

SESSION 2026

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	101	0386

Chimie à la surface de microgouttelettes d'eau atmosphériques

Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) dans son rapport de 2021¹ alerte sur le réchauffement climatique, qui résulte de l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère mais aussi de changements dans les processus physico-chimiques dans les hautes couches atmosphériques. Parmi ces processus, les réactions chimiques au sein des aérosols atmosphériques, en particulier à la surface des microgouttelettes d'eau, jouent un rôle crucial dans les mécanismes de stabilisation ou d'aggravation de ce réchauffement.

La compréhension de la cinétique de ces réactions, ainsi que des aspects thermodynamiques associés, est essentielle pour modéliser et prédire l'évolution du climat. Ce domaine de recherche est donc particulièrement actif et de nombreuses études expérimentales comme théoriques se penchent actuellement sur ces questions.

Ce problème propose d'explorer quelques aspects cinétiques puis thermodynamiques des réactions à la surface des aérosols atmosphériques, et notamment sur l'étude du pH de microgouttelettes d'eau.

Une partie préliminaire permet de rappeler la définition du pH en solution aqueuse et d'étudier les différences de comportement entre l'eau normale (H_2O) et l'eau lourde (D_2O).

Plan du sujet

Données numériques	2
A – Étude des effets isotopiques sur les propriétés acide-base de l'eau	3
A.1/ pH d'une solution aqueuse	3
A.2/ Quelques propriétés comparées de l'eau lourde et de l'eau normale	3
A.3/ Étude spectroscopique de H_2O et D_2O	5
A.4/ Interprétation des propriétés acide-base de H_2O et D_2O	6
B – Réactions de solutés dans une goutte	7
B.1/ Étude des microréacteurs utilisés	9
B.2/ Addition d'aza-Michael	9
B.3/ Étude cinétique expérimentale	10
C – Évolution de l'acidité dans une goutte	12

Des questions considérées comme relevant d'un socle fondamental de connaissances et de compétences sont repérées par un astérisque (*).

Des données sont regroupées à la page suivante.

Plusieurs questions nécessitent une prise d'initiative du candidat. Toute proposition cohérente et argumentée, même non aboutie, sera valorisée dans le barème.

Le candidat attachera une grande importance à la clarté, la précision et la concision des réponses qui devront être justifiées avec soin. L'écriture symbolique et la schématisation seront réalisées elles aussi avec la plus grande rigueur.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

¹ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Headline Statements, Section C.1; Cambridge University Press: **2023**

Données numériques

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,413 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Célérité de la lumière	$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Constantes thermodynamiques à 20 °C :

Produit ionique de l'eau	$K_e = 10^{-14}$
Constante d'acidité de l'acide éthanoïque	$pK_A = 4,8$

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1,0 D : 2,0 C : 12,0 N : 14,0 O : 16,0

Conductivités ioniques molaires : (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ion	HO^-	H_3O^+	CH_3COO^-	Na^+
λ	19,8	35,0	4,1	5,0

A – Étude des effets isotopiques sur les propriétés acide-base de l'eau

A.1/ pH d'une solution aqueuse

1. (*) Exprimer littéralement le pH d'une solution aqueuse diluée.
2. (*) Déterminer les concentrations en quantité de matière des différentes espèces chimiques (eau et ions) présentes dans l'eau pure, à l'aide d'une hypothèse que l'on vérifiera.

Le titrage d'une solution aqueuse S_0 d'acide éthanoïque est une expérience classique en séance de travaux pratiques.

3. Proposer une contextualisation et une problématisation possibles de ce titrage.

Un élève propose alors de réaliser, comme en spectroscopie UV-visible, une courbe d'étalonnage du pH en fonction de la concentration en quantité de matière d'ion hydronium puis de l'utiliser pour déterminer plus rapidement la concentration de la solution S_0 .

4. Montrer que l'ordre de grandeur de l'incertitude-type relative sur une mesure de concentration en ions hydronium à partir d'une mesure de pH est supérieure à 10 % et conclure.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à expliciter les étapes de sa démarche même si elle n'a pas abouti.

On souhaite doser un échantillon contenant de l'acide éthanoïque par de la soude à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cela, on place 20 mL de la solution à titrer dans un bécher, et on y ajoute 250 mL d'eau distillée. Le volume versé à l'équivalence vaut 13,7 mL.

5. (*) Schématiser et légender le montage permettant de réaliser le titrage conductimétrique de la solution S_0 .
6. (*) Nommer la grandeur mesurée et exprimer la loi la reliant à la concentration des ions en solution.
7. (*) Indiquer s'il est ici nécessaire d'étalonner le conductimètre et expliquer pourquoi.
8. (*) Justifier qualitativement comment varie la conductivité de la solution au cours du titrage.

Les élèves jugent souvent « plus précis » les titrages pH-métriques que les titrages conductimétriques.

9. (*) Argumenter pour valider ou invalider l'opinion des élèves.

A.2/ Quelques propriétés comparées de l'eau lourde et de l'eau normale

Identique à l'eau normale (H_2O), l'eau lourde voit ses atomes d'hydrogène remplacés par des atomes de deutérium, deux fois plus lourds. Il existe aussi de l'eau « semi-lourde » (HDO), d'ailleurs en proportion naturelle bien plus importante que l'eau lourde.

