

PC* 2024 / 2025

Bellevue

DS de Chimie 3 - 4 décembre

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être **justifiée**; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points.
- Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre. *
- L'utilisation de la calculatrice est autorisée.
- Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, résultats encadrés, rappel des numéros de questions, espace d'au moins 2 lignes entre chaque réponse ou trait sur toute largeur pour séparer deux réponses.
- ☞ Le non respect de ces consignes de présentation entraînera l'absence de correction et d'évaluation de la copie.

Le sujet est composé de quatre parties totalement indépendantes.

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont indiquées à la fin de chaque partie.

Première partie : chimie du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est, autour de nous, majoritairement présent sous la forme d'un gaz inodore et incolore. Sa concentration dans l'atmosphère est faible en valeur absolue (proche de 420 ppm) mais sa contribution croissante à l'effet de serre atmosphérique en fait une cause importante du dérèglement climatique. Ce gaz interagit fortement avec les eaux de surface, et en particulier les océans.

Dans cette partie, on s'intéresse à la structure du dioxyde de carbone en construisant une partie de son diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode des fragments avant d'étudier son comportement dans l'eau.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène, construit à partir des orbitales atomiques de valence de deux atomes d'oxygène, est représenté figure 1. La partie centrale fait intervenir deux niveaux d'énergie dégénérés. Les orbitales dégénérées les plus basses en énergie sont notées π_u tandis que les deux plus hautes sont notées π_g .

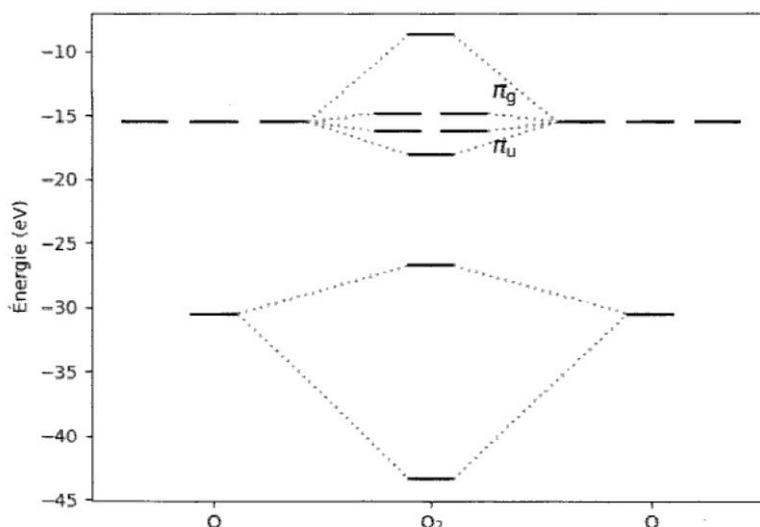


Figure 1 : diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène

Q1. Donner les principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires tel que celui de la figure 1.

Q2. Représenter les quatre orbitales moléculaires notées π_u et π_g

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, on utilise une fragmentation consistant à étudier l'interaction entre un fragment O_2 , dont la structure électronique a été établie sur la base de la figure 1, et l'atome de carbone central. L'atome de carbone est placé au centre du repère d'étude et les atomes d'oxygène sont de part et d'autre le long de l'axe (Oz). On ne s'intéresse ici qu'au système π de la molécule. Le diagramme ainsi obtenu est représenté figure 2.

