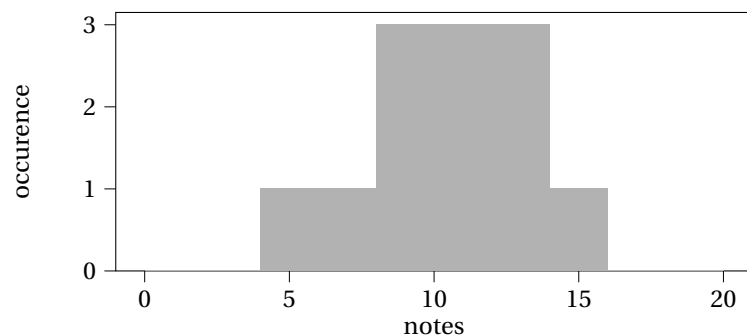


CORRECTION

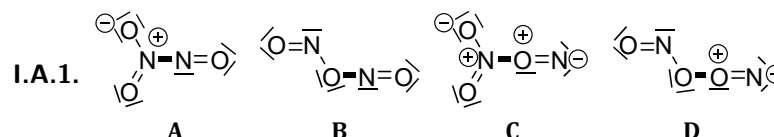
✍ Remarques générales :

- La rédaction est **correcte voir très bonne** pour l'ensemble de la classe, vous avez donc tenu compte des conseils donnés et je vous en félicite.
- Les orbitales posent des problèmes assez classiques :
 - * Lorsqu'une **orbitale de fragment** ne peut se combiner avec aucune autre orbitale (provenant de l'autre fragment), elle est **non-liante**. Cela signifie qu'elle apparaît dans le diagramme d'orbitales moléculaires mais...seule, **à la même énergie que dans le fragment isolé**. Attention à ne pas l'oublier.
 - * J'ai vu des orbitales (atomique ou moléculaires) en forme de **lobe qui n'étaient pas colorés**. Cela n'a pas de sens. Était-ce de la flemme ou bien une erreur consciente ?
 - * La notion d'**antisymétrie** n'est pas maîtrisée. Il faut revoir ce que cela signifie. En particulier, pour beaucoup d'entre vous cela signifierait « non symétrie ». Non !
- Les **raisonnements thermodynamiques** sont à revoir. Traumatisés par le fait que K° ne dépende que de T , certain.e.s d'entre vous sont tombés dans l'excès inverse comme quoi seule la température aurait une influence sur l'évolution d'une réaction...beaucoup de mélanges. À revoir (cf. chapitre T3 notamment).
- La **cinétique** a effrayé tout le monde. Dommage de perdre la totalité de la classe avec une question qui nécessitait la seule lecture d'un **tableau d'avancement** avec une colonne $n_{\text{tot}}^{(g)}$ nécessaire.

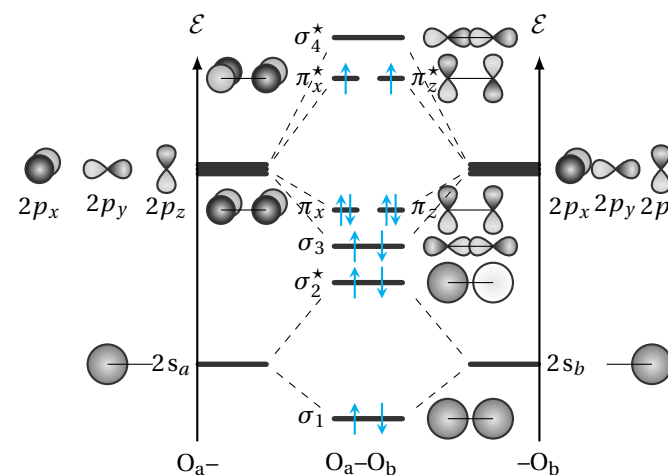


Problème I : les oxydes d'azote

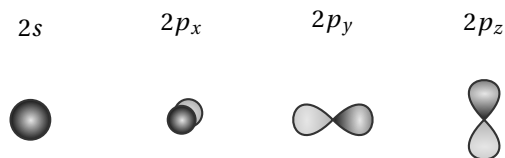
d'après X-ENS-ESPCI PC 2018

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

✍ (★) Rapport : J'ai arrêté de compter les personnes qui ne savent pas compter jusqu'à huit dans cette classe. **Les dépassements d'octet pour les éléments des deux premières périodes ne sont pas admissibles en deuxième année de classes préparatoires. RECOMPTEZ!!!!**