En 1931, Harold C. Urey, Prix Nobel de Chimie 1934, et ses collaborateurs mettent en évidence l'existence du deutérium, isotope de l'atome d'hydrogène, en analysant les raies du spectre d'un résidu lourd de distillation fractionnée d'hydrogène liquide. En 1933, Gilbert N. Lewis, son mentor, isole le premier échantillon d'eau lourde pure par électrolyse.

L'eau lourde (D_2O) et l'eau semi-lourde (HDO) présentent des propriétés physiques légèrement différentes de l'eau légère (H_2O), une différence que l'on peut visualiser avec un glaçon d'eau lourde qui tombe au fond d'un bécher rempli d'eau normale liquide.

*D'après le site de la Société Chimique de France
<https://new.societechimiquedefrance.fr/>*

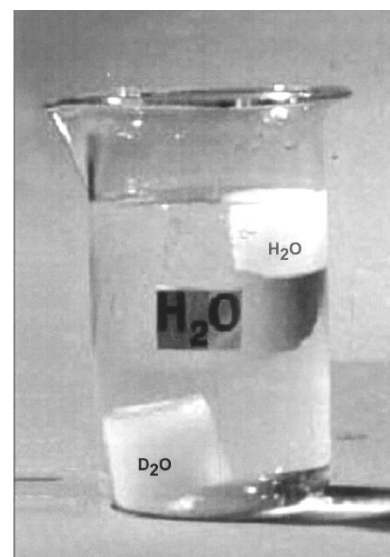


Figure 1 – Glaçons d'eau légère et d'eau lourde dans de l'eau légère liquide

Voici quelques propriétés de ces isotopologues :

Propriété	Eau lourde D ₂ O	Eau semi-lourde HDO	Eau légère H ₂ O
Température de solidification	3,81 °C	2,04 °C	0,00 °C
Température d'ébullition	101,4 °C	100,7 °C	100,0 °C
Masse volumique à 20 °C (kg/L)	1,11	1,05	1,00
Enthalpie standard de formation à l'état gazeux (kJ/mol)	-249,20		-241,83
Enthalpie standard de fusion (kJ/mol)	6,13	6,23	6,01
Enthalpie standard de vaporisation (kJ/mol)	41,52		40,66
pH (ou pD) à 25 °C	7,43	7,27	7,00

Table 1 – propriétés physico-chimiques des isotopologues de l'eau sous pression standard de 1 bar (d'après Wikipedia)

10. (*) Définir un isotope.
11. (*) En déduire pourquoi on s'attend à ce que la substitution isotopique n'affecte que faiblement la réactivité chimique.
12. Interpréter à l'échelle macroscopique l'expérience de la figure 1 et préciser si le système peut être considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique.

Pour expliquer à l'échelle microscopique la différence de propriété mise en évidence, deux effets sont possibles : celui d'une différence de masse ou bien d'un effet de la substitution isotopique sur la compacité de la glace.

13. (*) Exprimer la masse volumique de l'eau liquide en fonction de son volume molaire et d'une autre grandeur tabulée.

Le volume molaire varie principalement en fonction des forces intermoléculaires, et notamment de la longueur et de la force des liaisons hydrogène.

14. (*) Représenter la structure de Lewis d'une molécule d'eau et le nombre idéal de liaisons hydrogène formées dans les phases condensées.
15. Déduire, à partir des données d'enthalpie standard de vaporisation, les enthalpies standard de formation d'une liaison hydrogène dans H₂O et dans D₂O et les comparer.
16. Conclure sur l'origine de la différence de densité de la glace lorsqu'elle est deutérée.

A.3/ Étude spectroscopique de H₂O et D₂O

La spectroscopie infra-rouge est également utilisée pour caractériser les substitutions isotopiques et leur influence sur les vibrations des molécules d'eau.

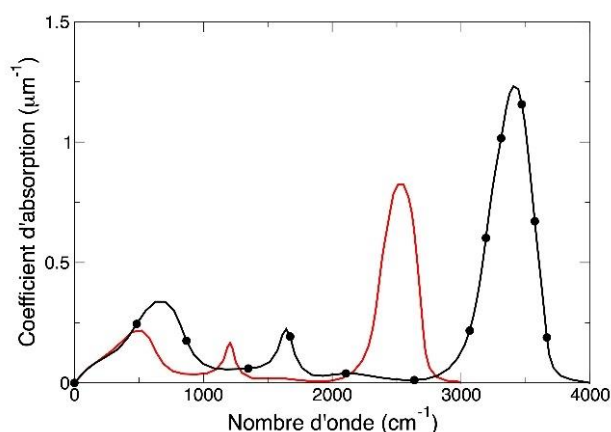


Figure 2 – Spectres d'absorption infra-rouge de D₂O (—) et de H₂O (—●—) où le coefficient d'absorption est le quotient de l'absorbance par l'épaisseur de solution traversée ; il remplace, pour un solvant, le coefficient d'absorption molaire.