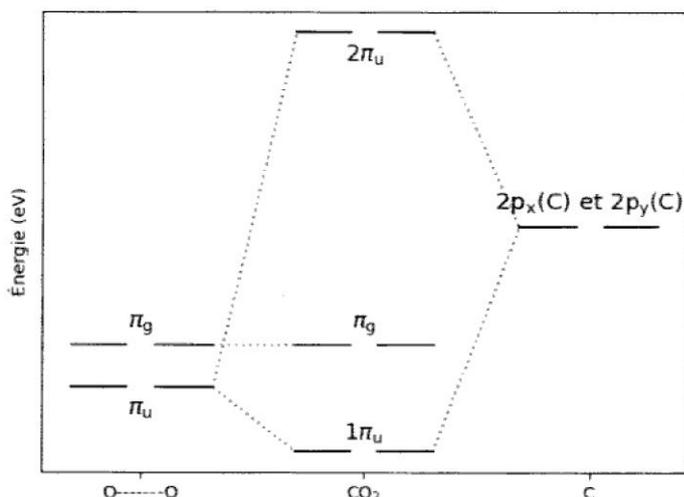


Figure 2 : diagramme d'orbitales moléculaires du système π de CO_2

Les noms des orbitales sont des notations conventionnelles que l'on ne cherchera pas à expliquer.

La représentation de certaines des orbitales de la molécule CO_2 figure dans le tableau 1. Les orbitales sont toutes doublement dégénérées : le tableau ne fait apparaître que l'une de ces orbitales.

Tableau 1 : représentation de certaines orbitales moléculaires du système π de CO_2

$2\pi_u$	
π_g	
$1\pi_u$	

Q3. Représenter les orbitales du système π non-représentées dans le tableau 1 et donner un argument permettant de séparer le système π global en deux sous-systèmes n indépendants.

Q4. Justifier que le remplissage du diagramme de la figure 2 requiert huit électrons et effectuer ce remplissage.

Des calculs de chimie quantique permettent de déterminer les valeurs suivantes pour la longueur des liaisons CO dans la molécule de dioxyde de carbone et ses ions positifs et négatifs :

- dans CO_2 : 112 pm

- dans CO_2^+ : 115 pm

- dans CO_2^- : 120 pm

Q5. Montrer que le modèle des orbitales moléculaires rend compte du résultat obtenu lors du passage de la molécule neutre à l'anion.

Q6. Commenter le cas du passage de la molécule neutre au cation, en particulier par comparaison avec le cas de l'anion.

En solution aqueuse, le dioxyde de carbone dissous forme trois espèces : H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} .
 H_2CO_3 peut aussi être noté $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CO}_{2(\text{aq})}$.

Ces trois espèces sont reliées par des équilibres acido-basiques dont les pK_a (donnés à 298 K) sont :

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = \text{pK}_{a1} = 6,4 \quad \text{pK}_a(\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = \text{pK}_{a2} = 10,3$$

Q7. Proposer une structure de Lewis pour l'espèce H_2CO_3 .

Q8. Donner le diagramme de prédominance des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution.

Q9. Représenter l'allure du diagramme de distribution (pourcentage de chaque espèce en fonction du pH) des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution en insistant sur les valeurs numériques les plus caractéristiques.

Il existe d'autre part un équilibre de dissolution $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$ décrit par une réaction de constante d'équilibre thermodynamique $K = 2,80 \cdot 10^{-2}$ (à 298 K).

Q10. Établir l'expression de la concentration en ions carbonate $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de la pression partielle atmosphérique en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2)$, de la concentration $[\text{H}^+]$ et des constantes thermodynamiques K , K_{a1} et K_{a2} , ainsi que de la concentration standard c° et de la pression standard P° .

Q11. Montrer que pour un pH voisin de 8 (comme c'est le cas dans un océan), il existe une relation de proportionnalité entre la concentration $[\text{H}^+]$ et la pression atmosphérique en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2)$.

Q12. Écrire l'équation décrivant la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) et déduire des questions 10 et 11, en supposant la concentration en ions Ca^{2+} constante et la quantité de solide suffisante pour ne pas disparaître, le sens d'évolution de cette transformation en fonction de la pression atmosphérique en dioxyde de carbone.