I.A.2. Le diagramme d'orbitales moléculaire de O₂ a l'allure suivante :

Les orbitales du fragment N ont l'allure suivante :



Rapport : Question réussie même si les niveaux d'énergie des différentes orbitales du fragment O₂ aurait pu être précisés...

I.A.3. Le tableau suivant résume les différentes symétries :

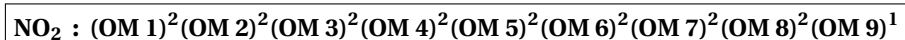
	σ	σ^*	σ_x	π_y	π_z	π_y^*	π_z^*	σ_x^*	s	p_x	p_y	p_z
plan (xOy)	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	S	A
plan (yOz)	S	A	S	S	S	A	A	A	S	A	S	S

Rapport : Antisymétrique ne signifie pas « non symétrique ». Cela signifie que l'opération de symétrie inverse tous les signes.

I.A.4. Les orbitales ayant les **mêmes éléments de symétrie** peuvent interagir. Les interactions à considérer sont donc les suivantes :

- $\sigma, \sigma_x, \pi_y \leftrightarrow s, p_y$: interaction à 5 OM ;
- $\sigma^*, \pi_y^*, \sigma_x^* \leftrightarrow p_x$: interaction à 4 OM ;
- $\pi_z \leftrightarrow p_z$: interaction à 2 OM ;
- π_z^* : orbitale non liante.

I.A.5. Le fragment O₂ apporte $2 \times 6 = 12$ électrons de valence et l'azote 5. Il y a donc **17 électrons de valence** à placer dans le diagramme. On en déduit la configuration électronique suivante :



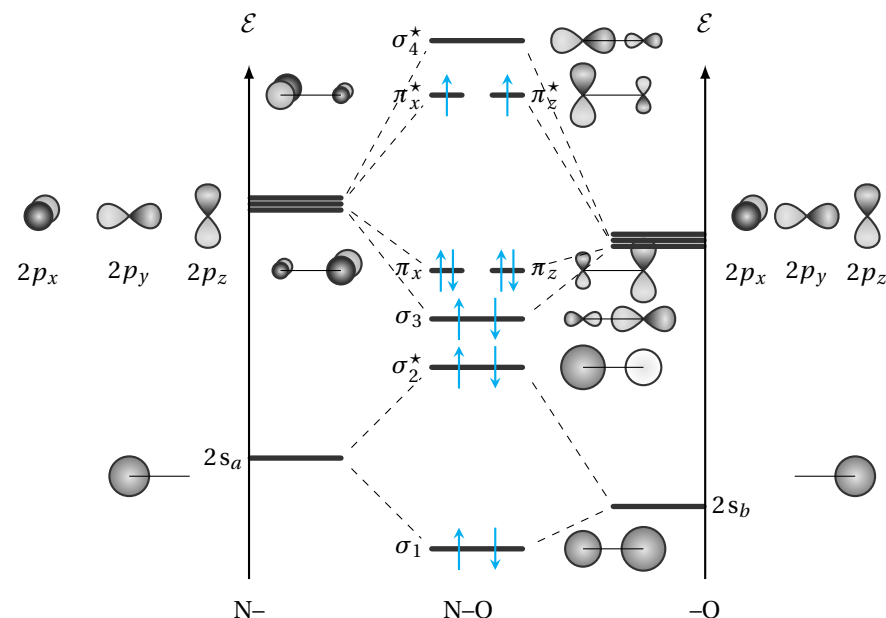
C'est donc l'**OM 9** l'orbitale moléculaire simplement occupée.

