

Exos **résolus**
PRÉPAS

PCSI

Prépas scientifiques - 1^{re} année

COLLECTION DIRIGÉE PAR JULIEN CALAFELL

Chimie

Tout le **cours**

Illustré, avec des **points méthode**
et des **rappels mathématiques**

La préparation des **colles**

Les **questions de cours**
et les **conseils**

Des **exercices**

Ciblés, incontournables
ou extraits de **sujets de concours**

Des **corrigés**

Complets, clairs,
avec de **nombreux conseils**

NOUVEAU
PROGRAMME

hachette
ÉDUCATION

Chimie

Sous la direction de Julien CALAFELL
PCSI
Lycée Bellevue à Toulouse

Benoît CHAMPIN
Chef du département Mesures Physiques
IUT Paul Sabatier à Toulouse

Blandine DURAND
PCSI
Lycée Pierre de Fermat à Toulouse

Denise NOGUÉ
PC*
Lycée Bellevue à Toulouse

Jean-Baptiste ROTA
PC*
Lycée Poincaré à Nancy

Denis VIVARES
BCPST2
Lycée Ozenne à Toulouse

Avec la collaboration de :

Claire ABDERRAHMEN – PCSI – Lycée Jacques Amiot à Auxerre

Cyril BARSU – PCSI – Lycée Carnot à Dijon

Jacques DROUIN – ENS de Lyon

Françoise MILON – Université Paul Sabatier à Toulouse

que les auteurs remercient.

REMERCIEMENTS

Les auteurs de cet ouvrage sont pour la grande majorité des Toulousains et depuis plusieurs années nous échangeons et travaillons en étroite collaboration pour donner le meilleur à nos élèves de classes préparatoires. C'est donc tout naturellement que nous nous sommes lancés dans ce projet. Les auteurs : **Benoît, Blandine, Denis, Denise** et **Jean-Baptiste** sont aussi des amis et c'est grâce à cela que nous avons réussi à tenir le rythme pendant cette année très difficile et à surmonter bien des difficultés.

Je remercie nos collaborateurs et amis qui nous ont apporté leur point de vue d'enseignant et qui ont traqué les coquilles qui s'étaient glissées dans les épreuves. Merci **Françoise** pour tous ces repas à l'esplanade à parler chimie, merci **Claire** d'avoir relu toutes nos EP2 et merci **Cyril** d'avoir accepté de relire jusqu'au dernier jour alors que nous avions tant d'autres choses à faire à Orsay.

Je n'oublie pas **Stéphane Blat** et **Jean-Marie Biansan** pour la fiche sur les incertitudes ; **Bénédicte de Bonneval** et **Sophie Marze** pour leurs relectures ponctuelles, et **Emmanuel Boissard** pour les points mathématiques.

Je tiens enfin à remercier en particulier :

L'équipe de **Belle Page** et **Anne Bonpain** qui a fourni un travail colossal pour cet ouvrage et qui est maintenant une experte en flèches, déprotonation et autres subtilités de la chimie. Merci pour votre bonne humeur et votre patience !

André Durupthy qui m'a donné le goût de l'édition. Merci André pour ta confiance qui m'honore et m'encourage, j'espère pouvoir un jour me montrer à la hauteur de tes compétences.

Jacques Drouin qui, sans relâche, depuis mes années de préparation à l'agrégation à l'ENS de Lyon, n'a pas cessé de me consacrer beaucoup de son temps. D'innombrables mercis pour ces corrections de leçon et de montage à couper le souffle, pour ces heures passées à m'aider à préparer mes premières séances de travaux pratiques à l'université de Nîmes, pour la relecture de mes premiers cours de chimie organique lorsque je faisais mes débuts en PCSI au lycée Thiers et enfin pour la relecture approfondie de tous les chapitres de chimie organique de cet ouvrage. La liste est longue, tout comme ma très sincère reconnaissance.

Julien CALAFELL

Les auteurs assument la pleine responsabilité des dernières erreurs subsistant dans cet ouvrage.

Des questions ? Des suggestions ? Contactez l'équipe d'auteurs à l'adresse suivante :

exosresolus.prepas@gmail.com

Maquette de couverture : Françoise Bouvard

Maquette intérieure : GRAPH'in-folio

Composition/mise en pages/schémas : Belle Page

© Hachette Livre, 2015, 58, rue Jean-Bleuzen, 92 178 Vanves CEDEX.

www.hachette-education.com

Photo de couverture : © Shutterstock images

ISBN : 978-2-01-290664-8

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L.122-4 et L.122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ». Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Philosophie de l'ouvrage

Cet ouvrage a été pensé dans le but d'aider le lecteur, étudiant en CPGE, en licence ou école d'ingénieur postbac, à réussir en chimie. Il allie les usages d'un manuel de cours et d'un manuel d'exercices, en voici la philosophie.

→ Le cours

- Cet ouvrage présente un **cours concis**, mais **complet** et **rédigé**, en accord avec les nouveaux programmes de PCSI.
- Il constitue un moyen dynamique de travailler, autrement que par une simple lecture linéaire, grâce aux nombreux repères visuels :
 - Les **encadrés bleus** indiquent les définitions ou les lois à connaître.
 - Les **encadrés jaunes** mettent en valeur les points importants du cours utiles pour réussir les exercices.
 - Les **points méthodes** font référence à des questions fréquemment rencontrées dans les sujets de concours et proposent une démarche détaillée permettant de les résoudre. Le point méthode renvoie à un exercice.
- Le cours commence toujours par une **introduction contextualisée** et parfois par des **rappels mathématiques** indispensables pour comprendre le chapitre.

