sont créés les centres actifs

Phase de propagation : les centres actifs initialement créés sont consommés par les réactifs pour fabriquer les produits, avec régénération des centres actifs.

Phase de rupture ou de terminaison : phase pendant laquelle les centres actifs disparaissent.

### 2 – Exemple

Synthèse du bromure d'hydrogène :  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ . L'exp montre que  $v = k [H_2][Br_2]^{3/2} / (1 + k'[HBr]/[Br_2])$



$v = -d[H_2]/dt = -(-k_2[H_2][Br^\bullet] + k_4[HBr][H^\bullet])$

Bodenstein  $\rightarrow [Br^\bullet] = \sqrt{(k_1/k_5) [Br_2]}$

Bodenstein  $\rightarrow [H^\bullet] = (k_2 \sqrt{(k_1/k_5) [Br_2]^{1/2} [H_2]} / (k_3[Br_2] + k_4[HBr]))$

D'où  $v = k_3 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}}$  [calculs...]