Sur la représentation en isodensité de l'OM 9, on voit clairement les contributions des orbitales atomiques p_y pour chacun des atomes.

I.A.6. Afin de procéder à la construction du diagramme d'OM de la molécule NO, on prend en compte les orbitales atomiques suivantes pour l'azote et pour l'oxygène :

- l'OA 2s ;
- les OA 2p : 2p_x, 2p_y et 2p_z.

Le diagramme d'orbitales moléculaire de O₂ a l'allure suivante :



Remarque :

- L'énoncé indique qu'il est possible de négliger les interactions s-p : le diagramme est donc **non corrélé**.
- L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, ses OA se trouve à des niveaux d'énergie inférieurs.

Rapport : Il ne faut pas hésiter à exagérer le rapport d'échelles pour montrer que vous avez bien compris.

I.A.7. L'azote apporte 5 électrons de valence et l'oxygène 6. Il faut donc placer 11 électrons de valence dans le diagramme d'orbitales moléculaires. L'orbitale simplement occupée (SO) est donc π_y^* ou π_z^* (orbitale antiliante). L'atome où la probabilité de présence de l'électron célibataire est la plus importante est donc l'atome d'azote.

I.A.8. Il faut qu'il y ait une liaison N–N dans la molécule donc seule la molécule **A** correspond.

Rapport : très rarement abordée.

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

I.B.1. Sachant que la concentration en NO₂ ne varie pas : $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0$.

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \nu_3 - \nu_1$$

Ainsi,

$$\nu_3 = \nu_1 \quad \text{donc} \quad k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3] = k_1 [\text{NO}_2]$$

D'où,

$$r_{\text{NOx}} = \frac{k_3 [\text{O}_3]}{k_1}$$

Rapport : Bien réussie.

I.B.2. Selon les différentes définitions :

$$\tau = \frac{[\text{NOx}]}{\nu_4} = \frac{[\text{NO}] + [\text{NO}_2]}{k_4 [\text{NO}_2] [\text{HO}] [\text{M}]}$$

Donc,

$$\tau = \frac{\frac{1}{r_{\text{NOx}}} + 1}{k_4 [\text{OH}] [\text{M}]}$$

Rapport : Bien réussie. Attention à la simplification de fraction parfois fausse.

I.B.3. Comme la température diminue lorsque l'altitude augmente, il est logique que k_3 fasse de même car la loi d'ARRHÉNIUS donne :

$$k_3 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En revanche, puisque la réaction (1) est activée par rayonnement UV, il est logique que celle-ci augmente puisque les UV sont plus présents en haute troposphère.

Rapport : Rarement bien justifiée.

I.B.4. D'après l'expression de τ déterminée précédemment, il vient :

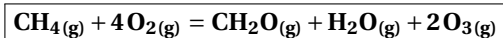
	sol	haute troposphère
r_{NOx}	3,3	0,5
τ	$1,3 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 3,6 \text{ h}$	$3,0 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 3,5 \text{ j}$

Rapport : Bien traitée lorsqu'abordée (donc rarement).

I.B.5. En faisant fonctionner leurs moteurs, les avions de ligne émettent des NOx dont le temps de demi-vie dans la haute troposphère est élevé. Ils subsistent donc longtemps.

Rapport : Question qualitative sans grand intérêt, délaissée la plupart du temps.

I.B.6. L'équation de formation de l'ozone par le méthane est :



I.B.7. Les intermédiaires réactionnels sont HO, HO₂, O, CH₃, CH₃O₂ et CH₃O.

● **Remarque :** NO et NO₂ ne sont pas des intermédiaires réactionnels car aucun azote n'intervient dans l'équation de la réaction.

Si les différents actes élémentaires proposés sont sommés, on observe que les NOx et HOx ne sont pas présents dans l'équation de la réaction. Ils jouent ainsi le rôle de catalyseur.