→ La colle

- La colle est une chance énorme et un outil de progression dont il faut profiter. Elle doit être l'occasion de vérifier rapidement que l'on connaît l'essentiel du cours, elle permet de pratiquer l'oral et de s'entraîner sur des exercices avec l'aide d'un professeur.
- Pour optimiser la préparation de la colle, la fiche « **vers la colle** » est présente en fin de chaque chapitre.

VERS LA COLLE

Questions de cours

- Concises et adaptées à l'oral, elles permettent au lecteur d'organiser ses idées. Une fois le cours appris, il est conseillé de les rédiger.

Erreurs à éviter

- Certaines erreurs sont récurrentes en colle. Nous avons recensé les plus fréquentes afin que les lecteurs de ce livre les évitent.

Quelques « trucs » utiles

- La colle est souvent l'occasion de découvrir quelques petits « trucs » pour aider à la résolution des exercices. Ces astuces sont faciles, pragmatiques et d'une grande aide pour l'élève.
- En chimie organique, la liste des mécanismes à connaître est indiquée. Les réactions abordées dans le chapitre sont regroupées par familles et présentées sous forme de carte mentale.

→ Les exercices

- Le nombre d'**exercices** de cet ouvrage est volontairement limité. Les exercices choisis sont **ciblés**, il s'agit d'exercices **incontournables** dont certains sont extraits de sujets de concours. Une résolution utile consistera à les rédiger « pour de vrai », comme pour un devoir, de façon à s'entraîner dans les conditions réelles.
- À la fin de plusieurs chapitres se trouve une **résolution de problème**. Ce nouveau type d'activité est maintenant incontournable car il a été introduit au lycée depuis 2013 et dans les écrits et oraux de la plupart des concours en 2015.

→ Les corrigés

- **Tous les exercices de ce livre sont corrigés de façon détaillée.**
- La démarche présentée dans les **points méthode** de cours est reprise dans les corrigés de certains exercices pour faciliter les automatismes.
- Les encadrés **bien comprendre** mettent l'accent sur des erreurs classiques ou viennent apporter des compléments qui n'ont pas été développés dans le corrigé.

→ Nos choix de progression

- Dans ce livre nous avons pris quelques « libertés » dans les parties 3 et 5 que nous allons vous présenter :

Partie 3 – Chimie organique

- Le **chapitre 10** intitulé « outils de la chimie organique » rassemble tous les outils et le vocabulaire nécessaire à la bonne compréhension de cette partie. La chimie organique étant aussi au programme de 2^e année PC, il sera donc très utile pour une « remise dans le bain ».
- La partie du programme relative aux mécanismes réactionnels a été coupée en deux. Le **chapitre 11** s'intéresse principalement aux réactions de substitution et d'élimination sur les monohalogénoalcane alors que le **chapitre 12** concerne les réactions d'addition des composés organomagnésiens.
- Nous n'avons pas suivi l'ordre du programme pour les **chapitres 13 et 14** car il nous semblait (et c'est aussi le choix de nombreux professeurs de chimie de PCSI) que le chapitre 14 « activation et protection » était un bon chapitre bilan pour terminer cette partie.

Partie 5 – Solutions aqueuses

- Le **chapitre 17** présente une partie seulement des notions relatives à l'oxydo-réduction. Le reste de ces notions est abordé avec les réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation dans un seul et même chapitre : le **chapitre 18**. Ce découpage (par savoir-faire et non par catégorie de réactions) qui a été testé dans les classes par les auteurs de cet ouvrage facilite grandement les apprentissages bien que cette partie soit réputée difficile par les élèves.
- Le contenu du **chapitre 19** est censé être abordé en travaux pratiques. La thématique des dosages étant très présente à l'écrit comme à l'oral, nous avons jugé utile d'en faire un chapitre à part entière.
- Nous avons regroupé à la fin de cet ouvrage plusieurs fiches pour ne pas « alourdir » certains chapitres. Ainsi on pourra trouver une fiche « questions expérimentales », une fiche « nomenclature » et une fiche « incertitudes ».

↳ Nos choix de notations

■ Les flèches de réactions :

- Pour une réaction totale : $\longrightarrow$
- Pour une réaction équilibrée : $\rightleftharpoons$
- Pour une réaction dont on ne sait pas si elle est totale ou équilibrée ou alors pour une demi-équation d'oxydo-réduction : $\equiv$
- Pour la rétrosynthèse : $\Longrightarrow$

■ Pour ne pas alourdir les notations, nous avons choisi de ne pas indiquer l'état physique aqueux (aq). En revanche les états physiques solide (s), liquide (ℓ) et gazeux (g) sont systématiquement indiqués dans les équations bilan.

■ Toujours pour ne pas alourdir les notations, nous n'avons pas précisé la mention « éq » en indice des concentrations ou des pressions partielles dans l'expression des constantes d'équilibre K.

BIBLIOGRAPHIE

Pour ceux qui veulent aller plus loin, nous recommandons le livre Initiation à la chimie organique de Jacques Drouin qui nous a été très utile pour de nombreux schémas et exemples.

Des questions ? Des suggestions ? Contactez l'équipe d'auteurs à l'adresse suivante :
exosresolus.prepas@gmail.com

Sommaire

PARTIE 1 – TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

1. Description et évolution d'un système 9

■ États de la matière ■ Notion de phase ■ Transformations physiques, chimiques et nucléaires ■ Diagramme d'état
■ Description d'un système ■ Loi des gaz parfaits ■ Activité chimique ■ Quotient de réaction et constante d'équilibre
■ Prédiction de l'évolution d'un système ■ Tableaux d'avancement ■ Détermination de l'état final d'un système.