17. Dénombrer et schématiser, en les nommant, les modes normaux de vibration d'une molécule d'eau.
18. Identifier les modes actifs en spectroscopie infra-rouge.

On propose en première approximation d'étudier les modes locaux de vibration d'une seule liaison O – H ou O – D. L'énergie potentielle E_p du système varie en fonction de la distance R entre les deux atomes comme indiqué sur la figure 3.

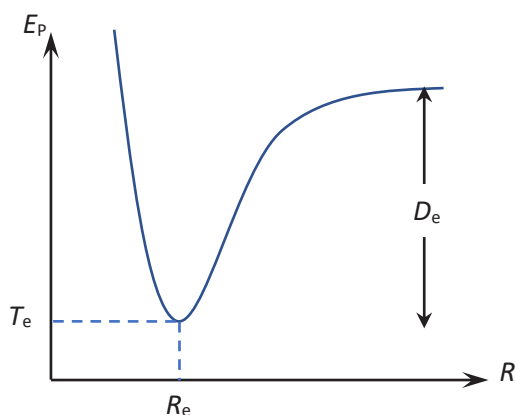


Figure 3 – Courbe de Morse d'une liaison simple

19. (*) Expliquer l'allure de la courbe de Morse pour $R \ll R_e$ et $R \gg R_e$ et donner le sens physique de R_e et de D_e .
20. Justifier graphiquement que l'énergie potentielle $E_p(R)$ peut être approchée par une énergie potentielle harmonique lors des vibrations d'élongation, en précisant le cadre de cette approximation. Représenter cette énergie potentielle harmonique sur la figure 3 en la reproduisant sur votre copie.
21. Justifier pourquoi cette énergie potentielle ne change pas lors de la substitution isotopique.
22. (*) Énoncer la loi de Hooke pour un oscillateur harmonique.
23. (*) Exprimer l'énergie E_n du niveau vibrationnel n et représenter avec précision E_0 , E_1 , E_2 , et E_3 sur le graphe de la question 20.
24. Dans le cas de la molécule d'eau, comparer le quantum d'énergie molaire $N_A \hbar \omega$ de l'oscillateur de pulsation ω avec l'énergie molaire d'agitation thermique RT à 25 °C. En déduire si la vibration d'élongation des molécules d'eau peut être décrite comme un oscillateur classique ou doit être considérée comme une vibration quantique avec des niveaux discrets.

Une approximation usuelle considère que l'hydrogène et le deutérium sont beaucoup plus légers que l'oxygène.

25. Montrer que l'expression littérale du ratio r entre les pulsations vibrationnelles des vibrations d'élongation de la liaison O – H et de la liaison O – D s'écrit alors :

$$r = \frac{\omega_{OH}}{\omega_{OD}} = \sqrt{2}$$

On admet que ce ratio reste le même pour les pulsations des modes normaux d'élongation dans H₂O et dans D₂O.

26. Vérifier numériquement la validité de cette approximation en considérant le décalage de nombre d'onde entre les spectres infrarouge de H₂O et D₂O dans la figure 2.

A.4/ Interprétation des propriétés acide-base de H₂O et D₂O

On examine maintenant les conséquences de la substitution isotopique sur les propriétés acido-basiques de l'eau.

27. (*) Relier l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_H$ de la réaction d'autoprotolyse de l'eau aux enthalpies libres molaires standard des réactifs et des produits.
28. (*) Donner la relation entre $\Delta_r G^\circ_H$ et le produit ionique de l'eau K_e , puis entre $\Delta_r G^\circ_H$ et pK_e .

On considère que la différence des enthalpies libres entre les espèces deutérées ou non deutérées est un effet purement quantique et est donc liée à la différence d'énergie vibrationnelle de point zéro $\Delta E_0(i)$ entre une liaison O – H et une liaison O – D dans l'espèce (i).

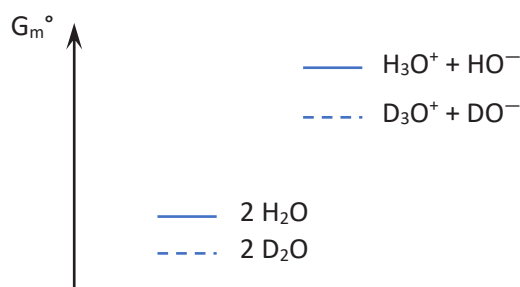


Figure 4 – Représentation schématique de l'influence de la deutération sur les enthalpies libres molaires des réactifs et des produits de l'autoprotolyse de l'eau

29. En déduire que l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_D$ de la réaction d'autoprotolyse de l'eau lourde s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ_D = \Delta_r G^\circ_H - 3 \Delta E_0(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta E_0(\text{HO}^-) + 4 \Delta E_0(\text{H}_2\text{O})$$

On donne les nombres d'onde des vibrations d'élongation suivants, mesurés à partir des spectres infra-rouges comme précédemment :

	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HO ⁻
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	3400	3000	3625

