DS 2b (Mines-Centrale)

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 application numériques, les phrases conclusives et les mots clés soulignés.

⋆ ⋆ ⋆

Chaque problème est indépendant. Ce sujet comporte 11 pages et deux problèmes indépendants.

Problème I : les oxydes d'azote

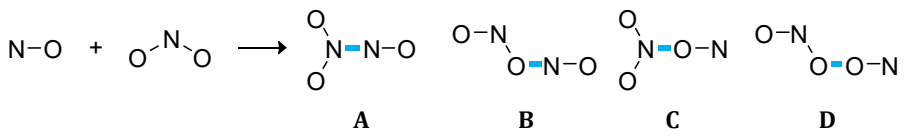
Partie A : étude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO2

Les oxydes d'azote NO et NO_2 sont généralement regroupés sous le terme de NOx. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements ultraviolets. Il se forme alors des nuages de pollution au-dessus des grandes villes.

Ces deux oxydes d'azote ne sont cependant pas les seuls présents à l'état gazeux. Lorsque ces deux oxydes sont en présence, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde de diazote N_2O_3. Il s'établit alors l'équilibre suivant :

$$NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} = N_2O_{3\,(g)}$$

Cependant, lors du mélange équimolaire d'oxydes $NO_{(g)}$ et $NO_{2\,(g)}$, on forme également le tétraoxyde de diazote $N_2O_{4\,(g)}$ par combinaison de deux molécules de NO_2. Il existe alors quatre assemblages possibles indiqués ci-après. La liaison formée est représentée en couleur.