Exercices 19

Corrigés 23

2. Cinétique en réacteur ouvert ou fermé 29

■ Méthodes expérimentales de suivi d'une réaction (conductimétrie, manométrie, etc.) ■ Vitesse de formation d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif et vitesse de réaction ■ Loi de vitesse et ordre d'une réaction ■ Loi d'Arrhenius ■ Influence d'un catalyseur ■ Lois cinétiques : réactions d'ordre 0, 1 ou 2 ■ Détermination de l'ordre d'une réaction : méthodes intégrale, des temps de demi-réaction, différentielle et des vitesses initiales ■ Méthodes des conditions stœchiométriques ou de la dégénérescence de l'ordre ■ Cinétique en réacteurs ouverts : RPAC, bilan de matière et temps de passage.

Exercices 43

Corrigés 48

3. Étude cinétique des mécanismes réactionnels 55

■ Acte élémentaire ■ Mécanismes réactionnels ■ Intermédiaires réactionnels ■ Profil énergétique ■ État de transition
■ Coordonnées de réaction ■ Loi de Van't Hoff ■ Détermination d'une loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel : AEQS, AER, ECD.

Exercices 63

Corrigés 66

PARTIE 2 – ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

4. Configuration électronique des atomes 71

■ Rappels de lycée : noyau, isotopes, élément chimique, etc. ■ Spectroscopies ■ Orbitales atomiques ■ Nombres quantiques ■ Configuration électronique fondamentale d'un atome ou d'un ion ■ Règles de remplissage : Pauli, Klechkowski et Hund ■ Électrons de cœur et de valence ■ Formation des ions ■ Propriétés magnétiques.

Exercices 79

Corrigés 82

5. Classification périodique 85

■ Structure de la classification périodique et principe de construction ■ Lien entre classification périodique et configuration électronique ■ Métaux et non métaux ■ Électronégativité ■ Propriétés redox des éléments ■ Rayons atomique et ionique.

Exercices 92

Corrigés 94

6. Description des entités moléculaires 97

■ Représentations de Lewis des molécules et ions moléculaires ■ Hypervalence ■ Longueur et énergie de liaison
■ Théorie de la mésomérie ■ Méthode VSEPR ■ Polarité des molécules.

Exercices 109

Corrigés 112

7. Forces intermoléculaires et solvants 119

■ Polarité et polarisabilité d'une molécule ■ Interactions ion-dipôle ■ Interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London) ■ Liaison hydrogène ■ Cohésion des corps purs ■ Classification des solvants : polarité, proticité et caractère dissociant.

Exercices 126

Corrigés 130

PARTIE 3 – CHIMIE ORGANIQUE

8. Stéréochimie	135
■ Représentations de Cram et de Newman ■ Chiralité et activité optique (loi de Biot) ■ Stéréoisoméries de configuration et de conformation ■ Atome de carbone stéréogène ■ Énantiomères, diastéréoisomères et mélange racémique ■ Nomenclature R, S, Z, E ■ Molécules comportant n atomes de carbone stéréogènes ■ Stéréoisomérisation de conformation (molécules non cycliques et cyclohexaniques).	
Exercices	147
Corrigés	152
9. Spectroscopies	159
■ Interaction rayonnement-matière ■ Spectroscopie UV-visible ■ Spectroscopie IR ■ Spectroscopie de RMN ^1H : principe physique, protons équivalents, couplage, déplacement chimique, intégration.	
Exercices	172
Corrigés	177
10. Outils de la chimie organique	185
■ Classification des réactions : addition, élimination, substitution ou acido-basique ■ Sélectivités : régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité, chimiosélectivité ■ Formalisme des flèches ■ Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, postulat de Hammond ■ Effets inductifs et mésomères ■ Acides et bases de Brønsted en chimie organique ■ Nucléophiles et électrophiles ■ Groupes nucléofuges ■ Stabilité et structure des carbanions et carbocations.	
Exercices	197
Corrigés	201
11. Mécanismes réactionnels en chimie organique (partie 1)	207
■ Substitutions nucléophiles ■ Mécanismes $\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{S}_{\text{N}}2$ ■ Compétition $\text{S}_{\text{N}}1$ - $\text{S}_{\text{N}}2$ ■ Réactions de β -élimination ■ Règle de Zaitsev ■ Mécanisme E2 ■ Compétition substitution-élimination.	
Exercices	216
Corrigés	219
12. Mécanismes réactionnels en chimie organique (partie 2)	227
■ Synthèse des réactifs de Grignard (composés organomagnésiens mixtes) ■ Propriétés basiques et nucléophiles des composés organomagnésiens mixtes ■ Réactions d'addition nucléophile des composés organomagnésiens mixtes sur les aldéhydes, cétones et sur CO_2 ■ Initiation à la rétrosynthèse.	
Exercices	235
Corrigés	237
13. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique	241
■ Niveaux d'oxydation ■ Oxydation des alcools ■ Réduction des dérivés carbonyles ■ Oxydation des composés éthyléniques (réaction de Lemieux-Johnson) ■ Cycles catalytiques.	
Exercices	250
Corrigés	253
14. Activation et protection de groupes caractéristiques	259
■ Activation des alcools et phénols : synthèse de Williamson, passage de RX à ROH , déshydratation des alcools ■ Activation du groupe carbonyle : réaction d'acétalisation ■ Protection et déprotection des alcools et des composés carbonyles.	
Exercices	272
Corrigés	276

PARTIE 4 – SOLIDES CRISTALLINS

15. Introduction aux solides cristallins – Cristaux métalliques	283
■ <i>Modèle du cristal parfait et modèle des sphères dures</i> ■ Définitions fondamentales : maille, paramètres de maille, nœuds, réseau cristallin, motif, population de la maille, coordinence, masse volumique, condition de contact, compacité ■ Classification des cristaux ■ Cristaux métalliques : lien structure-propriétés, allotropie, empilements compacts et pseudo compacts ■ Structure CFC ■ Sites interstitiels tétraédriques et octaédriques de la structure CFC ■ Alliages métalliques.	
Exercices	294
Corrigés	297
16. Cristaux covalents, ioniques et moléculaires	303
■ Cristaux covalents : lien structure-propriétés et exemples (le graphite et le diamant) ■ Cristaux ioniques : lien structure-propriétés et exemple (NaCl) ■ Cristaux moléculaires : lien structure-propriétés et exemple (la glace).	
Exercices	309
Corrigés	313