Table 2 – Nombres d'onde des vibrations d'élongation de liaisons O – H

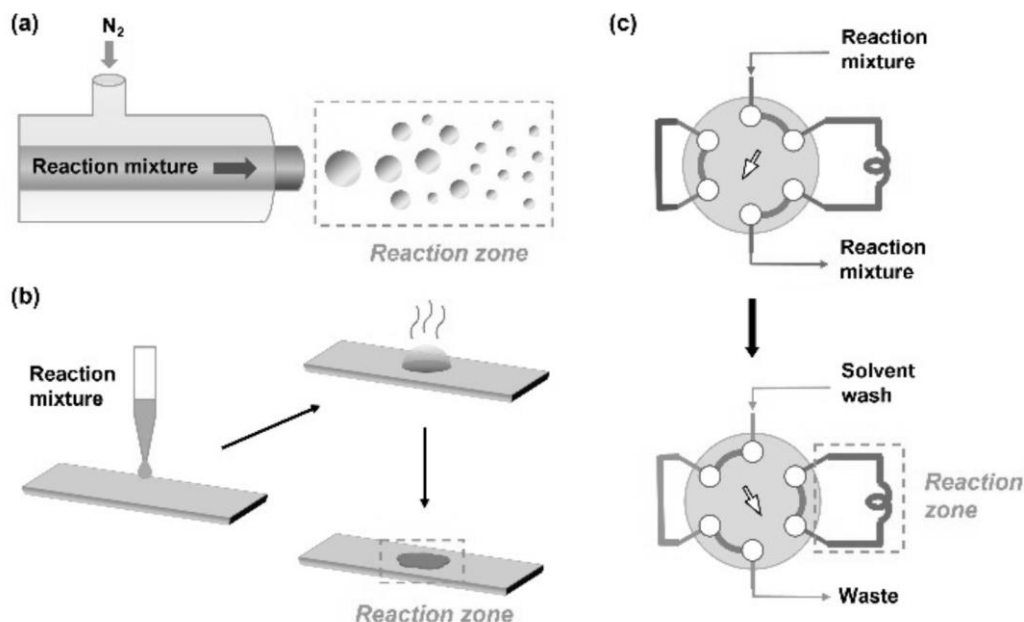
On suppose que le ratio r validé précédemment s'applique également ici.

30. Exprimer $\Delta E_0(\text{H}_3\text{O}^+)$ en fonction de r , $\bar{\nu}(\text{H}_3\text{O}^+)$ et des constantes h et c .
31. Déterminer alors, à partir des mesures de spectroscopie de la table 2, la valeur attendue pour la constante thermodynamique d'autoprotolyse de l'eau lourde à 25 °C, puis le pD d'une solution d'eau lourde neutre.
32. Comparer à la valeur expérimentale dans la table 1. Discuter.

B – Réactions de solutés dans une goutte

L'accélération des réactions chimiques dans des environnements confinés, telles que les microgouttelettes et les films minces, a été étudiée par de nombreuses équipes de recherche. Une équipe de recherche a publié en 2021 l'étude expérimentale² d'une série de transformations chimiques, substitutions, condensations, additions ou éliminations, et mesuré leurs caractéristiques cinétiques dans différents microréacteurs : gouttes micrométriques, films minces et microtubes scellés.

Document 1 – Microréacteurs utilisés dans l'étude



(a) Réactions dans des microgouttelettes (en anglais : *microdroplets*) chargées, formées par spray électrosonique. Le diamètre des microgouttes est estimé à 8 μm .

(b) Réactions dans des films minces (en anglais : *thin films*) générés par dépôt de gouttes du mélange réactionnel sur une surface inerte et évaporation du solvant. L'épaisseur des films est estimée à 6,5 μm .

(c) Réactions dans des microtubes scellés (en anglais : *sealed tubes*) actionnés par un sélecteur à deux positions, réglé pour sceller le tube de réaction après le chargement de l'échantillon.

Source : *ChemPlusChem* 2021, 86, 1362–1365

Lexique :

Reaction mixture : mélange réactionnel
Solvent wash : lavage par solvant
Bulk : cœur de la solution
Sealed tube : tube scellé

Reaction zone : zone de réaction
Waste : déchets
Thin films : films minces
Microdroplets : microgouttes

Un des indicateurs utilisés est le facteur d'accélération cinétique (*RAF* : *rate acceleration factor*), défini comme le rapport entre la constante de vitesse dans le microréacteur et la constante de vitesse en solution :

$$RAF = \frac{k_{\text{micro}}}{k_{\text{sol}}}$$

Les différentes transformations étudiées et les facteurs d'accélération mesurés, sous forme $\log(RAF)$, sont donnés ci-après dans le document 2.

