

DS 2a (e3a/CCINP)**CHIMIE ORBITALAIRE ET THERMODYNAMIQUE****12/10/2024**

L'utilisation de la calculatrice est AUTORISÉE pour cette épreuve.

★ ★ ★

Toute affirmation doit être rigoureusement justifiée. La précision, la clarté et la concision des réponses seront particulièrement appréciées.

Tous les résultats littéraux doivent être encadrés; les applications numériques, les phrases conclusives et les mots clés soulignés.

★ ★ ★

Chaque problème est indépendant. Ce sujet comporte 10 pages et deux problèmes indépendants.

Problème I : l'azote et les composés azotés**Partie A : représentation et structure****I.A.1. Cas du dioxygène**

I.A.1.a. Établir la configuration électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental en précisant le nom des règles utilisées.

I.A.1.b. Proposer un schéma de LEWIS représentatif pour le dioxygène.

I.A.1.c. Établir le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène.

I.A.1.d. Calculer l'indice de liaison du dioxygène O_2 . Commenter.

Le dioxygène peut gagner ou perdre des électrons. Les entités qui peuvent alors être obtenues sont fournies dans le tableau suivant ainsi que certaines de leurs caractéristiques structurales.

entité	O_2^+	O_2	O_2^-
énergie de liaison / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	625	494	295
longueur de liaison / pm	111,6	120,8	135,0

I.A.1.e. Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaisons des différentes entités.