PARTIE 5 – SOLUTIONS AQUEUSES

17. Réactions d'oxydo-réduction	319
■ Définitions ■ Nombre d'oxydation ■ Pile électrochimique : réactions aux électrodes, pôles, fém, capacité ■ Potentiel d'oxydo-réduction ■ Électrodes de référence ■ Formule de Nernst ■ Calcul de K ■ Calcul d'un E°.	
Exercices	327
Corrigés	330
18. Réactions en solution aqueuse	337
■ Réactions acido-basique, d'oxydo-réduction, de complexation et de précipitation ■ Grandeurs caractéristiques : K_a , K_b , β , K_d , K_s ■ Calcul d'une constante d'équilibre ■ Solution saturée, solubilité ■ Diagrammes de prédominance ou d'existence ■ Prévion des espèces prédominantes et incompatibles ■ Dismutation et médiamutation.	
Exercices	349
Corrigés	354
19. Dosages	365
■ Dosages par étalonnage, par titrage direct, par titrage indirect et par titrage en retour ■ Relation à l'équivalence ■ Détection de l'équivalence : colorimétrie, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie, avec indicateur coloré ■ Titrages simultanés et successifs.	
Exercices	371
Corrigés	378
20. Diagrammes E-pH ou E-pL	387
■ Conventions de tracé ■ Tracé d'un diagramme E-pH ou E-pL ■ Exploitation d'un diagramme E-pH ou E-pL : déterminer un E°, un pK_a , un pK_s ou un β ■ Prévion des réactions : dismutation, réaction avec l'eau, etc.	
Exercices	395
Corrigés	400

ANNEXES

■ Fiche 1 : Questions expérimentales	407
■ Fiche 2 : Nomenclature	411
■ Fiche 3 : Formulaire incertitudes	415

Description et évolution d'un système

La prévision de la composition finale de tout système physico-chimique est primordiale dans l'industrie chimique, que ce soit pour contrôler la composition d'une peinture ou pour améliorer le rendement de la synthèse d'un médicament. Cette prévision se fait en trois étapes : premièrement, décrire rigoureusement le système étudié dans son état initial ; deuxièmement, comprendre quelle transformation chimique se produit et la modéliser par une ou plusieurs réactions chimiques ; troisièmement, utiliser cette modélisation pour déterminer avec précision la composition du système à l'état final.

I États physiques et transformations de la matière

1. Les trois états de la matière

■ La matière peut exister sous trois états principaux : solide, liquide ou gazeux. Chaque état possède des caractéristiques propres. Avant de les décrire, deux définitions préalables sont nécessaires.

– Un **état fluide** est un état désordonné (pas de régularité ou de périodicité dans la structure microscopique). Les constituants d'un fluide sont en mouvement les uns par rapport aux autres et sont libres de se déplacer au sein du volume. En conséquence, un fluide peut s'écouler.

– Un **état condensé** est un état physique dans lequel les distances entre constituants élémentaires sont du même ordre de grandeur que les dimensions de ces constituants.

■ Voici les caractéristiques principales des trois états de la matière :

		Solide	Liquide	Gaz
Caractéristiques macroscopiques	Forme propre	Oui	Non	Non
	Volume propre	Oui	Oui	Non
Caractéristiques microscopiques	État fluide	Non	Oui	Oui
	État condensé	Oui	Oui	Non

■ Il existe plusieurs types de solides :

	Caractéristiques	Exemples
Solide cristallin	État ordonné : la structure microscopique est périodique dans les trois directions de l'espace.	Les métaux, la glace, le sel de table, etc.
Solide amorphe	État désordonné : la structure microscopique ne possède ni arrangement régulier ni périodicité.	Le verre.
Solide semi-cristallin	Juxtaposition de zones cristallines et de zones amorphes.	Certaines matières plastiques.

■ Pour un même solide cristallin, il peut parfois exister plusieurs structures différentes, on parle alors de **variétés allotropiques** différentes.

Exemple : Le carbone cristallin existe sous forme de diamant, de graphite, de nanotubes de carbone, etc.

2. Notion de phase

Définition

Une **grandeur intensive** est une grandeur non additive, indépendante de la quantité de matière considérée. Une **grandeur extensive** est une grandeur additive, proportionnelle à la quantité de matière du système considéré.

Exemples :

- Température, pression, concentration, densité, sont des grandeurs intensives.
- Masse, volume, quantité de matière, sont des grandeurs extensives.

Définition

Une **phase** est une région de l'espace où les grandeurs intensives associées à cette région varient de façon continue. Elle est dite **uniforme** dans le cas particulier où ces grandeurs intensives ont la même valeur en tout point. On n'étudiera dans ce cours que des phases uniformes.

Exemples :

- Un mélange eau-huile est constitué de deux phases uniformes.
- Un mélange eau-sirop de grenadine, s'il est bien agité, est une phase uniforme. Sinon, lorsque le sirop se trouve surtout au fond du verre, il s'agit toujours d'une seule phase, mais non uniforme.

3. Les transformations de la matière

a. Notion de système physico-chimique

- On appelle **constituant physico-chimique** une espèce chimique, caractérisée par sa formule chimique, dans un état physique donné, précisé entre parenthèses.

Exemples : $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, etc.

Dans ce manuel, on admet que si l'état n'est pas précisé, il s'agit d'une espèce dissoute en phase aqueuse.

