

Première partie Le dioxyde de carbone (X , PC , 2024)

Partie A : le dioxyde de carbone en solution aqueuse

1. Le premier principe est que les OM sont construites dans le cadre du modèle CLOA , autrement dit elles résultent du recouvrement (de l'interaction) d'OA des deux atomes d'oxygène .

■ Le deuxième principe est relatif à la possibilité ou non d'interaction entre deux orbitales atomiques (c'est-à-dire à la participation ou non des différentes orbitales atomiques à la même combinaison linéaire)
Deux OA ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul et que si elles sont proches en énergie .

On peut compléter- mais ce n'est pas un attendu de cette réponse- en précisant que les propriétés de symétrie sont utiles pour prévoir si le recouvrement est nul ou pas :

Si deux OA ne présentent pas la même symétrie par rapport à un élément de symétrie de la molécule , leur recouvrement est nul et donc elles ne peuvent pas interagir .

■ Le troisième principe concerne le résultat des interactions : l'interaction de n orbitales conduit à n orbitales moléculaires .

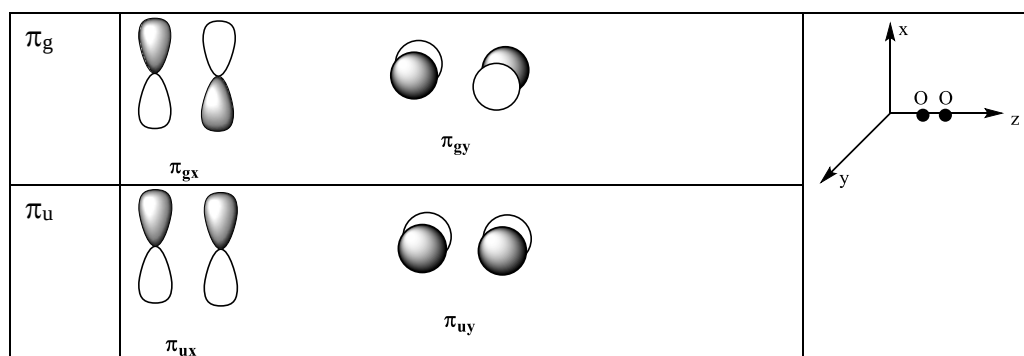
Et dans le cas de l'interaction de deux orbitales , l'interaction conduit à une OM liante stabilisée et une OM anti-liante déstabilisée .

On peut ajouter que les pointillés précisent pour chaque OM (au centre) les OA dont elle est issue.

2. On suppose que la molécule de dioxygène est placée selon l'axe Oz (comme indiqué dans la suite ...) .
 Les OM de symétrie π résultent alors des interactions $2p_x - 2p_x$ et $2p_y - 2p_y$; le recouvrement étant latéral .

Les OM π_u plus basses en énergie résultent du recouvrement en phase des OA tandis que les OM π_g résultent du recouvrement en opposition de phase.

Leur représentation conventionnelle est alors la suivante :

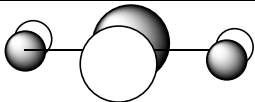
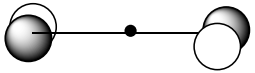
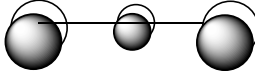


3. Conformément à la figure 2 , les OM du système π de CO_2 ne peuvent provenir que du recouvrement d'orbitales des deux fragments présentant cette symétrie . Plus précisément , la figure 2 fait apparaître

- une interaction entre les orbitales π_u du fragment O_2 et les orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$ du carbone
- une absence d'interaction pour les orbitales π_g du fragment O_2

Les OM $2\pi_g$ et $1\pi_u$ sont les OM qui résultent de l'interaction entre π_{ux} et $2p_x$. Ainsi les OM qui ne sont pas représentées sont celles qui résultent de l'interaction entre π_{uy} et $2p_y$ et l'orbitale non liante π_g .

En respectant la dissymétrie des OM indiquée dans les représentations fournies , on peut donner la représentation suivante pour les OM manquantes :

π_g	
π_g	
$1\pi_u$	

Les deux sous systèmes π peuvent être reliés à l'existence ou pas d'interaction :

1^{er} sous système : composé des OM $1\pi_u$ et $2\pi_u$; les électrons décrit par ces OM auront effectivement une influence sur les liaisons C-O .

2^{ème} sous système : composé des OM π_g , non liantes .

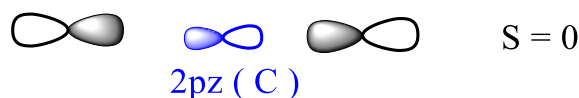
4. le nombre d'électrons à répartir sur les OM se déduit du nombre d'électrons présents sur les orbitales de fragment ayant servi à construire les OM .

Pour un atome d'oxygène , la configuration électronique s'écrit $1s^2 2s^2 2p^4$ et les OM représentées sur la figure 1 résultent des interactions entre orbitales de valence . Ainsi le nombre d'électrons à répartir sur les OM de la figure 1 est $2 * 6$ et on a **6 électrons sur les OM π_u et π_g** .

Pour l'atome de carbone , la configuration électronique s'écrit $1s^2 2s^2 2p^2$: on dispose de 2 électrons sur les orbitales 2p .

Par ailleurs , si on considère l'orbitale $2p_z$ du carbone , elle ne peut interagir a priori qu'avec des OM de symétrie σ du fragment O_2 .

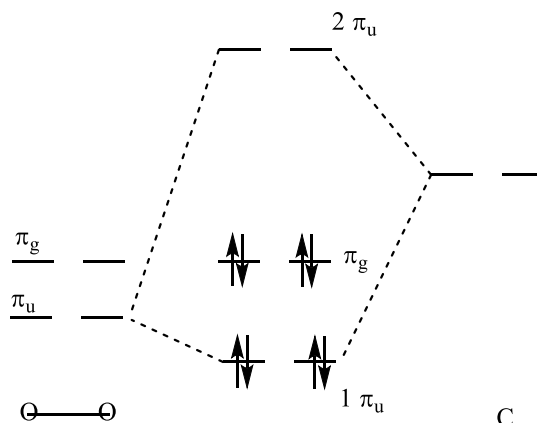
Or pour l'orbitale σ du fragment O_2 située en dessous des orbitales π_u le recouvrement avec $2p_z$ est nul :



Et pour l'OM de symétrie σ du fragment O_2 la plus haute en énergie , si le recouvrement n'est pas nul par symétrie , on peut supposer que l'argument énergétique est défavorable à cette interaction Des données sur la position énergétique des différentes OM aurait été bienvenu ...