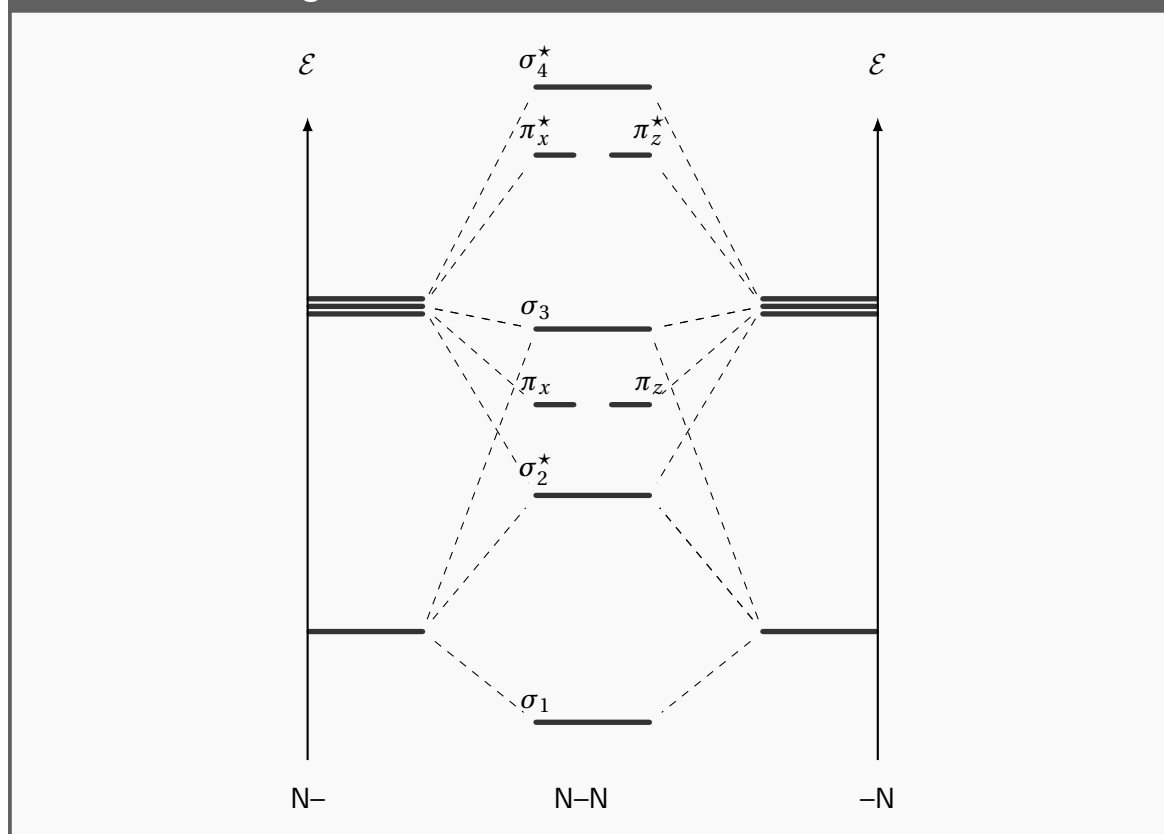
I.A.2. Cas du diazote

I.A.2.a. Proposer un schéma de LEWIS représentatif du diazote.

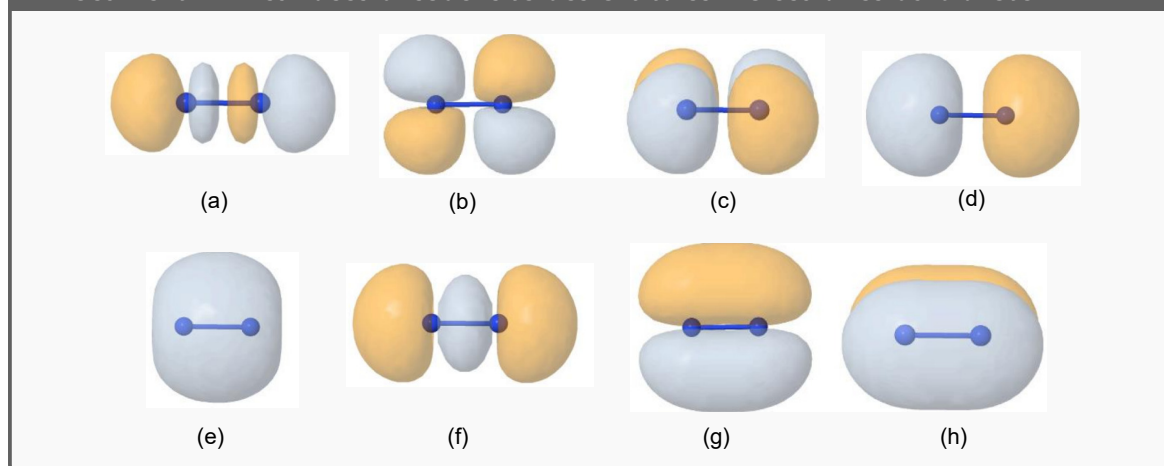
I.A.2.b. Indiquer si cette molécule possède ou non un moment dipolaire permanent. Préciser alors le type d'interactions mutuelles entre deux molécules de diazote.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de N_2 est fourni dans le document I.1. Les courbes d'isodensité correspondant aux orbitales moléculaires du diazote sont représentés en document I.2.

Document I.1 : diagramme d'orbitales moléculaires du diazote



Document I.2 : surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires du diazote



I.A.2.c. Attribuer à chaque orbitale moléculaire une courbe d'isodensité.

I.A.2.d. Indiquer la configuration électronique de la molécule de diazote à l'état fondamental.

I.A.2.e. Calculer l'indice de liaison. Commenter.

I.A.2.f. Expliquer la différence fondamentale entre la structure du diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène et celui du diazote. Indiquer l'origine de cette différence.

I.A.2.g. Indiquer si l'ion moléculaire N_2^+ possède une énergie de liaison supérieure ou inférieure à celle du diazote.

Partie B : le protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote de formule moléculaire N_2O est aussi connu sous le nom de gaz hilarant. C'est un gaz aux nombreux usages : il est utilisé dans les cartouches pour siphon à chantilly, dans certains aérosols, dans les kits NOS qui augmentent la puissance des moteurs à combustion interne, ou encore en chirurgie comme agent antalgique et anesthésique. Mais détourné de ces usages courants, il est parfois inhalé comme produit euphorisant, ce qui lui vaut une surveillance accrue par l'observatoire français des drogues et des toxicomanies. Cette pratique dangereuse et addictive, touchant souvent un public jeune et insouciant, est à proscrire absolument. Cette partie traite de quelques aspects de la chimie de cette molécule.