- On appelle **système physico-chimique**, l'ensemble des constituants physico-chimiques dont on veut étudier le comportement.

b. Transformations de la matière

On considère un système physico-chimique situé dans un **état initial** décrit par un certain nombre de paramètres (T , P , composition, etc.). On appelle **transformation**, le passage pour ce système de l'état initial vers un état final différent de l'état initial. Il existe trois types de transformations :

- **Transformation physique** : La nature des espèces chimiques n'est pas modifiée. En revanche, certains paramètres physiques changent : la distance entre les différentes espèces, leur position, leur vitesse, etc.

Exemples : Un changement d'état, la compression d'un gaz, une élévation de température, etc.

- **Transformation chimique** : La nature des espèces chimiques est modifiée, il y a donc une modification des liaisons entre atomes ou ions.

Exemple : Dans l'eau, le chlorure d'hydrogène $\text{HCl}(\text{g})$ se transforme en ions H_3O^+ et en ions Cl^- .

- **Transformation nucléaire** : Il y a une modification des noyaux atomiques.

Exemple : Désintégration α de l'uranium par éjection d'un noyau d'hélium : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$

c. Les changements d'état du corps pur : utilisation des diagrammes d'état

- Le passage d'un état de la matière à un autre se fait par une transformation physique appelée **changement d'état**. Les différents changements d'état possibles sont regroupés sur la figure 1.
- Pour étudier les changements d'état d'un corps pur, on utilise souvent un **diagramme d'état** (P, T), sur lequel on porte la pression en ordonnée et la température en abscisse et on indique pour chaque couple (P, T) l'état physique dans lequel se trouve le corps étudié (voir figure 2).

FIGURE 1 : Les différents changements d'état

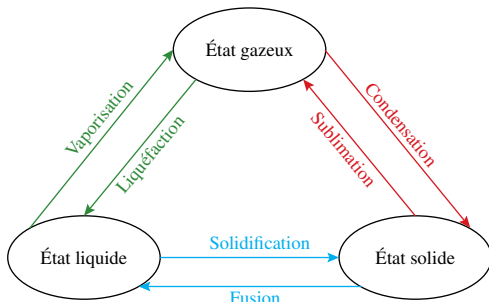
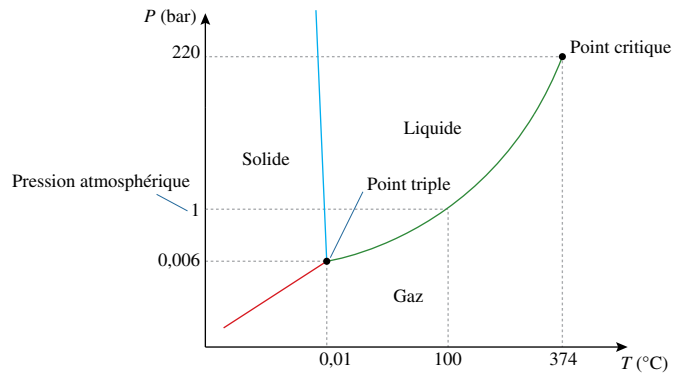


FIGURE 2 : Diagramme d'état de l'eau liquide



Sur le diagramme d'état :

- Chaque **zone du plan** correspond à un état physique possible de la matière.
- Chaque **portion de courbe** entre deux zones est l'ensemble des couples (P, T) pour lesquels les deux états peuvent coexister. C'est dans ces conditions que le changement d'état a lieu.
- L'intersection des trois courbes est le **point triple**. Il s'agit de l'unique couple (P, T) pour lequel les trois états de la matière coexistent. Pour l'eau : $T_t = 0,01^\circ\text{C}$; $P_t = 0,006\text{ bar}$.
- La courbe de vaporisation (frontière liquide – gaz) est limitée vers les hautes températures et fortes pressions par le **point critique**, au-delà duquel le changement d'état liquide-gaz n'est plus observé : il s'agit d'un état fluide intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux appelé **état supercritique**.

II Description de l'état initial d'un système physico-chimique

1. Cas d'un système homogène en phase condensée

Selon la nature du système étudié (solide pur, liquide pur, mélange ou solution), on utilisera différents outils de description :

	Nature du constituant i	Notation	Expression
Fraction molaire du constituant i	Constituant d'un mélange	x_i	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ Fraction molaire du constituant i (sans dimension) n_i : Quantité de matière du constituant i (mol) n_{tot} : Quantité de matière totale (mol)
Concentration molaire du soluté i	Soluté	C_i	$C_i = \frac{n_i}{V}$ Concentration molaire du soluté i (mol.L^{-1}) n_i : Quantité de matière du soluté i (mol) V : Volume de la solution (L)
Masse volumique de l'échantillon i	Liquide pur ou solution ou solide pur	ρ_i	$\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$ Masse volumique de l'échantillon i (kg.m^{-3}) m_i : Masse de l'échantillon i considéré (kg) V_i : Volume de l'échantillon i considéré (m^3)

Remarques :

- Pour un mélange quelconque : $\sum_i x_i = 1$
- En chimie, on exprime souvent ρ_i en g.L⁻¹ ou en g.mL⁻¹.
- On définit aussi la densité d'un liquide ou d'un solide : $d_i = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$
(d_i s'identifie donc numériquement à ρ_i exprimée en kg.L⁻¹ ou en g.mL⁻¹).

2. Cas des gaz

- On utilise pour les gaz le **modèle du gaz parfait** qui repose sur les hypothèses suivantes :
 - Les constituants élémentaires (atomes ou molécules) du gaz sont considérés comme **ponctuels**.
 - Il n'y a **pas d'interaction** entre eux autre que les collisions.