En supposant l'hypothèse précédente vérifiée , l'OA $2p_z$ est une orbitale non liante pour la molécule de CO_2 et elle viendrait se placer au dessus des OM π_g de CO_2 .En conclusion les 2 électrons 2p du carbone se retrouvent bien dans le système π de CO_2 .

La répartition des électrons est la suivante :



5. Pour l'anion CO_2^- , l'électron supplémentaire sera décrit par une orbitale $2\pi_u$ anti-liante : l'ordre de liaison diminue et donc les liaisons sont affaiblies d'où un allongement.

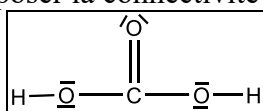
6. Pour le cation CO_2^+ , on enlève un électron mais cet électron est situé sur une orbitale π_g , non liante, ce qui n'affecte pas l'indice de liaison. Ainsi on ne devrait pas observer de variation au niveau de la longueur de liaison. Le modèle des OM n'est pas alors validé.

On constate cependant que l'allongement observé est moins important que celui observé pour CO_2^- .

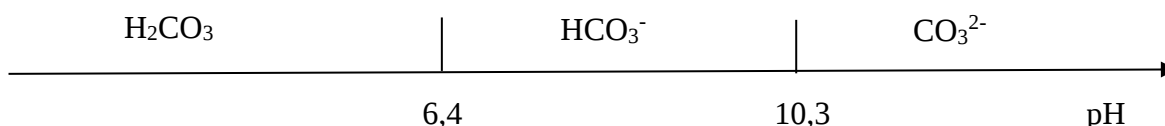
Remarque : cette partie présente des analogies avec le sujet CCINP, PC, 2022 : voir annexe

7. Pour l'espèce H_2CO_3 , on dénombre $2 \times 1 + 4 + 3 \times 6 = 24$ électrons de valence, soit 12 doublets à répartir de façon à vérifier la règle de l'octet pour les atomes de C et O.

Par ailleurs, il est précisé que cette espèce est un diacide : les deux atomes d'hydrogène doivent être liés à un atome d'oxygène, ce qui permet de proposer la connectivité et la structure de Lewis suivante :



8. Le diagramme de prédominance se déduit simplement des valeurs des constantes d'acidité :



9.

Programme de 1^{ère} année – Capacité exigible

Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

L'expression des pourcentages des différentes espèces est une conséquence des expressions des constantes d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_{2(aq)}]C^\circ} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]C^\circ}$$

D'où

$$\% \text{CO}_{2(aq)} = 100 \frac{[\text{CO}_{2(aq)}]}{[\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}$$

$$\% \text{HCO}_3^- = 100 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}C^\circ} + 1 + \frac{K_{a2}C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

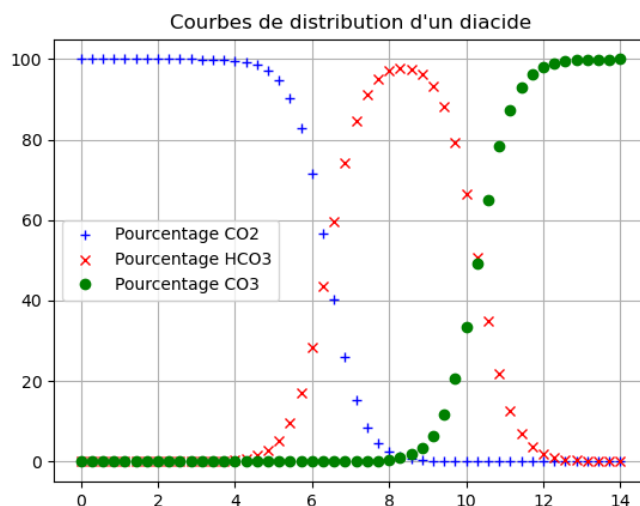
$$\% \text{CO}_3^{2-} = 100 \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}C^{\circ 2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}C^\circ} + 1}$$

☞ Ces expressions n'étaient pas demandées .

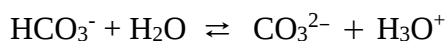
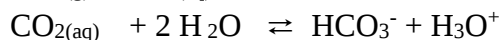
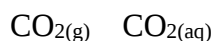
Pour tracer l'allure des courbes , on utilise les résultats essentiels :

- Le pourcentage est voisin de 100 dans le domaine de prédominance de l'espèce
- **Les courbes relatives à deux espèces dont les domaines de prédominance se suivent se croisent pour $pH = pK_a$**

On obtient :



10. La dissolution du CO_2 peut être modélisée par les trois réactions



A l'équilibre , la loi d'action des masses est vérifiée pour toutes ces réactions , on en déduit

$$[CO_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} C^\circ = K_{a2} K_{a1} \frac{[CO_{2(aq)}]}{[H^+]^2} C^{\circ 2} \text{ soit finalement}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{a2} K_{a1} K \frac{C^{\circ 3}}{[H^+]^2} \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$$

11. A l'équilibre

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_{2(aq)}]C^\circ} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{K C^{\circ 2}} \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \text{ soit } [H_3O^+] = K_{a1} K \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \frac{C^{\circ 2}}{[HCO_3^-]}$$

A $pH=8$, l'espèce prédominante est HCO_3^- , la solubilité du dioxyde de carbone s'identifie à $[HCO_3^-]$.

