

PRÉPAS SCIENCES

collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

Physique Chimie

BCPST - 1^{re} année

2^e édition actualisée

ouvrage coordonné par

Thierry FINOT

Professeur au lycée Lavoisier (Paris)

Elsa CHOUBERT

Professeure au lycée Stanislas (Cannes)

Camille BONOMELLI

Chercheuse à l'université d'Oxford

Viviane CAMPOMAR

Professeure au lycée Henri IV (Paris)

Sébastien FAYOLLE

Professeur au lycée Gustave Eiffel (Bordeaux)

David LEGRAND

Professeur au lycée Sainte-Marie (Caen)

Nicolas TANCREZ

Professeur au lycée Saint-Louis (Paris)



COLLECTION PRÉPAS SCIENCES

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr



ISBN 9782340-020108
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2017
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Réussir en classes préparatoires nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en mathématiques comme en physique ou chimie.

Le résumé de cours est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

La partie « méthodes » vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

La partie « vrai/faux » permet de tester votre recul par rapport au programme et de vous révéler les mauvais réflexes à corriger. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

Les exercices sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de physique-chimie comme celui de maths vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne

Sommaire

1. État et évolution d'un système chimique	1
2. Réactions acido-basiques	29
3. Réactions d'oxydo-réduction	73
4. Signaux physiques	109
5. Bilans et flux	135
6. Lois de l'électrocinétique – Régime continu	165
7. Régime transitoire du premier ordre	195
8. Noyau atomique	219
9. Atomes et classification périodique	247
10. Molécules et solvants	275
11. Bases de l'optique géométrique	321
12. Lentilles minces	353
13. Stéréochimie	389
14. Analyse spectroscopique	427
15. Acido-basicité et oxydo-réduction en chimie organique	461
16. Description d'un système thermodynamique	501
17. Statique des fluides	525
18. Principes de la thermodynamique	543
19. Machines thermiques	565
20. Cinétique chimique	589
21. Mécanismes réactionnels	619

22. Cinématique du point.....	647
23. Principes de la dynamique.....	673
24. Énergie, puissance et travail mécaniques.....	707
25. Additions électrophiles.....	739
26. Substitutions nucléophiles et éliminations.....	773
27. Application aux alcools.....	809
28. Additions nucléophiles.....	843
Index.....	885

Chapitre 1

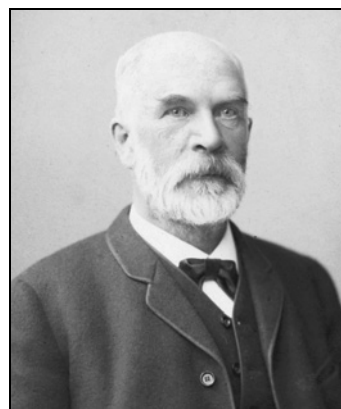
État et évolution d'un système chimique

Les travaux de recherche des deux mathématiciens et chimistes norvégiens Cato **Guldberg** et Peter **Waage** ont permis de concilier les approches cinétique et thermodynamique de l'équilibre chimique, en proposant la *loi d'action de masse*. Dans sa formulation cinétique, cette loi établit que la vitesse d'une réaction élémentaire est proportionnelle aux concentrations des espèces réactives. Dans sa formulation thermodynamique, elle donne l'expression de la constante d'équilibre associée à une équation de réaction.

Ces deux aspects, complémentaires, mettent en lumière la notion d'équilibre dynamique.

Cette loi, formulée pour la première fois en 1864, n'attira que peu d'attention de la part de la communauté scientifique, jusqu'à ce que Jacobus **van 't Hoff**, en 1877, parvienne à une relation similaire et démontre expérimentalement sa validité.

Il admit toutefois sans discussion la priorité des travaux de Guldberg et Waage.



Cato Maximilian Guldberg
1836-1902

■■ Objectifs

■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ Les différents états de la matière et les transformations de la matière
- ▷ Les paramètres permettant de décrire l'état d'un système physico-chimique
- ▷ L'expression du quotient de réaction associé à une équation donnée
- ▷ Le critère d'évolution spontanée d'un système en transformation

■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique
- ▷ Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique
- ▷ Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système
- ▷ Déterminer la composition d'un système dans l'état final d'une transformation chimique

■ États et transformations de la matière

□ États de la matière

Suivant les conditions de pression et de température, un corps pur peut se présenter sous différentes **phases** (ou **états de la matière**) : principalement solide, liquide et gaz (ou vapeur).

Selon le degré d'organisation des solides, on distingue en général :

- les solides **amorphes**, dans lesquels l'arrangement des entités est totalement désordonné ;
- les solides **cristallins**, qui correspondent à un état parfaitement ordonné et sont constitués d'un arrangement périodique d'entités dans l'espace ;
- les solides **semi-cristallins**, dans lesquels seules certaines zones sont cristallisées.

D'autre part, un corps pur peut présenter des structures cristallines différentes, dites **variétés allotropiques** : on parle alors de polymorphisme.

□ Transformations

Selon les modifications qu'elles font intervenir, les transformations de la matière sont :

- des transformations **physiques**, au cours desquelles la structure des entités microscopiques des constituants (atomes, molécules, ions) n'est pas modifiée ;
- des transformations **chimiques**, qui mettent en jeu des modifications de la structure électronique des atomes, ions ou molécules ;
- des transformations **nucléaires**, qui mettent en jeu des modifications de la structure des noyaux atomiques.

