

---

**Fiches Annales Chimie  
(2018-2003)  
Agrégation de Physique-Chimie  
Option Physique**

---

Benjamin Marchetti (2018/2019)

# Table des matières

<b>Sujet Chimie 2018</b>	<b>5</b>
a) pH-métrie . . . . .	5
b) Détermination potentiel avec diagramme i-E . . . . .	5
c) Bande de valence et de conduction à 0K . . . . .	6
d) Dopage de type n et p . . . . .	6
<b>Sujet Chimie 2017</b>	<b>7</b>
a) Potentiel standard composé . . . . .	7
b) Espèce amphotère . . . . .	7
c) Conductance et conductivité . . . . .	7
d) Sens de la réaction . . . . .	8
e) Levogyre et dextrogyre . . . . .	8
f) Intérêt condition anhydre . . . . .	8
g) Réaction organomagnésien . . . . .	8
h) Exemple étude spectre RMN . . . . .	9
i) Rôle des lavages de la phase organique . . . . .	9
j) Tautomères . . . . .	9
k) Éthers . . . . .	9
<b>Sujet Chimie 2016</b>	<b>10</b>
a) Variance . . . . .	10
b) Couple oxydant/réducteur de l'eau . . . . .	10
c) Relation de Van't Hoff . . . . .	10
d) Sites interstitiels/Cavités . . . . .	11
e) Solubilité . . . . .	12
f) Centre stéréogène . . . . .	12
g) Isomérisation . . . . .	12
h) Hydrogénation . . . . .	14
i) Racémique . . . . .	14
j) Levogyre et dextrogyre . . . . .	14
k) Rendement . . . . .	15
l) Orbitales . . . . .	15
<b>Sujet Chimie 2015</b>	<b>16</b>
a) Lixiviation . . . . .	16
b) Loi de Le Chatelier . . . . .	16
c) VSEPR . . . . .	16
d) Electrolyse . . . . .	17
e) Chromatographie . . . . .	18
f) Chromophore . . . . .	18

g)	Spectrophotomètre . . . . .	18
h)	Catalyseur . . . . .	19
i)	RMN . . . . .	19
j)	Enantiospécificité . . . . .	19
k)	Réaction de Diels-Alder . . . . .	19
l)	Substitution nucléophile . . . . .	19
m)	Estérification . . . . .	20
n)	Saponification . . . . .	20
o)	Hémiacétal . . . . .	20
p)	Réaction de Wittig . . . . .	20
<b>Sujet Chimie 2014</b>		<b>21</b>
a)	Carbone asymétrique . . . . .	21
b)	Descripteur stéréochimique . . . . .	21
c)	Hémiacétal . . . . .	21
d)	Solution tampon . . . . .	22
e)	Conductivité . . . . .	22
f)	Hydrolyse . . . . .	23
g)	Déshydratation . . . . .	23
h)	Transestérification . . . . .	23
i)	Monomère . . . . .	24
j)	Polymérisation . . . . .	24
k)	Distillation sous vide . . . . .	24
l)	Tacticité . . . . .	24
m)	Degrés de polymérisation . . . . .	25
<b>Sujet Chimie 2013</b>		<b>26</b>
a)	Orbitales frontières . . . . .	26
b)	Orbitales liantes/anti-liantes . . . . .	26
c)	Orbitale $\pi$ . . . . .	26
d)	Méthode de Huckel . . . . .	26
e)	Isotope . . . . .	27
f)	Spectroscopie d'une réaction . . . . .	27
g)	Ligant . . . . .	27
h)	Photosynthèse . . . . .	28
i)	Pile . . . . .	28
j)	Electrolyse . . . . .	30
k)	Vitesse de réaction . . . . .	33
l)	Rendement réaction photo-chimique . . . . .	33
<b>Sujet Chimie 2012</b>		<b>34</b>
a)	Espèce amphion/zwitterion . . . . .	34
b)	Conductimétrie . . . . .	34
<b>Sujet Chimie 2011</b>		<b>36</b>
a)	Symétrie orbitale . . . . .	36
b)	Combinaison orbitales . . . . .	36
c)	Para/dia-magnétique . . . . .	37
d)	Dimerisation . . . . .	37
e)	Enthalpie et entropie de réaction . . . . .	37
f)	Type de catalyse . . . . .	37

g)	Type d'interaction . . . . .	37
h)	Transition vitreuse . . . . .	38
i)	Solvant . . . . .	38
j)	Solide cristallin . . . . .	38
k)	Coefficient de partage . . . . .	39
l)	Lipophilie . . . . .	40
m)	Solvolyse . . . . .	40
n)	Postulat de Hammond . . . . .	40
o)	Utilité des ultras-sons . . . . .	40
p)	Aromaticité . . . . .	40
q)	Oligomerisation . . . . .	40
r)	Fluide super critique . . . . .	41
<b>Sujet Chimie 2010</b>		<b>42</b>
a)	Métaux nobles . . . . .	42
b)	Corrosion . . . . .	42
c)	Electrolyse . . . . .	43
d)	Diagramme i-E . . . . .	43
e)	Loi de Tafel . . . . .	45
f)	Systèmes lents - Systèmes rapides . . . . .	46
g)	Conductimétrie . . . . .	46
h)	Approximation des états quasi-stationnaire . . . . .	47
i)	Diagramme de Frost . . . . .	47
j)	Énergie de résonance . . . . .	48
k)	Diagramme de phase . . . . .	48
<b>Sujet Chimie 2009</b>		<b>49</b>
a)	Modèle électronique . . . . .	49
b)	Formulation de Lewis . . . . .	49
c)	Déplacement en RMN . . . . .	50
d)	Approximation d'Ellingham . . . . .	50
e)	Relation de Kirchhoff . . . . .	51
f)	Diagramme binaire . . . . .	51
g)	Équilibre chimique . . . . .	54
h)	Règle de Slater . . . . .	54
i)	Echelle d'électronégativité . . . . .	54
j)	Electronégativité et polarité . . . . .	55
k)	Enthalpie standard et énergie de dissociation de liaison . . . . .	55
l)	Spectroscopie infrarouge . . . . .	55
m)	Acide et base selon Bronsted . . . . .	55
n)	Acide et base de Lewis . . . . .	56
<b>Sujet Chimie 2008</b>		<b>57</b>
a)	Loi de Henry . . . . .	57
b)	Loi de Raoult . . . . .	57
c)	Configuration R/S . . . . .	57
d)	Configuration Z/E . . . . .	58
e)	Demo Clapeyron . . . . .	58
f)	Matériau amorphe . . . . .	58
g)	Rupture Homolytique/Hétérolytique . . . . .	58
h)	Indice de liaison . . . . .	59

i)	Orbitale moléculaire . . . . .	59
<b>Sujet Chimie 2007</b>		<b>61</b>
a)	Potentiel chimique . . . . .	61
b)	Loi de Biot . . . . .	61
c)	Spectrometrie de masse . . . . .	61
d)	Représentation de Fischer . . . . .	62
e)	Élément de transition . . . . .	62
f)	Numéro atomique/élément chimique/isotopes/Corps simple . . . . .	62
g)	Diffusion particules . . . . .	62
h)	Loi de Beer-Lambert . . . . .	62
<b>Sujet Chimie 2006</b>		<b>63</b>
a)	Sens de réaction . . . . .	63
b)	Endo/Exo-thermique . . . . .	63
c)	Catalyse hétérogène/homogène . . . . .	63
d)	Loi de Faraday . . . . .	63
e)	Chiralité . . . . .	63
f)	Diagramme binaire liquide-vapeur . . . . .	64
g)	Dismutation . . . . .	64
h)	Isoélectronique . . . . .	65
i)	Etat triplet singulet doublet . . . . .	65
<b>Sujet Chimie 2005</b>		<b>66</b>
a)	VSEPR . . . . .	66
b)	Quantité de matière gaz . . . . .	66
c)	Maille hexagonale . . . . .	66
d)	Type d'alliage . . . . .	67
e)	Processus élémentaire . . . . .	67
f)	Équivalence . . . . .	68
<b>Sujet Chimie 2004</b>		<b>69</b>
a)	Corps pur . . . . .	69
b)	Etat solide, liquide, gaz . . . . .	69
c)	Point critique . . . . .	69
d)	Pente liquide-solide . . . . .	69
e)	Cycle de Born-Haber . . . . .	69
f)	Constante de Madelung . . . . .	70
g)	Étapes catalyse hétérogène . . . . .	70
h)	Réaction stéréosélective et stéréospécifique . . . . .	71
i)	Polymérisation radicalaire . . . . .	71
j)	Ortho-meso-para . . . . .	71
<b>Sujet Chimie 2003</b>		<b>72</b>
a)	Démonstration Gibbs-Helmholtz . . . . .	72

# Sujet Chimie 2018

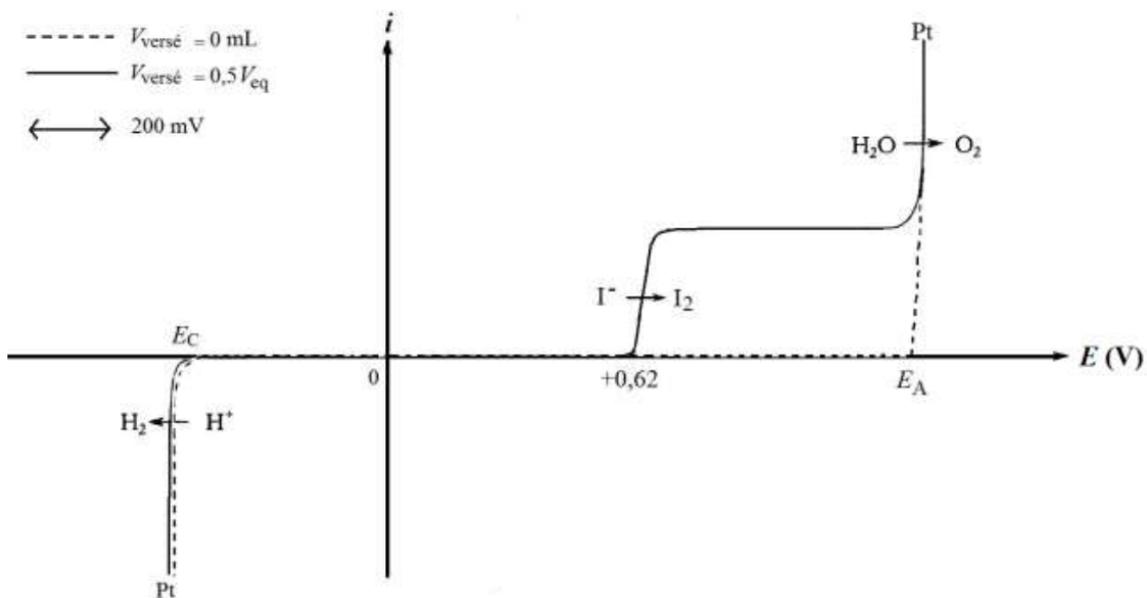
## a) pH-métrie

Pour réaliser le suivi du titrage par pH-métrie, deux électrodes sont utiles :

- une électrode de verre qui est l'électrode de mesure/indicatrice/de travail, dont le potentiel dépend de la concentration en ion oxonium ;
- une électrode au calomel saturée (ou électrode au chlorure d'argent) qui sert d'électrode de référence, dont le potentiel est fixe.

A la demi-équivalence, le volume de la solution titrante vaut  $V_e/2$ . Le pH est égale au  $pka$  à la demi-équivalence.

## b) Détermination potentiel avec diagramme i-E



$E_A$  est situé sur la vague d'oxydation de l'eau. Le couple associé est  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  dont la 1/2 réaction d'oxydoréduction est :  $O_2 + 4H_{aq}^+ + 4e^- = 2H_2O_{(l)}$ .

On peut déterminer le potentiel de Nernst  $E_2$  associé au couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{a^4(H^+) \cdot a(O_2)}{a^2(H_2O)} \right) = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{[H^+]^4 \cdot P(O_2)}{c^{02} \cdot P^0} \right) \quad (1)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0.06 \cdot pH + \frac{0.06}{4} \log \left( \frac{P(O_2)}{P^0} \right)$$

$E_A$  correspond au potentiel de Nernst additionné de la surtension anodique à courant nul associée au couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  sur électrode de platine :

$$E_A = E_2 + \eta_S \quad (2)$$

Par un raisonnement analogue, on détermine  $E_C$  situé sur la vague de réduction de l'eau. Le couple associé est  $H^+/H_{2(g)} : 2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$ .

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{a^2(H^+)}{a^2(H_{2(g)})} \right) = E_1^0 + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2 \cdot P^0}{c^{02} \cdot P(H_2)} \right)$$

$$E_1 = E_1^0 + 0.06 \cdot pH - \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{P(H_2)}{P^0} \right) \quad (3)$$

$$E_C = E_1 + \eta_c$$

La diffusion des ions iodure  $I^-$  devient le facteur cinétiquement déterminant et limite la valeur du courant anodique.

Pour  $V = V_{eq}$  on a , comme pour  $V = 0.5V_{eq}$  de l'eau et des ions iodure  $I^-$  comme espèces électro-actives. L'allure de la courbe i-E est similaire à celle pour  $V = 0.5V_{eq}$  sauf en ce qui concerna la hauteur du palier de diffusion : il y a deux fois plus d'ions  $I^-$  que pour  $V = 0.5V_{eq}$ . Si on prend pas en compte une éventuelle dilution, on a un palier de diffusion deux fois plus élevé pour la vague d'oxydation des ions iodure.

Pour  $V > V_{eq}$  on ne produit plus d'ion iodure et il n'y a pas d'autre espèce susceptible de s'oxyder donc la partie anodique de la courbe courant-potentiel n'est plus modifiée. Par contre,  $I_2$  est en excès et peut se réduire en ion iodure donc il apparaît une vague cathodique due à la réduction du diiode.

### c) Bande de valence et de conduction à 0K

Pour un isolant et un semi-conducteur : la bande de conduction BC est au-dessus de la bande de valence BV. Dans les deux cas, la BV est saturée et la BC est vacante à 0K. Pour un isolant électrique, le gap entre BC et BV est très grand. Il est plus petit pour un semi-conducteur.

Pour un conducteur : on peut avoir comme schéma une BV saturée en dessous d'une BC partiellement remplie (comme pour *Na* par exemple : BV=bande 2p, BC=bande 3s) ou le chevauchement d'une BV saturée et d'une BC vacante (comme pour *Mg* par exemple : BV=bande 3s, BC=bande 3p).

### d) Dopage de type n et p

- **Dopage de type n** : on remplace par exemple quelques atomes de germanium Ge par des atomes d'arsenic As dans la structure cristalline du germanium. Il y a un excès d'électrons, particules chargées négativement, d'où on observe un dopage de type n, n pour négatif. Il apparaît un niveau d'énergie (dû aux OA de As occupées par les électrons supplémentaires) dans le gap, situé en dessous de la BC. L'énergie nécessaire pour obtenir un mouvement d'électrons est plus faible donc le germanium ainsi modifié est plus conducteur d'où le terme de dopage ;
- **Dopage de type p** : on remplace par exemple quelques atomes de germanium par des atomes de gallium Ga dans la structure cristalline du germanium. Il y a un défaut d'électrons dans la BV ou apparition de trous d'où on observe un dopage de type p, p pour positif. Il apparaît un niveau d'énergie (dû aux OA de Ga vacantes) dans le gap, situé au-dessus de la BV. L'énergie nécessaire pour obtenir un mouvement d'électrons est plus faible donc le germanium ainsi modifié est plus conducteur d'où le terme de dopage.

# Sujet Chimie 2017

## a) Potentiel standard composé

Soit la réaction suivante :  $3In_{(aq)}^+ = In^{3+} + 2In_{(s)}$ .

$$\begin{aligned}(1) In^+ + e^- &= In_{(s)} \rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(1) = -\mathcal{F}E_1^0 \\ (2) In^{3+} + 2e^- &= In^+ \rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(2) = -2\mathcal{F}E_2^0 \\ \hline (3) &= 2 \times (1) - (2) 3In_{(aq)}^+ = In^{3+} + 2In_{(s)} \\ &\rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(3) = -RT \ln(K_3^0) = -2\mathcal{F}(E_1^0 - E_2^0)\end{aligned}\tag{4}$$

Afin d'obtenir la constante d'équilibre. On peut également faire :

$$\begin{aligned}(1) In^+ + e^- &= In_{(s)} \rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(1) = -\mathcal{F}E_1^0 \\ (2) In^{3+} + 2e^- &= In^+ \rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(2) = -2\mathcal{F}E_2^0 \\ \hline (3) &= (1) + (2) In^{3+} + 3e^- = In_{(s)} \\ &\rightarrow \Delta_r G_{1/2}^0(3) = -3\mathcal{F}E_3^0\end{aligned}\tag{5}$$

Ainsi on peut écrire :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1/2}^0(3) &= \Delta_r G_{1/2}^0(1) + \Delta_r G_{1/2}^0(2) \\ \Rightarrow E_3^0 &= \frac{E_1^0 + E_2^0}{3}\end{aligned}\tag{6}$$

## b) Espèce amphotère

Une amphotère acido-basique est une espèce qui peut avoir un comportement d'acide et de base de Bronsted-Lowry :

- $2In_{(aq)}^{3+} + 3H_2O_{(l)} = In_2O_{3(s)} + 6H^+$   
 $\Rightarrow In_2O_{3(s)}$  est la base du couple  $In^{3+}/In_2O_{3(s)}$
- $In_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)} = 2InO_{2(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+$   
 $\Rightarrow In_2O_{3(s)}$  est l'acide du couple  $In_2O_{3(s)}/InO_{2(aq)}^-$

## c) Conductance et conductivité

La conductance  $G$  d'un système est une grandeur extensive (qui dépend donc de la taille du système, i.e ici la portion de solution se trouvant entre les électrodes de la cellule conductimétrique). La conductance  $G$  du système étudié, considéré comme ohmique, intervient dans la loi d'Ohm qui peut s'écrire  $I = G \times U$ .

La conductivité  $\sigma$  d'un milieu est une grandeur intensive, donc définie en chaque point

M du milieu étudié. Pour un milieu linéaire homogène isotrope, la loi d'Ohm s'écrit :  $\vec{j}(M, t) = \sigma \vec{E}(M, t)$  où  $\vec{j}(M, t)$  et  $\vec{E}(M, t)$  sont respectivement les vecteurs densité de courant et champ électrique au point M et à l'instant t.

La conductivité est définie pour une réaction comme étant :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [C_i] \quad (7)$$

A l'équivalence, lors d'un dosage on a :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \frac{[C_i] V_i}{V_{init} + V_{eq}} \quad (8)$$

#### d) Sens de la réaction

Si  $K = 0$  le système est à l'équilibre.

Si  $K = 0$  la réaction évolue dans le sens direct.

Si  $K > 0$  la réaction évolue dans le sens indirect.

#### e) Levogyre et dextrogyre

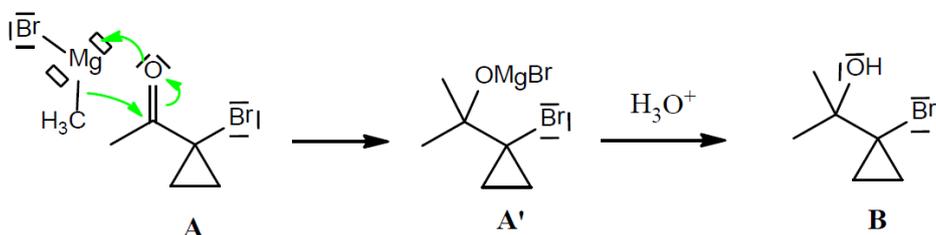
"Levogyre" signifie que le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_\lambda^\theta < 0$ . Le pouvoir rotation  $\alpha$  est l'angle de rotation de la direction de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement qui traverse une longueur  $l$  de solution contenant une ou plusieurs substances optiquement actives.

"Dextrogyre" signifie que le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_\lambda^\theta > 0$ .

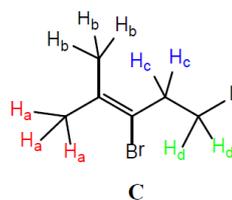
#### f) Intérêt condition anhydre

En réactivité il est utile de travailler dans des conditions anhydre (on dit que l'éther est anhydre) pour éviter la réaction acido-basique entre le réactif (organomagnésien ou autre), base forte, et l'eau.

#### g) Réaction organomagnésien



## h) Exemple étude spectre RMN



Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	Couplage (Hz)	Protons
3,32	2	t	$^3J_{cd} = 7,2$	2H <sub>d</sub>
3,03	2	t	$^3J_{cd} = 7,2$	2H <sub>c</sub>
1,87	3	s	-	3H <sub>a</sub>
1,80	3	s	-	3H <sub>b</sub>

## i) Rôle des lavages de la phase organique

Solution de lavage	Rôles possibles	Eq de réaction
Solution aqueuse de $NaHCO_3$	Éliminer l'acidité de la phase	$HCO_3^- + H_3O^+ = 2H_2O + CO_2$
Solution aqueuse acide	Éliminer un composé basique	$R - NH_2 + H_3O^+ = R - NH_3^+ + H_2O$
Solution aq. basique	Éliminer un composé acide (ex :	$R - COOH + HO^- = R - COO^- + H_2O$
Eau	Éliminer les espèces solubles dans l'eau : ions, solvants type MeOH	
Eau salée	Même rôle qu'un lavage à l'eau mais évite de solubiliser la phase organique moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau	

## j) Tautomères

Deux tautomères sont deux isomères de constitution qui ne diffèrent que par la position d'un atome d'hydrogène et la localisation d'une double liaison. Une réaction de tautomérie est l'interconversion d'un réactif en un produit qui lui est tautomère.

## k) Éthers

Les éther-oxydes, appelés aussi plus simplement éthers, sont des composés organiques de formule générale R-O-R', où R et R' sont des groupes alkyle.

# Sujet Chimie 2016

## a) Variance

La variance  $v$  est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre.

- Une propriété est « **intensive** » si sa valeur ne dépend pas de la taille du système (en particulier, si sa valeur est la même en tout point d'un système homogène) : par exemple, la température ou la pression ;
- Une propriété est « **extensive** » si elle est proportionnelle à la quantité de matière du système : par exemple, la masse ou le volume.

Elle est déterminée grâce à la relation de **Gibbs** :

$$v = (n - r - p) + k - \phi \quad (9)$$

Avec

- $n$  le nombre de constituants,  $r$  est le nombre d'équations chimiques indépendantes
- $p$  le nombre de conditions imposées par l'expérimentateur
- $k$  le nombre de paramètres (entre pression et température) que l'on a le droit de modifier.  $k$  peut prendre la valeur 0, 1 ou 2 : 0 si  $T$  et  $P$  sont fixés (notamment le cas du point triple), 1 si seulement l'un des deux est fixe (le cas d'un changement d'état en cours), et 2 si  $P$  et  $T$  peuvent varier librement (le cas où l'on se trouve face à un corps dans un seul état de la matière -liquide, solide ou gazeux-) à la contribution de la température et/ou de la pression (1 si seule la température intervient, ou 2 si la pression intervient également).
- $\phi$  est le nombre de phases

## b) Couple oxydant/réducteur de l'eau

Dans une molécule d'eau  $H_2O$ , l'oxygène est au nombre d'oxydation  $-II$  et l'hydrogène au nombre d'oxydation  $+I$ .  $H_2O$  est à la fois un oxydant faible (réduction de  $H^+$  en  $H_2$ ) et un réducteur faible ( $OH^-$  en  $O_2$ ). Il faut considérer deux couples oxydo-réducteurs pour l'eau :

En considérant l'élément oxygène :  $O_2(0)/H_2O(-II)$  où  $O_2$  est l'oxydant et  $H_2O$  le réducteur.