En réalité, l'océan n'est pas parfaitement mélangé comme implicitement supposé dans les questions précédentes. De plus, la précipitation du carbonate de calcium est lente et permet à des solutions sursaturées d'exister. C'est ainsi que les organismes construisant des récifs coralliens peuvent réguler leur croissance. Ces récifs sont des réserves de biodiversité : près de 30 % de la biodiversité marine y est concentrée, que ce soient des espèces animales ou végétales. Les relations de dépendances y sont complexes et des relations symbiotiques élaborées peuvent apparaître, par exemple entre le corail et certaines algues.

On peut considérer qu'à l'échelle d'un récif, les temps caractéristiques de diffusion du dioxyde de carbone et de convection de l'océan sont grands par rapport au temps caractéristique de précipitation du carbonate de calcium.

On définit la grandeur :

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_s c^{\circ 2}}$$

où K_s est la constante de solubilité du carbonate de calcium ($\text{pK}_s = 8,4$).

Dans les conditions étudiées, la formation de germes de cristallisation n'est observée que pour des valeurs de $\Omega > \Omega_2 = 20$, tandis que la croissance cristalline s'effectue principalement dans les situations telles que $\Omega_1 = 6 < \Omega < \Omega_2 = 20$ et que toutes les espèces restent solubles pour $\Omega < \Omega_1 = 6$

Q13. En se basant sur un raisonnement faisant intervenir l'équilibre thermodynamique, donner la valeur de Ω à partir de laquelle une précipitation serait attendue et commenter, par rapport à ce résultat, les valeurs relatives de Ω_1 et Ω_2

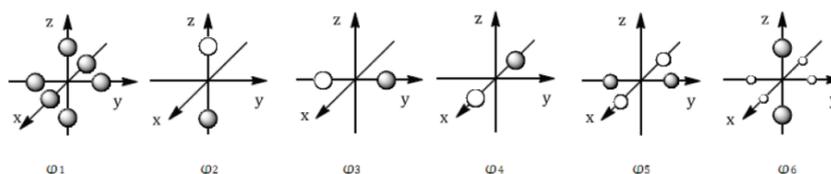
Deuxième partie : La molécule SF₆

Les molécules AH₆ sont constituées d'un atome central A, dont les orbitales de valence sont s et p et d'un groupe de 6 atomes d'hydrogène. La théorie des groupes permet de construire le diagramme orbitalaire de SH₆, résultant de l'interaction de deux fragments : S et H₆, présenté au document 4 disponible à la fin de l'énoncé. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires ainsi formées résulte de la théorie des groupes. Aucune connaissance à ce sujet n'est nécessaire pour traiter les questions.

- Q14.** À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.
- Q15.** Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH₆ et donner sa structure électronique.
- Q16.** Déterminer l'indice de liaison de la molécule SH₆. Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule SH₆.
- Q17.** En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques 3d_{z²} et 3d_{x²-y²} avec les orbitales de fragments φ₅ et φ₆, comment peut évoluer l'indice de liaison ? Proposer une explication permettant de justifier la stabilité de la molécule SH₆.

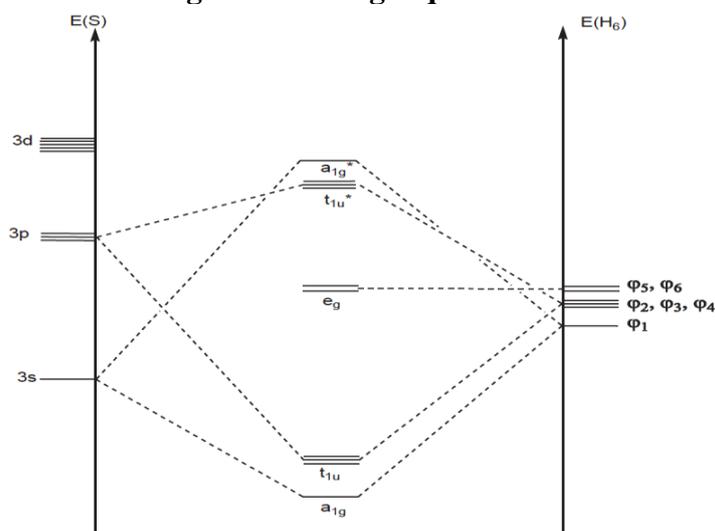
Numéros atomiques H : 1 S : 16

Document 4 – Construction du diagramme d'orbitales moléculaires SH₆



dz^2	dx^2-y^2	dyz	dxy	dxz

Diagramme énergétique de SH₆



Troisième partie : Détermination de la masse molaire moyenne en nombre par osmométrie