I.B.8. D'après l'énoncé de la question, la formation de NO₂ est l'**étape cinétiquement déterminante** :

$$v_f(\text{O}_3) = v_7 + v_9 = (k_7 [\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9 [\text{HO}_2]) [\text{NO}]$$

I.B.9. Si on applique l'AEQS aux différents intermédiaires réactionnels :

- Pour HO, $\frac{d[\text{HO}]}{dt} = 0 = v_9 - v_5$ donc $v_9 = v_5$,
- Pour HO₂, $\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 0 = v_8 - v_9$ donc $v_8 = v_9$,
- Pour CH₃, $\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = v_5 - v_6$ donc $v_5 = v_6$,
- Pour CH₃O₂, $\frac{d[\text{CH}_3\text{O}_2]}{dt} = 0 = v_6 - v_7$ donc $v_6 = v_7$,
- Pour CH₃O, $\frac{d[\text{CH}_3\text{O}]}{dt} = 0 = v_7 - v_8$ donc $v_7 = v_8$.

On en déduit donc que : $v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9$.

I.B.10. D'après la réponse aux deux questions précédentes, la vitesse de formation de l'ozone par rapport à la concentration en radical hydroxyle et en méthane est liée à la vitesse 5 :

$$v_f(\text{O}_3) = v_7 + v_9 = 2v_5$$

Donc :

$$v_f(\text{O}_3) = 2k_5 [\text{CH}_4] [\text{HO}]$$

Et la vitesse de formation de l'ozone par rapport à la concentration en radical hydroperoxyde et en monoxyde d'azote est liée à la vitesse 9 :

$$v_f(\text{O}_3) = v_7 + v_9 = 2v_9 = 2k_9 [\text{HO}_2] [\text{NO}]$$

I.B.11. D'après la question précédente :

$$v_f(\text{O}_3) = 2k_9 [\text{HO}_2] [\text{NO}]$$

Si le terme A domine dans l'expression de $P(\text{HOx})$ alors :

$$P(\text{HOx}) = 2k_{10} [\text{HO}_2]^2 \quad \text{donc} \quad [\text{HO}_2] = \sqrt{\frac{P(\text{HOx})}{2k_{10}}}$$

Il vient donc :

$$v_f(\text{O}_3) = k_9 [\text{NO}] \sqrt{\frac{2P(\text{HOx})}{k_{10}}}$$

On peut observer que la vitesse de formation de l'ozone est limitée par la concentration en monoxyde d'azote d'où le nom « NOx limitant ».

I.B.12. D'après la question 7, on a :

$$v_f(\text{O}_3) = 2v_5 = 2k_5 [\text{CH}_4] [\text{HO}]$$

Si le terme B domine dans l'expression de $P(\text{HOx})$ alors :

$$P(\text{HOx}) = k_4 [\text{NO}_2] [\text{OH}] [\text{M}] \quad \text{donc} \quad [\text{OH}] = \frac{P(\text{HOx})}{k_4 [\text{NO}_2] [\text{M}]}$$

D'où,

$$v_f(\text{O}_3) = \frac{2k_5 P(\text{HOx})}{k_4 [\text{NO}_2] [\text{M}]} [\text{CH}_4]$$

On peut observer que la vitesse de formation de l'ozone est limitée par la concentration en méthane d'où le nom « COV limitant ».

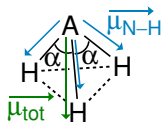
Problème II : l'azote et le phosphore

d'après écrits Banque PT 2024

Partie A : structures et changements d'état

II.A.1. L'ammoniac est une molécule polaire, car son moment dipolaire total (qui est la

somme vectoriel des moments dipolaires de liaisons) n'est pas nul.



II.A.2. L'ammoniac est une molécule polaire polarisable et protique. Les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide sont :

- les interactions de VAN DER WAALS (KEESOM, DEBYE, LONDON) de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- les liaisons hydrogène de l'ordre de 10 à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rapport : Cette question de cours a été massacrée car au moins une interaction est oubliée à chaque fois.

II.A.3. La phosphine PH_3 est une molécule polaire polarisable mais **aprotique**, contrairement à l'ammoniac qui est une molécule polaire polarisable et **protique**. Il n'y a donc pas de liaisons hydrogène à l'état liquide pour la phosphine. La cohésion est donc moins forte à l'état liquide, d'où une énergie moins importante à apporter pour passer à l'état gazeux.