En considérant l'élément hydrogène :  $H_2O(+I)/H_2(0)$  où  $H_2O$  est l'oxydant et  $H_2$  le réducteur.

## c) Relation de Van't Hoff

La relation de Van 't Hoff est une équation thermodynamique reliant la variation de la constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction de la température à l'énergie mise en jeu lors de cette réaction : enthalpie dans les cas isobares et énergie interne dans

les cas isochores.

### Relation isobare

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (10)$$

Démonstration :

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$  est liée à la constante d'équilibre  $K$  par la relation :  $\Delta_r G^0 = -RT \ln(K)$ .

En injectant cette relation dans la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (11)$$

On obtient :

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G^0}{T} \right)_P = -R \left( \frac{\partial \ln(K)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad (12)$$

Puisque les propriétés dans l'état standard ne dépendent que de la température, la notation « dérivée partielle »  $\partial$  disparaît car  $K$  ne dépend que de  $T$ . On a finalement :

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (13)$$

### Relation isochore

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2} \quad (14)$$

Avec  $\Delta_r U^0$  l'énergie interne standard de réaction ou chaleur de réaction à volume constant à  $T$ .

## d) Sites interstitiels/Cavités

Dans un cristal, des motifs (atomes, ions ou molécules) sont situés aux noeuds d'un réseau. L'espace entre ces motifs est appelé sites interstitiels. Des atomes étrangers peuvent se glisser dans ces interstices, on parle alors de solution solide interstitielle. En faisant référence aux noeuds les plus proches du site, on distingue principalement :

- les sites **cubiques** : les 8 noeuds (atomes) entourant ce site forment un cube ;
- les sites **octaédriques** : les 6 noeuds (atomes) entourant ce site forment un octaèdre ;
- les sites **tétraédriques** : les 4 noeuds (atomes) entourant ce site forment un tétraèdre.

### Réseaux cubiques

Les réseaux cubiques centrés ont des sites interstitiels qu'on peut considérer comme octaédriques (au centre de chaque face, il est à noter cependant que pour ces sites, les 6 plus proches voisins ne sont pas tous aussi proches).

Les réseaux cubiques à faces centrées sont des empilements compacts. On retrouve donc :

- des sites octaédriques : au milieu de chaque arête et au centre de la maille ;
- des sites tétraédriques : au centre des tétraèdres formés par chaque sommet et ses trois plus proches nœuds voisins au centre des faces

### Empilements compacts

Les empilements compacts (en particulier hexagonal compact et cubique à faces centrées) sont ceux pour lesquels les atomes sont le « plus serrés », pour qu'un empilement soit considéré comme compact, il faut que la compacité atteigne environ 74% . On distingue alors deux types de sites, les sites octaédriques et tétraédriques.

### e) Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution. En thermodynamique, la solubilité massique est une grandeur physique notée  $s$  désignant la concentration massique maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. De même, la solubilité molaire est la concentration molaire maximale du soluté dans le solvant à une température donnée. La solubilité massique s'exprime en  $g/l$ , et la solubilité molaire s'exprime en  $mol/l$ .

Paramètre influençant la solubilité :

- La polarité ainsi que la présence de liaisons hydrogène au sein d'une molécule influent sur la dissociation de celle-ci.
- Quand la température de la solution augmente :
  - si le soluté est solide, la solubilité augmente ;
  - si le soluté est gazeux, la solubilité diminue.
- Quand la pression augmente :
  - si le soluté est gazeux, la solubilité augmente ;
  - sur le point particulier de la solubilité des gaz dans l'eau, voir la Loi de Henry.
- La solubilité d'un sel est diminuée si un ion de ce sel est déjà présent dans la solution : c'est l'effet d'ion commun (ex. : dissolution de  $KCl$  dans une solution où sont déjà introduits les ions  $Cl^-$ ).
- Le pH peut aussi fortement influencer la solubilité de certaines substances.

### f) Centre stéréogène

Un centre stéréogène est un atome ou groupe d'atomes sur lequel la permutation de deux de ses substituants, génère deux stéréoisomères (énantiomères ou diastéréomères). C'est donc un centre chiral.

### g) Isomérisation

On parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées ou stéréochimiques différentes. Ces molécules, appelées isomères, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

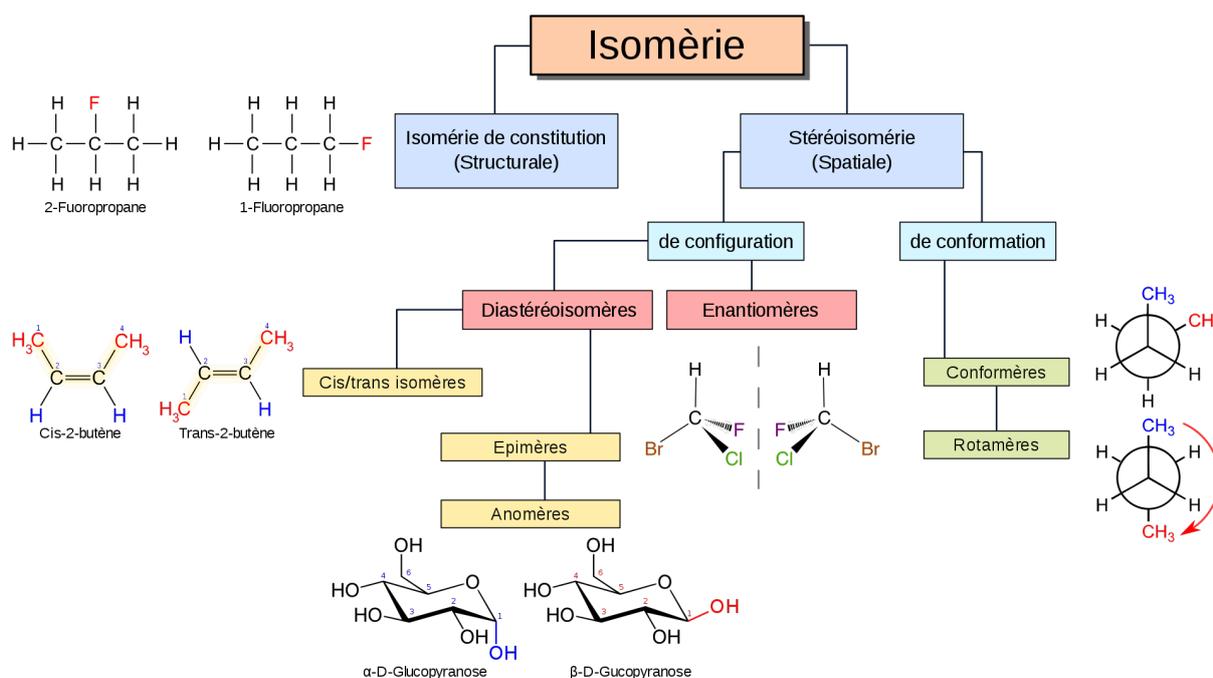


FIGURE 1 – Différents types d'isomères

## Isomérisation de constitution

On parle d'isomérisation de constitution (ou encore d'isomérisation plane ou d'isomérisation de structure) lorsque les molécules ont la même formule brute mais des formules développées différentes. Elles diffèrent donc dans l'enchaînement des atomes.

## Stéréoisomérisation

La stéréoisomérisation désigne les isomères de disposition dans l'espace, c'est-à-dire les molécules de constitution identique (elles ont la même formule semi-développée) mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. On parle parfois d'isomérisation structurale. La représentation de Cram, notamment, permet de différencier des stéréoisomères (ou stéréomères).

On distingue les stéréoisomères de **conformation**, qui ne diffèrent que par des rotations autour des liaisons simples et les stéréoisomères de **configuration**, séparés en deux grands groupes : les **énantiomères** et les **diastéréoisomères**.

**Conformation** La conformérisation est une forme de stéréoisomérisation décrivant le fait qu'une même molécule existe sous la forme de plusieurs conformères (ou isomères de conformation) à la suite de la rotation des atomes autour de liaisons chimiques simples. On parle surtout de conformérisation en chimie organique, pour des rotations autour des liaisons carbone-carbone.

Il existe trois principaux facteurs qui rendent certains conformères plus stables que les autres :

- L'interaction entre une liaison  $\sigma$  et le lobe orbital arrière d'une liaison  $\sigma^*$  voisine : cela n'est possible que lorsque les deux liaisons sont décalées. C'est pratiquement la seule raison pour laquelle la conformation préférée de l'éthane est la conformation décalée (aussi appelée « anti »)
- L'effet stérique de répulsion entre les groupes attachés sur une liaison simple.

- Le moment dipolaire induit des liaisons polarisées peut influencer sur la stabilité des conformères.

**Enantiomères** L'énantiométrie est une propriété de certaines molécules stéréoisomères, dont deux des isomères sont l'image l'un de l'autre dans un miroir plan, mais ne sont pas superposables. Une molécule ayant deux énantiomères est dite chirale. En revanche si une molécule est identique à sa propre image dans un miroir, elle est dite achirale. La chiralité peut être due :

- à un centre stéréogène, comme un atome substitué asymétriquement (avec quatre substituants différents), qui est souvent un atome de carbone ;
- ou à un axe de chiralité ;
- ou à un plan de chiralité.

**Diastéréoisométrie** La diastéréoisométrie est une stéréoisométrie de configuration qui n'est pas énantiomérique. Le terme est également fréquemment contracté en « diastéréométrie ».

Les diastéréoisomères sont des molécules qui ont le même enchaînement d'atomes, mais qui ne sont ni superposables, ni image l'une de l'autre dans un miroir.

Des isomères cis et trans (plus particulièrement pour un composé alicyclique), ou Z et E (pour les chaînes carbonées avec liaison double), les anomères, épimères, invertomères sont des diastéréoisomères.

## h) Hydrogénation

L'**hydrogénation** est une réaction chimique qui consiste en l'**addition** d'une molécule de **dihydrogène** ( $H_2$ ) à un autre composé. Cette réaction est habituellement employée pour réduire ou saturer des composés organiques. Elle nécessite en général une catalyse, les réactions sans catalyse nécessitant de très hautes températures.

## i) Racémique

En chimie, un racémique ou racémate est un mélange en proportions égales des énantiomères lévogyre et dextrogyre d'un composé chiral. Autrement dit, pour le cas des molécules contenant un seul carbone asymétrique, fréquentes en chimie organique, un racémique contient à proportions égales les deux formes ( $R$ ,  $S$ ) selon la nomenclature des configurations absolues (règles de Cahn, Ingold et Prelog).

## j) Levogyre et dextrogyre

Une molécule **lévogyre** (« qui tourne à gauche », du latin laevus, gauche) a la propriété de faire dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la **gauche** d'un observateur qui reçoit la lumière.

Une molécule **dextrogyre** (« qui tourne à droite », du latin dexter, droit) a la propriété de faire dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la **droite** d'un observateur qui reçoit la lumière.

## Organomagnésien

Un organomagnésien est un composé organique présentant une liaison carbone-magnésium. Il s'agit d'une famille de composés organométalliques importante en synthèse organique

car elle inclut les réactifs de Grignard, qui sont des organomagnésiens mixtes de la forme  $R\text{MgX}$ , où  $R$  est une chaîne carbonée et  $X$  un halogène, généralement le brome ou le chlore, parfois l'iode — le fluor n'est généralement pas utilisé en raison de la trop faible polarisabilité du fluor  $F_2$ .

## k) Rendement

Le rendement est égal à 100 fois le rapport entre masse expérimentale de produit obtenu et masse théorique calculée à partir de l'équation bilan de la réaction et du réactif limitant.

## l) Orbitales

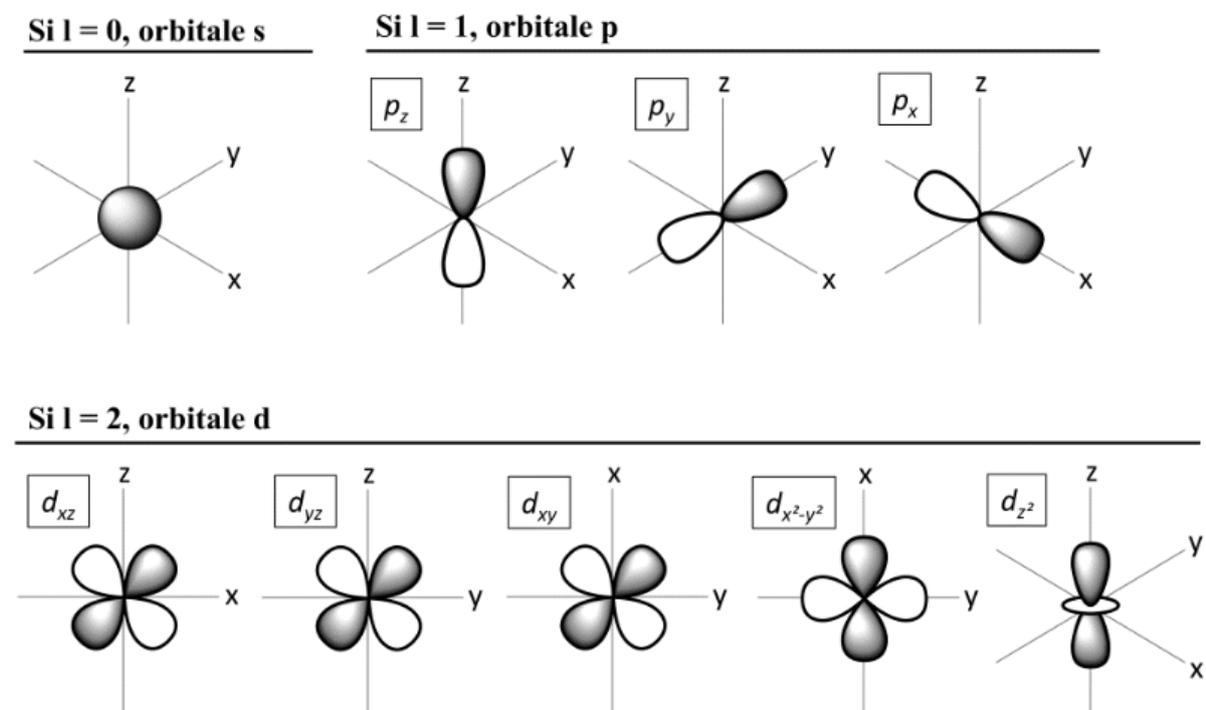


FIGURE 2 – Orbitales atomiques

# Sujet Chimie 2015

## a) Lixiviation

La lixiviation désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'**extraction de produits solubles** par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol ou dans un substrat contenant des produits toxiques (décharge industrielle ou de déchets ménagers notamment).

## b) Loi de Le Chatelier

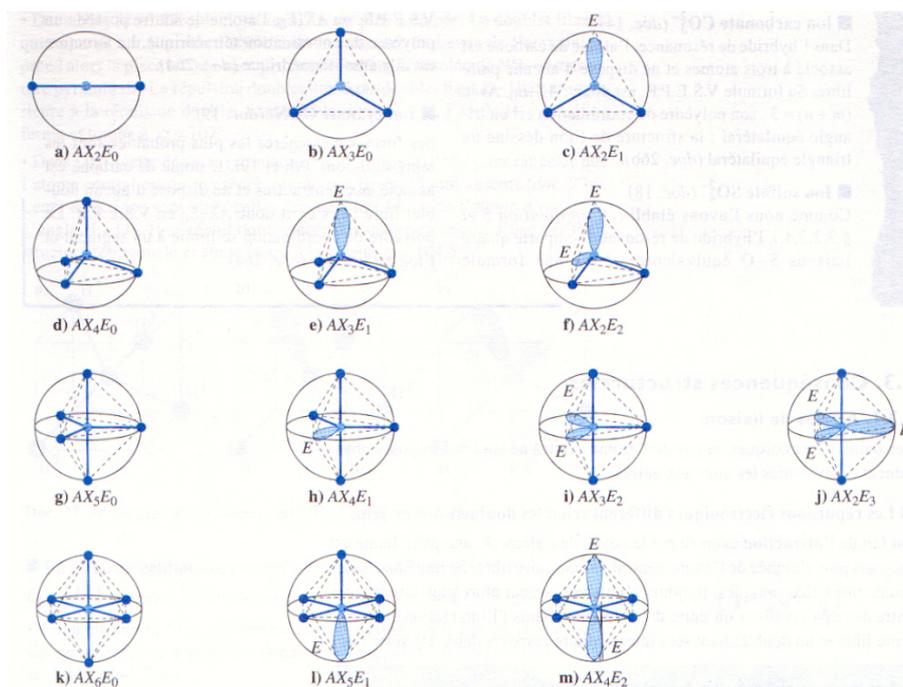
Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

Si on chauffe un mélange dont la réaction directe est exothermique, le système en trop grande quantité de chaleur l'évacuera en réalisant une réaction endothermique, soit la réaction inverse.

## c) VSEPR

Soit l'atome central de la molécule étudiée A. Les doublets non-liants, c'est-à-dire les paires d'électrons appartenant à l'atome central A et n'étant pas impliqués dans les liaisons seront notés E et m leur nombre. Les doublets liants, c'est-à-dire les paires d'électrons étant impliqués dans des liaisons entre l'atome central A et un autre atome seront notés X. Le nombre de doublets liants sera noté n.

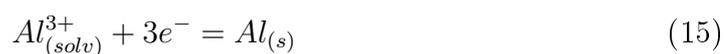
$m + n$	polyèdre de coordination $X_mE_n$	formule structurale	schéma du polyèdre	forme de la molécule $AX_m$	molécule à liaisons simples	molécule à liaisons multiples
2	segment	$AX_2E_0$	26a	linéaire	$BeH_2$ $BeCl_2$	$CO_2$ $HCN$
3	triangle équilatéral	$AX_3E_0$	26b	triangulaire équilatérale	$BH_3$ $AlCl_3$	$SO_3, NO_3^-$ $HClO_2$
		$AX_2E_1$	26c	coudée	$SnCl_2$	$SO_2, NO_2$ $NOCl$
4	tétraèdre	$AX_4E_0$	26d	tétraédrique	$CH_4$ $NH_4^+$	$SO_4^{2-}$ $POCl_3$
		$AX_3E_1$	26e	pyramide à base triangulaire	$NH_3$ $OH_3^+$	$SOBr_2$ $ClO_3$
		$AX_2E_2$	26f	coudée	$OF_2$ $NH_2$	$ClO_2$
5	bipyramide trigonale	$AX_5E_0$	26g	bipyramide trigonale	$PCl_5$ $AsF_5$	$SOF_4$ $Fe(CO)_5$
		$AX_4E_1$	26h	tétraèdre non régulier	$IF_4^+$ $TeCl_4$	$IOF_3$ $XeF_2O_2$
		$AX_3E_2$	26i	en T	$BrF_3$ $ICl_2(C_6H_5)$	-
		$AX_2E_3$	26j	linéaire	$I_3$ $XeF_2$	-
6	octaèdre	$AX_6E_0$	26k	octaèdre	$SF_6$	$IF_5O$ $[IO_2(OH)_4]^-$
		$AX_5E_1$	26l	pyramide à base carrée	$BrF_5$ $SbCl_5$	$XeF_4O$
		$AX_4E_2$	26m	carrée	$ICl_4$ $XeF_4$	-



## d) Electrolyse

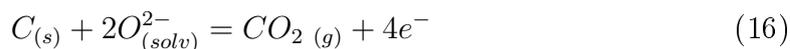
Une électrolyse est un moyen de réaliser une réaction d'oxydoréduction non spontanée avec l'apport d'énergie d'un générateur auxiliaire composé de :

- Une **cathode** : lieu de la réduction. L'équation de la réaction de transfert d'électrons est :



La cathode est reliée au pôle négatif du générateur auxiliaire.

– Une **anode** : lieu de l'oxydation. L'équation de la réaction d'électrons est :

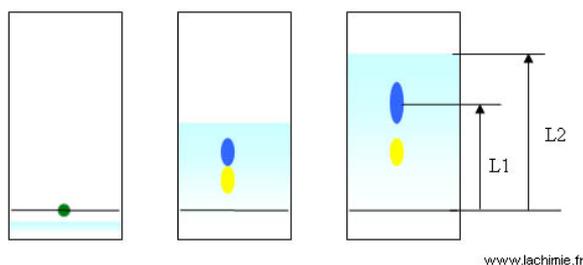


L'anode est reliée au pôle positif du générateur auxiliaire.

Le carbone à l'anode est consommé donc la durée de vie de l'anode est limitée et elle est à renouveler régulièrement.

## e) Chromatographie

La chromatographie sur couche mince s'effectue généralement sur une fine couche de silice (phase stationnaire) déposée sur un support. Le mélange à étudier est ensuite posé à l'aide d'un capillaire à environ 1 cm du bord puis placé dans une cuve contenant l'éluant. Le niveau de l'éluant devant être en dessous du produit déposé. La cuve de chromatographie est ensuite refermée par un couvercle. L'éluant migre sur la plaque de silice par capillarité et entraîne les composés du mélange étudié. Si les vitesses de migration des composés sont différentes, ils seront séparés. La plaque de chromatographie est ensuite lue directement si les composés sont visibles, ou placée sous une lumière UV. Ils peuvent également être révélés en pulvérisant une solution d'acide sulfurique puis chauffé dans une étuve.



On détermine le ratio frontal  $R_f = \frac{L_1}{L_2}$  étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant.

Le principal intérêt de la CCM est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contre partie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

## f) Chromophore

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant des doubles liaisons conjuguées qui est responsable de l'absorption du rayon électromagnétique et donc de la couleur de la molécule.

## g) Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance

absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

Loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \ell C \varepsilon_\lambda \quad (17)$$

Avec l'absorbance  $A_\lambda$  fonction de la concentration  $C$  de la solution, du coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon_\lambda$  et de la longueur de solution à traverser  $\ell$ .  $\frac{I}{I_0}$  est la transmittance de la solution.

## h) Catalyseur

Un catalyseur est un composé chimique qui permet d'accélérer une réaction et qui n'intervient pas dans le bilan de la réaction. Il est hétérogène s'il n'est pas dans la même phase que les réactifs.

## i) RMN

RMN signifie Résonance magnétique nucléaire : il s'agit d'une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique.

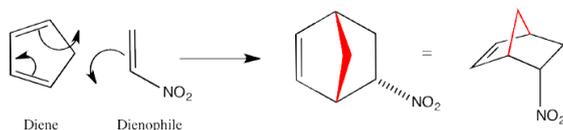
La RMN consiste à soumettre une molécule à un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes d'hydrogène de la molécule. Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule.

## j) Enantiospécificité

Une réaction chimique énantiospécifique est une réaction stéréospécifique dans le cadre de l'énantiométrie. À partir d'un réactif, elle ne produit spécifiquement que l'un des deux énantiomères possibles.

## k) Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une réaction chimique utilisée en chimie organique, dans laquelle un alcène (dienophile) s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène.