En considérant que la solubilité du dioxyde de carbone est une constante , on observe bien une relation de proportionnalité entre $[H_3O^+]$ et P_{CO_2}

$$[H_3O^+] = \left(K_{a1} K \frac{C^{\circ 2}}{[HCO_3^-]} \right) \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$$

12. La précipitation est modélisée par la réaction d'équation bilan $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$

La condition d'évolution dans le sens direct s'écrit $Q_r < K^\circ$ c'est-à-dire $\frac{C^{\circ 2}}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} < \frac{1}{K_s}$ **soit encore**

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]/C^{\circ 2} > K_s$$

En introduisant l'expression précédente de la concentration des ions carbonate , à condition se réécrit :

$$K_{a2}K_{a1}K \frac{C^{\circ 3}}{[H^+]^2} \frac{P_{CO2}}{P^{\circ}} [Ca^{2+}] > K_S \quad \text{ou} \quad P_{CO2} > P^{\circ} \frac{K_S}{K_{a2}K_{a1}K} \frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]C^{\circ}}$$

En conclusion

$P_{CO2} > P^{\circ} \frac{K_S}{K_{a2}K_{a1}K} \frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]C^{\circ}} : \text{précipitation du carbonate de calcium}$ $P_{CO2} < P^{\circ} \frac{K_S}{K_{a2}K_{a1}K} \frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]C^{\circ}} : \text{dissolution du carbonate de calcium solide}$
--

Remarque : $P^{\circ} \frac{K_S}{K_{a2}K_{a1}K} \frac{[H^+]^2}{[Ca^{2+}]C^{\circ}}$ représente la pression pour laquelle l'équilibre a lieu, $P(CO_2)_{eq}$

13. En ne considérant que l'aspect purement thermodynamique, la condition de précipitation (cf ci-dessus) s'écrit $\Omega > 1$, alors pour $\Omega < 1$: toutes les espèces restent solubles.

Les observations ne sont pas tout à fait conformes à ces prévisions.

Pour $1 < \Omega < 6$, on a une solution sursaturée.

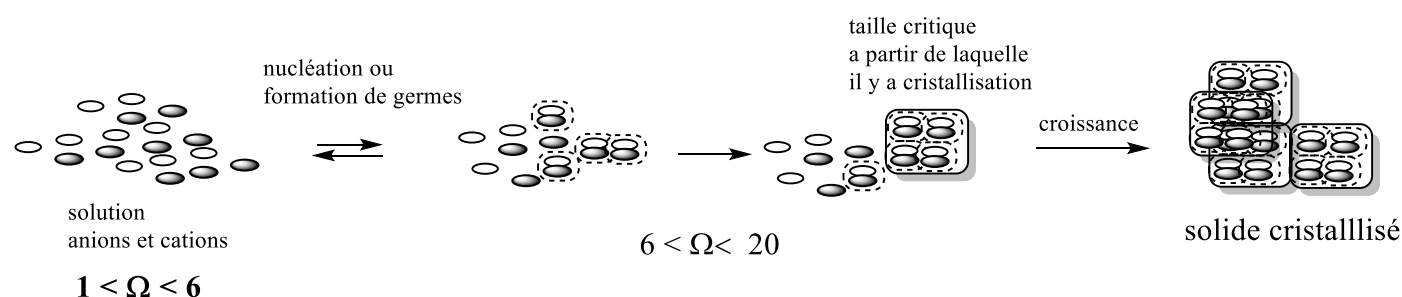
(La sursaturation est observée lorsque la solution contient plus de soluté qu'elle ne peut normalement en dissoudre)

Pour $\Omega > 6$, il se forme spontanément du solide. (la condition $\Omega > 1$ est vérifiée)

Plus précisément, il se forme d'abord des grains de solide de petite taille (on parle aussi d'agrégats solides) qui restent dispersés. Il s'agit des germes, on parle de la phase de nucléation ou germination.

Ensuite, lorsque ces germes atteignent une taille critique qui permet aux agrégats d'être stables, la précipitation de $CaCO_3$ continue à leur surface et peut se développer pour générer des solides cristallisés. Il s'agit de l'étape de croissance.

La valeur $\Omega_2 = 20$ est la valeur pour laquelle la cristallisation peut se faire.



Deuxième partie : E3A , PC , 2019

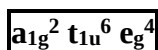
Etude de la molécule SF_6

Q14. Les orbitales a_{1g} et t_{1u} plus basses en énergie que les orbitales de fragment dont elles sont issues sont liantes.

Les orbitales a_{1g}^* et t_{1u}^* plus hautes en énergie que les orbitales de fragment dont elles sont issues sont anti-liantes.

Les orbitales e_g sont non liantes.

Q15. Le soufre a 6 électrons de valence et au fragment H6 correspondent $6 \times 1 = 6$ électrons de valence , d'où un totale de 12 électrons à répartir sur les orbitales moléculaires . La configuration électronique s'écrit alors :

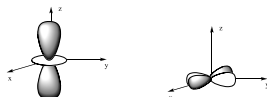


Q16. Par analogie à l'indice de liaison des diatomiques , on obtient

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 0) = 4$$

Cet indice de liaison est donc inférieur au nombre de liaisons égal à 6 .

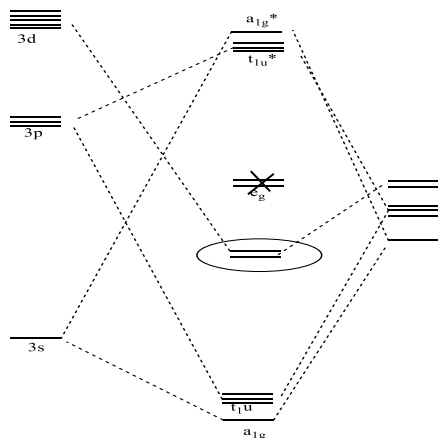
Q17. A titre de rappels , la représentation des orbitales $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ est la suivante :



La seule orbitale de fragments pouvant donner un recouvrement non nul avec $d_{x^2-y^2}$ est une orbitale développée selon les axes Ox et Oy avec des phases opposées selon ces deux axes : il s'agit de l'orbitale ϕ_5

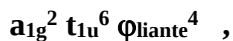
De même la seule orbitale de fragment pouvant donner un recouvrement non nul avec d_{z^2} est l'orbitale ϕ_6 .

Le diagramme des OM de SF_6 doit alors être complété en introduisant ces interactions , ce qui fait apparaître 2 nouvelles orbitales liantes :



Remarque : on a aussi deux nouvelles anti-liantes mais elles ne sont pas représentées .

La nouvelle configuration électronique s'écrit :



et alors on retrouve un indice de liaison

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(12 - 0) = 6$$

On retrouve ici le résultat classique : l'hypervalence ne peut être observée que pour des éléments à partir **de la 3^{ème} période** , ce qui s'explique par la présence des orbitales d dans la couche de valence .

Pour les éléments de la 2^{ème} période , la couche de valence est caractérisée par $n=2$ et donc au maximum on aura 8 électrons , ce qui correspond à la règle de l'octet et à l'impossibilité d'être hypervalent .