² Qiu L., Wei Z., Nie H., and Cooks R. G., *ChemPlusChem*, 2021, 86, 1362–1365

Document 2 – Transformations étudiées et les facteurs d'accélération mesurés dans les différentes conditions de confinement

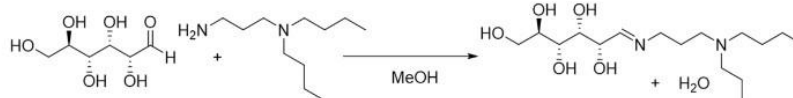
a) Substitution-type reaction

S_N2 reaction

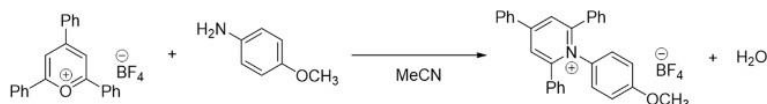


b) Condensation-type reaction

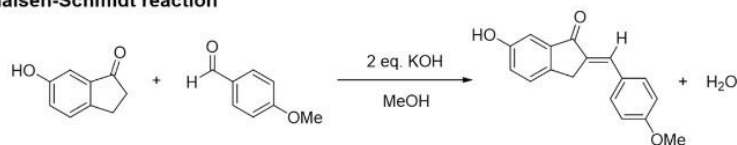
Schiff base formation



Katritzky reaction

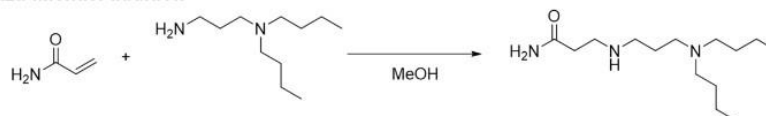


Claisen-Schmidt reaction

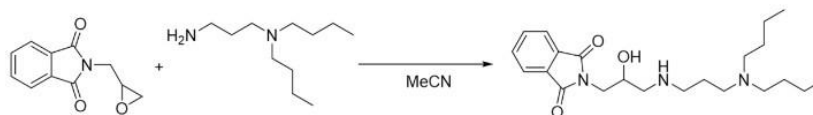


c) Addition-type reaction

aza-Michael addition

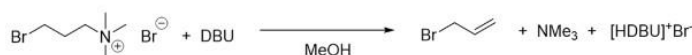


Epoxide-ring opening reaction

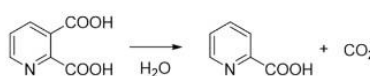


d) Elimination-type reaction

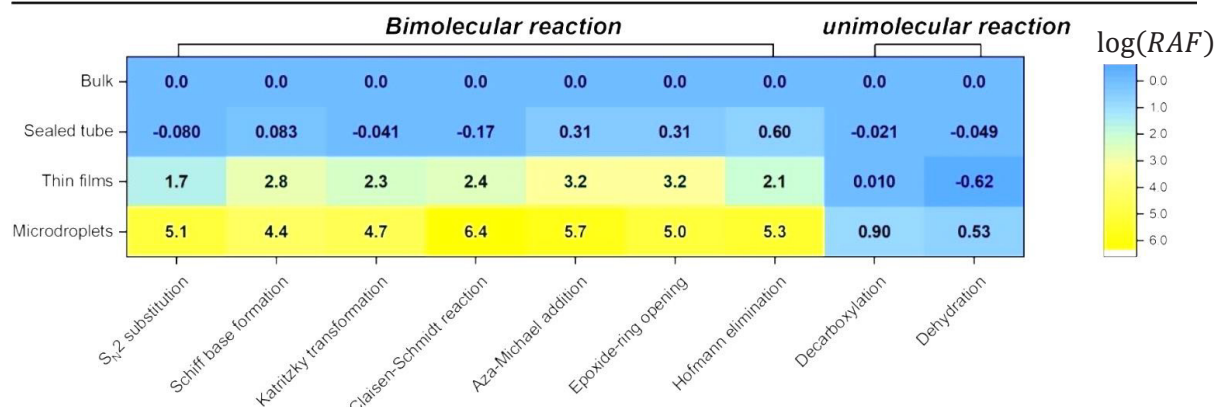
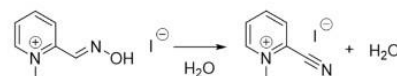
Hofmann elimination



Decarboxylation reaction



Dehydration reaction



Source : ChemPlusChem 2021, 86, 1362–1365

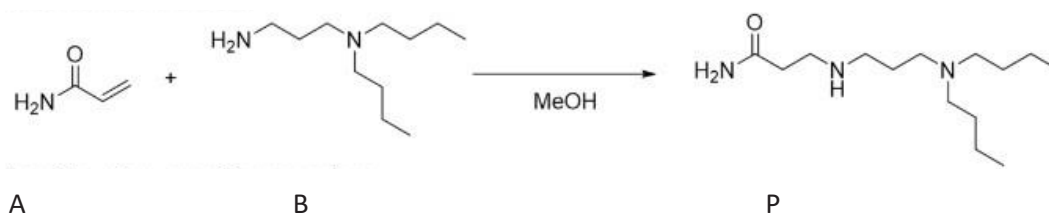
B.1/ Étude des microréacteurs utilisés

Cette étude montre donc que le *RAF* est maximal pour les réactions bimoléculaires et dans les microgouttes.

33. Analyser le rôle de l'étude cinétique dans les microtubes scellés.
34. Évaluer la surface spécifique libre, définie comme le rapport surface sur volume en μm^{-1} , de chacun des deux microréacteurs (a) et (b) du document 1.
35. Conclure sur son influence cinétique d'après les résultats de *RAF* mesurés.