Pour un polymère constitué de n_i chaînes de masse molaire M_i , on définit :

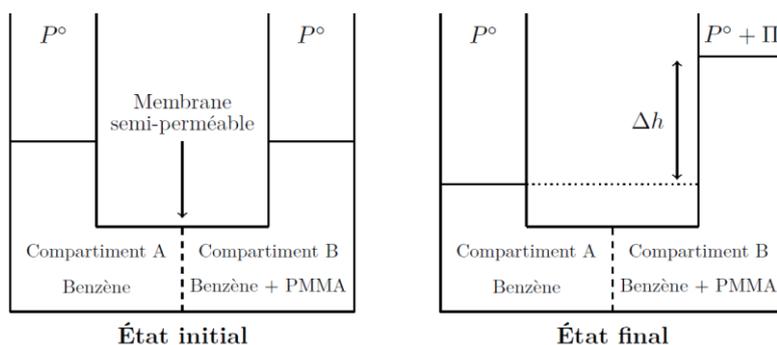
• La masse molaire moyenne en nombre, notée \overline{M}_n , est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de moles de macromolécules constituant cet échantillon. C'est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction molaire :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i$$

• La masse molaire moyenne en masse, notée \overline{M}_w , est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction massique :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

Afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre du polyméthacrylate de méthyle acrylique (abrégié PMMA) on réalise une expérience d'osmométrie. On place dans un compartiment A un solvant pur, ici du benzène, séparé d'un compartiment B contenant lui aussi du benzène et le soluté (le PMMA), par une membrane semi-perméable ne permettant que le passage du benzène. On observe alors un passage spontané de benzène du compartiment A vers le compartiment B. C'est ce qu'on appelle le phénomène d'osmose.



On appelle pression osmotique Π la pression qu'il faut appliquer à la solution du compartiment B afin d'empêcher le flux de benzène du compartiment A vers le compartiment B. On note la fraction molaire du benzène x_1 et x_2 la fraction molaire du PMMA. P° est la pression standard égale à 1 bar.

Dans le cas d'un mélange idéal, on admettra que le potentiel chimique μ_i de l'espèce i se déduit de son potentiel chimique μ_i^* lorsqu'elle est pure, par la relation :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

Q18. Expliquer pourquoi à l'état initial, le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant du compartiment A vers le compartiment B.

Q19. Établir que le volume molaire V_{mi} du constituant i s'exprime par la dérivée partielle :

$$V_{mi} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j}$$

Q20. Montrer alors, en utilisant quelques hypothèses que l'on précisera, que la pression osmotique vérifie la loi de Van't Hoff suivante :

$$\Pi = RTC$$

Où C est la concentration molaire en polymère PMMA dans la solution.

Q21. En déduire alors la relation suivante :

$$\Pi = \frac{RT}{M_n} C_m$$

Expliquer pourquoi cette expérience permet de mesurer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA et non sa masse molaire en masse.