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

Q18. L'état d'équilibre (chimique) suppose l'égalité du potentiel du benzène dans les deux compartiments .

Or dans le compartiment A : $\mu_{\text{benzene}} = \mu_{\text{benzene}}^* (T, P)$

Dans le compartiment B : $\mu_{\text{benzene}} = \mu_{\text{benzene}}^* (T, P) + RT \ln x_{\text{benzene}}$ avec $x_{\text{benzene}} \neq 1$

Ainsi dans l'état initial , il n'y pas égalité du potentiel chimique donc il n'y pas équilibre .

D'autre part , compte tenu de la condition d'évolution générale ($dG < 0$) , l'évolution se fait dans le sens où le benzène se déplace vers la phase où son potentiel est le plus faible , c'est-à-dire vers le compartiment B .

Sens de déplacement du benzène $A \rightarrow B$

Q19. La question est établir ...

▪ Si on considère le système chimique constitué d'un constituant pur , la relation d'Euler s'écrit $G = n_i \mu_i$;

le potentiel chimique est défini par $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P}$ et $\mu_i (T,P)$

On en déduit , à partir des identités thermodynamiques et du théorème des dérivées croisées

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_T = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,P} \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} [V]_{T,P} = V_{mi}$$

▪ Si on considère un système constitué de plusieurs constituants , l'identité thermodynamique relative à G

s'écrit : $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$ d'où $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j}$

$$\text{Alors : } \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \right]_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} \right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

Rigoureusement la grandeur $\left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$ n'est pas le volume molaire du constituant i (V_{mi}) , c'est-à-dire le

volume occupé par une mole du constituant pur ... Il s'agit du volume molaire partiel .

Cependant si on a un mélange idéal , les deux grandeurs sont identiques.

On peut regretter ce manque de rigueur pour un sujet d'ENS ...

Q20. En tenant compte de la pression et en supposant le volume molaire du benzène liquide indépendant de P, son potentiel s'exprime selon

$$\mu_{\text{benzene}} = \mu_{\text{benzene}}^* (T, P^\circ) + V_{m\text{benzene}} (P - P^\circ) + RT \ln x_{\text{benzene}}$$

Soit en respectant les indices indiqués : $\mu_1 = \mu_1^* (T, P^\circ) + V_{m1} (P - P^\circ) + RT \ln x_1$

La condition d'équilibre entre les deux compartiments s'écrit :

$$\mu_1^* (T, P^\circ) + V_{m1} (P_A - P^\circ) = \mu_1^* (T, P^\circ) + V_{m1} (P_B - P^\circ) + RT \ln x_1$$

$$\text{Soit } V_{m1} (P_A - P_B) = -RT \ln x_1 \text{ ou } V_{m1} \Pi = -RT \ln x_1$$

D'autre part $\ln x_1 = \ln(1-x_2)$ et pour $x_2 \ll 1$ $\ln x_1 \approx -x_2$, soit $V_{m1} \Pi = +RT x_2$

En revenant à la définition de la fraction molaire : $V_{m1} \Pi = RT \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

Pour une solution de PMMA dans le benzène $n_2 \ll n_1$ $V_{m1} \Pi \approx RT \frac{n_2}{n_1} = RT \frac{C_2 V_{sol}}{n_1}$

V_{sol} : volume total de la solution , on peut faire l'approximation $V_{\text{sol}} \approx V_{\text{solvant}} = V_1 = n_1 V_{m1}$

En conclusion : $V_{m1} \Pi \approx RT \frac{C_2 n_1 V_{m1}}{n_1}$: $\Pi \approx RTC_2$

Q21. La relation entre concentration molaire et concentration massique s'écrit $C_m = M C$ où M est la masse molaire .

On retrouve l'expression de l'énoncé .

L'osmose est un phénomène lié à la diffusion qui concerne le nombre d'entités et non leur masse , aussi il semble plus logique de déterminer le nombre d'entités par volume de solution , ce qui renvoie à la masse molaire en nombre et pas en masse .

D'autre part , un échantillon de polymère est constitué de différentes macromolécules qui se différencient par leur degré de polymérisation et donc par leur masse .

On peut relier l'osmose au nombre global de macromolécules qui se déplacent sans que leur constitution n'intervienne . Ainsi la masse que l'on peut déterminer est la masse globale .

Et à partir du nombre de macromolécules qui se déplacent et de la masse globale , on ne peut que déterminer une masse molaire moyenne qui s'exprime selon masse globale / nombre global , c'est à dire la masse molaire moyenne en nombre .

... c'est une proposition de réponse mais il serait bon de savoir ce que le concours attendait à ce niveau

Q22. La relation de la question Q21 indique que Π est proportionnelle à C_m . Or d'après les résultats expérimentaux , si on multiplie par 2 la concentration massique , la pression osmotique n'est pas multipliée par 2 : les résultats expérimentaux ne permettent pas de valider le modèle ... d'où la question suivante .

Q23. La masse molaire en nombre se déduit de l'ordonnée à l'origine de la droite représentée .

Soit $M_n \approx 1 / 7,5 \cdot 10^{-5} = \mathbf{13,3 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}}$

Enfin : $M_n \text{ DP}_n * M_{\text{monomère}} : \mathbf{DP_n 133}$

Quatrième partie Catalyse hétérogène

Q24 . Le caractère exothermique doit renvoyer à la fonction enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Or $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$

$K^\circ > 1 \Rightarrow \Delta_r G^\circ < 0$ et l'adsorption se traduit par une certaine organisation des espèces , soit une diminution du désordre donc $\Delta_r S^\circ < 0$

En conclusion $\Delta_r H^\circ < 0$: le processus est exothermique .

Q25 . Compte tenu des approximations indiquées $\Delta V = V_{(s)} - V_{\text{gaz}} \approx - V_{\text{gaz}} = - nRT/P$

Les valeurs de Q_{ad} sont données par la suite en kJ / mol , elles sont donc ramenées à une mole ; on prend $n = 1$ dans l'expression précédente

D'où $\frac{dP}{dT} = - \frac{Q_{\text{ad}} P}{RT^2}$ soit $\frac{dP}{P} = - \frac{Q_{\text{ad}} dT}{RT^2}$

Par intégration :
$$\boxed{\ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) = \frac{Q_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)}$$

La relation linéaire demandée concerne donc les grandeurs $\ln(P/P_{ref})$ et $1/T$

Si on trace les variations de $\ln(P/P_{ref})$ en fonction de $1/T$, on doit trouver une droite dont le coefficient directeur s'identifie à Q_{ad}/R

Q26. La physisorption met en jeu des interactions faibles (dizaine de kJmol^{-1}) de type Van der Waals ; d'où la possibilité de processus réversibles.