B.2/ Addition d'aza-Michael

Pour comprendre comment ont été mesurés les *RAF*, on s'intéresse à l'une des transformations étudiées, modélisée par l'addition d'aza-Michael ci-dessous :



36. (*) Nommer en nomenclature systématique les deux réactifs utilisés et leurs fonctions chimiques.
37. (*) Indiquer les deux types de réactivité du réactif B.
38. (*) Justifier que A puisse réagir avec B et préciser les sites réactionnels de A.

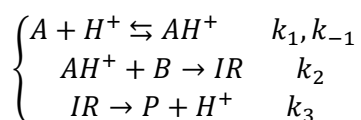
Un calcul orbitalaire fournit les indications suivantes :

Noms des OM frontières	Réactif A	Modèle pour le réactif B
	-1,24 eV	0,87 eV
OM la plus basse vacante (BV)		
	-7,11 eV	- 6,45 eV
OM la plus haute occupée (HO)		

Figure 5 – Orbitales moléculaires frontières des réactifs de l'addition d'aza-Mickaël

39. Expliquer la régiosélectivité de l'addition d'aza-Michael en contrôle orbitalaire.

Dans ce type de système, à proximité de la surface, on propose le mécanisme avec assistance acide suivant :



où k_i est la constante cinétique de l'étape i et k_{-i} celle de l'étape inverse.

40. (*) Réécrire ce mécanisme en identifiant la structure des espèces chimiques et en explicitant le mouvement des doublets d'électrons.

41. (*) Tracer le profil réactionnel correspondant.

Les auteurs de l'étude ont constaté que la molécularité de la réaction était un des facteurs corrélés avec une accélération de la réaction car seules les réactions d'ordre 2 présentent un RAF important dans les microgouttes.

42. Justifier que l'on puisse faire l'hypothèse que l'addition d'aza-Michael est une réaction bimoléculaire.

B.3/ Étude cinétique expérimentale

Pour valider expérimentalement cette hypothèse, la transformation a été effectuée en mélangeant à l'instant t_0 les deux réactifs à la même concentration initiale $[SM]_0$. La réaction est suivie par spectroscopie de masse.

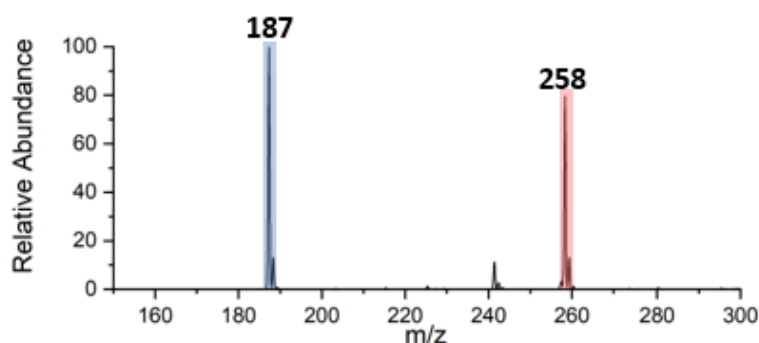


Figure 6 – Spectre de masse obtenu après réaction dans les microgouttelettes
Source : ChemPlusChem 2021, 86, 1362–1365

43. (*) Expliquer le principe de fonctionnement de la spectroscopie de masse et interpréter les deux principaux pics observés en précisant les valeurs de m et z correspondantes.

Après correction par une calibration interne non détaillée ici, on peut déterminer le rapport entre les concentrations en quantité de matière de réactif $[SM]$ et de produit $[P]$. Les résultats obtenus sont reportés figure 7.

44. (*) Établir l'équation différentielle vérifiée par $[SM]$ au cours du temps en explicitant k et α tels que :

$$\frac{d[SM]}{dt} + k[SM]^\alpha = 0$$

45. Montrer que l'étude cinétique permet de valider l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2.

46. Expliciter trois sources d'incertitude sur la détermination de la pente de la droite tracée sur la figure 7d).

47. (*) Donner la loi associée à cette droite, dont on admettra la validité ici.

48. Interpréter le signe de la pente de la droite obtenue à l'aide des énergies d'activation des étapes élémentaires du mécanisme.

49. Montrer que le RAF s'écrit en fonction des concentrations en réactif $[SM]$ et en produit $[P]$ en solution et dans le microréacteur :

$$RAF = \frac{k_{\text{micro}}}{k_{\text{sol}}} = \frac{([P]/[SM])_{\text{micro}}}{([P]/[SM])_{\text{sol}}}$$