## l) Substitution nucléophile

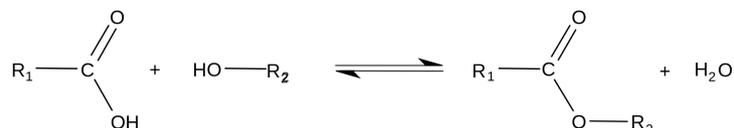
La substitution nucléophile monomoléculaire, plus couramment appelée  $SN1$  est un mécanisme réactionnel en chimie organique. C'est un mécanisme limite, au sens où des réactions chimiques « naturelles » usant de ce type de mécanisme ne se font jamais entièrement selon ce mécanisme, mais à un certain pourcentage. Le mécanisme limite « opposé » est la  $SN2$ . Ces deux mécanismes sont utilisés pour décrire la réaction :



où  $GP$  est le groupe partant (aussi appelé nucléofuge),  $Nu$  est le nucléophile, et  $R$  un radical alkyle ou aryle.

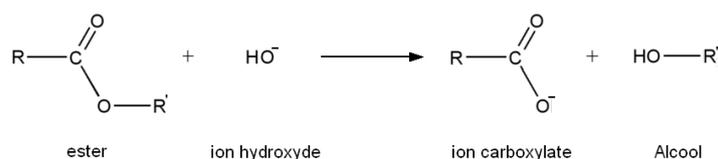
### m) Estérification

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester  $R_1-COO-R_2$  est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique  $R_1-COOH$  et d'un groupe alcool  $R_2-OH$  ainsi que formation d'eau  $H_2O$ .



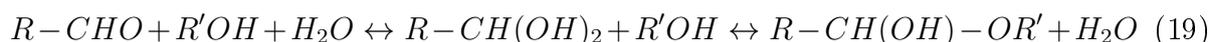
### n) Saponification

La saponification est, dans le cadre général, une réaction chimique transformant un ester en ions carboxylates et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique. Cette réaction permet la synthèse du savon.



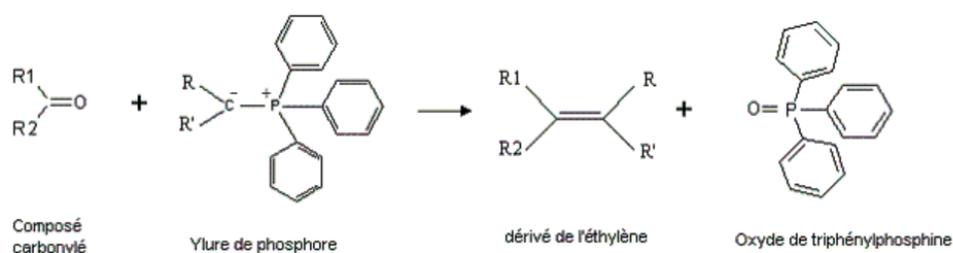
### o) Hémiacétal

En biochimie des hydrates de carbone, un hémiacétal est un groupe chimique qui résulte d'une réaction entre un aldéhyde et un alcool ( $R-OH$ ) liés au même atome de carbone. De nombreux sucres sont des aldoses, tels que le D-glucose. Les aldoses sont souvent présents sous forme d'hémiacétals cycliques.



### p) Réaction de Wittig

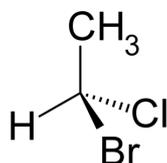
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonyle (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).



# Sujet Chimie 2014

## a) Carbone asymétrique

En chimie organique, un atome de carbone asymétrique (carbone chiral) ou carbone substitué asymétriquement est un carbone tétraédrique (c'est-à-dire lié à quatre atomes ou groupes d'atomes donc hybridé  $sp^3$ ) qui possède quatre substituants de natures différentes.



Un carbone asymétrique confère à la molécule des propriétés optiques importantes : un pouvoir rotatoire. On dit alors qu'elle est optiquement active : elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement.

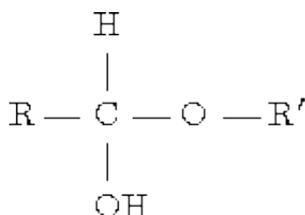
## b) Descripteur stéréochimique

Pour déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétrique, on utilise les règles de Cahn, Ingold, Prelog pour classer les substituants a, b, c et d, de chaque atome de carbone asymétrique par ordre de priorité décroissante :

- **Règle 1** : La priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique diminue ;
- **Règle 2** : Si les atomes à comparer de rang 1 sont identiques, on classe par ordre de priorité les atomes de rang 2 ;
- **Règle 3** : Pour les atomes doublement liés, on considère qu'on double les partenaires de la liaison. Pour la triple liaison, on les triple ;

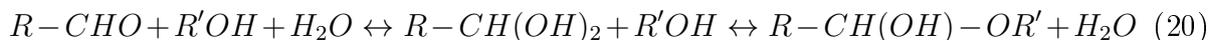
Lorsque les substituants sont classés conformément aux règles de Cahn, Ingold et Prelog ( $a > b > c > d$ ), d étant l'atome ou le groupe d'atomes de plus faible priorité. Si la séquence a, b, c correspond au sens des aiguilles d'une montre, le descripteur stéréochimique est dit R. Dans le cas contraire, le descripteur stéréochimique est dit S.

## c) Hémiacetal



Un hémiacétal est un groupe fonctionnel formé par réaction d'un aldéhyde et d'un alcool ou un composé chimique contenant ce groupe fonctionnel. C'est le produit de la réaction de condensation, sous catalyse acide, en proportions stœchiométriques d'un alcool et d'un composé contenant un groupement aldéhyde.

La réaction est équilibrée et le sous-produit est l'eau (H<sub>2</sub>O).



L'hémiacétal constitue un intermédiaire de la réaction d'acétalisation, entre un équivalent d'aldéhyde et deux équivalents d'alcool (sous catalyse acide), pour former un acétal.

#### d) Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution.

**Exemple :**  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$

Pour préparer de la solution tampon : mélange équimolaire de ces deux espèces ou bien ajout d'une base forte à l'ion hydrogénocarbonate ou d'un acide fort à l'ion carbonate de manière à se trouver dans la bonne zone de pH.

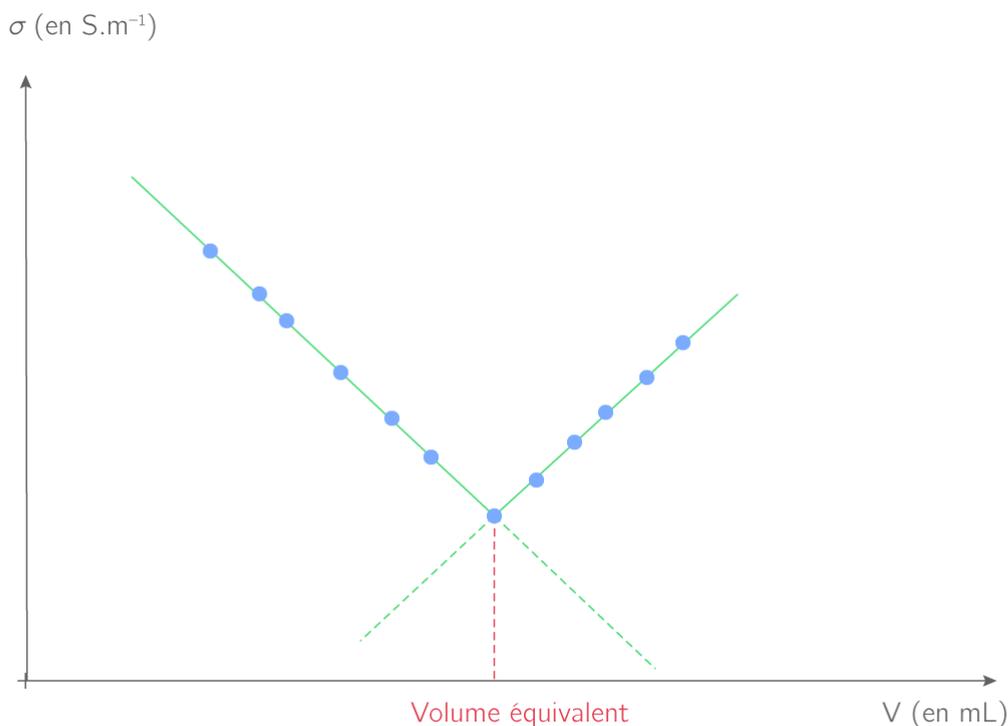
#### e) Conductivité

La conductivité d'une solution aqueuse est due aux électrolytes qu'elle contient. Elle dépend de la nature chimique, la mobilité et la concentration des ions.

La conductivité  $\chi$  ( $S.m^{-1}$ ) d'une solution s'exprime par :

$$\chi = \sum_i c_i z_i \mu_i F \quad (21)$$

Avec pour chaque ion  $i$  :  $c_i$  la concentration molaire ( $mol.m^{-3}$ ),  $z_i$  le nombre de charge et  $\mu_i$  la mobilité ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ ).  $F$  est la constante de Faraday.

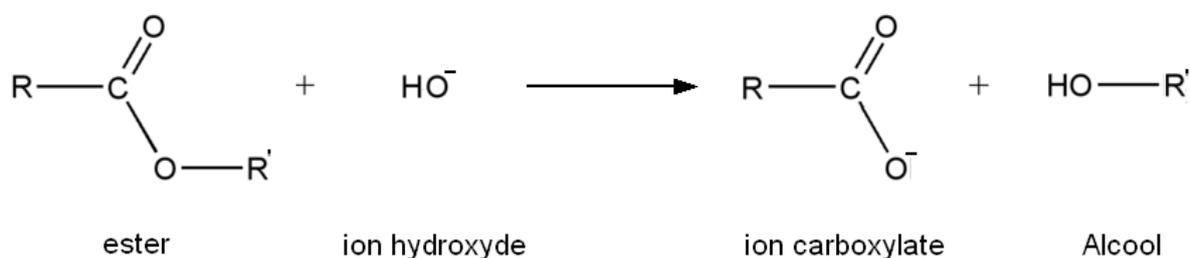


## f) Hydrolyse

Une hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau.

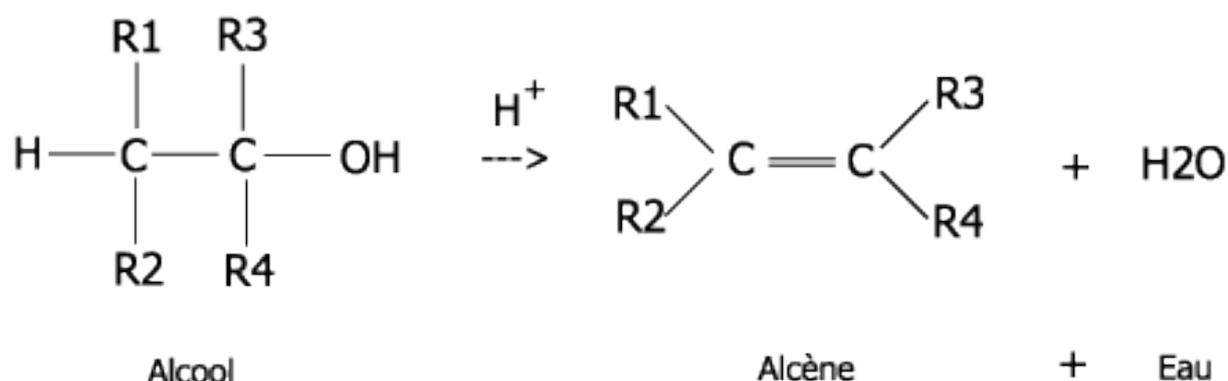
Hydrolyse d'un ester : ester + eau  $\rightarrow$  alcool + acide carboxylique : en utilisant les formules semi-développées cette réaction peut s'écrire  $R_1 - COO - R_2 + H_2O \rightarrow R_2 - OH + R_1 - COOH$ . La réaction inverse est l'**estérification**.

L'hydrolyse basique est, comme son nom l'indique, une réaction d'hydrolyse. Mais, contrairement à une hydrolyse classique, l'eau est remplacée généralement par de la soude ou toute autre solution contenant des ions hydroxyde (comme de l'hydroxyde de potassium par exemple), d'où le nom d'hydrolyse basique car la réaction d'hydrolyse se déroule en milieu basique. C'est la **saponification**.



## g) Déshydratation

En chimie, une réaction de déshydratation est une réaction chimique dans laquelle le réactif de départ perd un atome d'hydrogène et un groupe hydroxyle, soit une molécule d'eau, l'inverse de la réaction d'hydratation. Les réactions de déshydratation sont une sous-catégorie des réactions d'élimination.



## h) Transestérification

La transestérification transforme un ester et un alcool en un autre ester et autre alcool. Un acide ou une base est souvent utilisé comme catalyseur.



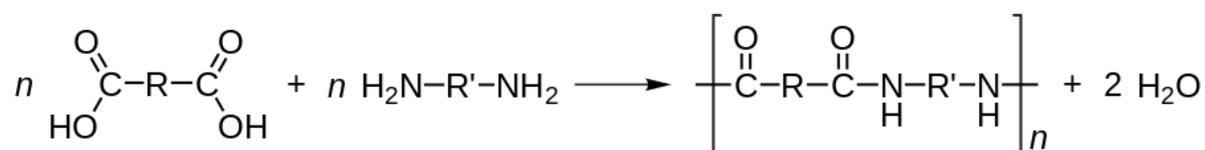
## i) Monomère

En chimie, un monomère est une substance le plus souvent organique utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation.

## j) Polymérisation

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères ; la synthèse conduit à des polymères.

**Exemple** : polymérisation des diamines primaires et des diacides carboxyliques (molécules bifonctionnelles et bivalentes) qui conduit à des polyamides et à de l'eau.



## k) Distillation sous vide

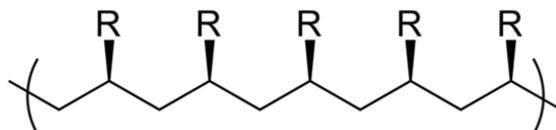
Certains produits sont trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposent avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition. Dans ce cas, la pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide afin de réduire le point d'ébullition.

## l) Tacticité

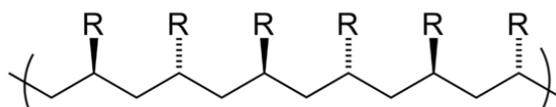
La tacticité est le degré et la forme de régularité de la répartition des groupements substituants par rapport à la chaîne aliphatique principale dans les homopolymères vinyliques, acryliques et apparentés. Pour un même composé, la tacticité peut varier en fonction des conditions de polymérisation.

Structure configurationnelle :

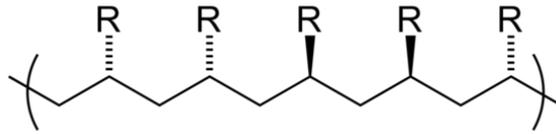
- Pour le polymère isotactique, les groupes -R ont toujours la même position



- Pour le polymère syndiotactique, les groupes -R ont une position alternée



- Pour le polymère atactique, les groupes -R ont des positions aléatoires :



### m) Degrés de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) définit la longueur d'une chaîne polymère. DP est le nombre d'unités monomères (unités répétitives) constitutives de cette chaîne. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Il est exceptionnel qu'un polymère synthétique soit formé de chaînes de même degré de polymérisation, on a plutôt une distribution de chaînes de longueurs différentes ; on parle plus précisément de degré de polymérisation moyen en nombre,  $\overline{DP}_n$  ou  $\overline{X}_n$ . Il est égal au rapport de la masse molaire moyenne en nombre du polymère à la masse molaire de l'unité monomère, soit :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (22)$$

# Sujet Chimie 2013

## a) Orbitales frontières

Les orbitales frontières sont deux orbitales moléculaires particulières définies comme suit :

- L'orbitale haute occupée (HO, dite highest occupied molecular orbital, ou HOMO, en anglais) est l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie ;
- L'orbitale basse vacante (BV, dite lowest unoccupied molecular orbital, ou LUMO, en anglais) est l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie.

La différence d'énergie entre ces deux orbitales est appelée gap et peut être une mesure de l'excitabilité d'une molécule : plus ce gap est étroit, plus la molécule est excitable.

## b) Orbitales liantes/anti-liantes

Une orbitale est dite liante lorsqu'elle résulte d'un recouvrement non entre deux OA de même symétrie. C'est une OM de niveau d'énergie inférieure à celle des OA dont elle est issue.

Une orbitale est dite antiliante lorsqu'elle résulte d'un recouvrement nul (en opposition de phase) entre deux OA de même symétrie. C'est une OM de niveau d'énergie supérieure à celle des OA dont elle est issue.

## c) Orbitale $\pi$

Une orbitale  $\pi$  correspond à une OM obtenue par recouvrement latéral par rapport à l'axe de la liaison entre deux OA de même symétrie.

## d) Méthode de Huckel

La méthode de Huckel est une méthode de CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) pour déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons  $\pi$  dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme l'éthylène, le benzène ou encore le buta-1,3-diène.

Selon la méthode de Huckel simple :

- le paramètre  $\alpha$  est l'intégrale coulombienne, caractéristique de la nature de l'atome qui porte l'électron ;
- le paramètre  $\beta$  est l'intégrale de résonance ou d'échange, caractéristique de l'énergie d'interaction entre deux OA. Pour la méthode de Huckel simple, on considère une résonance non nulle si et seulement si les atomes sont adjacents.

$\alpha$  et  $\beta$  sont des grandeurs négatives.

## e) Isotope

On appelle isotopes (d'un certain élément chimique) les nucléides partageant le même nombre de protons (caractéristique de cet élément), mais ayant un nombre de neutrons différent. Autrement dit, si l'on considère deux nucléides dont les nombres de protons sont  $Z$  et  $Z'$ , et les nombres de neutrons  $N$  et  $N'$ , ces nucléides sont dits isotopes si  $Z = Z'$  et  $N \neq N'$ .

## f) Spectroscopie d'une réaction

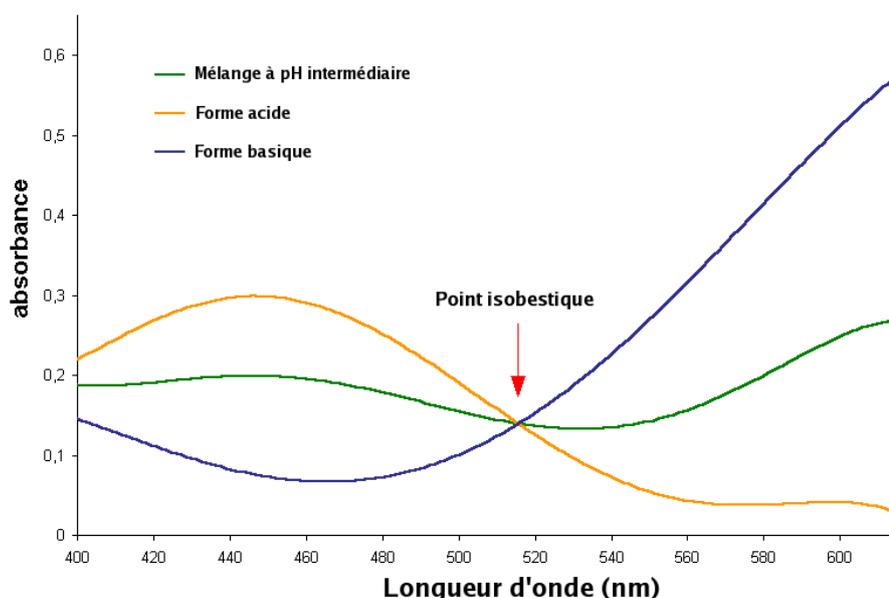
Soit la réaction suivante :

	$AH = A^- + H^+$	Absorbance
Milieu acide	C	$A_0 = \varepsilon(\lambda)\ell C$
Intermédiaire	C-x    x	$A = \varepsilon(\lambda)\ell(C - x) + \varepsilon'(\lambda)\ell x$
Milieu basique	0    C	$A_{inf} = \varepsilon'(\lambda)\ell C$

Les relations peuvent se déduire :

$$A - A_{inf} = (\varepsilon - \varepsilon')\ell(C - x) \quad (23)$$

$$A_0 - A = (\varepsilon - \varepsilon')\ell x \quad (24)$$



Le point isobestique est le point par lequel toutes les courbes passent : cela suppose qu'il n'y a pas une longueur d'onde comprise entre les deux longueurs d'onde des maxima pour laquelle le coefficient d'extinction molaire est le même pour les deux formes acide et basique. Pour cette longueur d'onde  $\lambda$  on a :

$$A_\lambda = \varepsilon(\lambda)\ell(C - x) + \varepsilon'(\lambda)\ell x = \varepsilon\ell C \quad (25)$$

## g) Ligant

Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique).

## h) Photosynthèse

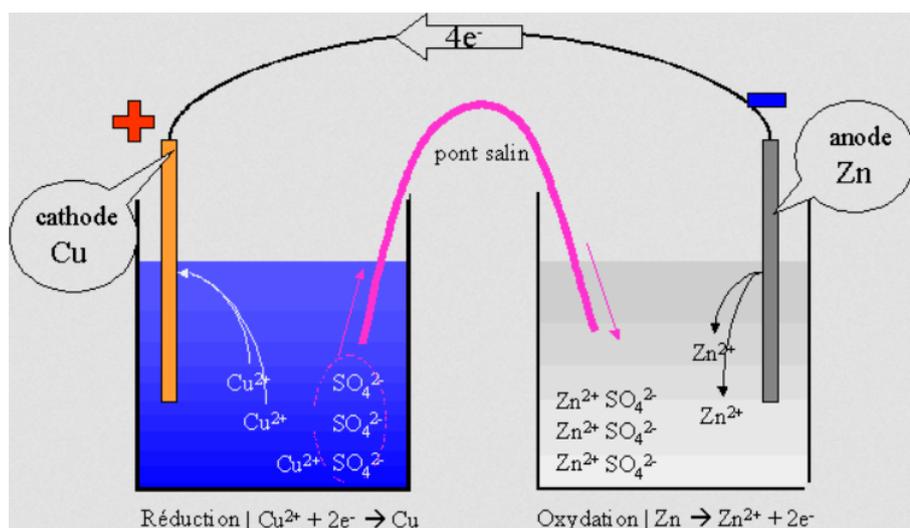
La photosynthèse est une réaction chimique permettant aux plantes et à certaines bactéries de transformer l'énergie lumineuse en glucides. Le processus est en fait assez complexe et implique plusieurs composés organiques. Dans les sections qui suivent tu étudieras les différentes étapes de la photosynthèse. En voici l'équation globale :



On distingue généralement deux phases au cours de la photosynthèse : la phase lumineuse et la phase obscure. Durant la phase lumineuse, certaines longueurs d'ondes spécifiques sont absorbées par les chloroplastes à l'aide de leurs pigments spécialisés. L'énergie est ensuite transmise par des électrons et emmagasinée dans des transporteurs. Ces molécules de transfert se déplacent ensuite dans le stroma des chloroplastes, où la phase obscure (cycle de Calvin) emmagasinera l'énergie sous forme de glucides.

## i) Pile

### La pile Daniel



Deux couples sont en présence dans cette pile :  $Cu/Cu^{2+}(SO_4^{2-})$  et  $Zn/Zn^{2+}(SO_4^{2-})$ . Le couple  $Cu/Cu^{2+}$  fera une réduction et le couple  $Zn/Zn^{2+}$  fera une oxydation.