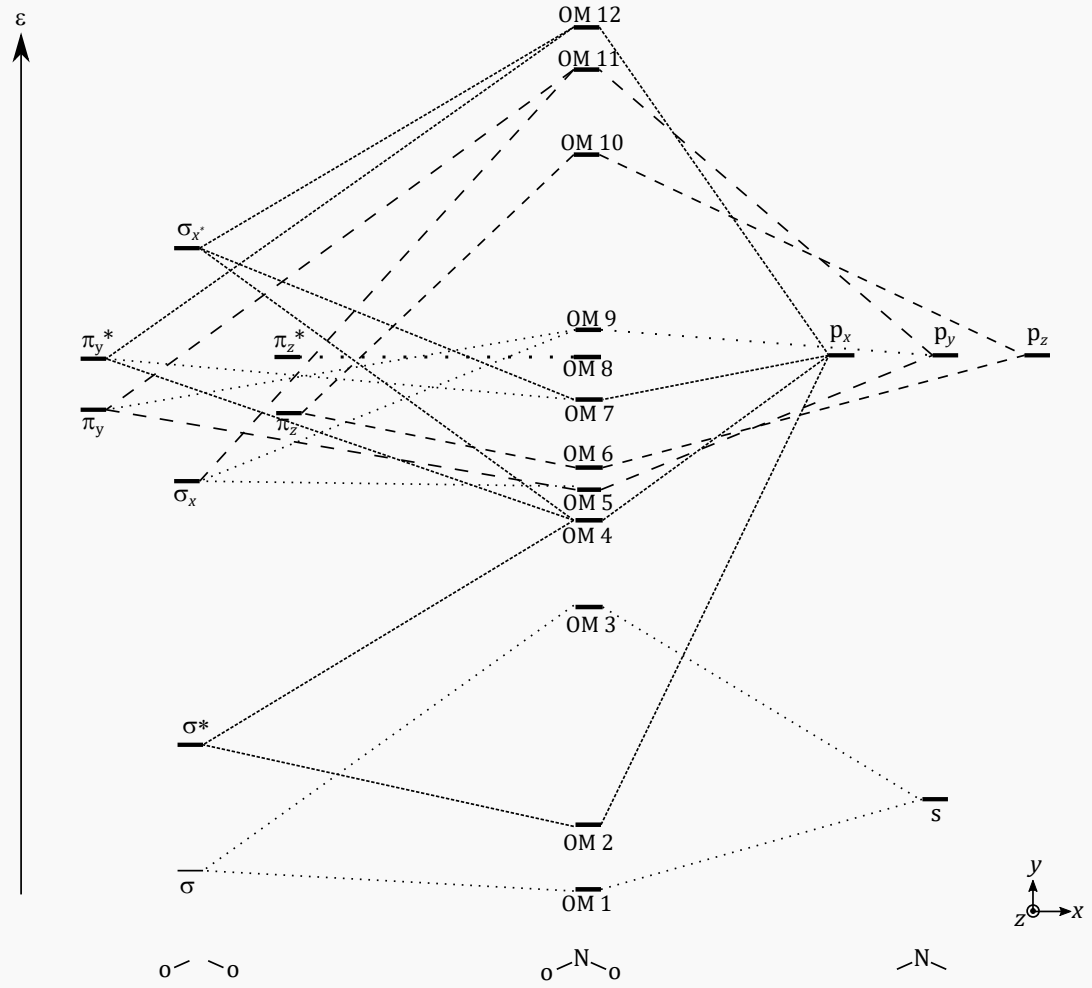


I.A.1. Proposer un schéma de LEWIS pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la figure précédente.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, il est possible d'utiliser la théorie des orbitales moléculaires (OM).

Le diagramme d'OM du dioxyde d'azote NO_2 est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O_2 et le fragment N. Le diagramme résultant est donné dans le document I.1.

Document I.1 : diagramme d'orbitales moléculaires de NO_2



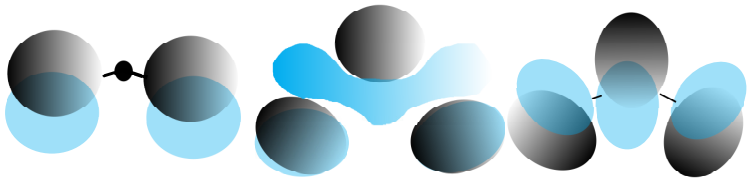
I.A.2. Préciser l'allure des orbitales du fragment O_2 et du fragment N.

I.A.3. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). Présenter la réponse sous forme de tableau, en notant S pour *symétrique* et A pour *antisymétrique*.

I.A.4. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme d'OM.

Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données ci-après.



OM 8 OM 9 OM 10

I.A.5. En utilisant le diagramme d'OM , identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée ci-dessus.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

I.A.6. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. Préciser l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et en négligeant toutes les interactions entre les orbitales *s* et *p*. Tenir compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

I.A.7. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

On admet que la liaison dans la molécule de N_2O_3 se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

I.A.8. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés au début de l'exercice, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2.

Partie B : les oxydes d'azote NOx sont des polluants atmosphériques

Alors que l'ozone O_3 agit comme une barrière dans la haute atmosphère contre les rayonnements UV, la production d'ozone au niveau de la troposphère est nuisible pour l'homme. Il y a alors production de ce que l'on appelle un *nuage de pollution* ou *smog*. Dans toute la suite, on notera M une molécule quelconque du milieu. On définit la concentration en oxydes d'azote NOx comme étant :

$$[NOx] = [NO] + [NO_2]$$

La production d'ozone O_3 par les oxydes d'azote NOx est due aux actes élémentaires suivants en présence de rayonnement UV :

$$NO_2 \xrightarrow[\text{UV}(<430\text{ nm})]{k_1} NO + O \qquad \textbf{(1)}$$
$$O_2 + O + M \xrightarrow{k_2} O_3 + M \qquad \textbf{(2)}$$
$$NO + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2 \qquad \textbf{(3)}$$

À l'état photostationnaire, la concentration de dioxyde d'azote NO_2 ne varie plus. Le rapport $r_{NOx} = \frac{[NO_2]}{[NO]}$ est alors défini.

I.B.1. Exprimer r_{NOx} en fonction des différentes constantes de vitesse et de la concentration en ozone $[O_3]$.