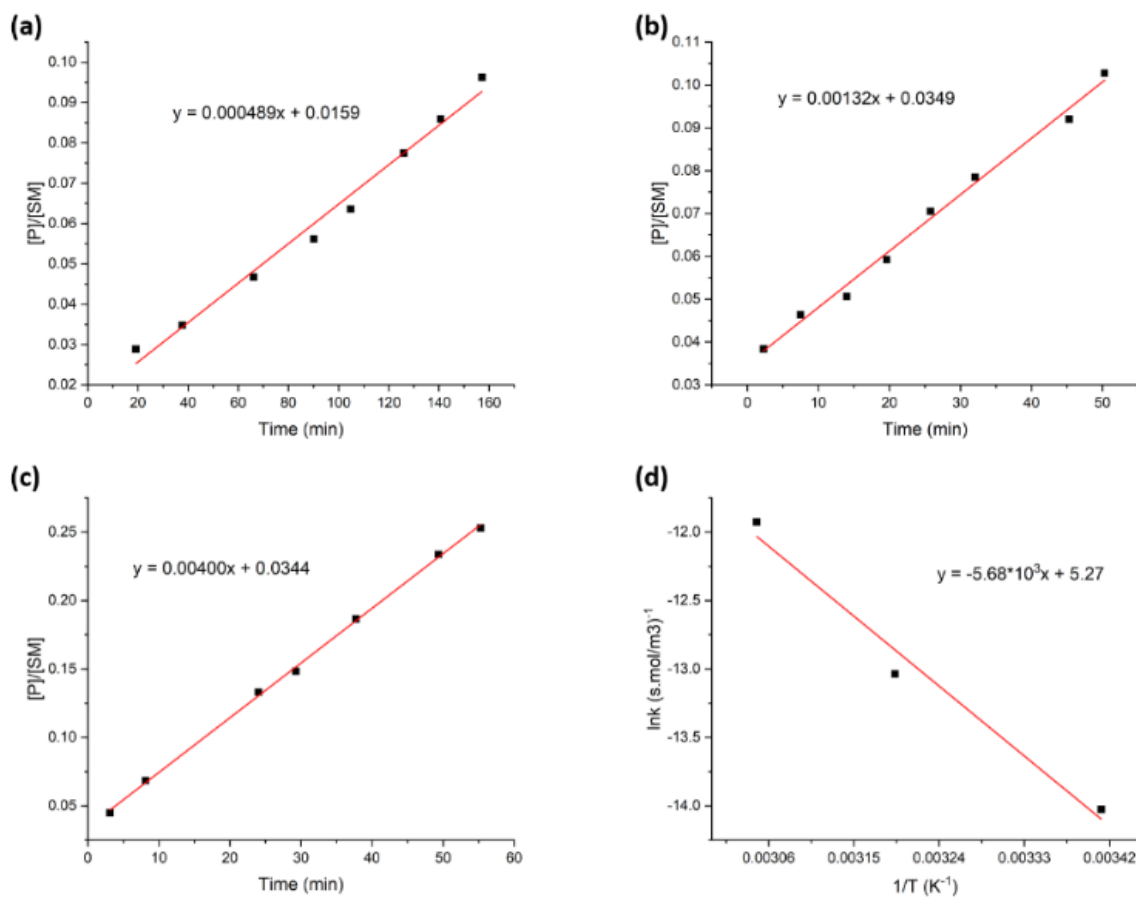


Figure 7 – Étude cinétique de l'addition aza-Michael dans MeOH en solution ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
 (a) Réalisée à température ambiante ; (b) Réalisée à $40 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) Réalisée à $55 \text{ }^\circ\text{C}$;
 (d) Tracé de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.
 Source : ChemPlusChem 2021, 86, 1362–1365

L'interprétation de la valeur du RAF proposée par les auteurs repose sur la différence de solvation des espèces chimiques au cours de l'étape cinétiquement déterminante, selon que celle-ci se déroule à l'interface ou en solution.

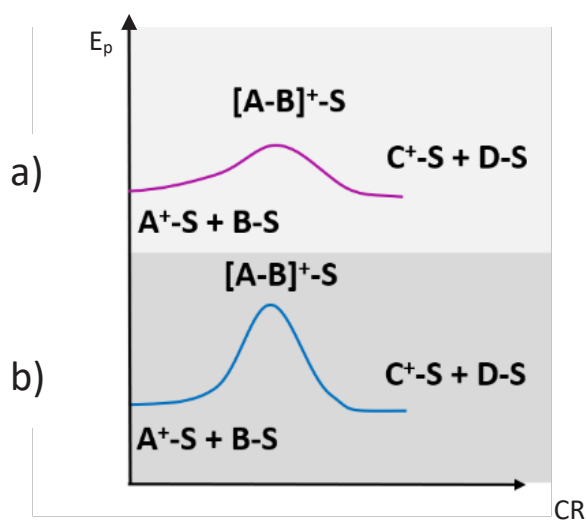


Figure 8 – Profils réactionnels d'un acte élémentaire bimoléculaire $A^+ + B = C^+ + D$
 en solution ou à l'interface
 S est le solvant, X-S représente l'espèce X solvatée

50. Indiquer comment la solvatation modifie l'énergie d'une espèce chimique chargée dans le cas où le solvant est le méthanol ou l'eau. Discuter le cas du complexe activé.
51. Attribuer les deux profils réactionnels ci-dessus à chacune des deux situations (en solution ou à l'interface) en justifiant.
52. En déduire comment est modifiée la vitesse de réaction à l'interface dans ce modèle.

C – Évolution de l'acidité dans une goutte

Une autre interprétation de l'effet cinétique des réactions dans les aérosols a été proposée, en postulant que la concentration en ions hydronium pourrait être plus importante à la surface des gouttelettes qu'à leur cœur, ce qui conférerait un effet catalytique à l'interface.