Loi des gaz parfaits

$$PV = n_{\text{tot}} RT$$

Pression totale dans le système (Pa ; 1 bar = 10⁵ Pa) ————

Température du système (K ; T(K) = θ (°C) + 273,15)

Volume de la phase gazeuse (m³) ————

Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

Quantité de matière totale de gaz dans le système (mol)

Définition

Dans un mélange de plusieurs gaz situés dans une enceinte de volume V , à la température T , on appelle **pression partielle P_i du gaz i** , la pression qu'aurait le gaz i s'il occupait tout seul le volume V à la même température T . On note n_i sa quantité de matière.

- Pour le gaz i appartenant à un **mélange gazeux**, la loi des gaz parfaits devient : **$P_i V = n_i R T$**
- En remaniant les deux équations précédentes, on obtient la **loi de Dalton**, c'est-à-dire la relation entre la pression partielle P_i du gaz i , sa fraction molaire x_i dans le mélange gazeux et la pression totale P :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P = x_i P$$

POINT MÉTHODE

Déterminer la composition initiale d'un système physico-chimique

- ➡ Recenser les espèces présentes initialement. Ne pas oublier les espèces spectatrices et le solvant si nécessaire.
- ➡ Identifier le cas de figure (espèce pure, mélange ou solution). Choisir les grandeurs de description pertinentes à utiliser (quantités de matière ou fractions molaires, concentrations molaires, pressions, etc.).
- ➡ Calculer la valeur de la grandeur choisie pour chaque espèce à l'aide des formules données dans ce paragraphe et des données de l'énoncé. On donnera toujours **une expression littérale**, en **utilisant impérativement les notations de l'énoncé** et, si nécessaire, on explicitera très clairement les notations supplémentaires introduites.
- ➡ Vérifier la présentation du résultat : chiffres significatifs et unité.

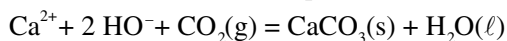
➔ *exercice n° 3 p. 19*

III Modélisation de la transformation chimique

1. Transformation chimique et réaction chimique

Exemple de transformation chimique : l'eau de chaux se trouble au contact du dioxyde de carbone gazeux. Un solide blanc, le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, apparaît en suspension, le dioxyde de carbone gazeux disparaît.

On **modélise** cette transformation par une **réaction chimique**, c'est-à-dire un modèle simple qui ne tient pas compte de tous les paramètres (déplacement des molécules à l'échelle microscopique, fréquence des collisions entre elles, etc.). À toute réaction chimique, on associe une **équation de réaction** :



Les **numéros (ou coefficients) stœchiométriques**, indiquent les **proportions** dans lesquelles les réactifs réagissent.

La **nature** de chaque espèce chimique et son **état physique** sont précisés.

L'équation de réaction comporte toujours, par défaut, un **signe égal** entre le membre de gauche contenant les réactifs et le membre de droite contenant les produits.

2. Transformation totale – transformation équilibrée

À l'issue d'une transformation chimique, le système atteint l'**état final**, état dans lequel les quantités de matière des réactifs et produits encore présents n'évoluent plus. Il existe deux types d'état final :

- L'un, au moins, des réactifs a **entièrement disparu** : La transformation est dite **totale**. Dans ce cas, on peut remplacer le signe égal de l'équation de réaction par une **simple flèche** ($\rightarrow$).
- **Réactifs et produits coexistent** : La transformation est dite **équilibrée**. Dans ce cas, on peut remplacer le signe égal de l'équation de réaction par une **double flèche** ($\rightleftharpoons$).

Remarque : L'état d'équilibre est un état **dynamique**. En effet, les quantités de matière n'évoluent plus à l'échelle macroscopique parce que les deux transformations inverses se font à la même vitesse.

3. Constante d'équilibre

a. Activité chimique

Définition

L'**activité chimique** d'un constituant physico-chimique i , notée a_i , est une grandeur intensive, sans dimension, caractéristique du comportement de i dans un système physico-chimique.

L'activité chimique d'un constituant chimique donné dépend de sa nature.

Nature du constituant i	Expression de a_i	Commentaires
Constituant d'un mélange liquide	$a_i = x_i$	x_i est la fraction molaire de i dans le mélange.
Soluté (supposé infiniment dilué)	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$	C_i est la concentration molaire de i en solution. C° est la concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	P_i est la pression partielle de i dans le mélange gazeux. P° est la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
Solvant, liquide pur, solide pur	$a_i = 1$	Un solvant, toujours en large excès, a un comportement voisin de celui du constituant correspondant pur.

b. Quotient de réaction et constante d'équilibre

À toute réaction chimique on peut associer une grandeur Q_r , appelée **quotient de réaction**, caractéristique de l'état d'avancement de cette réaction.

Définition

- Soit une réaction chimique à laquelle on associe l'équation de réaction suivante :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

A_i sont les constituants physico-chimiques intervenant dans l'équation de réaction, d'activité a_i .
 ν_i sont les nombres stœchiométriques algébriques ($\nu_i < 0$ pour un réactif, $\nu_i > 0$ pour un produit).