Le temps de vie des oxydes d'azote NOx dans l'atmosphère est déterminé principalement par la conversion du dioxyde d'azote NO_2 en acide nitrique HNO_3 qui se fait selon l'acte élémentaire :

$$NO_2 + HO + M \xrightarrow{k_4} HNO_3 + M \qquad \textbf{(4)}$$

Le temps de vie des oxydes d'azote NOx est défini comme :

$$\tau = \frac{[NOx]}{\frac{d[NOx]}{dt}} = \frac{[NOx]}{v_4}$$

où v_4 est la vitesse de l'acte élémentaire **(4)**.

I.B.2. Exprimer ce temps de vie en fonction de k_4, des concentrations en radical hydroxyde HO et en M ainsi que du rapport r_{NOx}.

Les différentes constantes de vitesse et concentrations au niveau du sol et de la haute troposphère sont données dans le tableau suivant :

	sol	**haute troposphère**
k_1 / s^{-1}	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
k_3 / $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-15}$
k_4 [M] / $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$	10^{-11}	10^{-11}
[HO] / $molécule \cdot cm^{-3}$	10^7	10^6
$[O_3]$ / $molécule \cdot cm^{-3}$	10^{12}	10^{12}

I.B.3. Sachant que la température diminue avec l'altitude, indiquer si l'évolution de k_3 avec l'altitude était attendue. Expliquer également l'évolution avec l'altitude de la constante de vitesse k_1 de la réaction (1) qui est activée par le rayonnement UV.

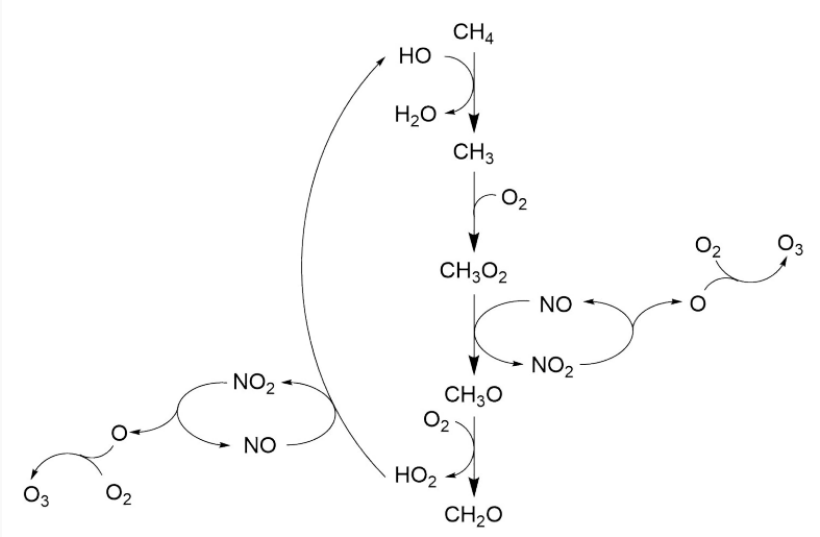
I.B.4. Donner un ordre de grandeur du rapport r_{NOx} ainsi que du temps de vie au niveau du sol et dans la haute troposphère.

I.B.5. Préciser alors les causes de la pollution de la haute troposphère notamment dans les couloirs aériens très fréquentés par les avions de ligne.

Les actes élémentaires que nous avons vus jusqu'à présent ne peuvent pas expliquer, à eux seuls, la formation d'ozone par les oxydes d'azote. Cette production est en fait indirecte et se fait par l'intermédiaire des composés organiques volatils (COV). Par exemple, la production d'ozone par le méthane catalysée par les oxydes d'azote NOx et les radicaux hydrogénés HOx (HO et HO_2) suit les actes élémentaires indiqués ci-dessous. On retrouve les étapes **(1)** et **(2)** de génération de l'ozone par les oxydes d'azote NOx étudiées précédemment.