La chimisorption met en jeu des interactions plus fortes (centaine de kJmol^{-1}) c'est à dire des liaisons de type covalentes, plus difficiles à rompre, d'où un caractère plutôt irréversible.

Lors de la physisorption, les espèces qui s'adsorbent garde leur intégrité : par exemple, H_2 physisorbé reste H_2 .

Lors de la chimisorption, il se crée de nouvelles espèces. Par exemple dans le cas du dihydrogène la chimisorption peut être décrite comme une chimisorption dissociative ; les deux H ne sont plus liés entre eux, chacun est lié au nickel (Ni-H)

Q27. Soit n le nombre de sites disponibles dans le catalyseur solide ; la grandeur θ peut s'exprimer selon :

$$\theta = \frac{n(A(s))}{n} \text{ et alors le nombre de sites restant vacants s'exprime selon } n(s) = n(1 - \theta)$$

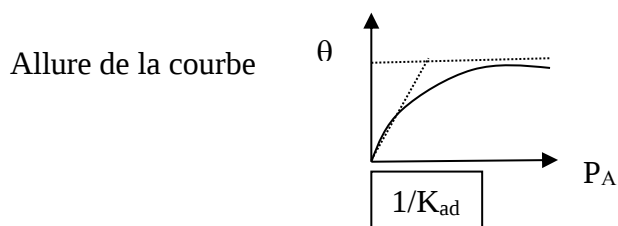
Si on applique la loi d'action des masses à l'équilibre (1), on obtient :

$$K_{ad} = \frac{a(A(s))}{a(s)} \frac{P^\circ}{P_A} ; \text{ pour la phase solide assimilée à un mélange de } A(s) \text{ et } (s), \text{ on prend comme activité}$$

$$\text{l'équivalent de la fraction molaire soit } a(A(s)) = \frac{n(A(s))}{n} = \theta \text{ et } a(s) = \frac{n(s)}{n} = 1 - \theta$$

$$\text{D'où } K_{ad} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \frac{P^\circ}{P_A}, \text{ ce que l'on peut réécrire } \theta = \frac{K_{ad} \frac{P_A}{P^\circ}}{1 + K_{ad} \frac{P_A}{P^\circ}}$$

Par abus d'écriture :
$$\boxed{\theta = \frac{K_{ad} P_A}{1 + K_{ad} P_A}}$$



Q28. On utilise la tangente à l'origine voir ci-dessus, elle coupe l'asymptote pour $P_A = 1/K_d$

Q29. On note w la fraction massique d'éthylène adsorbée à la surface du catalyseur, $w = (\text{masse d'éthylène adsorbé}) / \text{masse du catalyseur} = n(\text{éthylène ads}) M(\text{éthylène}) / \text{masse du catalyseur}$ et $n(\text{éthylène adsorbé}) = n(A(s)) = n_0 \theta$ avec les notations des questions précédentes.

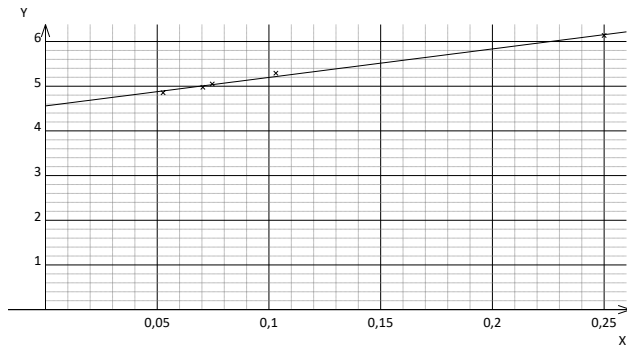
$$w = n_0 \theta M(\text{éthylène}) / \text{masse du catalyseur}$$

On en déduit que la fraction massique d'éthylène adsorbé est proportionnelle à θ , soit aussi

$$\theta = \alpha w$$

Or $\theta = \frac{K_{ad} P_A}{1 + K_{ad} P_A}$ soit $\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K_{ad} P_A} + 1$ d'où $\frac{1}{w} = \frac{\alpha}{K_{ad} P_A} + \alpha$

On trace alors $1/w$ en fonction de $1/P_A$



Modélisation

Ecart-type sur $Y=54,31 \cdot 10^{-3}$
 Intervalle de confiance à 95%
 $a=(6,4 \pm 1,1)$ coefficient directeur
 $b=(4,56 \pm 0,14)$

On en déduit **$K_{ad} 0,71$** . (ordonnée à l'origine / coeff directeur)

Approche cinétique :

Q30. en utilisant les indications de l'énoncé, on peut exprimer la vitesse d'absorption selon $v_a = k_a p (1 - \theta)$; $1 - \theta$: taux de sites vacants
 la vitesse de désorption selon $v_d = k_d \theta$

D'autre part $\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d$ soit $\frac{d\theta}{dt} = k_a p - (k_a p + k_d) \theta$

b) Lorsque l'état d'équilibre est atteint, il n'y a plus d'évolution, soit $\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{eq} = 0$

On en déduit $\theta_{eq} = \frac{k_a p}{(k_a p + k_d)}$ soit en introduisant $K = k_a / k_d$: $\theta_{eq} = \frac{Kp}{(1 + Kp)}$

On retrouve la relation précédente.

Mécanisme de réaction catalytique :

Q31. une réaction bimoléculaire met en jeu 2 entités réactives.