- On définit le **quotient de réaction** Q_r , sans dimension, par l'expression suivante :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{\prod_{i \in \text{produits}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{i \in \text{réactifs}} a_i^{|\nu_i|}}$$

Exemple : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} = 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Cu(s)}$; $Q_r = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \times a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \times a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C^\circ}\right)^2 \times 1}{\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}\right)} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \times C^\circ}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \times [\text{Cu}^{2+}]}$

Relation de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses)

Lorsqu'à l'issue d'une transformation chimique, un système physico-chimique atteint l'**équilibre**, le quotient de réaction prend une valeur, appelée **constante thermodynamique**, notée **K**, qui ne dépend que de la température T du système et qui s'exprime ainsi : $K = Q_{r,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$

Exemple : Pour l'exemple précédent, la constante d'équilibre s'écrit $K = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 \times C^\circ}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$

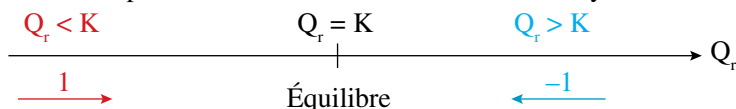
Remarque : On considère une transformation dont l'équation de réaction s'écrit $A + B \rightleftharpoons C$, de quotient de réaction Q_r et de constante d'équilibre **K**. On peut montrer simplement qu'à l'équation de réaction $C \rightleftharpoons A + B$, on associe le quotient de réaction $\frac{1}{Q_r}$ et la constante d'équilibre $\frac{1}{K}$.

c. Évolution spontanée d'un système physico-chimique

Les grandeurs Q_r et **K** permettent de prévoir l'évolution d'un système physico-chimique. Celui-ci évolue de façon à atteindre l'équilibre, c'est-à-dire de façon que Q_r tende vers **K**. On appelle **sens 1**, le sens d'évolution des réactifs vers les produits, **sens -1**, le sens d'évolution des produits vers les réactifs.

	Évolution du système	Explication
$Q_r < K$	Sens 1	Les activités des produits augmentent et celles des réactifs diminuent.
$Q_r > K$	Sens -1	Les activités des produits diminuent et les activités des réactifs augmentent.
$Q_r = K$	Pas d'évolution	Le système est à l'équilibre.

On utilise souvent ce schéma pour visualiser le sens d'évolution d'un système :



d. Transformations quantitatives, limitées ou très peu déplacées

■ Les constantes d'équilibre sont des grandeurs tabulées dans la littérature pour un très grand nombre de réactions chimiques.

– Pour des **valeurs de K très grandes** ($K \gg 1$), le quotient de réaction reste inférieur à K pendant toute la transformation. Le système évolue dans le sens 1 jusqu'à ne laisser qu'une quantité très faible de réactif limitant. La transformation est dite **quantitative**. On considérera qu'il suffit que K soit supérieure à 10^4 pour supposer qu'une transformation est quantitative.

– À l'inverse, pour des **très petites valeurs de K** ($K \ll 1$), le système évolue dans le sens -1, sauf si l'on n'a pas introduit de produits, auquel cas le système évolue très faiblement dans le sens 1. On dit que la transformation est **très peu déplacée**. Elle laisse quasiment inchangée la quantité de réactifs et ne produit qu'une quantité infime de produit. On considérera qu'il suffit que K soit inférieure à 10^{-4} pour supposer qu'une transformation est très peu déplacée.

– Pour des valeurs intermédiaires de K (K de l'ordre de 1), on dit que la **transformation est limitée**. On ne peut rien prédire *a priori*.

■ Les limites 10^{-4} et 10^4 peuvent être mises en défaut (voir exercice n° 5 p. 20). On retiendra donc avec esprit critique :

$K < 10^{-4}$: Transformation très peu déplacée ; $10^{-4} < K < 10^4$: Transformation limitée.
 $K > 10^4$: Transformation quantitative

IV Détermination de l'état final

1. Description d'un système physico-chimique siège d'une transformation chimique

a. Construction du tableau d'avancement

Rappel de lycée

On considère la transformation chimique **quantitative** qui a lieu lors de la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote (n_0 mol) et de dihydrogène ($2n_0$ mol). Cette transformation est modélisée par la réaction chimique d'équation suivante : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

On peut construire le tableau d'avancement de cette transformation :

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	$\rightarrow$	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	Avancement (en mol)
État initial (E.I.)	n_0		$2n_0$		0	0
Instant t	$n_0 - \xi$		$2n_0 - 3\xi$		2ξ	ξ
État final (E.F.)	$\frac{n_0}{3}$		$\varepsilon \rightarrow 0$		$\frac{4n_0}{3}$	$\xi_f = \xi_{\max} = \frac{2n_0}{3}$

À l'état final, il ne reste qu'une quantité infime ε de dihydrogène, c'est le **réactif limitant**.

On peut exprimer, à tout instant t , la quantité de matière $n_i(t)$ d'un constituant quelconque i d'un système siège d'une transformation chimique d'avancement molaire ξ par l'expression : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

Remarques :

- L'avancement molaire est notée ξ et non x contrairement à ce qui a été vu au lycée.
- ξ est algébrique (positif lors d'une évolution dans le sens 1, négatif lors d'une évolution dans le sens -1) et il dépend de l'écriture de l'équation de réaction.

b. Utilisation de l'avancement volumique

Pour les réactions en solution, il est plus commode d'utiliser une grandeur homogène à une concentration molaire : l'**avancement volumique** x . Attention, ceci n'est possible que si le volume V du système est constant.

L'**avancement volumique** x est défini par $x = \frac{\xi}{V}$ et s'exprime donc en mol.L^{-1} .

Exemple : Transformation chimique **équilibrée** qui a lieu lors de la mise en solution de l'acide acétique dans l'eau.

	CH_3COOH	+	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+	Avancement (en mol.L^{-1})
État initial (E.I.)	C_0		–		0		0	0
Instant t	$C_0 - x$		–		x		x	x
État final (E.F.)	$C_0 - x_{\text{eq}}$		–		x_{eq}		x_{eq}	x_{eq}

c. Utilisation du taux d'avancement

Le **taux d'avancement**, noté τ est le rapport entre la quantité de produit formé et la quantité de produit qui aurait été formé si la transformation était quantitative : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$

Un taux d'avancement de 1 (ou 100 %) correspond à une transformation quantitative.

POINT MÉTHODE

Construire un tableau d'avancement en utilisant le taux d'avancement

- ➡ Construire d'abord le tableau avec l'avancement molaire ξ .
- ➡ Déterminer ξ_{max} .
- ➡ Écrire $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$ puis $\xi = \tau \times \xi_{\text{max}}$.
- ➡ Réinjecter dans le tableau d'avancement.