$$CH_4 + HO \xrightarrow{k_5} CH_3 + H_2O \quad \textbf{(5)}$$
$$CH_3 + O_2 + M \xrightarrow{k_6} CH_3O_2 + M \quad \textbf{(6)}$$
$$CH_3O_2 + NO \xrightarrow{k_7} CH_3O + NO_2 \quad \textbf{(7)}$$
$$CH_3O + O_2 \xrightarrow{k_8} CH_2O + HO_2 \quad \textbf{(8)}$$
$$HO_2 + NO \xrightarrow{k_9} NO_2 + HO \quad \textbf{(9)}$$
$$NO_2 \xrightarrow[UV]{k_1} NO + O \quad \textbf{(1)}$$
$$O_2 + O + M \xrightarrow{k_2} O_3 + M \quad \textbf{(2)}$$

Document I.2 : représentation schématique du mécanisme



I.B.6. Donner l'équation de réaction de formation d'ozone à partir de CH_4 d'après ce mécanisme sachant que la réaction **(1)** et **(2)** interviennent deux fois dans le mécanismes réactionnels.

I.B.7. Identifier les intermédiaires réactionnels.

I.B.8. La réaction de dissociation photochimique du dioxyde d'azote NO_2 en monoxyde d'azote NO et oxygène O est plus rapide que les réactions de production du dioxyde d'azote NO_2. Justifier alors que la vitesse de production de l'ozone O_3, notée $v_f(O_3)$, par ce mécanisme simplifié est donnée par la relation **(I)**.

$$v_f(O_3) = \left(k_7[CH_3O_2] + k_9[HO_2]\right)[NO] \quad \textbf{(I)}$$

Si le monoxyde d'azote NO et le méthane CH_4 sont en quantités suffisantes, on peut supposer que les radicaux hydrogénés HOx et les oxydes d'azote NOx sont en équilibre stationnaire.

I.B.9. En appliquant l?approximation des états quasi stationnaires au radical hydroxyle HO et aux intermédiaires réactionnels, donner les relations entre les vitesses des étapes **(5)** à **(9)**.

I.B.10. En déduire une expression de $v_f(O_3)$ faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroxyle HO et en méthane CH_4, ainsi qu'une autre expression faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroperoxyle HO_2 et en monoxyde d'azote NO.

En plus de la consommation du radical hydroxyle HO par la réaction **(4)**, le radical hydroperoxyle HO_2 est consommé par la réaction **(10)**.

$$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{k_{10}} H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(10)}$$

On appelle alors $P(\text{HOx})$ la quantité indépendante du temps correspondant aux pertes de radicaux hydrogénés. Celle-ci est donnée par la relation **(II)** :

$$P(\text{HOx}) = \underbrace{2k_{10}\,[HO_2]^2}_{\text{terme A}} + \underbrace{k_4\,[NO_2]\,[HO]\,[M]}_{\text{terme B}} \qquad \textbf{(II)}$$

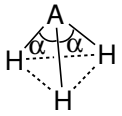
I.B.11. Exprimer $v_f(O_3)$ en fonction de $P(\text{HOx})$, des constantes de vitesse et de la concentration en monoxyde d'azote [NO] lorsque c'est le terme A de l'expression **(II)** qui prédomine. Justifier le nom de « NOx limitant pour ce régime ».

I.B.12. Exprimer $v_f(O_3)$ en fonction de $P(\text{HOx})$, des constantes de vitesse et des concentrations en méthane $[CH_4]$, molécule quelconque [M] et dioxyde d'azote $[NO_2]$ lorsque c'est le terme B de l'expression **(II)** qui prédomine. Justifier le nom de « COV limitant » pour ce régime.