L'analyse par osmométrie du PMMA synthétisé dans le benzène ont conduit aux résultats suivants en fonction de la concentration massique C_m en PMMA :

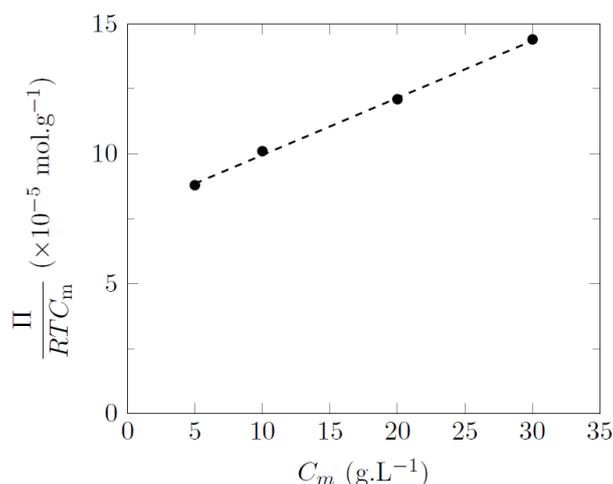
C_m (g.L ⁻¹)	5	10	20	30
Π ($\times 10^{-4}$ Pa)	1,09	2,49	6,02	10,7

Q22. Expliquer si ces résultats expérimentaux sont en accord avec la formule déterminée à la question précédente.

Afin d'exploiter ces résultats, on utilise une expression corrigée de la loi de Van't Hoff :

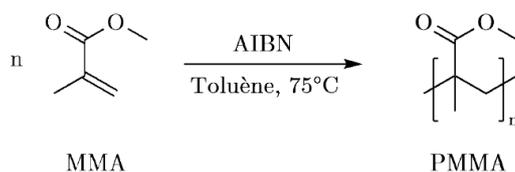
$$\frac{\Pi}{RT C_m} = \frac{1}{M_n} + A \cdot C_m$$

Où A est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'écart à l'idéalité de la solution. On obtient alors un tracé plus exploitable présenté sur la figure ci-dessous :



Q23. Déterminer la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n du PMMA synthétisé. En déduire le degré de polymérisation moyen \overline{DP}_n du PMMA, c'est-à-dire le nombre moyen de monomère constituant chaque polymère.

Le monomère est le MMA et la polymérisation par voie radicalaire peut être modélisée selon :



Masse molaire du monomère MMA : 100 gmol⁻¹

Quatrième partie : Catalyse hétérogène

Les réactions chimiques aux interfaces constituent un domaine important d'étude notamment pour comprendre les effets catalytiques, essentiels du point de vue industriel. Il s'agit essentiellement d'interfaces solide|liquide et solide|gaz. Lorsque le solide est un métal, des réactions de transfert d'électron sont également envisageables, et il est important d'en comprendre la cinétique.

Ce problème traite des réactions chimiques à une interface avec un solide, pouvant notamment conduire à un effet catalytique.

Dans tout le problème, les gaz seront supposés parfaits.

Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

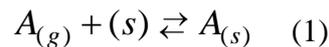
Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires (g mol^{-1}) : $C = 12$; $H = 1$

Electronégativités H : $\chi = 2,2$ Ni : $\chi = 1,9$

On considère la réaction d'adsorption d'une molécule A à la surface d'un catalyseur solide. Cette réaction peut être symbolisée par l'équation chimique :



Les indices (g) et (s) correspondent respectivement à l'espèce gazeuse et adsorbée sur un site libre de la surface noté (s) . On notera K_{ad} la constante d'équilibre associée à (1). On suppose $K_{ad} > 1$.

III1. Montrer que le processus d'adsorption est exothermique.

On peut déterminer la chaleur d'adsorption Q_{ad} , quantité de chaleur dégagée lors du processus d'adsorption réalisée à pression constante, en assimilant celui-ci à une transition de phase. La relation de Clausius-Clapeyron donne alors :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{ad}}{T\Delta V}$$

où P et T représentent la pression et la température, et ΔV la variation de volume associée à la transition de phase.

III2. En négligeant le volume de la phase adsorbée devant celui de la phase gazeuse, établir une relation linéaire permettant de déduire Q_{ad} .