Q32. La vitesse globale de la réaction s'identifie à la vitesse de formation de AB, c'est-à-dire à la vitesse de la dernière étape du mécanisme proposé. Par analogie à l'expression de la vitesse d'adsorption, on a

$$r_{AB} = k \theta_A \theta_B$$

Q33. Le taux de sites vacants s'exprime selon **$1 - \theta_A - \theta_B$**

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d \theta_A - k \theta_A \theta_B \quad \frac{d\theta_B}{dt} = k'_a p_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k'_d \theta_B - k \theta_A \theta_B$$

Q34. Les équilibres (1) et (2) étant rapidement atteints, on peut considérer que

$$\frac{d\theta_A}{dt} \approx 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\theta_B}{dt} \approx 0$$

$$\text{Soit } k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d \theta_A - k \theta_A \theta_B = 0 \quad \text{et} \quad k'_a p_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k'_d \theta_B - k \theta_A \theta_B = 0$$

On introduit les conditions $k \theta_B \ll k_d$ et $k \theta_A \ll k'_d$:

$$k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d \theta_A \approx 0 \quad \text{et} \quad k'_a p_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k'_d \theta_B \approx 0$$

On en déduit $\theta_A = \frac{K p_A}{1 + K p_A + K' p_B}$ et $\theta_B = \frac{K' p_B}{1 + K p_A + K' p_B}$

Avec $K = \frac{k_a}{k_d}$ et $K' = \frac{k'_a}{k'_d}$

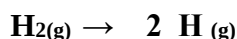
Q35. On retrouve alors la relation : $r_{AB} = \frac{k K K' p_B p_A}{(1 + K p_A + K' p_B)^2}$

Chimisorption dissociative de H₂

Q36. Ni est moins électronégatif que H ($\chi(\text{Ni}) = 1,8$; $\chi(\text{H}) = 2,2$) , les électrons se déplacent donc du nickel vers l'hydrogène ; on a alors une polarisation du type



Q37. Par définition , l'énergie de liaison est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour rompre cette liaison . Pour la liaison H-H , elle est associée à la transformation



on peut alors l'exprimer selon $E_l = E(2 \text{H}) - E(\text{H}_2)$

Sa valeur est de l'ordre de 430 kJmol⁻¹ . (cette valeur est fournie en fin d'enoncé...)

L'énergie de liaison est assimilée à l'enthalpie standard de la réaction dont le bilan est écrit ci-dessus .

Q38. Pour une distance r_1 très grande , la courbe I représente l'énergie potentielle de la molécule H₂ et la courbe II représente l'énergie potentielle d'un système constitué de deux atomes d'hydrogène séparés .

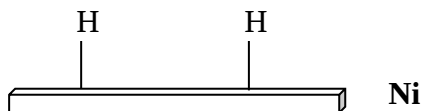
Alors D₁ , écart d'énergie entre les courbes I et II , s'identifie à la différence d'énergie entre la molécule H₂ et le système constitué de deux atomes d'hydrogène séparés :

$$D_1 = E(2 \text{H}) - E(\text{H}_2)$$

Il s'agit donc de l'énergie de liaison

$$D_1 = \text{énergie de la liaison H-H}$$

b. La grandeur D₂ est associée au minimum d'énergie de la courbe II ; minimum qui correspond au système (2H , Ni) dans son état le plus stable , c'est-à-dire à la structure la plus stable pour

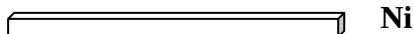


$$\text{Soit } E_{\min} = 2 E(\text{Ni-H})$$

On peut ainsi évaluer l'énergie de la liaison Ni-H mais attention , l'origine des énergies a été choisie égale à D₁ , d'où

$$E(\text{Ni-H}) = \frac{D_1 + D_2}{2} ; E(\text{Ni-H}) = 154 \text{ kJmol}^{-1}$$

Q38c D_3 est l'énergie associée à l'état le plus stable du système (molécule H_2 , catalyseur), soit



r_3 représente la distance minimale à laquelle la molécule de H_2 peut s'approcher de la surface du catalyseur sans se dissocier. On peut alors parler de **physisorption de la molécule de H_2** .

Q39.Chemin réactionnel :

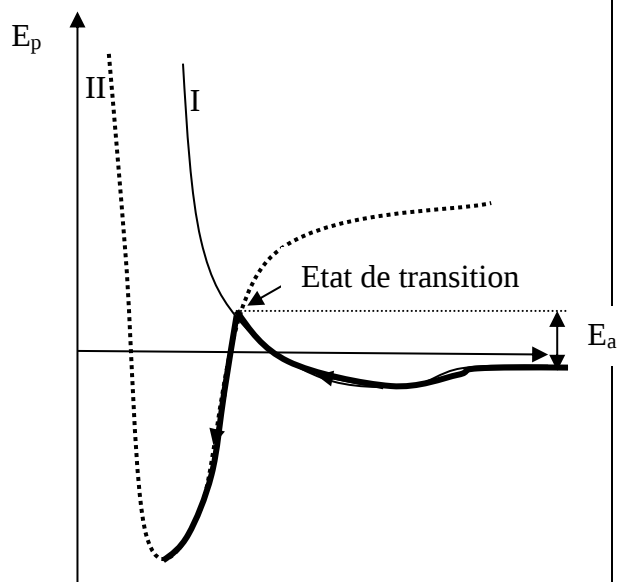
Comme pour une réaction élémentaire (cf théorie de l'état de transition), le chemin réactionnel est celui pour lequel l'énergie est minimale .

- le chemin réactionnel part de la courbe I relative à la molécule H_2
- le chemin réactionnel passe finalement par la courbe II : il y a dissociation de la molécule H_2
- l'état de transition correspond au maximum d'énergie sur le chemin réactionnel : il s'agit du point situé à l'intersection des deux courbes
- L'énergie d'activation s'identifie à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état de transition

A partir du graphe donné on peut considérer que

$$E_a \approx D_3$$

Par conséquent E_a est négligeable devant D_1 et D_2 : pour que l'hydrogénation se produise, il n'est pas nécessaire de fournir 430 kJmol^{-1} , énergie nécessaire à la dissociation de H_2 .



Annexe : CCINP , 2022

2 - Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O2 " étiré " et un atome de carbone représentés **figure 2**. L'axe internucléaire O–C–O est nommé Oz, l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.

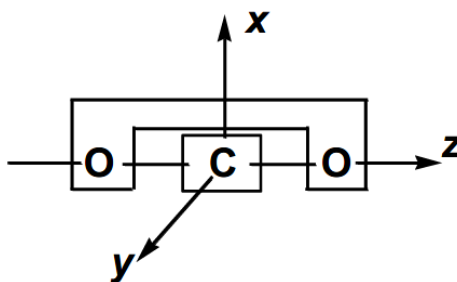


Figure 2 - Fragmentation du CO2 en O2 " étiré " et un atome de carbone

Le diagramme énergétique des OM du fragment O2 " étiré " est supposé sans interaction s – p. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O2 " étiré " et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin du problème 1, **tableaux 1 à 3**.