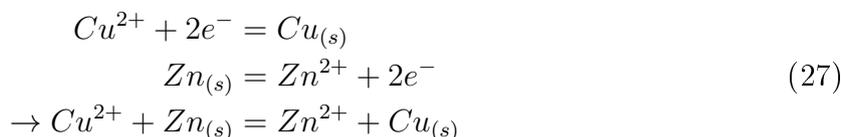
**L'oxydation se fait à l'anode (électrode négative) et la réduction se fait à la cathode (électrode positive).**

Au départ,  $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}]$  et  $[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

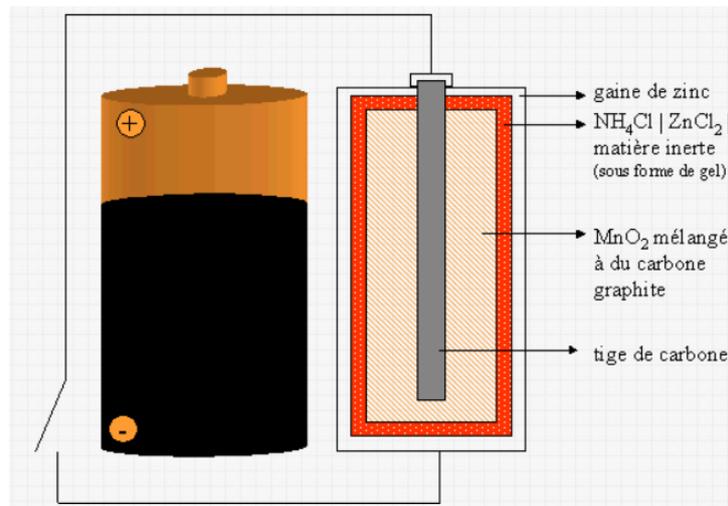
En fonctionnement  $[Cu^{2+}] < [SO_4^{2-}]$  et  $[Zn^{2+}] > [SO_4^{2-}]$ .

L'électrode de cuivre augmente de masse au cours du temps tandis que l'électrode de zinc va diminuer de masse au cours du temps.

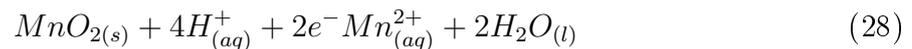
Le pont salin va permettre aux ions  $SO_4^{2-}$  de circuler d'un berlin à l'autre, afin que l'électro-neutralité soit maintenue dans chacun des berlins. Ce pont est constitué soit d'un papier mouillé avec une solution d'un sel ( $NaCl$ ,  $KCl$ , ...) soit d'un pont liquide constitué de la solution saline.



## La pile Leclanché, pile saline



Les deux couples redox de cette pile sont :  $MnO_2/Mn^{2+}$  et  $Zn^{2+}/Zn$   
 En fonctionnement, à la borne positive (cathode), une réaction de réduction se fait : la réduction de  $MnO_2$  en  $Mn^{2+}$  suivant l'équation ci-dessous :



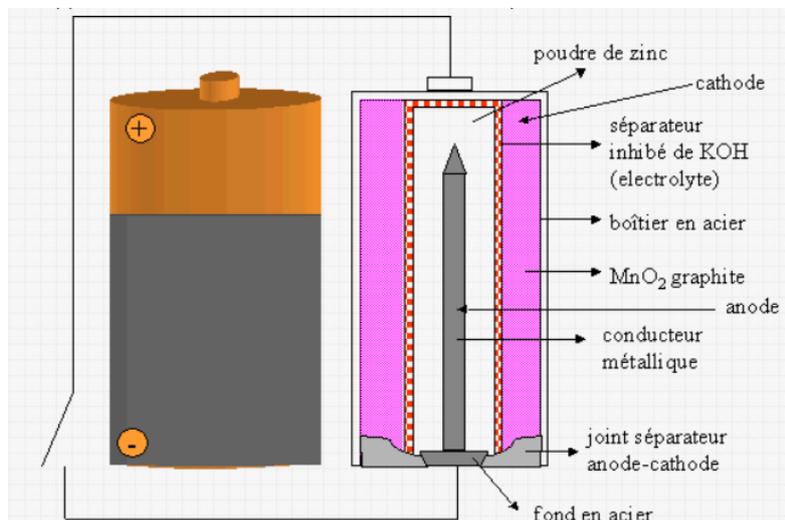
A la borne négative, anode, c'est une réaction d'oxydation qui s'effectue :



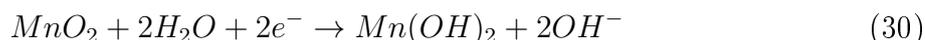
Le gros problème de cette pile est que son "emballage" réagit ! En effet, l'enveloppe de Zinc s'amincit au cours du temps et finit par percer. La pile finit par se trouer et la solution qu'elle contient s'écoule dans l'appareil. la solution étant corrosive, elle cause des dégâts à terme à l'appareil.

## La pile alcaline

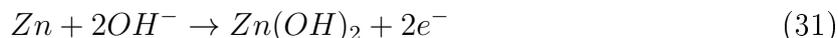
Il s'agit d'une variante de la pile Leclanché. Cette pile est appelée alcaline car elle fonctionne en milieu basique (KOH).



En fonctionnement, à la borne positive (cathode), une réaction de réduction se fait : la réduction de  $MnO_2$  en  $Mn^{2+}$  suivant l'équation ci-dessous :



A la borne négative, anode, c'est une réaction d'oxydation qui s'effectue :



Avantages de cette pile :

- Elle est plus étanche que la pile Leclanché car le zinc ne constitue plus le boîtier extérieur.
- Elle a une durée de vie plus longue car elle renferme plus de  $MnO_2$  (oxydant) et de  $Zn$  (réducteur) dans le même volume qu'une pile Leclanché.

### Autres piles

Il existe encore d'autres types de piles qui ne seront plus détaillées dans ce cours.

Pile au mercure :  $Zn/Zn^{2+}$  et  $Hg/Hg^{2+}$

Réaction en fonctionnement :



Pile à combustible 1,23 volt  $H_2/H^+$  et  $O^{2-}/O_2$

Réactions en fonctionnement :



## j) Electrolyse

L'électrolyse est le phénomène inverse du phénomène de la pile. Il s'agit d'un phénomène non spontané, forcé.

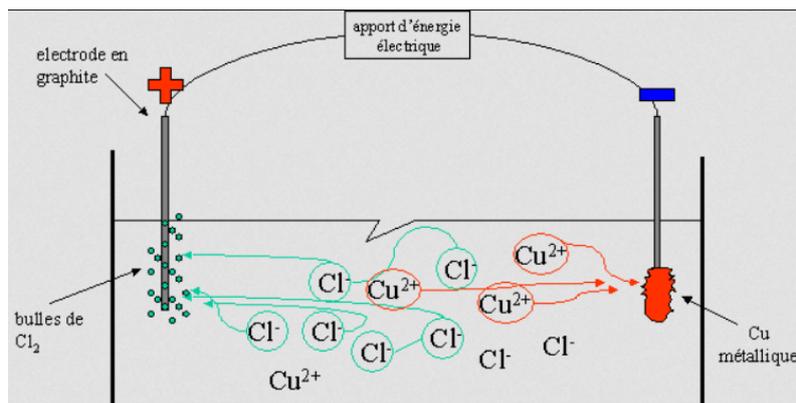
Il faut, grâce à un apport d'énergie électrique extérieure, forcer la réaction chimique non spontanée.

Lors d'un phénomène d'électrolyse, de l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. C'est une réaction qui fait intervenir des électrons.

**Quelques applications :**

- purification de métaux (qui sont sous forme de sels)
- plaquage des bijoux en plaqué or
- purification du cuivre à haut niveau

### Electrolyse du $CuCl_2$

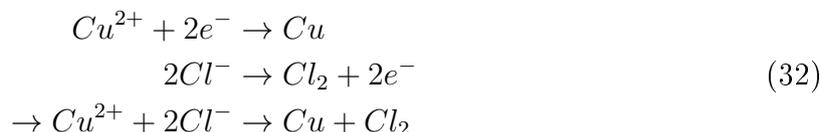


Le  $CuCl_2$  en solution (ions  $Cu^{2+}$  et  $2Cl^-$ ), est mis en présence d'électrodes de graphite auxquelles sont appliquées une différence de potentiel.

A la cathode, les ions  $Cu^{2+}$  sont réduits en cuivre métallique qui se déposent sur l'électrode.

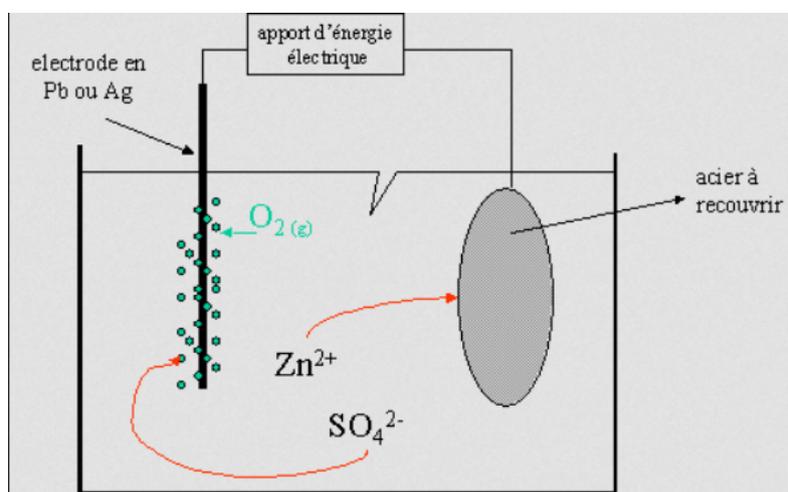
A l'anode, les ions  $Cl^-$  se transforment en  $Cl_2$  gazeux et du dichlore est dégagé, il y a oxydation à l'anode qui est positive.

Les signes sont donc opposés à l'anode et à la cathode par-rapport au phénomène des piles!



### Galvanoplastie (fabrication de l'acier galvanisé)

But : déposer une fine couche métallique par électrolyse.



A l'électrode négative constituée par l'acier à recouvrir :



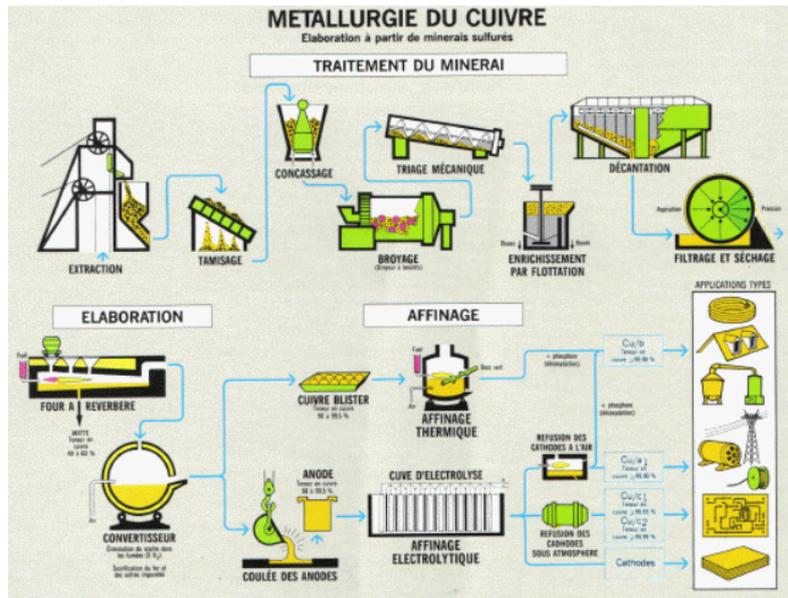
A l'électrode positive constituée de plomb ou d'argent :



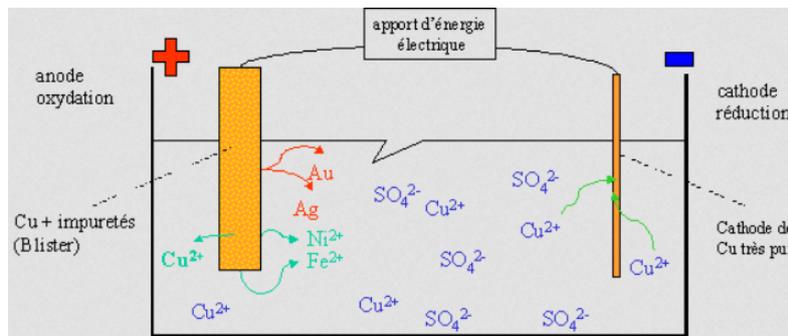
L'eau réagit dans cette réaction ! Les couples sont :  $Zn^{2+}/Zn$  et  $O_2/H_2O$ .

### L'affinage du Cuivre

Le cuivre tant utilisé dans la vie de tout le jour est produit à partir de minerais de cuivre extrait du sol et du recyclage. Dans le cycle de transformation du cuivre, différentes méthodes physiques et chimiques sont utilisées dont l'électrolyse. Le cuivre doit être affiné jusqu'à l'obtention d'une pureté de 99,90%.



Intéressons-nous à ce qu'il se passe au niveau de l'affinage électrolytique :



Les anodes contiennent déjà de 95 à 99,5 % de cuivre mais aussi d'autres métaux : fer, nickel, or, argent, ...

Les différents couples qui entrent en compte dans cette réaction sont au niveau du blister, et par ordre de forces décroissantes :

- $Au^{2+}/Au$
- $Ag^+/Ag$
- $Cu^{2+}/Cu$
- $Ni^{2+}/Ni$
- $Fe^{2+}/Fe$

à l'anode : (oxydation)

1.  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
2.  $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$
3.  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

*Ag* et *Au* tomberont tels quels dans la solution (forme métallique)

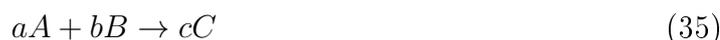
à la cathode : (réduction)

1.  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

$Ni^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  ne réagiraient avec la cathode que s'il n'y avait plus d'ions  $Cu^{2+}$  dans la solution, or la solution est toujours alimentée par le blister (lingot) à l'anode et la solution de  $CuSO_4$  est régulièrement remplacée.

## k) Vitesse de réaction

Soit l'équation de réaction :



La vitesse de réaction est défini comme étant :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (36)$$

Dans certains cas, la loi de vitesse peut se mettre sous la forme d'un monôme des réactifs :  $v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ . On dit alors que la réaction admet un ordre et l'on appelle ordre de réaction la somme des exposants :  $\Omega = \alpha + \beta$ . L'exposant  $\alpha$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce A,  $\beta$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce B. À noter que  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas nécessairement entiers ni positifs (en général  $0,5 < \alpha < 4$ ).

### 1er ordre

Si la vitesse de réaction dépend d'un seul réactif et la valeur de l'exposant est un, alors la réaction est dite de premier ordre. En chimie organique, la classe des réactions SN1 (substitution nucléophile monomoléculaire) comprend des réactions du premier ordre. Par exemple, aux réactions des ions aryldiazonium avec des nucléophiles en solution aqueuse,  $ArN^{2+} + X^- \rightarrow ArX + N_2$ , l'équation de vitesse est  $v = k[ArN^{2+}]$ , où Ar indique un groupement aryle.

Ceci est cas particulier de la loi générale du premier ordre

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (37)$$

Une autre classe de réactions du premier ordre comprend les processus de désintégration radioactives qui sont tous du premier ordre. Il s'agit toutefois de réactions nucléaires plutôt que de réactions chimiques.

La loi de vitesse peut être intégrée pour obtenir la forme linéaire citée ci-dessus :

$$[A] = [A]_0 * \exp(-kt) \iff \ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (38)$$

La demi-vie d'une réaction du premier ordre est égale à

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ka} \quad (39)$$

avec  $a$  le coefficient stoechiométrique du réactif considéré, et est donc indépendante de la valeur de la concentration initiale.

## l) Rendement réaction photo-chimique

Dans une réaction de photolyse ou photo décomposition après l'absorption d'un photon, le rendement quantique est défini par

$$\Phi = \frac{\text{Nombre mol décomposé}}{\text{Nombre photon absorbé}} \quad (40)$$

Le rendement quantique est aussi employé dans la modélisation de la photosynthèse

$$\Phi = \frac{\text{Nombre } \mu\text{mol de } CO_2 \text{ fixe}}{\mu\text{mol photon absorbé}} \quad (41)$$

# Sujet Chimie 2012

## a) Espèce amphion/zwitterion

Un zwitterion ou amphion est une espèce chimique moléculaire possédant des charges électriques formelles d'une unité, de signes opposés et situées en général sur des atomes non adjacents (dans le cas où les deux charges formelles sont portées par deux atomes adjacents, on parle d'ylores). Les acides aminés, qui possèdent des groupements amine (sous forme d'ammonium  $NH_3^+$  à  $pH = 7$ ) et acide carboxylique (sous forme de carboxylate  $COO^-$  à  $pH = 7$ ) peuvent exister sous forme zwitterionique (à l'état solide, dans certaines gammes de  $pH$  en solution aqueuse). Les bétaines sont d'autres exemples de zwitterions.

## b) Conductimétrie

Une mesure conductimétrique consiste en la mesure de la résistance d'une colonne de solution électrolytique comprise entre deux plaques de platine platiné. On applique une tension alternative de fréquence assez élevée (0.5 à quelques  $kHz$ ), de valeur assez faible, comprise entre 20 et 200  $mV$ .

Dans ces conditions, dans la plupart des situations, aucun processus faradique ne permet le passage du courant. Le circuit électrique équivalent est assimilable, en première approximation, à une association en série d'une résistance et d'un condensateur dont la capacité, dite "capacité de double couche", est liée à une accumulation de charges électriques au voisinage des plaques métalliques, sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. C'est l'existence de cette capacité qui impose de travailler en courant alternatif à haute fréquence de telle sorte que l'impédance du circuit se résume à la résistance de la solution. En régime continu, on assisterait à la charge extrêmement rapide de ce condensateur, entraînant l'annulation du courant au bout de quelques millisecondes.

→ La fréquence minimal à imposer à la solution augmente avec la conductance de celle-ci.

→ Une faible tension permet de ne pas modifier la composition de la solution en empêchant tout phénomène d'électrolyse.

## Loi de Kohlrausch

La loi de Kohlrausch a été établie en 1874 par Friedrich Kohlrausch. Elle énonce que, pour une solution diluée, la conductivité électrique d'un électrolyte est proportionnelle, toutes choses égales par ailleurs, à sa concentration  $C$  :  $\sigma = \lambda \cdot C$

La constante de proportionnalité  $\lambda$  est appelée conductivité électrique molaire de la solution. Il s'agit de la loi de migration des ions obtenue en supposant que chaque ion se comporte comme s'il était seul, ce qui suppose que la solution soit suffisamment diluée pour que les interactions entre ions puissent être négligées. La conductivité électrique propre à cet ion, appelée conductivité ionique, est donnée par :

$$\sigma_i = \lambda_i \cdot C_i$$

La conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  est une grandeur caractéristique d'un ion, c'est l'apport de l'ion à la conductivité électrique de la solution. Elle dépend notamment de la concentration, de la température, de la charge et de la taille de l'ion. Pour une solution, les conductivités s'additionnent :

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

et la loi de Kohlrausch prend alors la forme générale suivante :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i$$

# Sujet Chimie 2011

## a) Symétrie orbitale

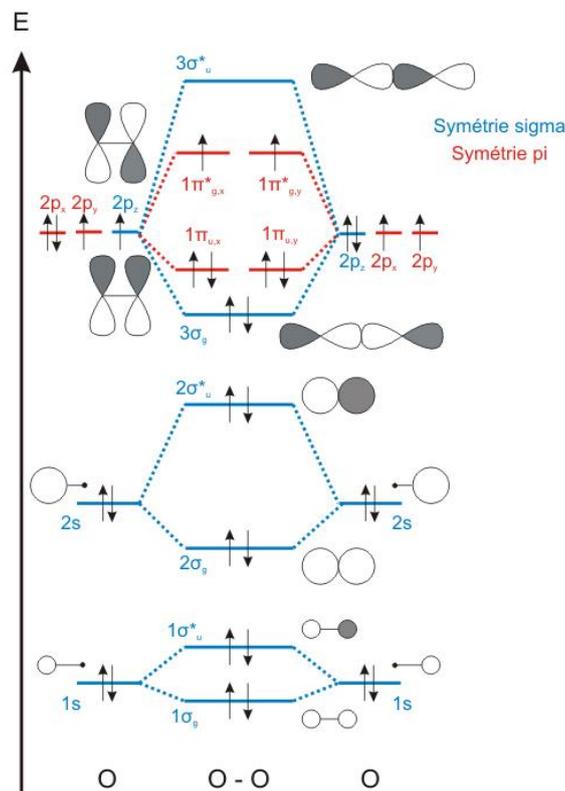
Chaque orbitale moléculaire est caractérisée par la manière dont elle se transforme sous l'action des éléments de symétrie de la molécule.

Pour classer les orbitales moléculaires suivant leur symétrie, il faut d'abord identifier les éléments de symétrie de la molécule qui sont liés à sa géométrie telle que définie par la position des noyaux.

On identifie alors comme élément principal de symétrie l'axe de la liaison qui est un axe de révolution. Les deux plans et sont des éléments de symétrie inférieure.

- Les orbitales moléculaires invariantes par rotation autour de l'axe de la liaison sont dites de symétrie  $\sigma$ . Les lobes des deux orbitales en interaction pointent l'une vers l'autre.
- Les orbitales antisymétriques (qui changent de signe) par un des plans sont dites de symétrie  $\pi$ . Le recouvrement est latéral, c'est-à-dire que les 2 lobes des deux orbitales en interaction sont parallèles.

## b) Combinaison orbitales



### c) Para/dia-magnétique

Une molécule qui ne comporte que des électrons appariés (en doublets) est dite diamagnétique (elle s'oriente dans le sens inverse du champ magnétique externe qu'on lui applique).

Si il y a des électrons non appariés (électrons célibataires), la molécule est paramagnétique (elle s'oriente dans le sens du champ magnétique externe qu'on lui applique).

Par exemple F<sub>2</sub> est diamagnétique alors que O<sub>2</sub> est paramagnétique (ainsi que NO).

### d) Dimerisation

Opération d'addition de deux éléments pour constituer un dimère.

### e) Enthalpie et entropie de réaction

Lors d'une réaction on a les relations :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0(T) &= \Delta H_r^0(298K) + \int_{298}^T C_p^0 dT \\ \Delta S_r^0(T) &= \Delta S_r^0(298K) + \int_{298}^T C_p^0 \frac{dT}{T}\end{aligned}\tag{42}$$

### f) Type de catalyse

#### Catalyse hétérogène

La catalyse est hétérogène quand le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides.

#### Catalyse homogène

En catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont présents dans la même phase. On retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs en solution, en présence d'ions  $H^+$ , d'acides de Lewis, de complexes, etc. tous étant également solubles.

#### Catalyse enzymatique

Dans la biologie, les enzymes sont des catalyseurs des réactions métaboliques. Elles ont des structures basées sur des protéines. Les enzymes solubles peuvent être considérées comme intermédiaires entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes ; elles sont homogènes au niveau macroscopique mais au niveau moléculaire les réactions catalysées ont lieu sur la surface de l'enzyme comme pour la catalyse hétérogène. Les enzymes liés aux membranes biologiques par contre sont hétérogènes.

### g) Type d'interaction

Les forces intermoléculaires sont des forces de nature essentiellement électrostatique induisant une attraction ou une répulsion entre des particules chimiques (atomes, molécules ou ions). Ces forces sont en général bien plus faibles que les forces intramoléculaires qui assurent l'association des atomes dans les molécules.