Selon la valeur de Q_{ad} rapportée au nombre de moles de réactif, on distingue deux types d'adsorption :

- la **physisorption**, mettant en jeu des valeurs de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- la **chimisorption**, mettant en jeu des valeurs de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III 3 Préciser le type d'interactions mises en jeu dans la physisorption et la chimisorption. Discuter, pour chaque cas, la réversibilité du processus et la possibilité de former des multicouches.

On désigne par θ la fraction de sites occupés par une molécule adsorbée sur la surface de catalyseur, que l'on appelle également taux de couverture de la surface.

On suppose que l'adsorption conduit seulement à une monocouche moléculaire et que la chaleur d'adsorption ne dépend pas de θ .

III 4. Etablir la relation entre θ , K_{ad} et la pression P_A de $A_{(g)}$. Cette relation est appelée **isotherme de Langmuir**.

Représenter l'allure de la variation de θ en fonction de P_A en analysant les comportements asymptotiques.

III 5. Proposer une représentation permettant d'extraire facilement la valeur de K_{ad} .

III 6. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de fraction (massique) adsorbée à la surface d'un charbon actif en fonction de la pression d'éthylène (éthène) gazeux à 273 K :

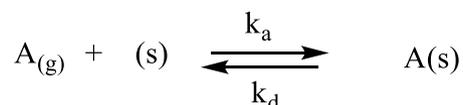
Pression (bar)	4,0	9,7	13,4	14,2	19,0	28,6
Fraction massique adsorbée (g/g)	0,163	0,189	0,198	0,201	0,206	0,206

Montrer que ces valeurs sont compatibles avec l'isotherme de Langmuir.

Calculer la constante d'équilibre d'adsorption.

Approche cinétique :

On suppose que la constante de vitesse de la réaction d'adsorption est k_a et la constante de vitesse de la réaction de désorption est k_d :



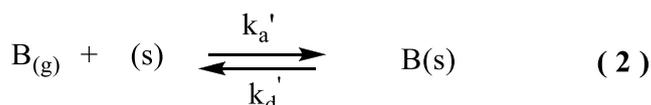
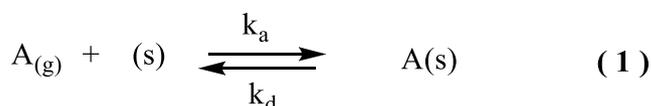
On suppose que les deux réactions(adsorption et désorption) sont élémentaires. La vitesse de la réaction d'adsorption est donc d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en gaz A, P_A , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. La vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

III 7. Donner l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $d\theta /dt$

En déduire l'expression de θ , lorsque l'équilibre est établi. Comparer cette expression à l'isotherme de Langmuir.

Mécanisme de réaction catalytique

On considère une réaction catalytique bimoléculaire se produisant à la surface d'un catalyseur entre deux espèces adsorbées A^* et B^* , provenant de l'adsorption de A et B gazeux. Ce type de réaction correspond à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, dont le schéma est le suivant



On utilise les mêmes conventions que ci-dessus, en particulier, les taux d'adsorption de A et de B sont notés respectivement θ_A et θ_B , et les pressions partielles en A et en B sont notées respectivement p_A et p_B .

III 8. Rappeler la définition d'une réaction bimoléculaire.

III 9. Ecrire la vitesse globale de la réaction, r_{AB} , en fonction de θ_A et θ_B

III 10. Ecrire les variations de taux d'adsorption $d\theta_A/dt$ et $d\theta_B/dt$ en fonction des constantes de vitesse, des taux d'adsorption et des pressions partielles.

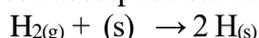
III 11. Les équilibres (1) et (2) s'établissent rapidement devant la réaction (3). En supposant que $k\theta_B$ et $k\theta_A$ sont très petits devant k_d et k'_d , déterminer l'expression, à l'équilibre, θ_A et θ_B à l'aide des constantes d'équilibre K et K' des réactions (1) et (2).