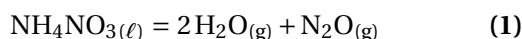
I.B.1. La molécule N_2O

I.B.1.a. Proposer un schéma de LEWIS des trois formes mésomères possibles de la molécule de N_2O . Indiquer celle qui met en défaut la règle de l'octet.

I.B.1.b. Justifier, par un argument simple, si les deux autres formes sont équiprobables. Expliquer s'il est possible de conclure à l'existence d'un moment dipolaire pour la molécule de N_2O .

I.B.2. Obtention de N_2O

Le protoxyde d'azote est préparé par décomposition du nitrate d'ammonium fondu à 520 K selon la réaction d'équation suivante :



I.B.2.a. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Commenter la valeur obtenue.

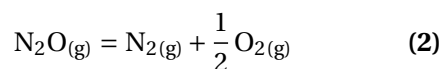
I.B.2.b. Exprimer le quotient réactionnel de cet équilibre d'abord en fonction des activités de chaque espèce physicochimique puis en fonction, entre autres, des pressions partielles.

I.B.2.c. Préciser l'influence sur cet équilibre de l'ajout de vapeur d'eau à température et volume constants.

I.B.2.d. Préciser l'influence sur cet équilibre de l'ajout d'un gaz inerte à température et pression constantes.

I.B.3. Décomposition de N₂O

Le protoxyde d'azote N₂O peut se décomposer selon la réaction supposée totale d'équation suivante dans le domaine de température T considéré :



À l'instant initial $t = 0$, une quantité n_1 de protoxyde d'azote est introduite à la pression initiale p_1 dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé. Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. L'évolution de la réaction est suivie en mesurant la pression totale $p(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

t / s	0	25	45	90
$\frac{p(t)}{p_1}$	1,000	1,120	1,196	1,314

I.B.3.a. Exprimer la grandeur $p(t) - \frac{3}{2}p_1$ en fonction de $n(t)$, R , T et V .

I.B.3.b. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction $\nu = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}(t)$ en fonction de R , T et $\frac{dp}{dt}(t)$.

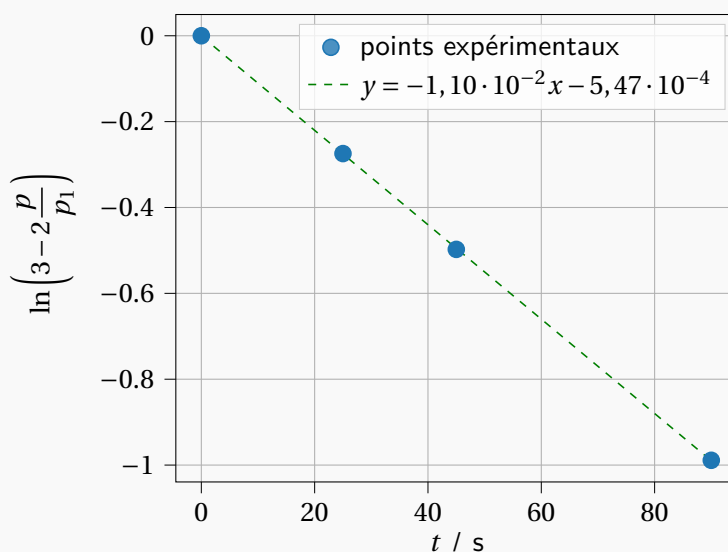
La réaction est supposée d'ordre 1 par rapport à N₂O avec k la constante de vitesse à la température T .

I.B.3.c. Établir l'équation différentielle vérifiée par $p(t)$ et la mettre sous la forme :

$$\frac{dp}{dt}(t) + kp(t) = \frac{3}{2}kp_1$$

I.B.3.d. Exprimer alors $p(t)$ et représenter l'allure du graphique correspondant.

Figure I.1 : tracé permettant la détermination de la valeur de k



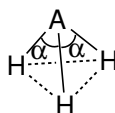
I.B.3.e. Dédurre de la figure I.1 la valeur de la constante de vitesse k .