Dans ces forces intermoléculaires, on distingue :

- les forces de Van der Waals, de nature électrostatique, qui recouvrent plusieurs types d'interactions (**Plus la longueur de la chaîne carbonnée est longue plus les interactions sont importantes!**) :
  - forces dipôle-dipôle ou forces de Keesom (effets d'orientation) ;
  - forces dipôle-induit dipôle ou forces de Debye, (effets d'induction) ;
  - forces instantanées dipôle-induit dipôle-induit ou forces de London (effets de dispersion) ;
  - (forces ion-dipôle) ;
- les liaisons hydrogène interaction dipôle/dipôle entre deux groupes d'une même molécule ou de deux molécules voisines. Premier groupe : atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (moment dipolaire fort) ex : O-H, N-H, F-H. Deuxième groupe : atome porteur d'un doublet libre. ex : -O-, -N- ;
- les liaisons halogène

Ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu :

- KEESEOM : 0.5-3 kJ.mol<sup>-1</sup>
- DEBYE : 0.02-0.5 kJ.mol<sup>-1</sup>
- LONDON : 0.5-30 kJ.mol<sup>-1</sup> la plus importante des trois
- Liaison H : 5-40 kJ.mol<sup>-1</sup> (jusqu'à 125 dans HF)
- Liaison intramoléculaire : quelques centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>

## h) Transition vitreuse

La transition vitreuse est le passage de l'état vitreux (dur et cassant) à l'état caoutchoutique (mou et flexible) pour un solide amorphe. Au-dessus de la température de transition vitreuse, des mouvements conformationnels de grande ampleur sont possibles. En dessous, la structure est figée. Lors de la fusion d'un solide cristallin, il y a discontinuité pour l'évolution de la masse volumique, ce qui n'est pas le cas pour un solide amorphe.

## i) Solvant

**Solvant polaire** : constitué de molécules polaires, c'est à dire présentant un moment dipolaire non nul.

**Solvant dissociant** : capable de séparer les ions, en diminuant l'attraction électrostatique entre anions et cations. Le caractère dissociant est lié à  $\epsilon$ , permittivité électrique du solvant.

**Solvant ionisant** : capable de créer des charges (ions) en polarisant les liaisons intramoléculaires du soluté. Le caractère ionisant est lié à la polarité du solvant (moment dipolaire).

**Solvant protique** : capable de former des liaisons hydrogène avec les anions du soluté.

## j) Solide cristallin

Compacité=taux d'occupation de la maille

$$C = \frac{V_{tot \text{ atomes de la maille}}}{V_{maille}} \quad (43)$$

Coordinnence= c'est le nombre de plus proches voisins d'un atome donné.

### Cubique centré

coordinnence=8

$$\begin{aligned}N &= 2 \\ a &= \frac{4R}{\sqrt{3}} \\ C &= \pi \cdot \sqrt{3}/8 = 0.68 \\ \rho &= \frac{N \cdot \hat{M}}{N_A a^3}\end{aligned}\tag{44}$$

### Cubique faces centrées

coordinnence=12

$$\begin{aligned}N &= 4 \\ a &= \frac{4R}{\sqrt{2}} \\ C &= \pi/(3/\sqrt{2}) = 0.74 \\ \rho &= \frac{N \cdot \hat{M}}{N_A a^3}\end{aligned}\tag{45}$$

### Hexagonal compact

coordinnence=12 ; rayon de l'atome  $a + b = 2R$  et  $c = 2 \cdot a\sqrt{2/3}$ .

$$\begin{aligned}N &= 6 \\ C &= \pi/(3/\sqrt{2}) = 0.74 \\ \rho &= \frac{N \cdot \hat{M}}{N_A a^3}\end{aligned}\tag{46}$$

### Sites intersticiels

#### Tetraedrique

8 sites/mailles

$$R_T = (a/4) \cdot (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0.0079a = 0.225R$$

#### Octraedrique

4 sites/mailles

$$R_O = 0.146a = 0.414R$$

### k) Coefficient de partage

On appelle coefficient de partage, généralement noté  $P$ , le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases.

Le coefficient de partage est la constante d'équilibre de la réaction :  $rmX_A = X_B$ , où X est le soluté, et A et B les deux phases dans lesquelles il est en équilibre.

Par conséquent :

$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{C_A}{C_B}$ , où  $a_A$  et  $a_B$  sont les activités chimiques respectives du soluté X dans les phases A et B.

## l) Lipophilie

La lipophilie est l'affinité d'une substance pour les solvants apolaires comme les lipides (corps gras). Une substance lipophile (ou hydrophobe) est soluble dans un corps gras. Par contre, les substances lipophiles sont insolubles dans les solvants polaires comme l'eau. On dit qu'elles sont hydrophobes.

## m) Solvolyse

La solvolyse d'un composé désigne une réaction entre un composé et le solvant. Plus particulièrement, le terme est employé pour désigner une réaction de substitution, d'élimination ou de fragmentation où le solvant joue le rôle de nucléophile. En fonction du solvant, différentes classes de solvolyse peuvent être distinguées : alcoololyse, aminolyse, ammonolyse, glycolyse, hydrolyse, méthanololyse...

## n) Postulat de Hammond

Le postulat de Hammond indique que si deux états successifs sur le chemin réactionnel sont proches en énergie, leur interconversion se fait avec peu de modification structurale. Cela implique que les coordonnées de l'état de transition (ET) sont proches de celles de l'état le plus instable.

## o) Utilité des ultras-sons

Les ultras sons, ondes mécaniques, facilitent la mise en contact des espèces dans un milieu hétérogène ; c'est le cas dans le solvant eau, qui dissout mal les espèces organiques. Elles entraînent aussi des surpressions locales qui provoquent de fortes élévations de température, localement.

## p) Aromaticité

Un composé organique est dit aromatique quand il satisfait aux conditions suivantes :

- présence d'un cycle comportant un système  $\pi$  conjugué, formé de liaisons doubles et/ou de doublets non-liants ;
- chaque atome du cycle comporte une orbitale p ;
- les orbitales p se recouvrent (système  $\pi$  conjugué), la molécule étant plane au niveau de ce composé cyclique ;
- la délocalisation des électrons  $\pi$  entraîne une diminution de l'énergie de la molécule.

En chimie, la règle de Hückel s'exprime ainsi : " Un hydrocarbure est aromatique s'il est plan et s'il possède  $4n + 2$  électrons délocalisables dans un système cyclique (où n est un entier naturel quelconque)<sup>1</sup>. À titre d'exemple, le benzène qui comporte un seul cycle et 6 électrons délocalisés est un aromatique, de même que les annulènes. "

## q) Oligomérisation

L'oligomérisation est une réaction qui conduit à des oligomère c'est à dire des polymères de faibles masse molaire.

## r) **Fluide super critique**

En chimie physique, on qualifie de fluide supercritique l'état de la matière soumise à une forte pression et à une forte température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité, conductivité thermique) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz, de telle sorte qu'on peut le vulgariser en tant que fluide presque aussi dense qu'un liquide qui tend à se comporter comme un gaz .

# Sujet Chimie 2010

## a) Métaux nobles

Un métal qui ne s'oxyde pas spontanément à l'air est dit « noble ». Cette notion est directement liée au potentiel d'oxydoréduction du couple oxyde/métal : plus le potentiel est élevé, plus le métal est « noble ». Ceci intervient également dans la corrosion galvanique : le métal le moins noble se corrode alors que le métal le plus noble est protégé.

## b) Corrosion

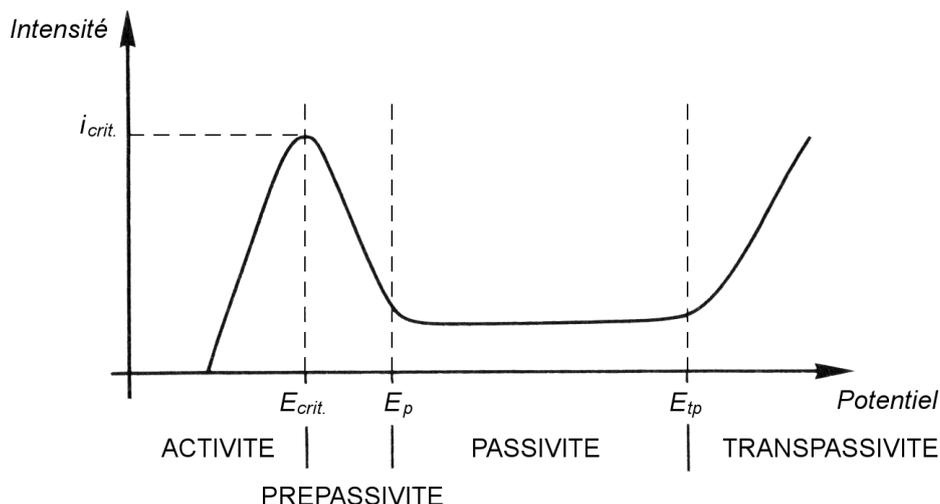
La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation  $H^+$  en majorité). C'est un phénomène naturel et courant. Il n'existe que quelques métaux stables à l'état natif dans le milieu naturel terrestre, qui est un milieu très généralement oxydant : l'or et plus généralement tous les métaux nobles, le cuivre, l'argent, le fer de provenance météoritique.

Mais dans l'écrasante majorité des cas, le métal est présent sur Terre sous forme d'oxyde. La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas une réaction d'oxydoréduction.

Pour protéger de la corrosion on a affaire à la passivation. La passivation ou passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Passivation thermodynamique : diagramme (E,pH).

Passivation cinétique : diagramme (i,E).



À partir du potentiel de passivité ( $E_p$ ), on observe le " domaine de passivité ", zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée " potentiel de transpassivité " ( $E_{tp}$ ), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. On a atteint le domaine " transpassif ".

### c) Electrolyse

Par convention, on admet que l'intensité algébrique  $I$  du courant électrique traversant l'interface électrode-solution est comptée positivement dans le sens électrode-solution.

- Si l'électrode fonctionne en anode, c'est à dire qu'elle est le siège d'une oxydation, les électrons libérés par le réducteur sont captés par l'électrode : une charge  $dq < 0$  traverse l'interface solution-électrode, donc l'intensité correspondante est positive
- Si l'électrode fonctionne en cathode, elle est le siège d'une réduction : des électrons passent de l'électrode vers l'espèce oxydante en solution. Une charge  $dq < 0$  traverse l'interface électrode-solution et l'intensité correspondant à ce transfert est négative.

Durant son fonctionnement, la quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée  $dt$  au cours de laquelle l'avancement varie de  $d\xi$  est  $nd\xi$ . Il lui correspond une charge algébrique :

$$dq = nd\xi N_A \cdot (-e) = -n\mathcal{F}d\xi \quad (47)$$

On sait que  $I = dq/dt = -n\mathcal{F}d\xi/dt = -n\mathcal{F}\mathcal{V}$ , avec  $\mathcal{V}$  la vitesse globale de la réaction. Comme :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{red} &= \left( -\frac{1}{a} \frac{dn(Ox)}{dt} \right)_{red} = \left( \frac{1}{b} \frac{dn(Red)}{dt} \right)_{red} \\ \mathcal{V}_{Ox} &= \left( \frac{1}{a} \frac{dn(Ox)}{dt} \right)_{ox} = \left( -\frac{1}{b} \frac{dn(Red)}{dt} \right)_{ox} \end{aligned} \quad (48)$$

On obtient alors,  $\mathcal{V} = d\xi/dt = (\mathcal{V}_{ox} - \mathcal{V}_{red})$ . On a alors :

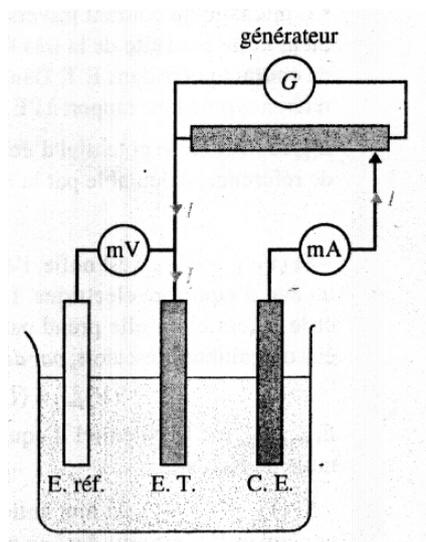
$$I = n\mathcal{F}(\mathcal{V}_{ox} - \mathcal{V}_{red}) \quad (49)$$

Si on note  $v$  une vitesse surfacique (variable intensive), en divisant la vitesse par la surface, alors on peut écrire :

$$j = n\mathcal{F}(v_{ox} - v_{red}) = j_{ox} - j_{red} \quad (50)$$

### d) Diagramme i-E

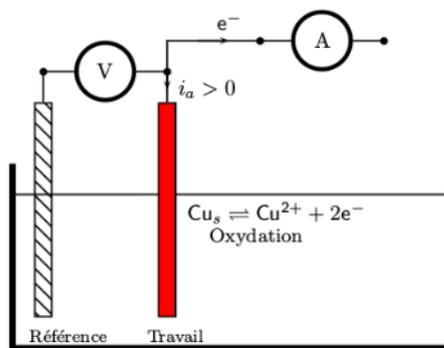
La protection d'un métal peut se faire par électrolyse, dont l'étude préalable nécessite de tracer les courbes intensité potentiel des électrodes utilisées. Pour cela on utilise le dispositif suivant :



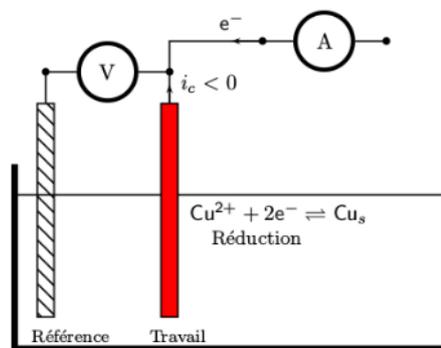
L'électrode étudiée, appelée électrode de travail (E.T), peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée. Une deuxième électrode, en métal inerte, appelée contre électrode (C.E), permet la circulation du courant électrique. Nous ne nous intéressons pas aux réactions qui s'y produisent. Une dernière électrode, appelée électrode de référence (E. ref), est par exemple un électrode au calomel saturé. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable. Un générateur G permet d'imposer une différence de potentiel ( $V_{ET} - V_{CE}$ ) continue et stable entre l'électrode de travail et la contre électrode.

- si cette tension est positive, le courant I entre dans la solution par E.T qui est donc l'anode siège de l'oxydation  $bRed \rightarrow aOx + ne^-$ , et sort par C.E. jouant le rôle de cathode.
- si cette tension est négative, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. qui devient la cathode siège de la réduction  $aOx + ne^- \rightarrow bRed$ .

Le courant est débité dans une résistance R et on mesure son intensité au moyen d'un milliampèremètre. Un millivoltmètre permet de mesurer la tension U entre E.T et E. ref. La durée de l'expérience est supposée suffisamment courte pour que la concentration de chaque espèce soit considérée constante et égale à sa valeur initiale. La température du système est maintenue elle aussi constante.



(a) Oxydation, courant anodique



(b) Réduction, courant cathodique

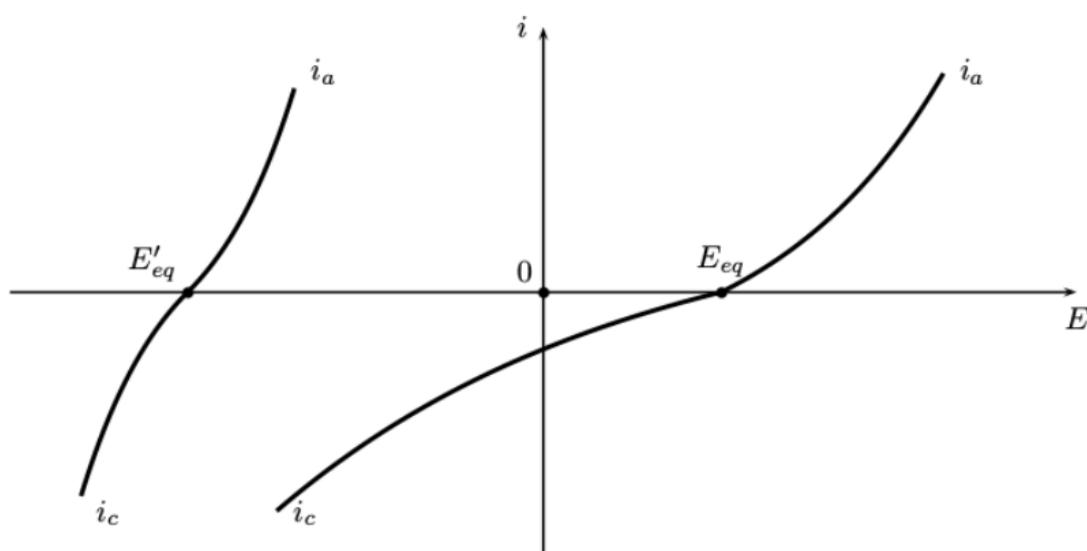
## e) Loi de Tafel

La loi théorique de Tafel relie le potentiel de l'électrode en situation hors équilibre  $E$  à l'intensité du courant  $i$  selon une loi de forme exponentielle. Par exemple, pour le processus d'oxydation ( $E > E_{eq}$ ), la forme de la loi sera :

$$i_a = i_a^0 \left( \exp \left( \frac{E - E_{eq}}{V_a^0} \right) - 1 \right) \quad (51)$$

Le courant cathodique de réduction évolue d'une façon similaire pour des potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre. On aura une loi de la forme :

$$i_c = i_c^0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{E - E_{eq}}{V_c^0} \right) \right) \quad (52)$$

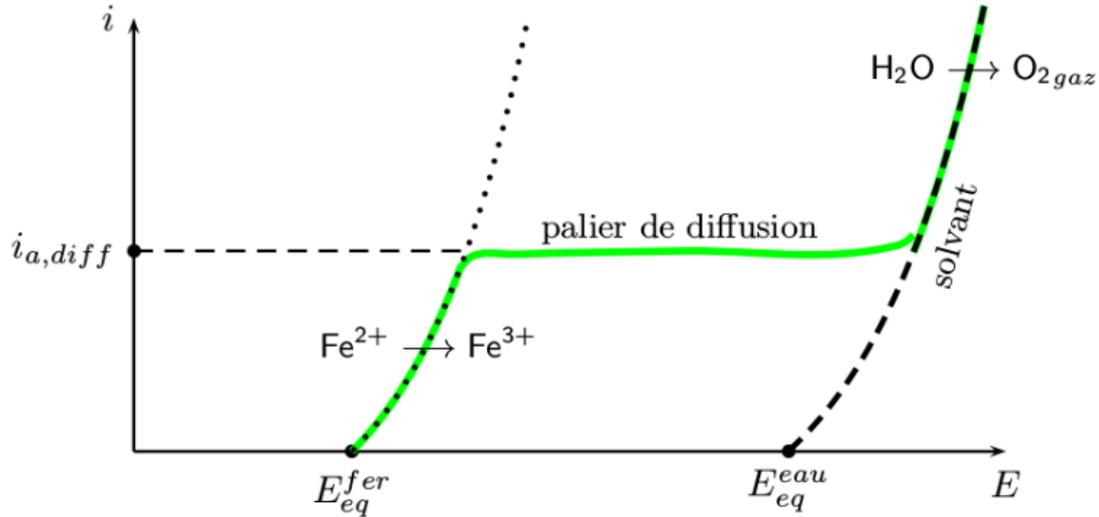


En pratique, la loi donnant l'intensité  $i$  en fonction du potentiel d'électrode  $E$  dépend des phénomènes suivants :

- **diffusion** : les réactions au niveau des électrodes modifient localement les concentrations des ions de la solution. Ces hétérogénéités de concentration (ou gradients de concentration) provoquent un mouvement des ions dans le sens des concentrations décroissantes ;
- **convection** : le déplacement des ions est la conséquence des mouvements de fluide qui peuvent naître naturellement ou artificiellement (agitateur) dans la solution ;
- **nature de l'électrode** : sa nature chimique et son état de surface ont un grand rôle. C'est à ce niveau qu'interviennent les transferts d'électrons entre le circuit électrique et les ions de la solution aqueuse.

En particulier, le phénomène de diffusion va être responsable de la limitation de la croissance de l'intensité qui ne peut pas raisonnablement diverger. On observera ainsi un palier de diffusion lié à la vitesse limitée du phénomène de diffusion.

Par exemple, on peut voir à la figure suivante, la mise en évidence du palier de diffusion relatif à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$  au contact d'une électrode de platine. Dans ce cas, la limitation de l'intensité est liée à la diffusion des ions  $Fe^{2+}$  vers l'électrode de platine à la surface de laquelle s'effectue le transfert des électrons. L'intensité anodique de diffusion sera proportionnelle à la concentration en ions fer +II :  $i_a^{diff} = k[Fe^{2+}]$ .

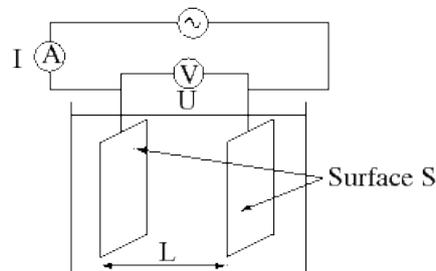


On peut voir également sur la figure le rôle que peut jouer le solvant : l'eau pourra aussi s'oxyder selon  $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$  à l'anode ou encore se réduire à la cathode selon  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ . Ici, lorsque l'oxydation du solvant entre en jeu, le nombre de moles de solvant disponible au niveau de la surface de l'électrode étant nettement plus élevé que le nombre de moles de soluté, on retrouve une phase de croissance de l'intensité. Les courbes intensités/potentiel des couples du solvant sont pour cette raison appelées murs du solvant et définissent son domaine pratique où il peut être utilisé sans être oxydé ou réduit électrochimiquement. Ce domaine est aussi qualifié de domaine d'inertie électrochimique du solvant.

## f) Systèmes lents - Systèmes rapides

- On appelle **système rapide** dès que  $V - E_{Ox/Red}$  est différent de 0, l'intensité  $I$  qui traverse E.T. est importante, positive si cette d.d.p. est positive, négative sinon.
- On appelle **système lent** dès que  $V - E_{Ox/Red}$  est différent de 0, il existe une plage où l'intensité  $I$  qui traverse E.T. est nulle.

## g) Conductimétrie



Pour mesurer la conductivité d'une solution on utilise un conductimètre. Cela consiste à mesurer la résistance d'une portion de solution comprise entre les deux plaques, grâce aux voltmètre et ampèremètre. On sait que la conductance est  $G = 1/R$ . Et on a la relation entre la conductance et la conductivité ( $S/m$ ) donnée :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell} \quad (53)$$

## h) Approximation des états quasi-stationnaire

Soit la réaction  $A \rightarrow C$ , décomposée en deux étapes élémentaires irréversibles  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow C$ .

$A \rightarrow B$  a pour constante de vitesse  $k_1$  et  $B \rightarrow C$  a pour constante de vitesse  $k_2 \ll k_1$ .