Q5. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.

Q6. Représenter le diagramme énergétique du fragment O2 " étiré " et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

Q7. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O2 " étiré " à celles des OA dont elles sont issues.

Q8. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O2 " étiré " par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

Q9. Construire le diagramme énergétique des OM de type π uniquement du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO2 et CO2⁺ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.

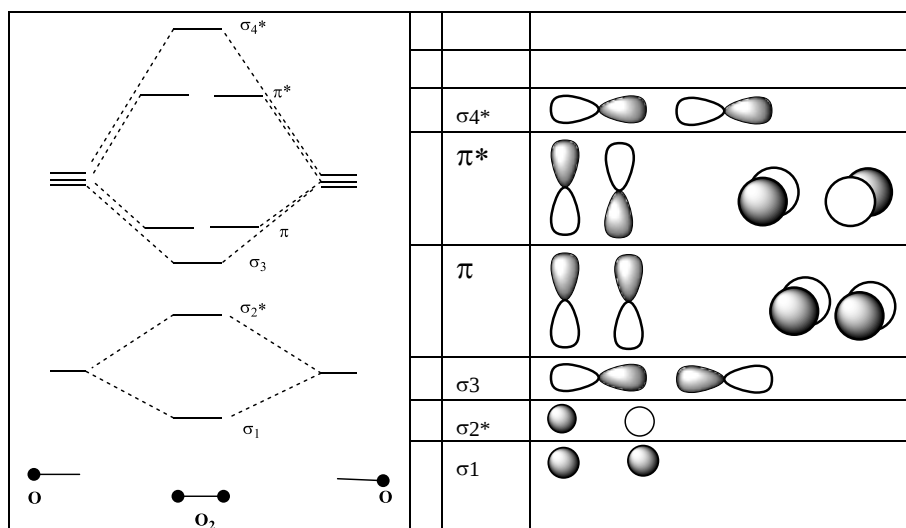
Q10. Nommer l'orbitale frontalière du CO2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H2CO3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (cf. partie suivante). Proposer un mécanisme pour sa formation.

Etude de la structure électronique du dioxyde de carbone (CCINP, PC, 2022)

IV1. Une orbitale atomique est caractérisée par 3 nombres quantiques : n , l , m

2s	2px	2py	2pz
$n=2, l=0, m=0$	$n=2, l=1, m=-1$	$n=2, l=1, m=0$	$n=2, l=1, m=1$

IV2. Le diagramme de O_2 « étiré » est analogue à celui de O_2 : cf cours



IV3. Pour « O_2 étiré », le recouvrement entre OA est faible : le niveau des OM est proche de celui des OA dont elles sont issues.

IV4. Les propriétés de symétrie des deux fragments sont indiquées ci-dessus :

	2s	2px	2py	2pz	σ_1	σ_2^*	σ_3	π_x	π_y	π_x^*	π_y^*	σ_4^*
Oxy	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A	A	A
Oxz	S	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S
Oyz	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S	S

Une condition pour que 2 orbitales puissent interagir est que leur recouvrement ne soit pas nul, ce qui est vérifié si elles présentent les mêmes propriétés de symétrie.

A partir du tableau précédent, les interactions possibles sont

Interaction à 3 orbitales $2s$, σ_1 , σ_3

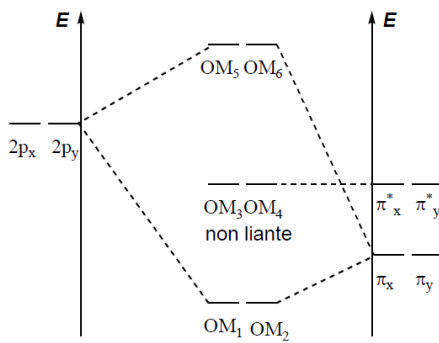
Interaction à 3 orbitales $2pz$, σ_2^* , σ_4^*

Interaction à 2 orbitales $2px$ - π_x

Interaction à 2 orbitales $2py$ - π_y

Les orbitales π_x^* et π_y^* ne donnent aucune interaction, elles conduiront à 2 orbitales non liantes.

IV5. Les orbitales de type π sont celles qui sont issues d'un recouvrement latéral et les deux orbitales non liantes.



On peut relier la longueur d'une liaison à sa force, elle-même reliée à l'indice de liaison.

A partir du diagramme des OM précédent rempli avec 8 électrons, on obtient pour CO_2 un indice de liaison $i = 0,5 (4 - 0) / 2$

Pour CO_2^+ , on a un électron en moins mais cet électron occupait une orbitale non liante : le nombre d'électrons sur des OM liantes ou antiliantes ne change pas. On retrouve le même indice de liaison.

Par conséquent les liaisons C-O ne varient pas d'une espèce à l'autre.

Orbitales frontalières de CO_2 :

- HO : de type π^*_x et π^*_y OM non-liante
- BV : OM avec forte contribution de la $2p_x(\text{C})$