I.B.3.f. Définir le temps de demi-réaction, noté $\tau_{1/2}$. Calculer la valeur du temps de demi-réaction pour la réaction (2).

Problème II : l'azote et le phosphore

Partie A : structures et changements d'état

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique AH_3 ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle. L'angle au sommet α vaut 107° pour NH_3 et 94° pour PH_3 .



Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A–H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

II.A.1. Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , reproduire le schéma de la figure précédente en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).

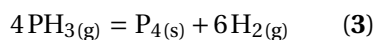
II.A.2. Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous une pression de 1 bar, l'ammoniac bout à -33°C et la phosphine bout à -133°C .

II.A.3. Interpréter avec précision la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

Partie B : thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine $\text{PH}_{3(\text{g})}$ sur catalyseur de silice $\text{SiO}_{2(\text{s})}$ selon la réaction (3) suivante :



II.B.1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, notée $\Delta_r H_{(3)}^\circ$. Commenter la valeur obtenue.

II.B.2. Déterminer l'influence d'une élévation de pression à température et composition constante sur l'équilibre (3). Justifier.

II.B.3. Dans les données on peut lire $\Delta_f H_{P_4(s)}^\circ = 0$. En déduire une information sur l'espèce $P_4(s)$.

Partie C : diagramme d'OM du type AH_3

Le but de cette partie est d'étudier les orbitales moléculaires des molécules de type AH_3 dont la phosphine PH_3 fait partie. Il existe d'autres molécules de ce type comme par exemple l'ammoniac NH_3 ou encore le borane BH_3 très utilisé en chimie organique.

On considère d'abord la molécule de BH_3 trigonale plane. Cette partie propose la construction de ses orbitales moléculaires en appliquant la méthodologie de construction par orbitales de fragments.

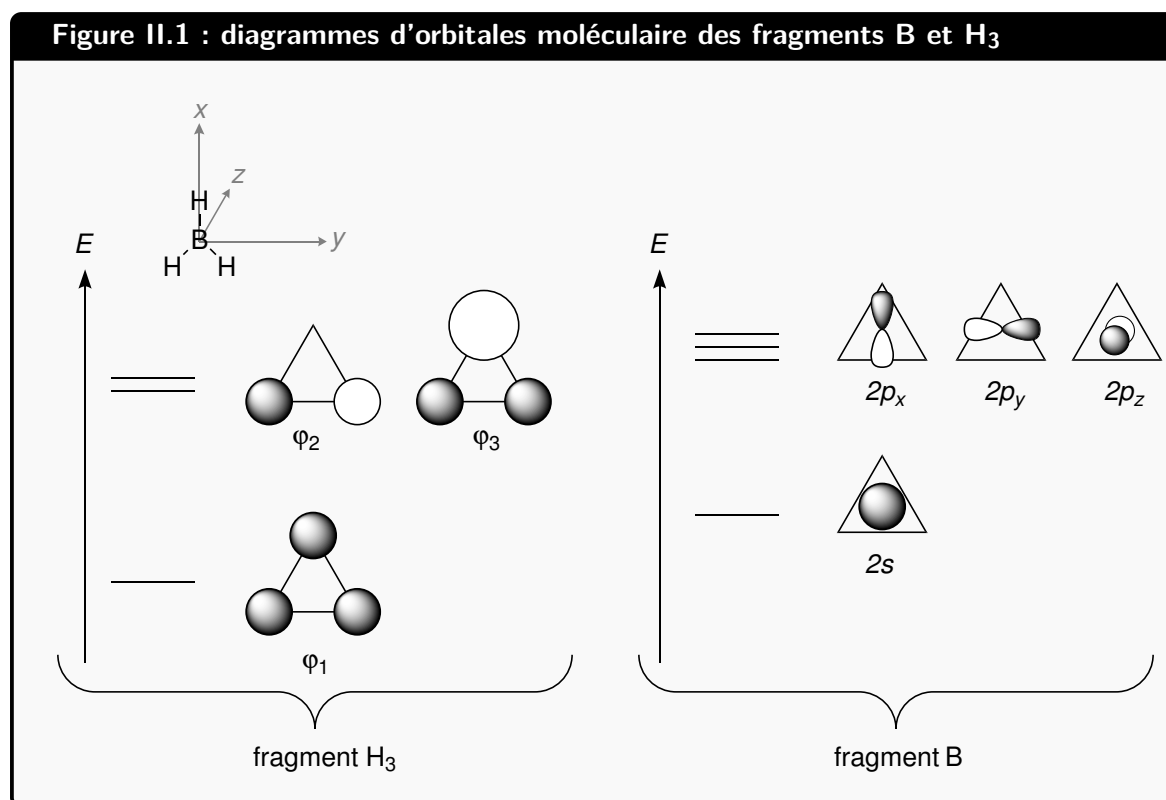
Les énergies des orbitales du bore sont de $-14,7$ eV (2s) et de $-5,7$ eV (2p).