(*) Rapport : Beaucoup d'imagination dans les copies pour cette réponse. Pourtant, il s'agit d'une question vraiment très classique. À revoir.

Partie B : thermodynamique de décomposition de la phosphine

II.B.1. Par application directe de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \cancel{\Delta_f H_{\text{P}_4(\text{s})}^\circ} + \underbrace{6 \Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_{\text{ESR}} - 4 \Delta_f H_{\text{PH}_3(\text{g})}^\circ$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -22,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Puisque $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**.

Rapport : Question très bien réussie. À noter tout de même, quelques personnes oublient de commenter le résultat. C'est vraiment dommage car cela rapporte autant de point que le calcul...

II.B.2. Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}^6 a_{\text{P}_4(\text{s})}}{a_{\text{PH}_3(\text{g})}^4} = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^6}{\left(\frac{p_{\text{PH}_3}}{p^\circ}\right)^4} = \frac{n_{\text{H}_2}^6}{n_{\text{PH}_3}^4 n_{\text{tot}}^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$$

Ainsi, une augmentation de la pression totale p à composition et température constantes provoque une **augmentation** du quotient réactionnel. En supposant l'état initial à l'équilibre ($Q_r = K^\circ$), cela implique $Q_r > K^\circ$ d'où une **évolution dans le sens indirect**.

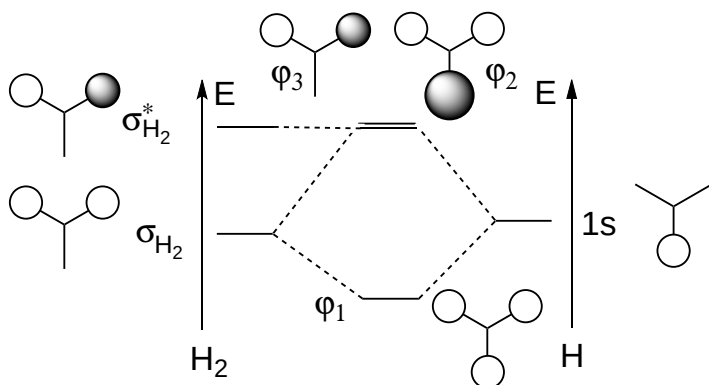
II.B.3. Puisque $\Delta_f H_{\text{P}_4(\text{s})}^\circ = 0$, il s'en déduit que l'état standard de référence de l'élément phosphore à 298 K est $\text{P}_{4(\text{s})}$.

Rapport : Excellent taux de bonne réponse. Bravo.

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

II.C.1. On regarde les interactions entre le fragment H_2 et l'atome H en géométrie triangulaire : l'OA 1s de H a un recouvrement non nul avec l'OM σ_{H_2} , mais a un recouvrement nul avec l'OM $\sigma_{\text{H}_2}^*$, qui est donc non liante.

On obtient donc le diagramme suivant, sachant que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées.



✍ **Rapport** : Question bien traitée dans l'ensemble même si la dégénérescence des deux niveaux les plus hauts en énergie est parfois oubliée, bien que formulée dans l'énoncé.

II.C.2.

orbitales	(xOz)	axe z de rotation $2\pi/3$
φ_{1H_3}	S	S
φ_{2H_3}	S	$\emptyset$
φ_{3H_3}	A	$\emptyset$
$2s_N$	S	S
$2p_{xN}$	S	$\emptyset$
$2p_{yN}$	A	$\emptyset$
$2p_{zN}$	S	S

II.C.3. Les interactions à prendre en compte sont donc :

- $\varphi_{1H_3} \longleftrightarrow 2s_N, 2p_{zN}$
- $\varphi_{2H_3} \longleftrightarrow 2p_{xN}$
- $\varphi_{3H_3} \longleftrightarrow 2p_{yN}$

II.C.4.