Problème II : l'azote et le phosphore

Partie A : structures et changements d'état

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phopshore, 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 $PH_{3(g)}$ sur catalyseur de silice $SiO_{2(s)}$ selon la réaction R1 suivante :

$$4\,PH_{3(g)} = P_{4(s)} + 6\,H_{2(g)}$$

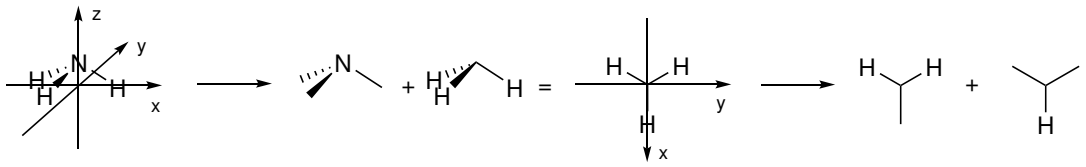
II.B.1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, notée $\Delta_r H^\circ_{R1}$. Commenter la valeur obtenue.

II.B.2. Déterminer l'influence d'une élévation de pression à température et composition constante sur l'équilibre R1. Justifier.

II.B.3. Dans les données on peut lire $\Delta_f H^\circ_{P_{4(s)}} = 0$. En déduire une information sur l'espèce $P_{4(s)}$.

Partie C : diagramme d'OM de l'ammoniac et de la phosphine

Pour construire le diagramme d'OM de l'ammoniac, on commence par établir celui du fragment H_3 triangulaire. Pour H_3 triangulaire, on étudie l'interaction entre le fragment H_2 et un atome d'hydrogène.



II.C.1. Établir le diagramme du fragment H_3 triangulaire sachant que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées. Attribuer des noms aux OM obtenues, qui seront réutilisés dans la suite de l'exercice.

Pour étudier les interactions entre les fragments H_3 et N, deux éléments de symétrie doivent être pris en compte :

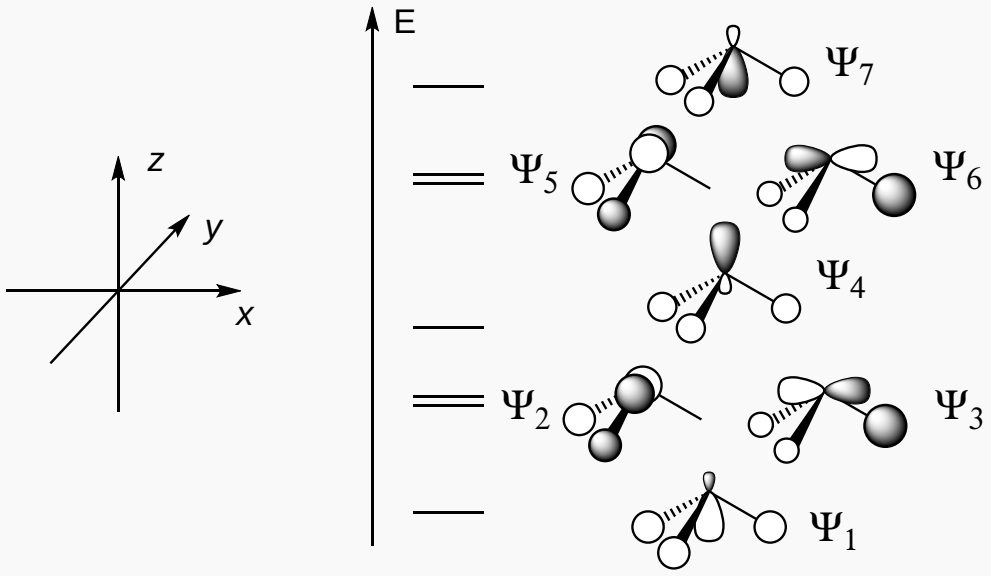
- le plan (xOz) ;
- l'axe de rotation aligné avec z et d'angle de rotation $\frac{2\pi}{3}$.

II.C.2. Dans un tableau, donner les propriétés de symétrie des différentes orbitales de fragment par rapport aux deux éléments de symétrie cités ci-dessus en notant S une orbitale symétrique, A une orbitale antisymétrique et Ø une orbitale ni symétrique ni antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie considéré.

II.C.3. En déduire qu'il y a une interaction à trois orbitales à prendre en compte ainsi que deux interactions à deux orbitales.

Le diagramme d'OM de l'ammoniac, ainsi que les représentations des OM sont donnés dans le document II.1.