Annexe 2 : E3A, PC, 2020

B. Stockage du dihydrogène : étude du phénomène d'adsorption

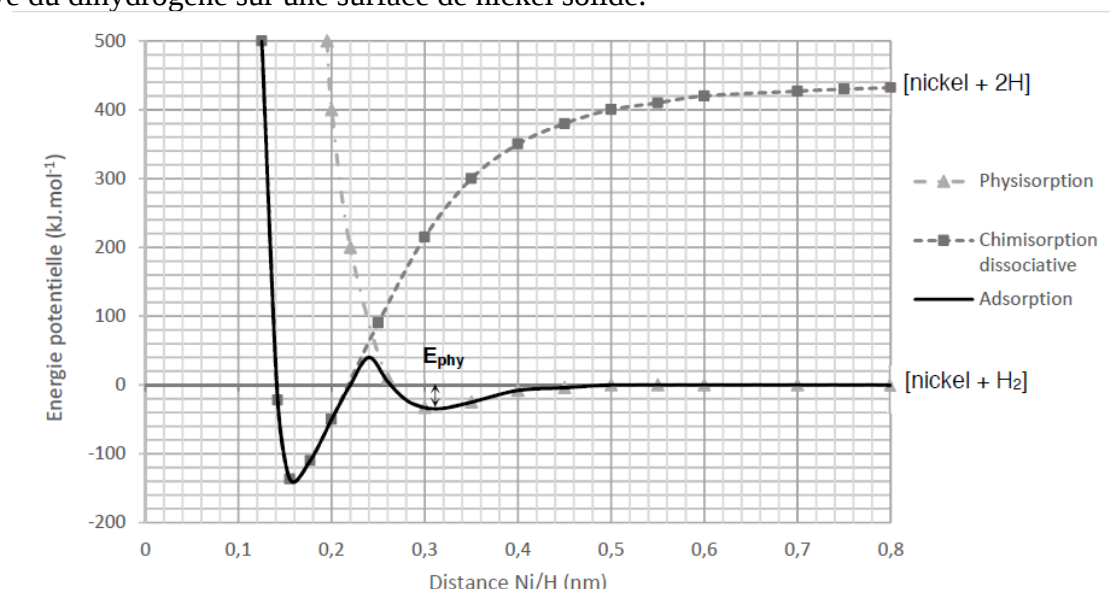
Nous nous intéresserons dans cette partie à la problématique du stockage du dihydrogène. Il existe actuellement trois façons de procéder : le stockage sous forme gazeuse à haute pression utilisé pour alimenter les piles à combustible (entre 350 et 700 bars, 25 °C), le stockage sous forme liquide à très basse température utilisé pour les lanceurs spatiaux (– 253 °C, 1 à 2 bars) et le stockage sous forme solide.

Les techniques de stockage « à haute pression » et « à très basse température » bien qu'extrêmement efficaces, peuvent se révéler très coûteuses et dangereuses. Afin de pallier ces problèmes, de nombreuses études sont actuellement menées autour du développement d'une technique de stockage sous forme solide.

Le stockage sous forme solide repose sur le phénomène d'adsorption du dihydrogène gazeux à la surface d'un matériau.

Document 5

On donne les courbes énergétiques associées aux phénomènes de physisorption et de chimisorption dissociative du dihydrogène sur une surface de nickel solide.



Q41 - Nommer les trois différentes interactions de Van der Waals. De quel(s) paramètre(s) moléculaire(s) dépend(ent) chacune d'entre elles ?

Q42 - Laquelle ou lesquelles de ces interactions faut-il considérer pour appréhender le phénomène de physisorption du dihydrogène sur le nickel ?

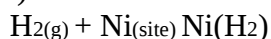
Q43 - En déduire une explication pour l'évolution des énergies de physisorption du tableau ci dessous.

Adsorbat	H ₂	N ₂	Propane	Benzène
E _{phy} (kJ.mol ⁻¹)	3,8	11,7	27,2	42

Au cours du phénomène de chimisorption dissociative, la molécule de dihydrogène perd son intégrité.

Q44 - En vous basant sur le **document 5**, déterminer graphiquement l'énergie d'activation, notée « E_a », nécessaire pour qu'une molécule de dihydrogène physisorbée à la surface du nickel se chimisorbe de façon dissociative. Quelle serait la longueur des liaisons Ni-H ainsi formées ?

L'enjeu majeur dans le domaine du stockage sous forme solide est de développer des matériaux sur lesquels il est possible de stocker une grande quantité de dihydrogène qui soit facilement disponible par désorption. Afin de comprendre le principe et les enjeux du stockage par adsorption, on s'intéresse à la cinétique de la physisorption de H_{2(g)} sur une surface de Ni_(s) possédant N sites d'adsorption et une concentration surfacique en site d'adsorption disponible θ (en mol.m⁻²) :



On définit k_a et k_d les constantes de vitesse associées respectivement aux phénomènes d'adsorption et de désorption. Les expériences sont menées dans une enceinte fermée dans laquelle la pression partielle en dihydrogène P(H₂) et la température sont supposées constantes et sont imposées par l'expérimentateur.

On suppose pour cette étude que l'adsorption est monocouche, que tous les sites atomiques sont équivalents, que la surface est parfaitement plate à l'échelle macroscopique et que l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Les vitesses d'adsorption et de désorption (en mol.m⁻².s⁻¹) s'expriment en fonction du taux de recouvrement θ correspondant au rapport entre le nombre de sites occupés par une molécule de dihydrogène et le nombre total de sites disponibles :

$$v_a = k_a(1 - \theta)P(\text{H}_2) \quad \text{et} \quad v_d = k_d\theta.$$

Q45 - Donner l'unité (unités dérivées du Système International autorisées) des constantes de vitesse k_a et k_d. Le taux de recouvrement évolue au cours du temps selon l'équation :

$$N \frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d.$$

Q46 - Sachant qu'à t = 0 le taux de recouvrement est nul, déterminer l'équation $\theta = f(t)$ en fonction de k_a, k_d, P(H₂) et θ .

Q47 - En déduire que lorsque l'équilibre de physisorption est atteint, on a :

$$\theta = \theta_{eq} = \frac{KP(\text{H}_2)}{1 + KP(\text{H}_2)}.$$

Exprimer K (coefficient d'adsorption) en fonction de k_a et k_d.

Q48 - Sachant que θ est un paramètre intensif, calculer la variance du système. Justifier que la fonction $\theta_{eq} = f(P(\text{H}_2))$ soit appelée « isotherme » de Langmuir.

Dans l'hypothèse où toutes les molécules de dihydrogène seraient non plus physisorbées, mais chimisorbées de façon dissociative à la surface du catalyseur, il est possible de montrer que l'expression de l'isotherme de Langmuir s'écrit :

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{KP(\text{H}_2)}}{1 + \sqrt{KP(\text{H}_2)}}.$$

Q49 - À partir du **document 6**, justifier si les molécules de dihydrogène ont plutôt tendance à se physisorber ou à se chimisorber de façon dissociative à la surface du nickel. Toute démarche d'investigation, même non aboutie, sera valorisée.

Document 6

Ci-dessous l'isotherme de Langmuir expérimentale à 298 K associée à l'adsorption du dihydrogène sur une surface de nickel solide. Les abscisses et ordonnées des points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous. Le stockage sous forme solide ne nécessite pas d'utiliser de hautes températures ou pressions comme c'est le cas pour le stockage sous forme gazeuse ou liquide, c'est l'intérêt majeur de ce procédé.

θ_{eq}	$P(\text{H}_2)$ (en Pa)
0	0
0,287	440,00
0,500	1 200,0
0,647	2 372,0
0,767	4 812,0
0,900	10 000
0,967	27 326