III 12. En déduire que l'expression de la vitesse globale de la réaction, r_{AB} , en fonction des pressions partielles p_A et p_B se met sous la forme

$$r_{AB} = \frac{kK'p_A p_B}{(1 + Kp_A + K'p_B)^2}$$

Chimisorption dissociative de H_2

La molécule de dihydrogène se dissocie lors de son adsorption sur une surface de nickel, selon la réaction



où (s) désigne le site d'adsorption sur la surface et $H_{(s)}$ l'espèce chimique H, adsorbée.

III 13. Cette dissociation conduit à la formation de liaisons chimiques entre le métal Ni et l'hydrogène H : Ni-H. Compte tenu de l'électronégativité de H et de Ni, dans quel sens s'effectue le transfert d'électrons dans cette liaison chimique ? Est-il justifié de parler d'ions hydruure adsorbés sur la surface de nickel ?

III 14. Définir l'énergie de liaison de H-H. Donner sa valeur.

III 15. On donne les courbes d'énergie potentielle obtenues lorsque H_2 s'approche de la surface métallique (figure 3). La courbe (I) représente l'énergie potentielle de la molécule H_2 en fonction de la distance r entre le centre de la liaison H-H et le centre des atomes de nickel de la surface, supposée plane. La courbe (II) représente l'énergie de deux atomes d'hydrogène indépendants en fonction de leur distance à la surface (voir figure 3). L'origine des énergies correspond donc à l'énergie de la molécule H_2 isolée, située à très grande distance (r_1) de la surface de nickel. On prendra $D_1 = 434 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_2 = -125 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_3 = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (on précise que l'échelle des énergies n'est pas respectée sur la figure 3).

9a- A quoi correspondent les énergies D_1 , et D_2 ?

9b- Calculer l'énergie de la liaison H-Ni.

9c- La courbe (I) présente un minimum. Compte tenu de la distance r_3 et de l'énergie D_3 , à quel type de liaison ce minimum est-il associé ?

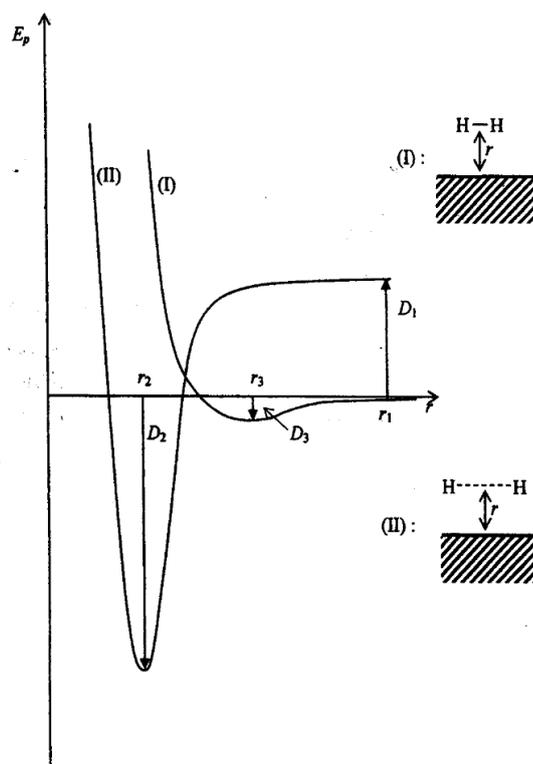


Figure 3 — Courbes d'énergie potentielle lors de l'adsorption de H_2 (I) et de 2 H (II) et définition de la distance r pour les courbes (I) et (II).

III 16. Chemin réactionnel

Montrer que si une molécule, venant de l'infini, se rapproche de la surface de Ni en suivant le chemin de plus basse énergie, elle s'adsorbe en se dissociant.

Montrer que ce chemin réactionnel passe par un état de transition .Indiquer sa position.

Que peut-on dire de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation ?

.....FIN.....