➔ voir exercice n° 7 p. 21

Remarques :

- Pour les **réactions de dissociation** (réactions ayant un seul réactif), on renommera parfois τ **coefficient de dissociation**, et on le notera α .
- Le **rendement**, noté ρ ou η , est une **grandeur expérimentale** qui correspond au rapport entre la masse de produit obtenue expérimentalement et la masse qui aurait été obtenue si la réaction avait été totale. Il est égal au **taux d'avancement final** dans des conditions de manipulation parfaites.

2. Détermination de l'état final

Les quantités de matière des espèces présentes à l'état final s'expriment toutes en fonction d'une seule inconnue ξ_f . De plus, comme on a l'équation $Q_{r,eq} = K$, on peut toujours obtenir la composition du système à l'état final. Selon la nature de la transformation, la façon de déterminer ξ_f sera différente (*voir point méthode ci-après*).

POINT MÉTHODE

Déterminer la composition finale d'un système physico-chimique

- ➡ Déterminer la composition du système à l'état initial (*voir point méthode p. 12*).
- ➡ Choisir la grandeur pertinente à utiliser dans le tableau d'avancement : **avancement molaire**, **avancement volumique** ou **taux d'avancement**.
- ➡ Remplir les deux premières lignes du tableau d'avancement (état initial et instant t).
- ➡ Établir la nature **quantitative**, **limitée** ou **très peu déplacée** de la transformation, soit en suivant les instructions de l'énoncé, soit en analysant la valeur de la constante d'équilibre.
- ➡ Pour la troisième ligne, trois cas se présentent :

Cas 1 : Transformation très peu déplacée $\xi_f \rightarrow 0$	• Remplir la troisième ligne en faisant tendre l'avancement ξ vers ε aussi petit que possible.
Cas 2 : Transformation limitée $\xi_f = \xi_{eq}$	• Remplir la troisième ligne du tableau en remplaçant ξ par ξ_{eq}. • Déterminer littéralement l'expression de K à l'aide des éléments de la dernière ligne du tableau. • On obtient ainsi une équation à une seule inconnue, l'avancement à l'équilibre ξ_{eq}, que l'on peut résoudre à la main ou à la calculatrice.
Cas 3 : Transformation quantitative $\xi_f = \xi_{max}$	• Identifier le réactif limitant et déterminer l'avancement maximal ξ_{max}. • Compléter la dernière ligne du tableau.

➔ voir exercice n° 4 p. 20

Questions de cours

- Les différents états de la matière. Les différentes transformations de la matière. Exemples.
- Définir les termes suivants : grandeur intensive, phase, pression partielle, quotient de réaction, avancement volumique, taux d'avancement, rendement.
- La loi des gaz parfaits et la loi de Dalton. Définir tous les paramètres, donner leur unité. Retrouver la loi de Dalton par le calcul. Énoncer les hypothèses du modèle du gaz parfait.
- Quels sont les différents outils de description d'un système homogène (définitions, unités) ?
- Activité chimique d'un constituant physico-chimique : définition et différentes expressions selon la nature du constituant considéré.
- La relation de Guldberg et Waage. Application à la prévision du sens d'une transformation chimique.

Erreurs à éviter

- Pour une espèce pure, cela n'a pas de sens de parler de concentration ou de fraction molaire. On utilise en général la masse volumique pour calculer une quantité de matière.
- Pour éviter les erreurs d'unités lors des calculs de masse volumique, il faut retenir par cœur : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Le volume doit être en m^3 dans la loi des gaz parfaits.
- Les notations ont changé par rapport au lycée : x ne désigne plus l'avancement molaire mais l'avancement volumique. Il s'exprime donc en mol.L^{-1} . Pour l'avancement molaire, on utilise la notation ξ .
- Lorsqu'on effectue la détermination de l'état final d'une transformation équilibrée, il ne faut surtout pas injecter directement les quantités de matière dans K , mais il faut utiliser les activités.
- Les limites 10^{-4} et 10^4 ne sont pas absolues. Il faut être très prudent. En plus de la valeur numérique de K , il faut prendre en compte la stœchiométrie de la réaction ainsi que l'état initial.
- La concentration d'une espèce dissoute en solution n'est jamais rigoureusement nulle, même si elle est le réactif limitant d'une transformation quantitative. Dans ce cas, sa concentration est extrêmement faible, voire négligeable. C'est pour cette raison qu'on la note ε . On peut déterminer ε à l'aide de K .

Quelques « trucs » utiles

- Dans l'expression de Q_r ou de K , grandeurs sans dimension, C° et P° sont indispensables à l'homogénéité. Cependant, il est usuel d'omettre les C° pour alléger les écritures.
- On retiendra que $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Il est donc habituel d'exprimer les pressions partielles en bar. Dans tous les cas, contrairement à C° , on n'omettra jamais les P° , pour éviter toute erreur d'unité de pression.
- Des réactifs, introduits initialement en proportions stœchiométriques, restent en proportions stœchiométriques tout au long de la transformation.

Méthode pour résoudre une transformation en phase gazeuse

- Ajouter une colonne au tableau d'avancement indiquant la quantité totale de gaz dans le système.
- Exprimer K en fonction des pressions partielles et de P° .
- Utiliser la loi de Dalton ($P_i = x_i P$) pour exprimer K en fonction des x_i , de P et P° .
- Utiliser la relation $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ pour exprimer K en fonction des n_i , de P , de n_{tot} et de P° .
- Remplacer les n_i par leur expression en fonction de ξ_f (voir tableau d'avancement).
- Résoudre l'équation pour déterminer ξ_r .