L'étude expérimentale des variations de concentration dans les gouttes étant difficile à réaliser et à interpréter, une équipe de recherche a proposé un modèle thermodynamique³ permettant d'affiner la compréhension de la solution à l'interface en étudiant une goutte sphérique d'eau pure, de rayon R , séparée en deux sous-systèmes : l'interface, d'épaisseur d , et le cœur sphérique de rayon $(R - d)$. Les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre dans l'ensemble de la goutte, avec des concentrations notées $[H^+]_i$ à l'interface et $[H^+]_{sol}$ en solution dans le cœur.

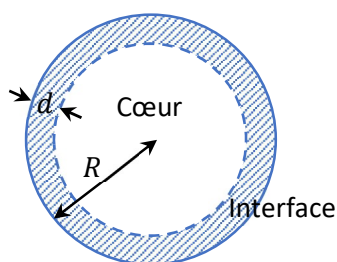


Figure 9 – Modèle de la goutte

En reprenant ce modèle, il est possible d'exprimer le potentiel chimique des ions H^+ dans les deux sous-systèmes, tout d'abord en prenant comme référence le soluté infiniment dilué en solution et en notant $\mu_{sol}^\circ(T, H^+)$ le potentiel standard correspondant, à la température T .

53. (*) Exprimer le potentiel chimique μ_{sol} des ions H^+ situés dans le cœur de la goutte, où la solution a un comportement considéré comme idéal.
54. (*) Exprimer le potentiel chimique μ_i des ions H^+ à l'interface, tout d'abord en fonction de leur activité a_i puis en faisant intervenir le coefficient d'activité γ_{i,H^+} .
55. Donner la relation à l'équilibre entre ces potentiels dans la solution, en déduire si le pH à l'interface diffère du pH dans le cœur de la goutte.
56. Exprimer alors la relation entre les concentrations à l'interface et dans le cœur de la goutte en fonction de γ_{i,H^+} .

On peut également choisir d'écrire le potentiel à l'interface en considérant que la solution y est aussi idéale, mais en choisissant un potentiel standard de référence $\mu_i^\circ(T, H^+)$ différent de celui de la solution.

57. (*) Écrire la nouvelle expression du potentiel chimique des ions $H^+(i)$ à l'interface et en déduire la relation entre $\mu_{sol}^\circ(T, H^+)$, $\mu_i^\circ(T, H^+)$ et γ_{i,H^+} .

³ M. F. Ruiz-López and M. T.C. Martins-Costa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 29700-29704

On considère l'équilibre chimique modélisé par l'équation : $H^+(\text{coeur}) = H^+(\text{interface})$

58. (*) Exprimer son enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction des enthalpies libres standard de formation des espèces.
59. Établir la relation :

$$\gamma_{i,H^+} = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(H_i^+) - \Delta_f G^\circ(H_{sol}^+)}{RT}\right)$$

Des études expérimentales et théoriques ont permis de déterminer la différence d'enthalpie libre standard de formation des ions en solution et à l'interface. Les ions hydronium ont une enthalpie libre molaire standard de formation plus basse à l'interface :

$$\Delta_f G^\circ(H_i^+) - \Delta_f G^\circ(H_{sol}^+) = -5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

alors que les ions hydroxyde ont une enthalpie libre molaire standard de formation plus élevée :

$$\Delta_f G^\circ(OH_i^-) - \Delta_f G^\circ(OH_{sol}^-) = 11,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

60. Interpréter cette différence en termes de stabilité des espèces et en déduire quelle sera l'espèce majoritaire à l'interface.

On veut quantifier cette différence de concentration.

61. Établir le système suivant de quatre équations permettant de déterminer les quatre concentrations $[H^+]_{sol}$, $[H^+]_i$, $[OH^-]_{sol}$ et $[OH^-]_i$ dans le cœur et à l'interface, en indiquant le sens des termes V_C et V_i :

$$\begin{cases} [H^+]_{sol} \cdot V_C + [H^+]_i \cdot V_i = [OH^-]_{sol} \cdot V_C + [OH^-]_i \cdot V_i \\ [H^+]_{sol} = [H^+]_i \cdot \gamma_{i,H^+} \\ [OH^-]_{sol} = [OH^-]_i \cdot \gamma_{i,OH^-} \\ K_e \cdot c^{o2} = [H^+]_{sol} \cdot [OH^-]_{sol} \end{cases}$$

62. Préciser les expressions de V_C et de V_i en fonction des paramètres géométriques R et d de la goutte.

Les ordres de grandeur pour un aérosol sont $R = 10 \text{ nm}$ et $d = 5 \text{ \AA} = 0,5 \text{ nm}$.

63. Résoudre le système pour déterminer $[H^+]_i$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et vérifier que le pH d'une solution idéale qui serait à la concentration $[H^+]_i$ vaut 6,2.

64. Expliquer comment ce second modèle complète l'interprétation proposée par les auteurs de la première étude pour l'accélération des réactions à la surface des microgouttes.

◆
◆ Fin de l'énoncé ◆
◆