On a donc pour A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

pour B :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2[B]$$

et pour C :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]$$

Le principe de Bodenstein stipule que  $[B] = cte$  si et seulement si  $k_2 \ll k_1$ , donc :

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

soit,

$$k_1 \cdot [A] - k_2[B] = 0$$

On a ainsi

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

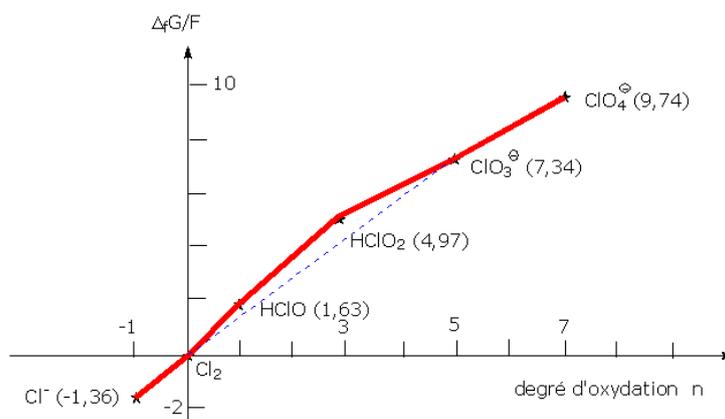
Dans ce cas, comme souvent, l'étape d'initiation (ou de démarrage) de la réaction est l'étape limitante de la vitesse de la réaction.

Ainsi pour une concentration initiale  $a$  de A donnée, on a  $[A] + [B] + [C] = a$ , car la quantité de matière introduite au départ se trouve forcément sous forme d'un de ces composés.

## i) Diagramme de Frost

Le diagramme de Frost permet de prévoir rapidement la stabilité des différentes formes redox d'un élément chimique (par exemple si l'élément chimique considéré est l'oxygène :  $O_2$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$ ) à un pH donné.

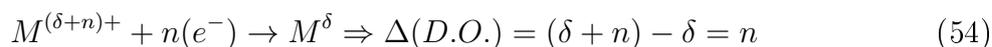
Un diagramme de Frost est graphe plan dont l'abscisse est un axe de degrés d'oxydation  $n$  (sans unité) et l'ordonnée est un axe gradué en volts. Chaque point représentatif de l'élément chimique considéré au nombre d'oxydation  $n$  a pour abscisse  $n$  et pour ordonnée le produit  $n \cdot E^0(A(n)/A(0))$ , produit du degré d'oxydation  $n$  par le potentiel de référence  $E^0$  entre l'élément chimique A au nombre d'oxydation ( $n$ ) et le corps simple correspondant A au nombre d'oxydation (0).



D'après la construction du diagramme, on peut voir que la pente qui relie deux points

d'un couple redox est égale au potentiel standard de ce couple.

La pente  $p = \frac{nE^0}{\Delta(D.O.)}$  et  $n = \Delta(D.O.)$  car on peut écrire la demi-réaction sous la forme :



(ici est le Degrés d'oxydation du réducteur).

Ainsi on peut comparer le potentiel redox de deux couples en comparant les pentes associées aux deux couples. Plus la pente est positive et élevée, et plus le potentiel redox du couple associé est fort. Ces différences de pentes amènent à considérer deux situations bien distinctes : la dismutation et la médiamutation.

## j) Énergie de résonance

On appelle énergie de résonance  $E_{rs}$  (ou enthalpie de résonance  $H_{rs}$ ) est la différence d'énergie entre un système où les liaisons chimiques sont localisées et délocalisées.

$$E_{rs} = E(\text{système de liaisons localisées}) - E(\text{système de liaisons délocalisées})$$

### Calcul de la constante de réaction pour un équilibre redox

On sait que :

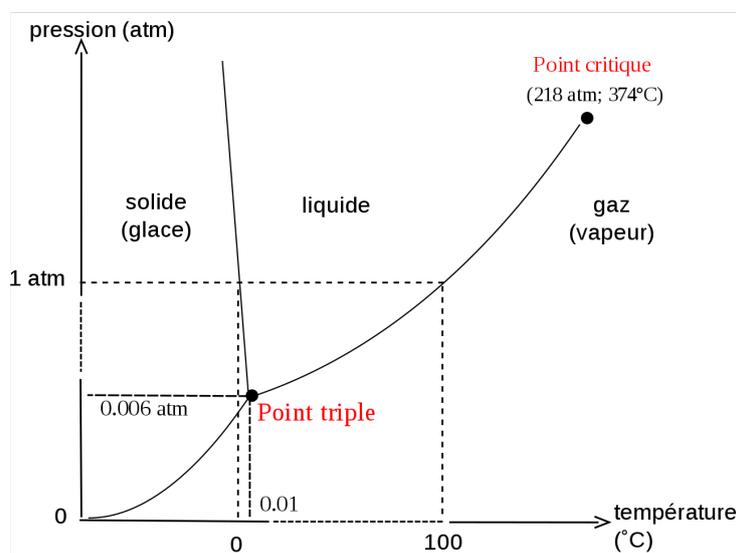
$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln(K^0) \\ \Delta G^0 &= -n\mathcal{F}\Delta E^0 \end{aligned} \quad (55)$$

Par identification on déduit :

$$n\mathcal{F}\Delta E^0 = RT \ln(K^0) \quad (56)$$

## k) Diagramme de phase

Un diagramme de phase, ou diagramme de phases, est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.



# Sujet Chimie 2009

## a) Modèle électronique

### Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

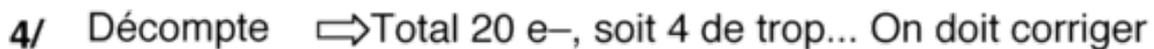
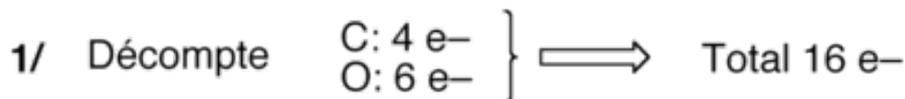
### Règle de Klechkowski

Le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de  $n + l$ . A égalité, on remplit les orbitales du  $n$  le plus faible en premier.

### Règle de Hund

Lorsqu'un niveau d'énergie est dégénérée, l'état le plus stable correspond au maximum d'électrons non appariés.

## b) Formulation de Lewis

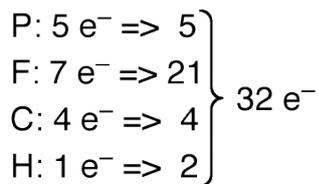


On remplace 2 paires adjacentes par un doublet liant entre les 2 atomes concernés (on a perdu 2  $e^-$ , on est sur la voie)

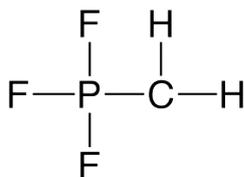
On recommence



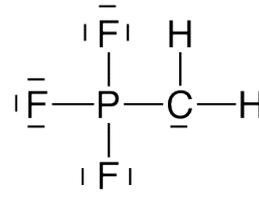
### 1/ Décompte



### 2/ Squelette

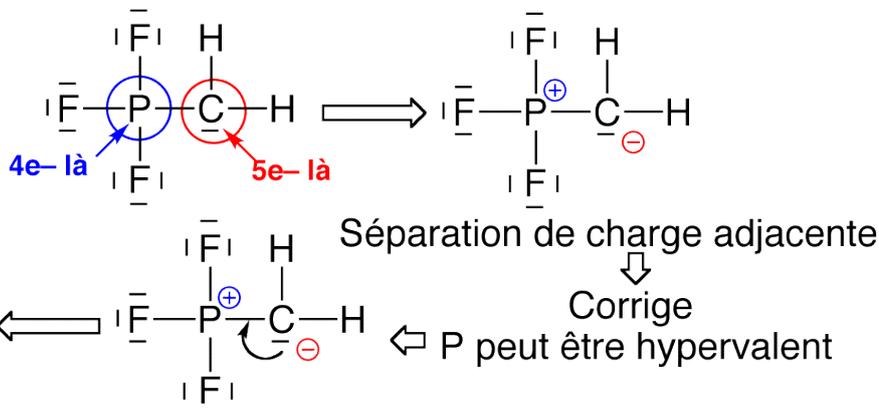
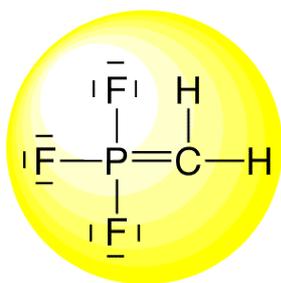


### 3/ Octet



### 4/ Décompte $\Rightarrow 32 e^-$

### 5/ Vérifie la charge



## c) Déplacement en RMN

En résonance magnétique nucléaire (RMN), le déplacement chimique décrit la dépendance des niveaux d'énergie magnétique du noyau avec l'environnement électronique de la molécule.

Le noyau d'un atome peut posséder un moment magnétique (si son spin n'est pas nul), ce qui donne différents niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique extérieur.

Le déplacement chimique  $\delta$  est exprimé habituellement en parties par millions (ppm) et il est calculé de cette manière :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \quad (57)$$

Où  $\nu$  est la fréquence de résonance du proton considéré,  $\nu_0$  la fréquence de la porteuse sur le spectromètre utilisé et  $\nu_{ref}$  la fréquence de résonance des protons du signal pour référence (souvent en chimie le tétraméthylsilane, TMS ou le DSS, dont le déplacement chimique est fixé à 0 par convention). Ce paramètre  $\delta$ , contrairement à la fréquence de résonance  $\nu$ , est indépendant du spectromètre utilisé pour la mesure et est donc propre à la substance considérée.

## d) Approximation d'Ellingham

En thermodynamique chimique, l'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température en absence de changement d'état, sur un intervalle de température donné.

### e) Relation de Kirchhoff

Pour une réaction à température et pression constantes (processus isotherme et isobare) :

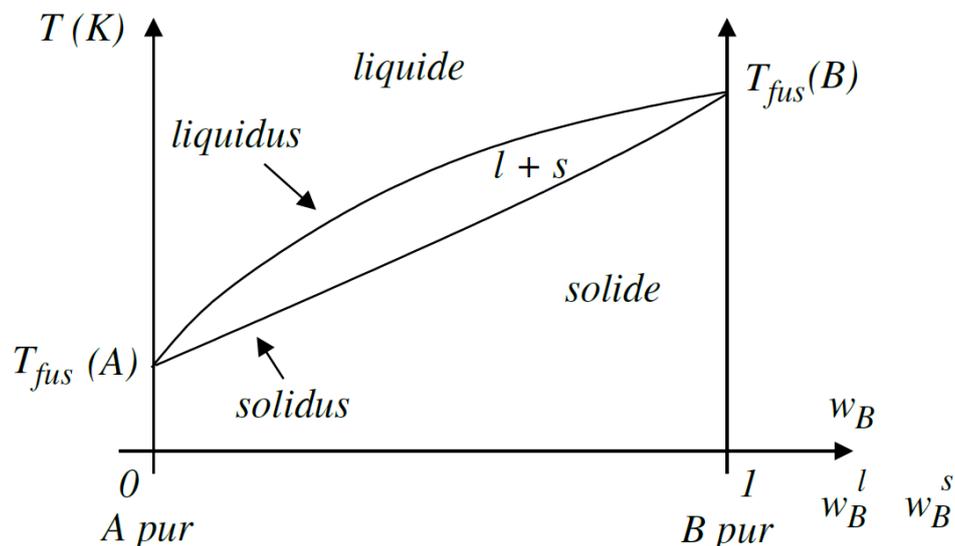
$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_r H^0}{dT} &= \Delta_r C_p^0 \\ \frac{d\Delta_r S^0}{dT} &= \Delta_r \frac{C_p^0}{T} \end{aligned} \quad (58)$$

Les capacités thermiques isobares sont définies :

$$C_P^0 = \sum_i n_i \cdot \bar{C}_{P,i}^0$$

Avec  $\bar{C}_{P,i}^0$ , capacité thermique isobare molaire du corps  $i$  dans l'état standard à  $T$  et  $n_i$ , nombre de moles du corps  $i$  dans le mélange réactionnel.

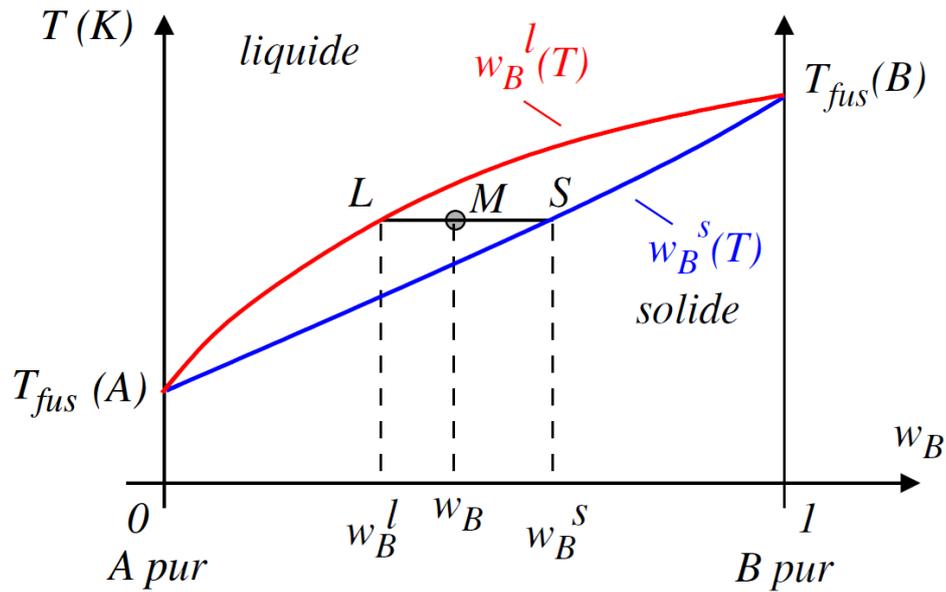
### f) Diagramme binaire



→ Le diagramme est partitionné en trois domaines : la phase liquide seule, la phase solide seule (cette phase représente une structure cristalline avec une certaine proportion de A et de B), et un domaine pour lequel les deux phases coexistent.

→ Le *solidus* correspond à l'apparition, lors du chauffage, de la première goutte de liquide, le *liquidus* à l'apparition, lors du refroidissement, du premier cristal de solide. Un mélange azéotrope ou azéotropique est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe. Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

## Système diphasé



→La projection de M sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans le mélange :  $w_B$ .

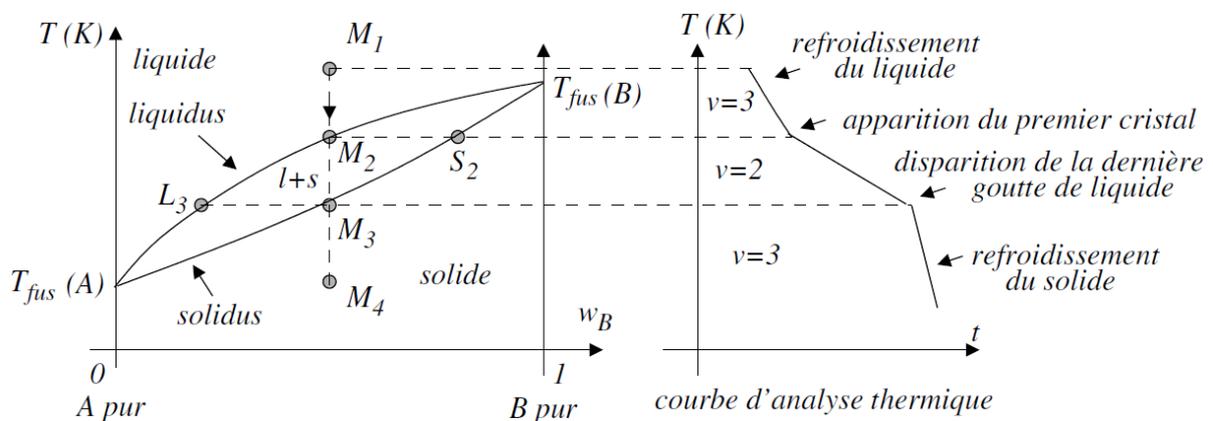
→La projection du point S du solidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase solide :  $w_s^B$ .

→La projection du point L du liquidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase liquide :  $w_l^B$ .

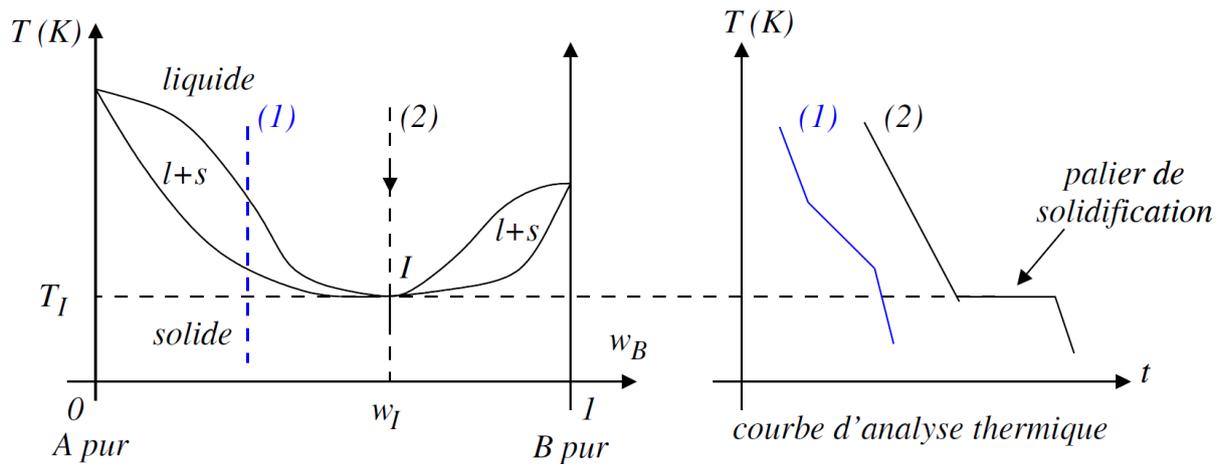
Théorème des moments : pour un système diphasé,  $m_l$  masse de la phase liquide et  $m_s$  masse de la phase solide vérifient l'égalité :

$$m_l \times ML = m_s \times MS \quad (59)$$

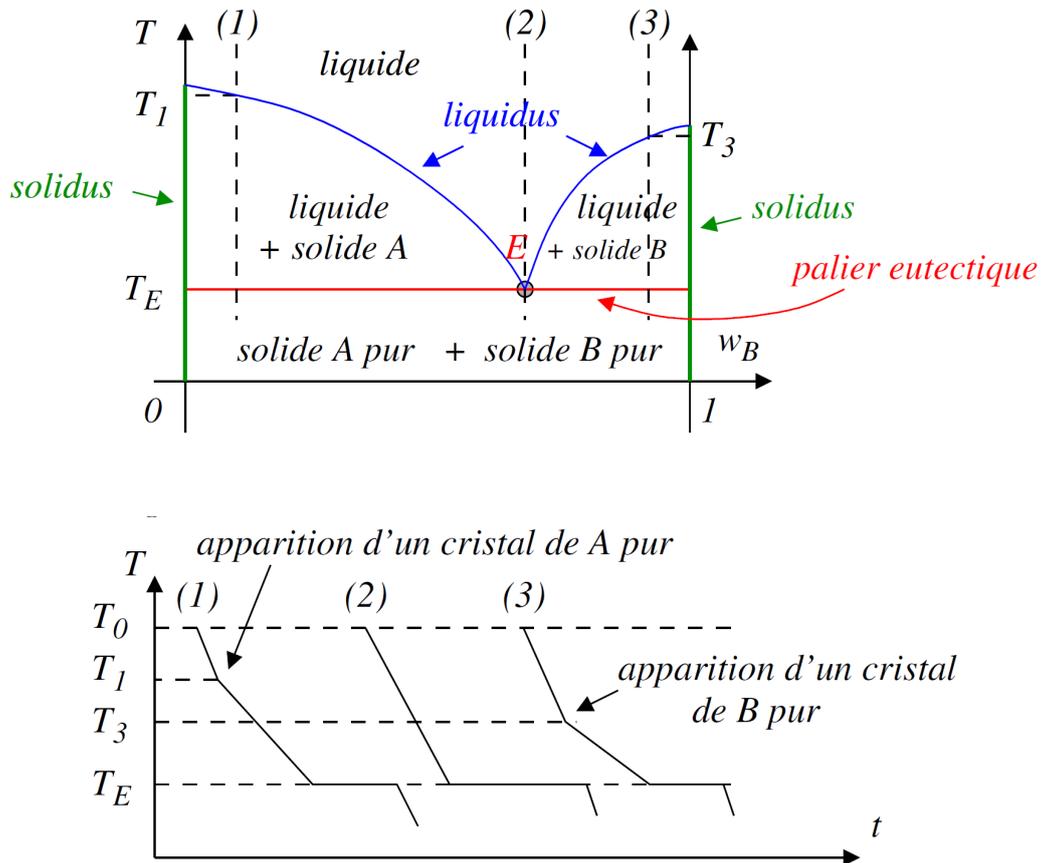
## Diagramme à un fuseau



## Diagramme à deux fuseaux



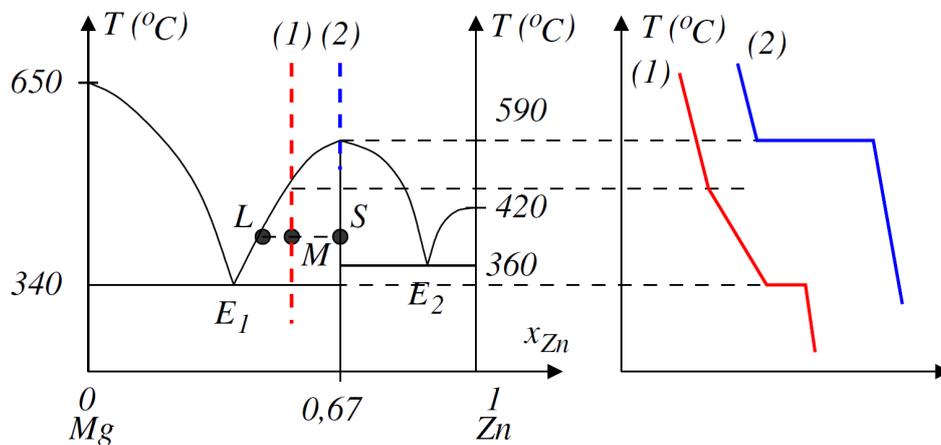
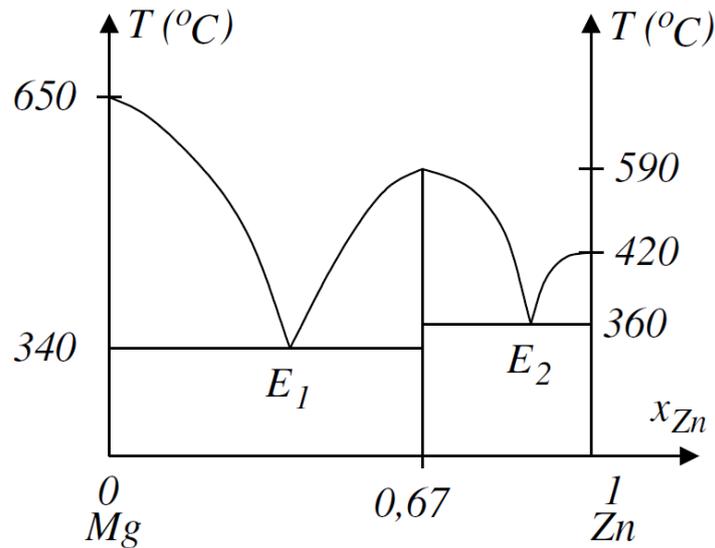
## Miscibilité nulle à l'état solide



## Composés définis à fusion congruente

Deux composés A et B peuvent éventuellement former à l'état solide un composé défini de stoechiométrie  $A_nB_m$  :  $nA + mB = A_nB_m$

Dans le cas d'une fusion congruente, le composé défini se comporte comme un solide pur lors de sa fusion et fond en un liquide de même composition. Le composé congruent possède une structure cristalline bien spécifique, ce n'est pas un simple mélange de deux phases dans les proportions  $n/m$ .