II.C.1. Donner la configuration électronique du bore à l'état fondamental ainsi que celle de l'hydrogène. Indiquer alors combien d'électrons de valence contient le borane BH_3 .

II.C.2. Représenter le schéma de LEWIS de BH_3 .

II.C.3. Pour construire le diagramme orbitalaire de cette molécule, deux fragments sont utilisés :

- un fragment H_3 triangulaire ;
- un fragment constitué par l'atome de bore qui vient alors se placer au centre du triangle H_3 .



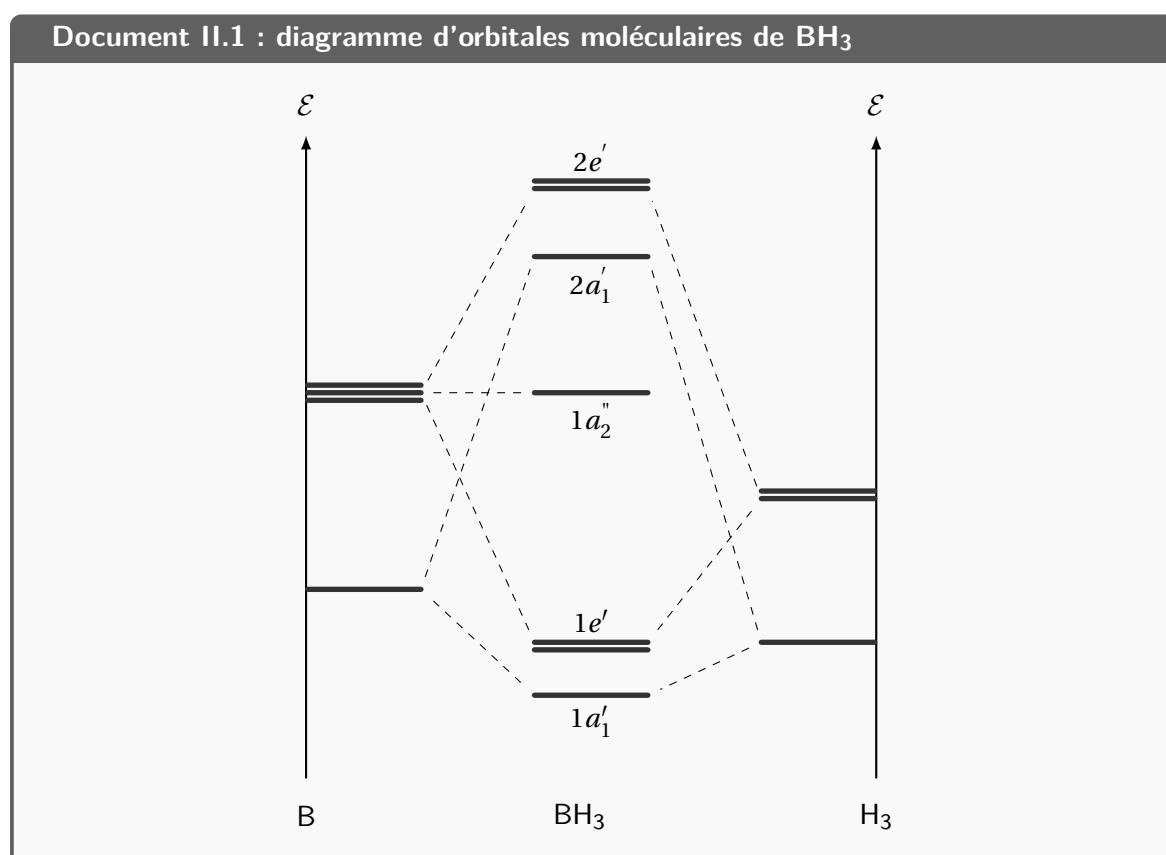
Les axes de coordonnées imposés pour cette étude sont indiqués ci-dessous (A représente l'atome central), les axes (Ax) et (Ay) sont dans le plan de la feuille et l'axe A(z) est orienté vers l'arrière de façon à avoir un repère orthonormé direct (cf. figure II.1).