OM	interaction	caractère
Ψ_1	$\varphi_{1H_3} - 2s_N - 2p_{zN}$	liant
Ψ_2	$\varphi_{3H_3} - 2p_{yN}$	liant
Ψ_3	$\varphi_{2H_3} - 2p_{xN}$	liant
Ψ_4	$\varphi_{1H_3} - 2s_N - 2p_{zN}$	quasi non liant
Ψ_5	$\varphi_{3H_3} - 2p_{yN}$	antiliant
Ψ_6	$\varphi_{2H_3} - 2p_{xN}$	antiliant
Ψ_7	$\varphi_{1H_3} - 2s_N - 2p_{zN}$	antiliant

II.C.5. Pour connaître le site nucléophile, il faut regarder l'allure de la HO. Pour cela il faut **remplir le diagramme** : l'atome d'azote apporte 5 électrons de valence, et les atomes d'hydrogène apportent 1 électron de valence chacun, il y a 8 électrons à placer en tout. Les orbitales Ψ_1 à Ψ_4 sont donc remplies : la HO est l'OM Ψ_4 . **Cette OM est principalement développée sur l'atome d'azote**, qui est donc le site **nucléophile** de la molécule d'ammoniac.

✍ **Rapport** : Le raisonnement est rarement bien explicité. Chaque étape du raisonnement est importante.

II.C.6. On s'intéresse à la différence entre les énergies de la HO de la géométrie pyramidale (état stable) et de la géométrie plane (état de transition de l'inversion de configuration).

Pour NH_3 :

$$E_{HO}(NH_3 \text{ plan}) - E_{HO}(NH_3 \text{ pyr}) = 1,1 \text{ eV}$$

Pour PH_3 :

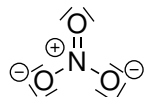
$$E_{HO}(PH_3 \text{ plan}) - E_{HO}(PH_3 \text{ pyr}) = 1,7 \text{ eV}$$

La barrière énergétique est plus élevée pour PH_3 , ce qui explique pourquoi l'inversion de configuration est plus lente.

✍ **Rapport** : Rarement abordée, jamais réussie.

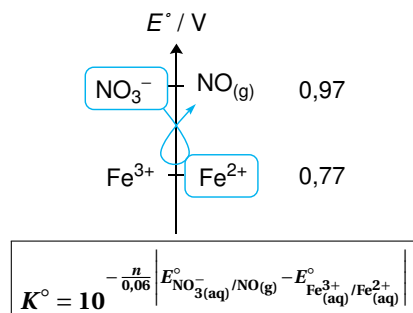
Partie D : titrage des ions nitrate dans un engrais

II.D.1. L'ion nitrate NO_3^- a pour schéma de LEWIS :



Rapport : Seule une copie n'obtient pas les points pour ce schéma de LEWIS ultra-classique. Encourageant.

II.D.2. L'axe en potentiel rédox standard montre une réaction thermodynamiquement favorable.

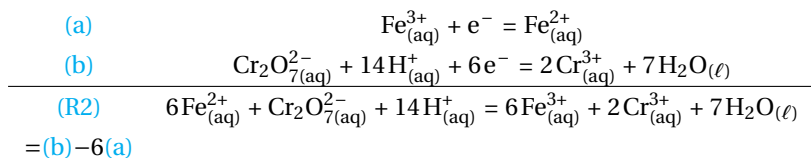


Application numérique : $K^\circ = 10^{-\frac{3}{0,06} |0,97 - 0,77|} = 10^{10} \gg 10^4$

La réaction est **quantitative**.

Rapport : Il faut retravailler ces notions. Elles ont été vues rapidement en TP. Nous reviendrons dessus. Question très mal réussie.

II.D.3. La réaction met en jeu les couples de demi-équations rédox suivantes :



II.D.4. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il vient donc :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restantes}}}{6} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{0 \rightarrow V_2}}{1} \quad \text{donc} \quad \boxed{n_1 = 6c_2 V_2}$$

Application numérique : $n_1 = 6 \times 2,00 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Rapport : Quel dommage d'oublier les nombres stœchiométriques lors de l'écriture de la relation à l'équivalence.