Document II.1 : diagramme d'om de NH_3 pyramidal



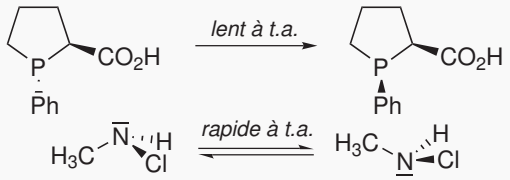
II.C.4. Préciser, pour chaque OM, de quelles interactions elles est issue, ainsi que son caractère liant, antiliant ou quasi non liant.

II.C.5. Indiquer en justifiant le site nucléophile de l'ammoniac sous contrôle orbitalaire.

Les amines, dont la molécule d'ammoniac, ne sont pas géométriquement stables : il y a une inversion au niveau de l'atome d'azote (10^{10} fois par seconde à 298 K). Ce phénomène est connu sous le nom de *flip-flap* de l'azote, ou effet parapluie.

Ainsi, les molécules possédant des atomes d'azote avec trois substituants différents sont chirales, mais le milieu est optiquement inactif en moyenne. Pour les phosphines PR_3, ce phénomène est aussi présent mais est beaucoup plus lent, si bien que le milieu peut être optiquement actif du fait de la stéréochimie autour de l'atome de phosphore (*cf.* document II.2).

Document II.2 : inversion « *flip-flap* » des molécules azotées et phopshorées



Les énergies des HO de NH_3 et PH_3 dans les géométries planes et pyramidales sont données dans le tableau ci-dessous. On admet qu'un raisonnement sur la HO est correct.

molécule	**énergie HO (géométrie plane) / eV**	**énergie HO (géométrie pyramidale) / eV**
NH_3	$-9,5$	$-10,6$
PH_3	$-8,8$	$-10,5$

II.C.6. Justifier la différence de vitesse entre l'inversion pour NH_3 et PH_3 à l'aide de ces énergies.

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 R2 suivante. Les ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ sont introduits en excès.

$$NO_{3(aq)}^- + 3\,Fe_{(aq)}^{2+} + 4\,H_{(aq)}^+ = NO_{(g)} + 3\,Fe_{(aq)}^{3+} + 2\,H_2O_{(\ell)}$$

Les ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium $\left(2K_{(aq)}^+, Cr_2O_{7(aq)}^{2-}\right)$ 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 $Cr_2O_{7(aq)}^{2-}/Cr_{(aq)}^{3+}$ 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 R2. Commenter la valeur obtenue.

II.D.3. Établir l'équation de la réaction R3, support du titrage des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restants.

II.D.4. En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restant dans le mélange à l'issue de la réaction R2 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 $C_{cal} = 80\ J \cdot K^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21,0\ °C$.

Une masse $m = 20$ g de chlorure d'ammonium est ensuite ajoutée. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange atteint $\theta_2 = 15,0\ °C$.

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

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 $\Delta_{diss}H°$ en fonction des paramètres du problème. Effectuer l'application numérique.

Fin de l'énoncé

Données

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

élément ou espèce	symbole	Z	M / $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
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	37,1
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
$\mathcal{E}(2s)$ / eV	−5,4	−9,4	−14,7	−19,4	−25,6	−32,4	−40,1	−48,4
$\mathcal{E}(2p)$ / 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	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$	$Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$	$NO^-_{3(aq)}/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$
E° / V	0,00	0,77	0,97	1,23

- Enthalpies standard de formation à 25 °C :

espèce	$NH_4NO_{3(s)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$N_2O_{(g)}$	$P_{4(s)}$	$PH_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ / $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$	−365,6	−285,1	82,05	0	5,6

- NH_4NO_3 :
  - $\Delta_{fus} H^\circ = 5{,}86\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
  - $T_{fus} = 443\ \mathrm{K}$
- H_2O :
  - $\Delta_{vap} H^\circ = 40{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
  - $T_{vap} = 373\ \mathrm{K}$