II.C.3.a. Indiquer les propriétés de symétrie, d'antisymétrie ou de non-symétrie des orbitales de fragment par rapport aux opérations de symétrie suivantes :

- symétrie par rapport au plan (xy) ;
- symétrie par rapport au plan (xz) ;
- rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe (Az).

II.C.3.b. En déduire les orbitales de fragments susceptibles d'interagir.

II.C.4. Le diagramme d'interaction est donné ci-après (cf. document II.1).



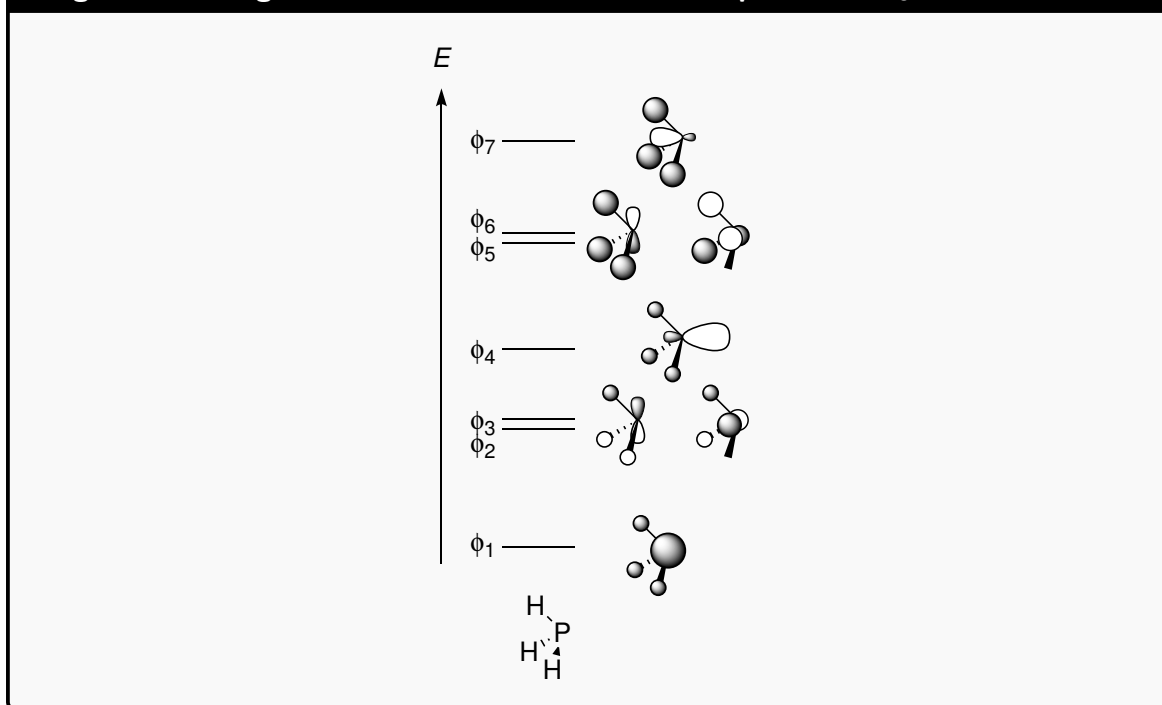
Recopier ce diagramme sur la copie et le compléter au moyen des électrons de valence et des représentations conventionnelles des différentes orbitales moléculaires.