Transition de phase (ou changement d'état)

La transformation physique qui correspond au passage d'une phase à l'autre pour un corps pur est une **transition de phase**, fréquemment appelée aussi **changement d'état**.

Le diagramme d'état (P, T) d'un corps pur fait apparaître les domaines d'existence du corps sous ses différentes phases, selon les conditions de température et de pression (voir chapitre 16).

■ Description d'un système physico-chimique

□ Système physico-chimique

Un système physico-chimique peut être constitué d'une seule espèce chimique (corps pur) ou de plusieurs espèces chimiques (mélange). Un état de ce système est caractérisé par sa température, sa pression, la nature et l'état physico-chimique de ses espèces (solide, liquide, gaz, ou soluté), son étendue, sa composition...

□ Composition d'un système

Elle peut être décrite par les quantités de matière n_{A_i} (en mol) des constituants A_i du système.

Espèce dissoute

La dissolution d'un soluté dans le solvant eau conduit à une solution aqueuse. Les constituants de cette solution (sauf l'eau) sont des espèces dissoutes. La concentration molaire d'une espèce

dissoute A_i (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) vaut : $[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$ où V_{sol} est le volume de la solution (en L). Sa

concentration massique vaut $c_{m,A_i} = \frac{m_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$ (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), où m_{A_i} est la masse du constituant (en g).

Systèmes gazeux

En chimie, on considère que les gaz se comportent comme des **gaz parfaits**. Dans ce modèle, on admet que les molécules de gaz sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles. Les grandeurs pression, volume, température et quantité de matière totale d'un système gazeux sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = n_{\text{tot,gaz}}RT$.

P s'exprime en pascals (Pa), V en m^3 , $n_{\text{tot,gaz}}$ en moles (mol), T en kelvins (K), et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

La **pression partielle** P_i d'un constituant gazeux A_i du système est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total V du système à la température T considérée.

Dans le modèle du gaz parfait : $P_i V = n_{A_i} R T$.

On définit la **fraction molaire** x_i d'un constituant gazeux A_i dans un mélange gazeux par la

relation : $x_i = \frac{n_{A_i}}{n_{\text{tot,gaz}}}$. En particulier, $P_i = x_i \times P$.

■ Évolution d'un système chimique

□ Transformation chimique

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une **transformation chimique**.

La **réaction chimique** est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des **réactifs** aux **produits**), et qui donne lieu à une écriture symbolique appelée **équation de réaction**, que l'on peut mettre sous la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \text{où } \nu_i \text{ est le nombre stœchiométrique algébrique du constituant } A_i, \\ \text{positif pour un produit, négatif pour un réactif.}$$

On peut signaler en indice l'état physique des espèces intervenant : (g) pour un constituant gazeux, (s) pour un solide, (l) pour un liquide et (aq) pour un soluté en solution aqueuse (dans le solvant eau).

□ Quotient de réaction

Pour un système chimique siège d'une réaction d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, le **quotient de réaction**

Q_r est une grandeur sans dimension caractérisant l'état du système :

$$Q_r = \prod_i a(A_i)^{\nu_i}$$

où les $a(A_i)$ sont les **activités** des diverses espèces chimiques à l'instant considéré.

Expressions des activités

- Pour un constituant A_i sous forme de solide ou de liquide pur : $a(A_i) = 1$.
- Pour le solvant (l'eau pour les solutions aqueuses) : $a(A_i) = 1$.
- Pour un soluté en solution diluée : $a(A_i) = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ où $[A_i]$ est la concentration molaire de A_i et $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est donc la valeur numérique de $[A_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Pour un gaz parfait dans un mélange gazeux : $a(A_i) = \frac{P_i}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle de A_i et $P^\circ = 1 \text{ bar}$. C'est donc la valeur numérique de P_i en bar.

Par abus de notation, on omet parfois d'écrire c° ou P° dans les calculs.

□ Évolution spontanée d'un système

Lors de l'évolution spontanée du système, le quotient de réaction Q_r tend vers la **constante d'équilibre** $K^\circ(T)$, caractéristique de l'équation de réaction, et qui ne dépend que de la température :

$$K^\circ(T) = \prod_i a(A_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$$

L'expression de $K^\circ(T)$ en fonction des activités à l'équilibre est appelée **loi de Guldberg et Waage** (ou **loi d'action des masses**).

⇒ **Méthode 1.1. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système**

□ Avancement d'une transformation chimique

L'**avancement** (noté ξ et exprimé en mol) permet de décrire l'état du système au cours de la transformation chimique. Il est nul dans l'état initial et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement). Un tableau d'avancement permet de faire un bilan de matière de la transformation chimique.

La quantité de matière d'un constituant quelconque A_i , de nombre stœchiométrique algébrique ν_i , vaut à un instant quelconque : $n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$.

⇒ **Méthode 1.2. Établir le tableau d'avancement d'une transformation**

□ État final d'un système chimique

L'état final du système est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

La transformation est **totale** si elle s'achève lorsque l'on a consommation totale d'un des réactifs (appelé **réactif limitant**). L'avancement ξ augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale ξ_{\max} permise par les quantités introduites.

Une transformation est **limitée** (non totale) lorsque l'avancement final ξ_f n'atteint pas la valeur maximale ξ_{\max} . L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est un état d'**équilibre chimique**, où réactifs et produits coexistent : $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

Le caractère total ou limité d'une transformation chimique dépend de la composition initiale du système, de la stœchiométrie de la réaction et de la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction.

⇒ **Méthode 1.3. Déterminer la composition d'un système dans l'état final**