II.D.5. Par stœchiométrie de la réaction R1, il vient :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{réagi}}$$

Or, la conservation de la matière pour l'ion fer (II) implique :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiales}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restantes}})$$

Cela donne donc, en fonction des données du problème :

$$\boxed{n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (c_1 V_1 - n_1)}$$

Application numérique :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (2,00 \cdot 10^{-1} \times 30,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-3}) = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

II.D.6. Le pourcentage massique, noté ici p_m , s'exprime comme :

$$p_m = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{tot}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{p_m = \frac{n_{\text{NO}_3^-} M_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{tot}}}}$$

Application numérique : $p_m = \frac{1,60 \cdot 10^{-3} \times 62}{400 \cdot 10^{-3}} = 24,8 \%$

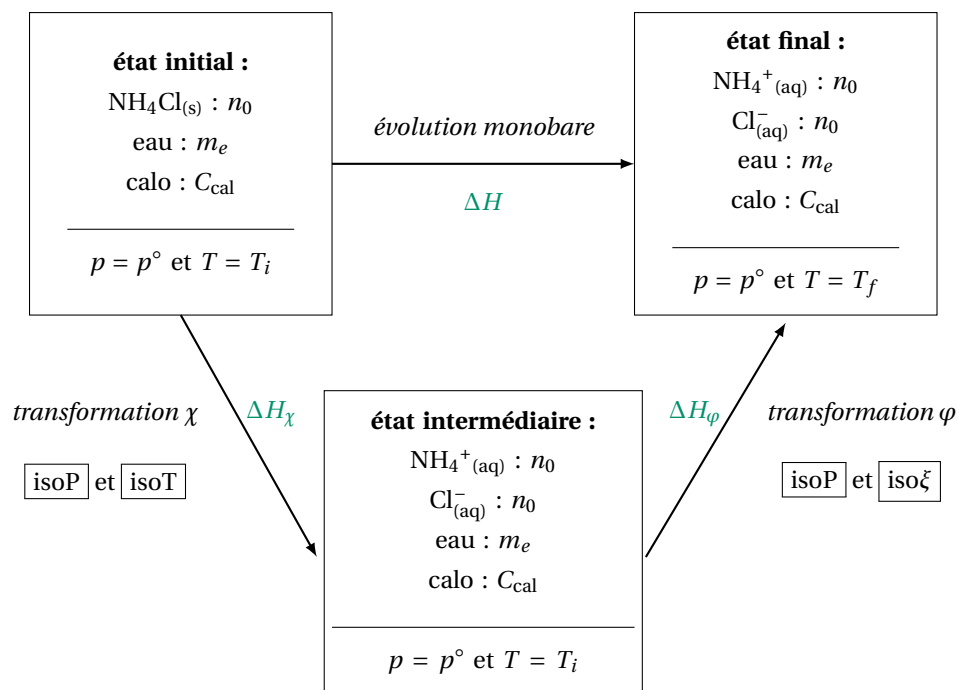
Partie E : cas du chlorure d'ammonium

II.E.1. La réaction de dissolution s'écrit :



 **Rapport** : Tout le monde a réussi cette question.

II.E.2. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Cela se traduit par la possible décomposition de la transformation selon le cycle thermodynamique suivant :



Il vient donc :

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\phi = 0 \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} C_p \Delta T + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \xi_f = 0$$

Par ailleurs, d'après le premier principe de la thermodynamique en évolution monobare, en évolution adiabatique et sans travaux autres que ceux des forces de pression :

$$\Delta H = \cancel{Q} + \cancel{W_{\text{autres}}} = 0$$

La réaction de dissolution est supposée totale (autrement dit, l'état final est supposé être atteint du fait de la disparition du solide $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$) d'où $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n_0 = \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$:

$$(C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 0$$

Finalement :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m} (C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i)$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{53,5}{20} (80 + 200 \times 4,2) (15 - 21) = -14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

 **Rapport** : Question très peu abordée, jamais réussie. cf. prochain TP.

Fin du corrigé