II.C.5. Donner la configuration électronique dans l'état fondamental de BH₃.

II.C.6. Commenter la cohérence du diagramme par rapport au schéma de LEWIS.

La phosphine (molécule PH₃) adopte quant à elle une géométrie pyramidale dont le diagramme d'OM est reproduit en figure II.2.

Figure II.2 : diagramme d'orbitales moléculaires simplifié de PH₃



II.C.7. Indiquer la configuration électronique de PH₃.

II.C.8. PH₃ est un ligand classique de la chimie organométallique : cela signifie qu'il partage volontier un doublet d'électron pour former une liaison avec un centre métallique. Proposer une explication à la lumière du diagramme. Indiquer alors quel atome se lie au centre métallique en justifiant et conclure par rapport au schéma de LEWIS.

Partie D : titrage des ions nitrate dans un engrais

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_{3(aq)}⁻, que l'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400$ mg d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30,0$ mL d'une solution de sel de MOHR contenant des ions Fe_(aq)²⁺ à la concentration $c_1 = 2,00 \cdot 10^{-1}$ mol · L⁻¹. Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (4) suivante. Les ions Fe_(aq)²⁺ sont introduits en excès.



Les ions Fe_(aq)²⁺ restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium (2K_(aq)⁺, Cr₂O_{7(aq)}²⁻) de concentration $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution titrante.

Les couples en jeu pour ce titrage sont Cr₂O_{7(aq)}²⁻/Cr_(aq)³⁺ et Fe_(aq)³⁺/Fe_(aq)²⁺.

II.D.1. Proposer un schéma de LEWIS pour l'ion nitrate.

II.D.2. Exprimer en fonction des potentiels rédox standard puis calculer, à 298 K, la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (4). Commenter la valeur obtenue.

II.D.3. Établir l'équation de la réaction (5), support du titrage des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ restants.

II.D.4. En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ restant dans le mélange à l'issue de la réaction (4) en fonction de c_2 et V_2 puis calculer n_1 .

II.D.5. Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de n_1 , c_1 et V_1 puis réaliser l'application numérique.

II.D.6. En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Partie E : cas du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium a pour formule NH_4Cl .

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution de ce composé dans l'eau. Une masse $m_e = 200$ g d'eau distillée est placée dans un calorimètre de capacité thermique $C_{\text{cal}} = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21,0^\circ\text{C}$.

Une masse $m = 20$ g de chlorure d'ammonium ($M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est ensuite ajoutée. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange atteint $\theta_2 = 15,0^\circ\text{C}$.

La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est $c_e = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

II.E.1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.

II.E.2. En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ en fonction des paramètres du problème. Effectuer l'application numérique.

Fin de l'énoncé

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06\text{V}$
- Masses molaires atomiques et numéro atomiques :

élément ou espèce	symbole	Z	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
hydrogène	H	1	1,00
carbone	C	6	12,0
azote	N	7	14,0
oxygène	O	8	16,0
sodium	Na	11	23
silicium	Si	14	28,0
phosphore	P	15	31,0
soufre	S	16	32,1
chlore	Cl	17	35,5
zinc	Zn	30	65,4
fer	Fe	26	55,8
iode	I	53	126,9
ion nitrate	NO_3^-	62	
chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,5	

- Énergie des orbitales $2s$ et $2p$ des éléments de la deuxième période :

élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\mathcal{E}(2s) / \text{eV}$	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
$\mathcal{E}(2p) / \text{eV}$	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

- Potentiels rédox standard à 25 °C et pH nul :

couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{NO}^-_{3(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
E° / V	0,00	0,77	0,97	1,23

- Enthalpies standard de formation à 25 °C :

espèce	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{P}_{4(\text{s})}$	$\text{PH}_{3(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-365,6	-285,1	82,05	0	5,6

- NH_4NO_3 :

* $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 5,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* $T_{\text{fus}} = 443 \text{ K}$

- H_2O :

* $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$