### g) Équilibre chimique

Un système est à l'équilibre lorsque les potentiels chimiques,  $\chi$  sont égaux.

### h) Règle de Slater

Dans un atome à plusieurs électrons, la charge effective perçue par chaque électron est  $Z^* = Z - \sigma$ , où  $Z$  est la charge nucléaire réelle et  $\sigma$  représente l'effet d'écran produit par les électrons plus proches ou aussi proches du noyau.

### i) Echelle d'électronégativité

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Pauling, Mulliken, Parr, Allred et Rochow) ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

- Définition de Pauling : la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \times (E_{AB} - (E_{AA} \times E_{BB})^{1/2})^{1/2} \quad (60)$$

où  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  sont les énergies de liaison des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0,102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies

(initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en kJ/mol. La moyenne des énergies  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  est souvent une moyenne géométrique (comme ici), mais certains auteurs utilisent la moyenne arithmétique.

Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification).

- Définition de Mulliken : l'électronégativité d'un élément est le produit de la moyenne de son affinité électronique  $A_e$  et de son potentiel de première ionisation  $E_I$  :

$$\chi = \frac{A_e + E_I}{2} \quad (61)$$

L'intérêt de l'échelle de Mulliken, par rapport à celle de Pauling, est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendantes de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling n'avait pu faire.

## j) Electronégativité et polarité

Plus une liaison est électronégative moins elle est polarisée.

$\chi(C) > \chi(H) > \chi(Si)$ , alors Polarité(Si-H) > Polarité(Si-C) > Polarité(H-C)

## k) Enthalpie standard et énergie de dissociation de liaison

L'enthalpie d'une réaction chimique est la différence entre la somme des énergies de liaison des réactifs et la somme des énergies de liaison des produits.

$$\Delta_r H^0 = \sum (D(\text{reactifs}) - D(\text{produits})) \quad (62)$$

## Solvant aprotique

Un solvant aprotique (a privatif + protique, de proton, soit  $H^+$ ) est un solvant qui, comme son nom l'indique, n'a pas d'atome d'hydrogène acide c'est-à-dire qu'il ne peut pas en perdre ou très difficilement, contrairement aux solvants protiques.

## l) Spectroscopie infrarouge

C'est une spectrométrie d'absorption qui permet de déterminer les fréquences rovibrationnelles des molécules. En pratique sur les molécules organiques complexes, on enregistre les fréquences d'élongation et de distorsion de liaisons. Une onde électromagnétique de nombre d'onde  $500-3500\text{cm}^{-1}$  et d'intensité  $I_0$  traverse un échantillon. L'intensité transmise est alors  $I$ . Le spectromètre IR mesure la transmittance, à savoir  $I/I_0$  pour chaque longueur d'onde utilisée. L'intensité de la bande est proportionnelle à la quantité d'espèce présente selon une loi du type Beer-Lambert et de plus la fréquence de la bande permet de quantifier la force de la liaison dans un modèle de Hooke ( et ainsi comparer les forces des liaisons dans les molécules organiques).

## m) Acide et base selon Bronsted

Un acide selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un proton  $H^+$ .

Notation conventionnelle :  $AH = A^- + H^+$ , ou bien  $AH^+ = A + H^+$

Une base selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de recevoir un proton  $H^+$

Notation conventionnelle :  $B^- + H^+ = BH$ , ou bien  $B + H^+ = BH^+$

## **n) Acide et base de Lewis**

Un acide est une molécule ou un ion porteur d'une lacune électronique c'est un composé électrophile. C'est un accepteur de doublet d'électron.

Une base est une molécule ou un ion donneur de doublet d'électron. C'est un composé nucléophile.

# Sujet Chimie 2008

## a) Loi de Henry

Cette loi établit une relation entre la pression partielle  $p_i$  d'un corps pur gazeux et sa fraction molaire  $x_i^L$  dans un solvant :

$$p_i = x_i^L \cdot K_i \quad (63)$$

Cette loi mesure la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide avec lequel ce gaz est en contact. La constante de Henry, aussi notée  $H_i$  :

$$H_i = \frac{C_{s,i}}{p_i} \quad (64)$$

Où  $C_{s,i}$  représente la concentration maximale (dite « à saturation ») du composé  $i$ ,  $p_i$  est la pression partielle du gaz,  $H_i$  est la « constante de Henry » qui dépend de la nature du gaz, de la température, et du liquide.  $K_i$  est la constante de volatilité spécifique du gaz donné, définie par  $K_i = 1/H_i$ .

## b) Loi de Raoult

La loi de Raoult s'énonce ainsi : « Dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. » Étant donné que pour le corps pur la pression est égale à sa pression de vapeur saturante, le coefficient de proportionnalité est bien entendu égal à cette pression. La forme mathématique de la loi de Raoult s'écrit, pour un mélange de  $N$  composants : Pression partielle de  $i$   $P_i = z_i^g P = z_i^l P_i^{\text{sat}}$

Pression totale :  $P = \sum_{i=1}^N P_i$

avec les notations :

- $P$ , pression totale du mélange ;
- $P_i$ , pression partielle du composant  $i$ , par définition  $P_i = z_i^g P$  ;
- $P_i^{\text{sat}}$ , pression de vapeur saturante du composant  $i$  pur à  $T$  du mélange ;
- $z_i^g$ , fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase vapeur ;
- $z_i^l$ , fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide.

## c) Configuration R/S

Les substituants sont classés deux à deux par ordre de numéro atomique décroissant. La configuration est R si le passage du plus proche de l'observateur des substituants prioritaires à celui de l'arrière, via le second substituant de devant s'effectue par une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre. Elle est S pour une rotation dans le sens contraire. Le descripteur est indépendant de l'orientation donnée à la molécule.

## d) Configuration Z/E

Z et E les doubles liaisons (Z si les 2 constituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, E si c'est l'inverse). Z correspond à la forme "cis" et E à la forme "trans"... nomenclature abandonnée pour les doubles liaisons.

Cis et trans pour les cycles.

## e) Demo Clapeyron

Soit l'équilibre chimique :  $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$ . Pour une variation de la température de  $T + dT$  et  $P$  à  $P + dP$ , l'égalité est conservée :

$$\mu_A(T + dT, P + dP) = \mu_B(T + dT, P + dP) \quad (65)$$

Soit DL à l'ordre 1 :  $\mu_A(T + dT, P + dP) = \mu_A(T, P) + d\mu_A(T, P)$  et  $\mu_B(T + dT, P + dP) = \mu_B(T, P) + d\mu_B(T, P)$ . En tenant compte de l'égalité des potentiels chimiques :  $d\mu_B(T, P) = d\mu_A(T, P)$ .

$$d\mu_A(T, P) = \left( \frac{\partial \mu_a}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_P dT \quad (66)$$

De même pour B.

Soit avec  $V_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$  ;  $-S_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P$ . Alors :

$$V_{Am} \cdot dP - S_{Am} \cdot dT = V_{Bm} \cdot dP - S_{Bm} \cdot dT \quad (67)$$

Soit la transformation A=B.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{Bm} - S_{Am}}{V_{Bm} - V_{Am}} \quad (68)$$

Or  $\frac{L_{AB}}{T} = S_{Bm} - S_{Am}$ . Alors :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{AB}}{T(V_{Bm} - V_{Am})} \quad (69)$$

## f) Matériau amorphe

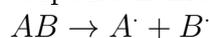
Un matériau amorphe peut passer à l'état cristallin à sa température de cristallisation. Le passage amorphe vers cristallin nécessite de franchir une barrière énergétique. Pour cela il faut porter le matériaux à la température de fusion. L vitesse refroidissement doit être rapide (trempe) pour obtenir un matériau amorphe.

Amorphe vers cristallin : chauffage à haute température et refroidissement lent, donc forte puissance et faible vitesse de rotation.

Cristallin et amorphe : chauffage à température (relativement) moyenne et refroidissement rapide, donc faible puissance et vitesse de rotation rapide.

## g) Rupture Homolytique/Hétérolytique

Rupture homolytique : chaque fragment récupère un électron



Rupture hétérolytique : un des deux fragments récupère l'un des doublets.

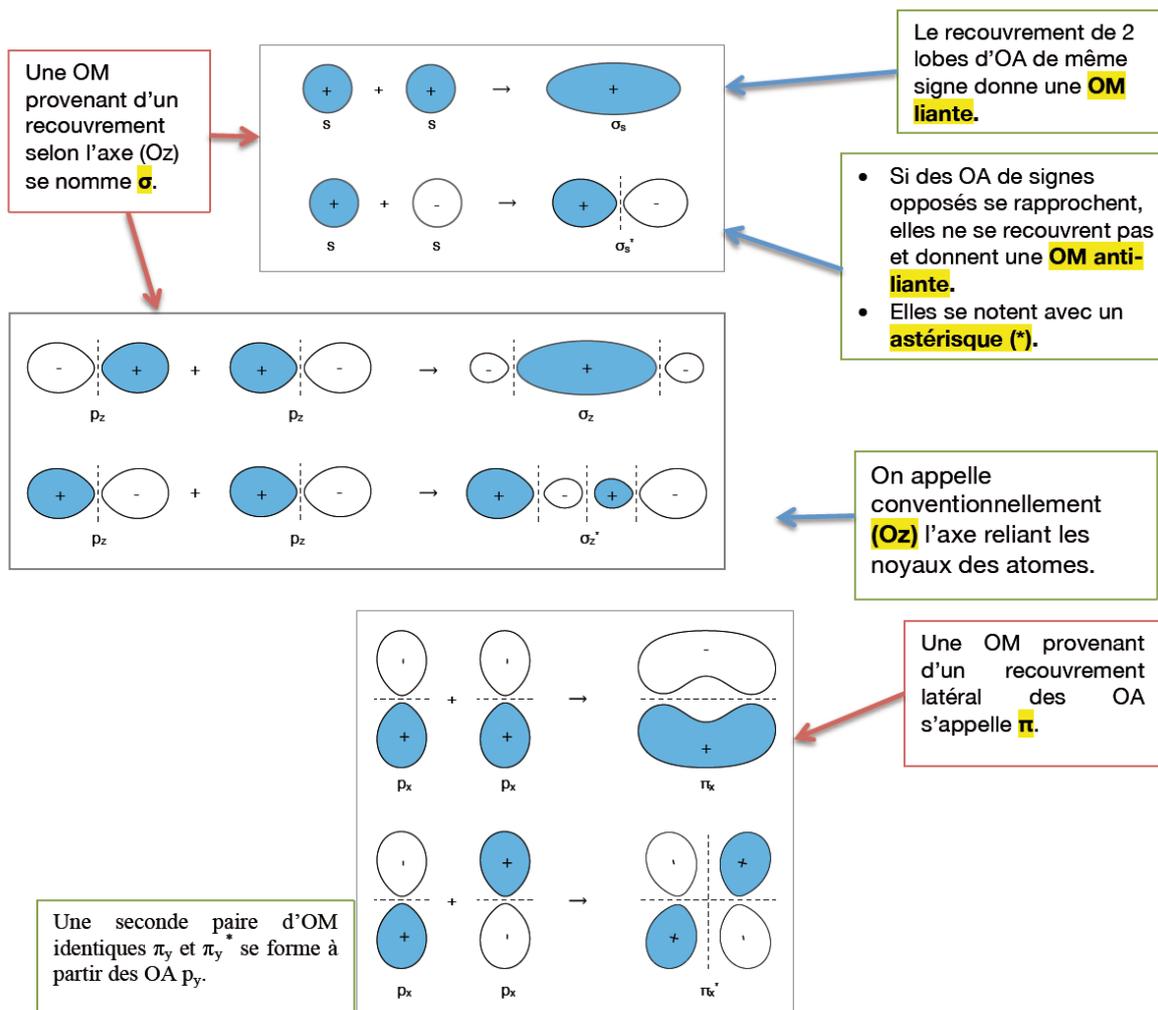


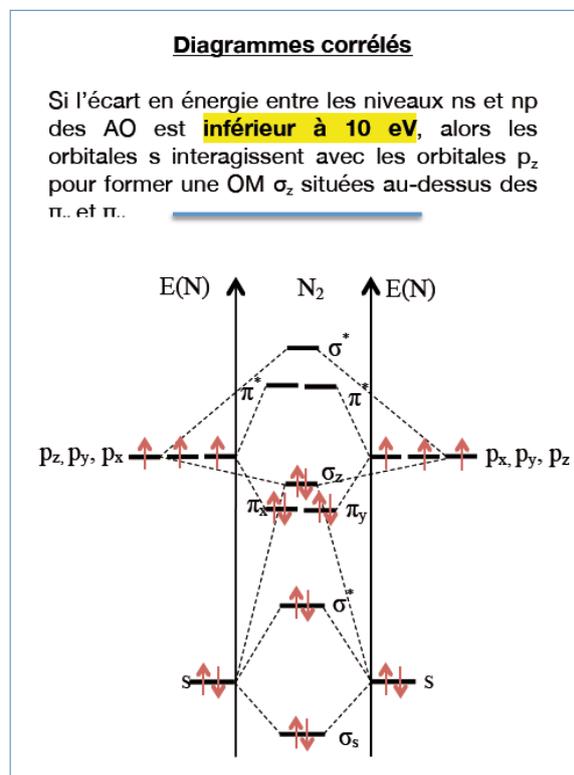
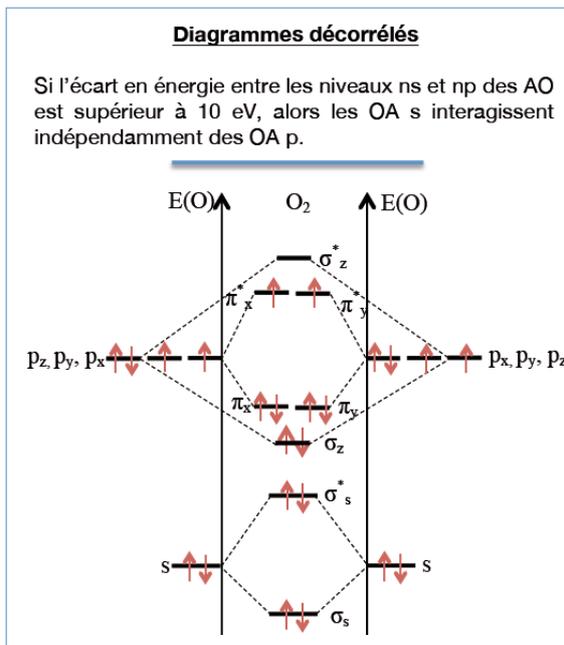
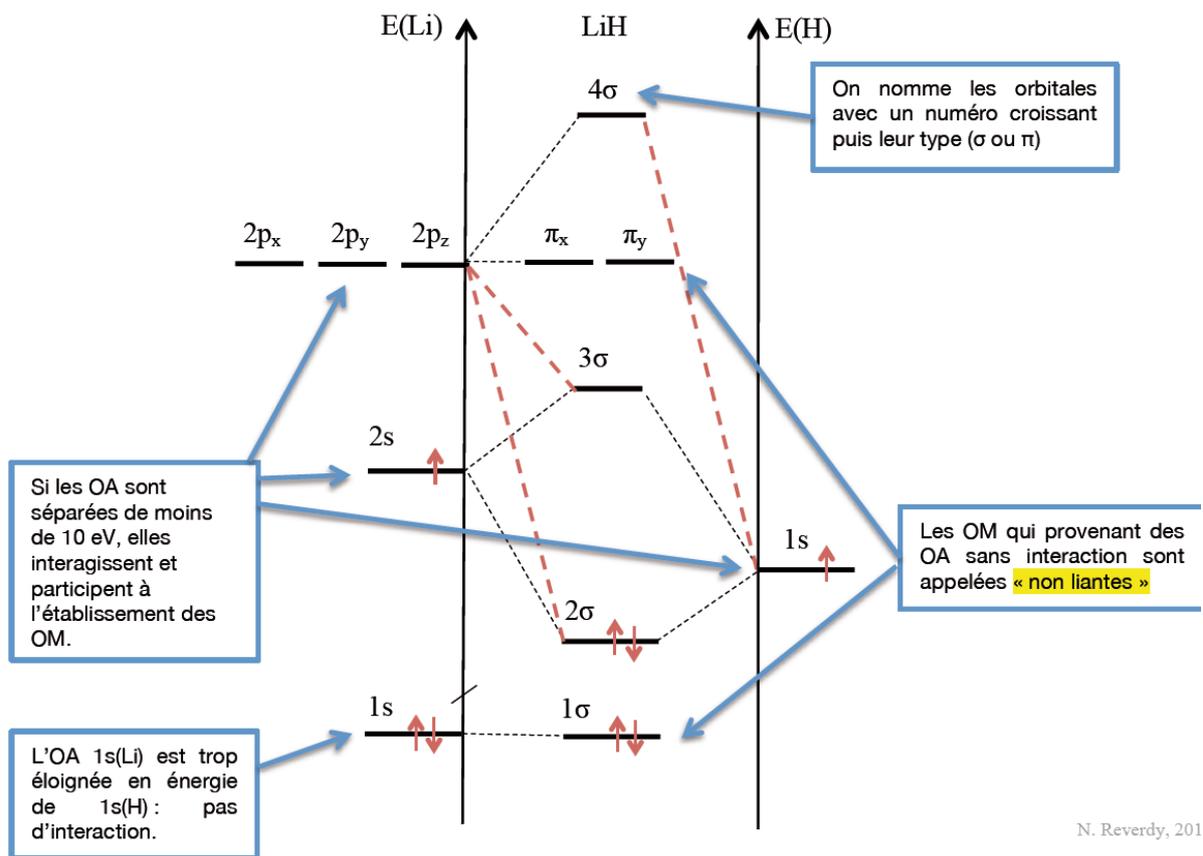
## h) Indice de liaison

$$i = \frac{1}{2}(N - N^*) \quad (70)$$

avec  $N$  le nombre d'électrons présents sur les OM liantes et  $N^*$  le nombre d'électrons situés sur les OM anti-liantes.

## i) Orbitale moléculaire





Si tous les électrons sont appariés la molécule est « diamagnétique » (droite), S'il reste des électrons célibataires, elle est « paramagnétique » (gauche).

# Sujet Chimie 2007

## a) Potentiel chimique

Le potentiel chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système.

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (71)$$

On a aussi que  $dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT + \mu dn$ . En utilisant le théo de Schwartz on a :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (72)$$

Donc  $d\mu^* = V_m^* dP$  où  $V_m^*$  est le volume molaire.

Entre un tampon on a droit  $\mu_a = \mu_a^*(P, T)$  et à gauche  $\mu_a = \mu_a^*(P', T) + RT \ln(x_a)$  avec  $x_a$  la fraction molaire de A et  $P'$  la pression du compartiment de gauche.

Condition d'équilibre :  $\mu'_a - \mu_a = V_m^*(P' - P) = V_m^* \pi = -RT \ln(x_a) = -RT \ln(1 - x_b) = RT x_b$  en DL 1er ordre.  $x_b = n_b / (n_a + n_b) \approx n_b / n_a$ .

## b) Loi de Biot

Loi qui exprime la proportionnalité du pouvoir rotatoire d'un milieu aux concentrations en produits optiquement actifs (dextrogyres ou lévogyres) :

$$\alpha = [\alpha] \cdot \ell \cdot C \quad (73)$$

où  $\alpha$  est la rotation du plan de vibration des ondes lumineuses,  $[\alpha]$  le pouvoir rotatoire spécifique,  $C$  la concentration,  $\ell$  la longueur de cuve (longueur du trajet parcouru par la lumière dans ce milieu).

Cette loi est le fondement de la polarimétrie, technique de chimie analytique qui permet le dosage de la teneur d'une solution en substances optiquement actives.

## c) Spectrometrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet l'identification de molécules d'un échantillon, en analysant les différents constituants après ionisation et parfois fragmentation. Des champs électriques et magnétiques permettent de séparer les ions obtenus en fonction de leur rapport masse/charges ( $m/z$ ). Un spectromètre est composé de quatre parties :

- Le système d'introduction de l'échantillon : on introduit les substances à l'état liquide ou solide ; il peut y avoir un système de séparation (CPG, CPL...)
- La source : les substances y sont vaporisées, ionisées et parfois fragmentées

- L'analyseur : par application d'un champ magnétique (et/ou électrique) les ions sont triés en fonction de leur rapport  $m/z$
- Le détecteur et l'enregistreur : le détecteur collecte les ions en fonction de leur rapport  $m/z$  et l'enregistreur convertit les informations en spectre de masse.

#### d) Représentation de Fischer

En respectant toutes les conventions propres à la projection de Fischer, on peut définir l'appartenance d'une espèce chirale à la série D (dexter, droite) ou L (laevus, gauche). Pour ce faire, on considère les substituants figurant en horizontal par rapport au carbone asymétrique représenté le plus en bas dans la projection de Fischer. Si, parmi ces deux substituants, le substituant de plus forte priorité se trouve vers la droite, alors la molécule appartient à la série D, s'il est vers la gauche elle appartient à la série L.

#### e) Élément de transition

Un élément de transition est un élément chimique à sous couche  $(n-1)d$  incomplète à l'état élémentaire ou dans un état d'oxydation stable.

#### f) Numéro atomique/élément chimique/isotopes/Corps simple

- Le numéro atomique représente le nombre de protons d'un atome
- Un élément chimique est l'ensemble des atomes caractérisés par un certain nombre de protons dans leur noyau
- On appelle isotopes les nucléides partageant le même nombre de protons, mais ayant un nombre de neutrons différents
- Un corps simple est une substance constituée d'un seul type d'élément chimique, par opposition aux composés chimiques, infiniment plus nombreux, constitués d'au moins deux éléments différents associés de diverses manières.

#### g) Diffusion particules

Soit le flux molaire radiale  $\Phi$  de particules. En faisant le bilan dans une tranche d'épaisseur  $dr$  :

$$d^2n = dn_{r+dr} - dn_r - d^2n_{creee} = (\Phi(r + dr, t) - \Phi(r)) \cdot dt = (\partial\Phi/\partial r) \cdot dr \cdot dt.$$

En régime permanent on peut écrire que  $d^2n = 0$  donc  $\partial\Phi/\partial r = 0$  donc  $\Phi(r, t) = cste$  en mol/s.

On sait aussi que  $\Phi = \int \int j \cdot dS = -jS = -D \cdot dC/dr \cdot (4\pi r^2)$ . Alors en  $r = R$   $C = C_0 = 0$  et en  $r = \infty$   $C = C_\infty$  donc on a  $\Phi = 4\pi DRC_\infty$ . On peut relier la vitesse :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \Phi \cdot N_A \cdot C \quad (74)$$

#### h) Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \ell \sum_i^N \varepsilon_i(\lambda) C_i \quad (75)$$

# Sujet Chimie 2006

## a) Sens de réaction

- $\Delta G > 0$  le sens indirect
- $\Delta G < 0$  le sens direct
- $\Delta G = 0$  équilibre

## b) Endo/Exo-thermique

- $\Delta H > 0$  endothermique,  $d(\ln K(T)) < 0$ ,  $K$  augmente
- $\Delta H < 0$  exothermique,  $d(\ln K(T)) > 0$ ,  $K$  diminue

## c) Catalyse hétérogène/homogène

La catalyse homogène est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée. Contrairement à la catalyse hétérogène qui permet de séparer le catalyseur facilement, la catalyse homogène ne permet pas de séparer le catalyseur tel quel du milieu réactionnel. Elle présente cependant d'autres atouts : une grande reproductibilité d'une synthèse à l'autre, une grande spécificité, une activité à plus basse température et d'un point de vue scientifique une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels.

La catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans plusieurs phases.

## d) Loi de Faraday

Charge d'une mole d'électron :  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C = 96500 C = 1F$ , avec  $1 F = 1$  Faraday = charge d'une mole d'électrons. Loi de Faraday :

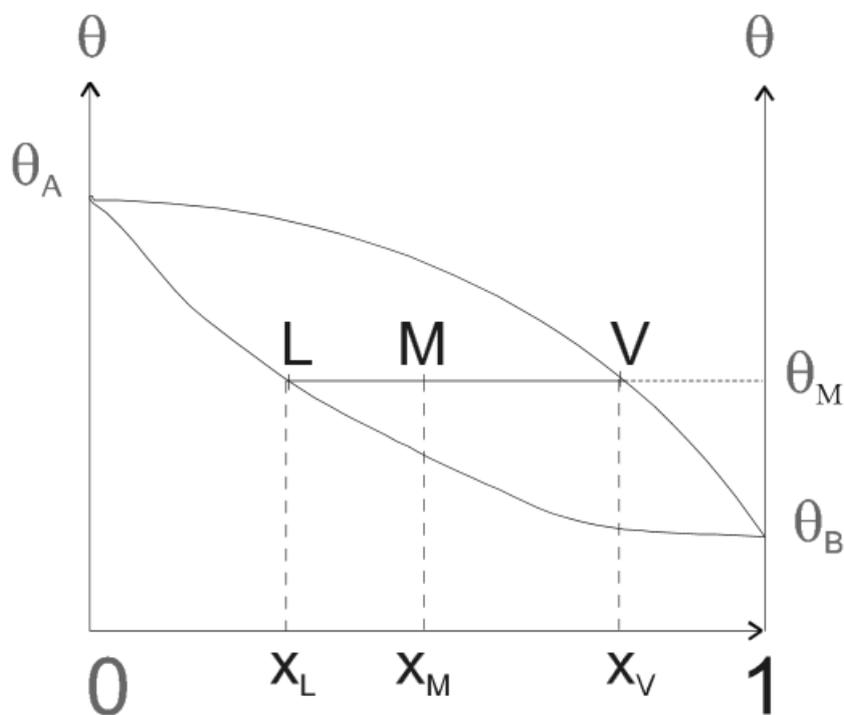
$$q = It = n\mathcal{F}n_{e-} = \frac{m\mathcal{F}n_{e-}}{M} \quad (76)$$
$$n = \frac{m}{M} = \frac{It}{\mathcal{F}n_{e-}}$$

## e) Chiralité

Un objet ou un système est appelé chiral s'il constitue l'image miroir d'un autre objet ou système avec lequel il ne se confond pas. De tels objets se présentent alors sous deux formes, qui sont l'image miroir l'une de l'autre, et ces paires d'images miroirs sont qualifiées d'énantiomorphes (du grec formes opposées) ou, en se référant à des molécules, des énantiomères.

Un objet non chiral est dit achiral. Il est isomorphe à son miroir avec lequel il partage les mêmes propriétés géométriques, c'est-à-dire qu'il existe un isomorphisme de l'espace dans lequel il est défini, qui transforme l'objet en lui-même.

## f) Diagramme binaire liquide-vapeur



Le fuseau est particulièrement régulier alors le mélange est sans doute assez proche de l'idéalité (miscibilité totale). La courbe en haut est la courbe d'ébullition et la courbe basse de vaporisation.

diagramme isotherme :  $\theta$  fixée, on représente les variations de P en fonction de  $x_B$  et  $y_B$ .

diagramme isobare : P fixée, on représente les variations de  $\theta$  en fonction de  $x_B$  et  $y_B$ .

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{x_M - x_V}{x_L - x_M} = \frac{MV}{LM} \quad (77)$$

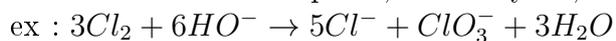
On a aussi  $n = n_L + n_V$  et  $x_V n_V + x_L n_L = n x_M$ .

Alors  $n_L(x_L - x_V) = n(x_M - x_V)$  alors  $n_L V L = n_V M$

Volatilité :  $V_B = \frac{P_B}{x_B}$ . La volatilité relative  $\alpha$  de 2 composés est le rapport de la volatilité absolue du composé le plus volatil à la volatilité absolue du constituant le moins volatil ( $\alpha < 1$ ).

## g) Dismutation

La dismutation est une réaction de parallélisme dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Ce qui signifie qu'un atome ou groupe fonctionnel, initialement présent à un seul degré d'oxydation, se trouvera, après la réaction, sous forme de deux espèces, l'une oxydée, l'autre réduite.



La réaction d'oxydoréduction inverse s'appelle réaction de médiamutation, antidismutation, rétrodismutation, dédismutation voire amphotérisation redox (réaction entre deux

espèces dans lesquelles un atome ou groupe fonctionnel était initialement présent à des degrés d'oxydation différents pour donner une espèce avec un seul degré d'oxydation pour cet élément). Ces réactions peuvent être prévues grâce à un diagramme de Frost ou la connaissance des potentiels des différents couples redox.

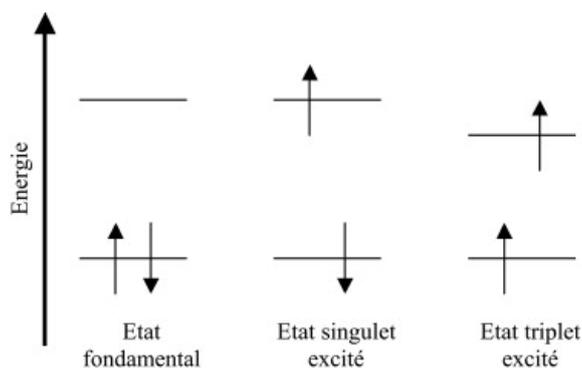
## h) Isoélectronique

Deux entités (atomes, ions, molécules) sont isoélectroniques si elles ont le même nombre d'électrons, et dans le cas des molécules, le même nombre d'atomes connectés de la même manière (sauf l'hydrogène) et les électrons sont distribués de la même façon sur les orbitales. Pour y arriver, on peut enlever des électrons par ionisation ou en ajouter par affinité électronique.

Les cations  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  sont isoélectroniques avec le néon, comme les anions  $F^-$ ,  $O_2^-$  et  $N_3^-$ . Tous ces atomes et ions ont le même nombre d'électrons.

Les composés  $CO$ ,  $N_2$  et  $NO^+$  sont isoélectroniques entre eux, parce qu'ils sont tous constitués de deux atomes, et ont le même nombre d'électrons dans les mêmes orbitales. De la même manière, le benzène, la pyridine et l'ion pyridinium sont isoélectroniques.

## i) Etat triplet singulet doublet



- En chimie quantique, un état triplet caractérise un atome ou une molécule ayant deux électrons non appariés de spin parallèle ( $\uparrow\uparrow$  ou  $\downarrow\downarrow$ ) chacun sur une orbitale atomique propre, de telle sorte que leur multiplicité de spin soit égale à  $2 \times |1/2 + 1/2| + 1 = 3$ .
- En chimie quantique, un atome ou une molécule est dite dans un « état singulet de spin électronique » si tous ses électrons sont appariés.
- En chimie quantique, un état doublet caractérise un atome ayant un électron non apparié sur une orbitale atomique, de telle sorte que deux états quantiques soient possibles, correspondant chacun à une direction ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) du spin de l'électron célibataire.

# Sujet Chimie 2005

## a) VSEPR

m+n	$X_mE_n$	Forme structurale	Forme de la molécule	angles
2	segment	$AX_2E_0$	linéaire	180
3	triangle équilatéral	$AX_3E_0 - AX_2E_1$	triangulaire équilatérale - coudée	120 <120
4	tétraèdre	$AX_4E_0 - AX_3E_1 - AX_2E_2$	tétraédrique pyramide à base triangulaire coudée	109 <109 «109
5	bipyramide trigonale	$AX_5E_0 - AX_4E_1 \dots$	bipyramide trigonal tétraèdre non régulier en T - linéaire	90/120 <120/<90 <90-180
6	octaèdre	$AX_6E_0 - AX_5E_1 - AX_4E_2$	octaèdre pyramide à base carrée carré	90 <90/<90 90

## b) Quantité de matière gaz

La quantité de matière de composés gazeux est indépendante de l'avancement de la réaction, la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre et l'équilibre n'est pas modifié par un changement de pression totale à composition constante et température constante.

## c) Maille hexagonale

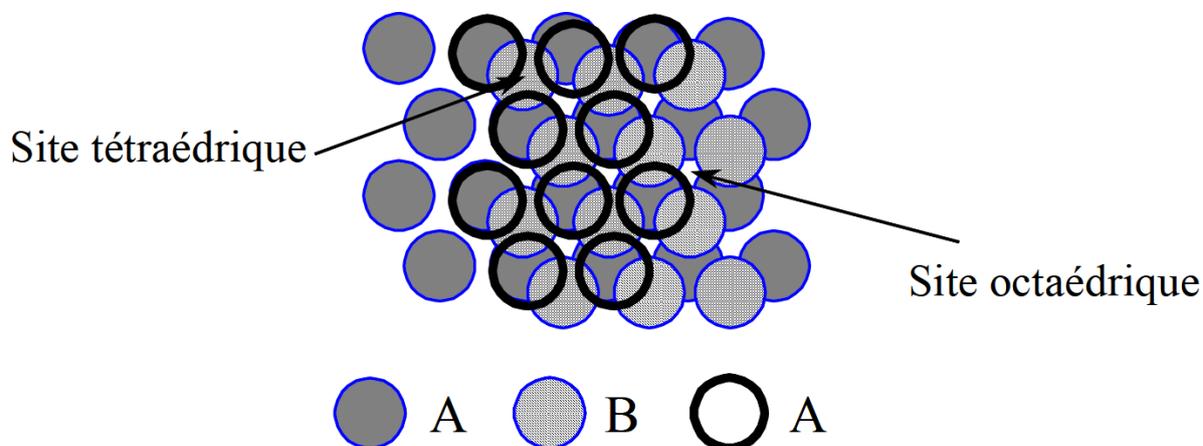
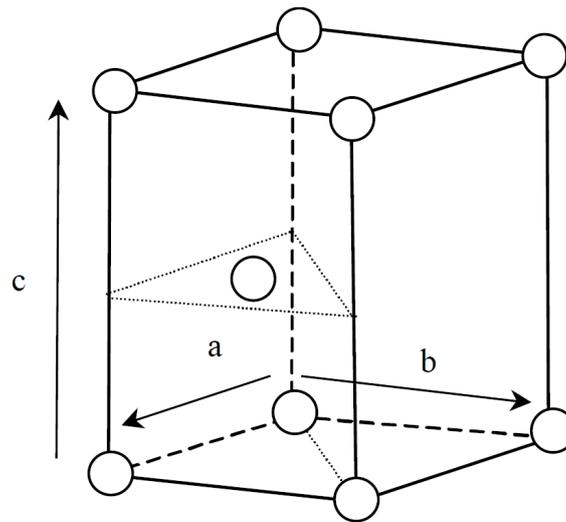


FIGURE 3 - Plan d'atome de type ABAB...

Les sites octaédriques sont formés de trois atomes du plan A et d'un atome du plan B. Les sites octaédriques sont formés de trois atomes de chacun des plans A et B.



$a = b \neq c$ . et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ . Cette maille  $1/3$  de prisme à base hexagonale. 1 noeud par maille. Les atomes sont en positions  $(0;0;0)$  et  $(2/3;1/3;1/2)$ . Il y a 2 atomes par maille. L'empilement hexagonal compact a la même compacité que la maille cubique faces centrées et les sites interstitiels sont de même nature. Ainsi pour calculer la taille d'un site, on détermine le rayon maximal d'un atome qui peut se placer dans le site formé par les atomes, de rayon  $R$ , de la structure compacte. Dans la structure cfc on a les relations :

$$a\sqrt{2} = 4R; 2r + 2R = a$$

Soit  $r = R(\sqrt{2} - 1) = 0.414R$  la taille d'un site octaédrique dans un structure compacte (cfc ou hc)

#### d) Type d'alliage

Il y a différents type d'alliages entre les métaux A et B :

- alliage de substitution lorsque les structures de A et B sont semblables et que les rayons atomiques sont proches
- alliage d'insertion lorsque la structure du métal A peut accueillir les atomes B dans les interstices du réseau cristallin de A. La condition est que l'atome B soit beaucoup plus petit que l'atome A.

#### e) Processus élémentaire

Les conditions nécessaires (mais non suffisantes) pour qu'une réaction soit un acte élémentaire sont les suivantes :

- molécularité faible (inférieure à 3) : à l'échelle microscopique, il est quasiment impossible que trois molécules se rencontrent au même point et au même instant. Ainsi, une réaction chimique ne peut faire intervenir qu'un nombre réduit de molécules : une ou deux, voire trois, mais très rarement ;
- l'ordre partiel de la vitesse par rapport à chaque réactif  $i$  est égal au coefficient stœchiométrique de  $i$  ;
- peu de réarrangement de structures : une réaction chimique ne peut modifier simultanément qu'un petit nombre de liaisons (une ou deux liaisons). Ainsi, on peut dire qu'un acte élémentaire met en jeu un changement minimal de structure ;

- coefficients stœchiométriques entiers : étant donné qu'un acte élémentaire traduit ce qui se passe à l'échelle microscopique, il ne peut qu'avoir des coefficients stœchiométriques entiers.

Toute réaction chimique peut se décomposer en une suite de processus élémentaires.

## **f) Équivalence**

Le terme de point d'équivalence est utilisé par les chimistes pour qualifier l'instant où deux espèces chimiques ont réagi dans des proportions stœchiométriques. Dans le cas d'un titrage, cela signifie qu'on a versé juste la quantité de réactif titrant nécessaire à faire réagir la totalité du réactif titré.

# Sujet Chimie 2004

## a) Corps pur

Un corps pur est, une matière ne comportant qu'une espèce chimique, à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs.

## b) Etat solide, liquide, gaz

- Etat solide : molécules en interaction et en position fixe ;
- Etat liquide : molécules en interaction mais en mouvement ;
- Etat gazeux : molécules en mouvement avec peu d'interactions autre que collisions.

Pour un diagramme de phase dans chaque domaine la variance vaut 2, aux frontières la variance vaut 1 et au point triple elle vaut 0.

## c) Point critique

Le point critique d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. Le long de cette courbe (qui part du point triple solide-liquide-gaz, généralement noté T), la différence de masse volumique entre liquide et gaz,  $\rho_l \sim \rho_g$ , diminue jusqu'à s'annuler au point critique. En ce point, généralement noté C en français, toutes les propriétés des deux phases (indice de réfraction, chaleurs massiques, etc.) deviennent identiques.

## d) Pente liquide-solide

Pour avoir la pente de la frontière liquide-solide dans le diagramme (P,T) :

$$\begin{aligned}dG &= VdP - SdT \\d\mu &= V_m dP - S_m dT\end{aligned}\tag{78}$$

A l'équilibre, au niveau de la frontière, on a  $\mu_a = \mu_b$ , alors on peut écrire :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\tag{79}$$

Cette pente est grande devant celle de la courbe d'équilibre liquide-solide car  $\Delta V_m$  est plus petit dans le cas solide-liquide.

Pour l'eau la pente est négative car  $\Delta V_m < 0$  et  $\Delta S_m > 0$ .

## e) Cycle de Born-Haber

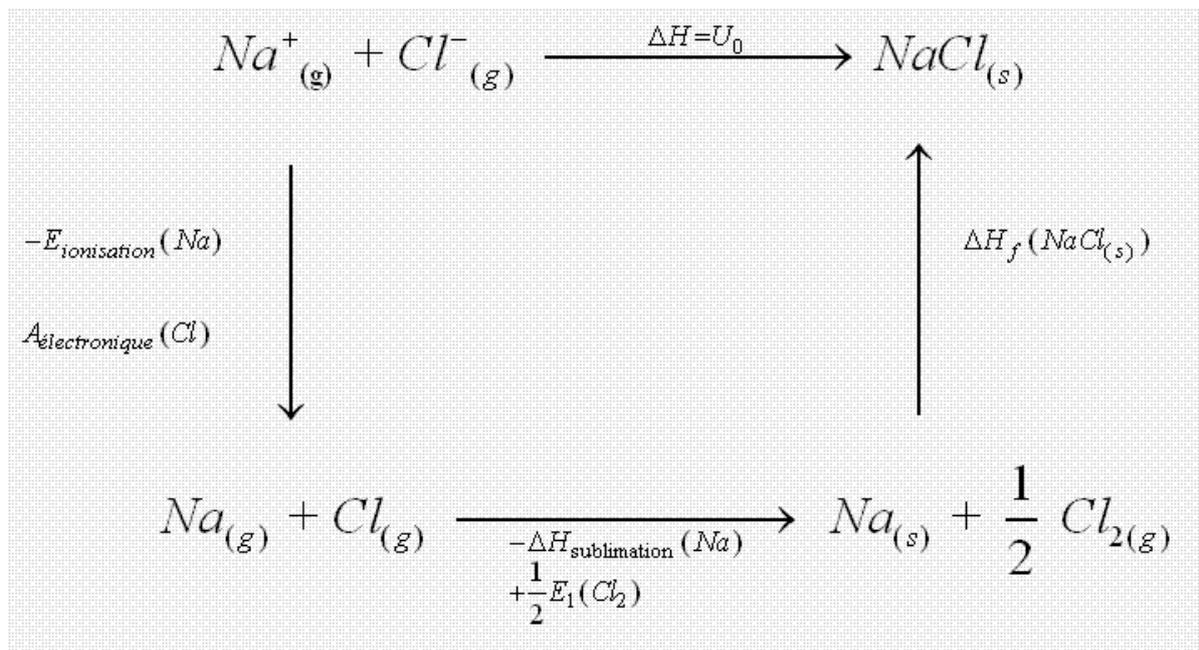
Le cycle de Born-Haber, ou cycle de Born-Fajans-Haber, est une technique permettant de calculer l'énergie réticulaire (enthalpie de cristallisation) d'un cristal ionique.

L'exemple classique est celui du réseau de chlorure de sodium NaCl. L'énergie réticulaire correspond à l'énergie libérée lors de la formation du réseau de NaCl à partir des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  à l'état gazeux. Voici les différentes étapes nécessaires pour transformer du sodium métallique Na et du dichlore gazeux ( $Cl_2$ ) en un cristal de chlorure de sodium :

- Le sodium métallique solide est transformé en sodium gazeux, l'énergie nécessaire pour cette transformation correspond à l'enthalpie de sublimation :  $\Delta H_{subl}$  ;
- Le sodium gazeux atomique est ionisé en ion  $Na^+$ , l'énergie nécessaire est l'enthalpie d'ionisation :  $\Delta H_{ion}$  ;
- Le dichlore gazeux est dissocié homolytiquement en deux atomes de chlore gazeux, l'énergie nécessaire est l'énergie de dissociation :  $\Delta H_D$ . Au diagramme,  $E_1(Cl_2)$  correspond à  $-\Delta H_D$  ;
- Le chlore gazeux atomique reçoit 1 électron et devient  $Cl^-$ , le changement d'énergie est l'affinité électronique. Elle est négative et peut être écrite soit  $\Delta H_{AE}$ , soit  $-AE$ , où AE est la valeur absolue ;
- Nous avons encore l'énergie de formation, qui représente l'énergie reçue ou absorbée lors de la formation du chlorure de sodium à partir des éléments à l'état natif (soit le sodium métallique, et le dichlore gazeux) :  $\Delta H_f$ .

Nous pouvons finalement écrire le bilan ainsi :

$$E_r = \Delta H_{subl} + \Delta H_{ion} + \frac{1}{2}\Delta H_D - AE - \Delta H_f \quad (80)$$



## f) Constante de Madelung

La constante de Madelung représente un nombre moyen de charges électriques vues par un ion à la distance  $r$  ; elle est caractéristique du réseau ionique. on la calcule en prenant tous les ions du réseau, couche par couche, à partir d'un ion central. On obtient alors un série convergente vers une expression.

## g) Etapes catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène se fait en plusieurs étapes : absorption sur la surface ; diffusion des réactifs ; réaction chimique ; désorption des produits.

Ex : métaux de transition avec  $Ni$  pour l'hydrogénation et oxydes métalliques avec  $V_2O_5$  pour l'oxydation de  $SO_2$ .

Certain réactifs peuvent ne pas être absorbés.

### h) Réaction stéréosélective et stéréospécifique

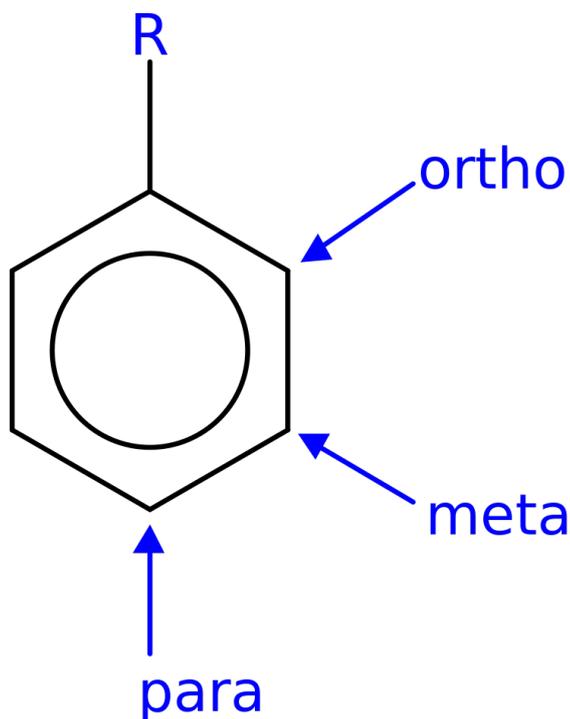
Une réaction est spécifique si le résultat dépend du réactif, soit parce que la nature du produit en découlera, soit parce que le mécanisme nécessite un arrangement particulier des atomes impliqués, donnant un produit particulier, sans quoi il ne fonctionnera pas.

En opposition, une réaction est sélective s'il y a prépondérance d'un seul produit entre plusieurs produits rendus possibles par un même mécanisme (qui sera donc non-spécifique), ou résultant de plusieurs mécanismes, spécifiques ou non, en compétition.

### i) Polymérisation radicalaire

La polymérisation (par voie) radicalaire est une polymérisation en chaîne qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle fait intervenir des réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert de chaîne.

### j) Ortho-meso-para



# Sujet Chimie 2003

## a) Démonstration Gibbs-Helmholtz

Soit  $G = H - TS$  pour un système fermé. Alors on a  $dG = VdP - SdT$ .

On en déduit donc que  $S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ .

Donc,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS + G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (81)$$

On sait que  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ .

Donc on a  $s_i = -\frac{\partial G}{\partial t}$  et on trouve une autre expression :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)_{P,n_i} = -\frac{H_i}{T} \quad (82)$$

**-FIN-**