

# Corrigé Mines-Ponts PC 2008, partie A, chimie inorganique

par Michaël Hoff, lycée aux Lazaristes, Lyon, [michael.hoff@wanadoo.fr](mailto:michael.hoff@wanadoo.fr)  
et Stéphane Cortot, lycée Janson de Sailly, Paris, [steph.cortot@yahoo.fr](mailto:steph.cortot@yahoo.fr)

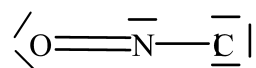
Remarques préliminaires :

- Sujet conforme au programme, mais la plupart des questions manquent cruellement d'originalité. C'est assez décevant pour un concours de ce niveau... Il n'y a guère que le diagramme d'OM final qui amène un peu à réfléchir, bien que tout ceci paraisse artificiel au vu des simplifications employées...
- En reformulant les questions sur le diagramme potentiel-pH et en supprimant la question sur l'infrarouge, ce sujet peut très bien convenir pour des PCSI, option PC.

## Partie A : quelques propriétés physico-chimiques des dérivés oxygénés de l'azote

### Formation du monoxyde d'azote

1-



En VSEPR, NOCl est de type AX<sub>2</sub>E, c'est-à-dire de géométrie coudée, avec un angle un peu inférieur à 120°.

2-  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NOCl}, \text{g}) = 77,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{NO}, \text{g}) + S^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) - 2 S^\circ(\text{NOCl}, \text{g}) = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ = -RT \ln K(T_1) \quad \text{d'après l'approximation d'Ellingham}$$

Soit 
$$T_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{77,0 \cdot 10^3}{120 - (-13)} = 580 \text{ K}$$

· D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique de la réaction, soit ici dans le sens direct puisque  $\Delta_r H^\circ > 0$



|    |       |   |   |
|----|-------|---|---|
| El | $n_0$ | 0 | 0 |
|----|-------|---|---|

|    |                |            |           |
|----|----------------|------------|-----------|
| EF | $n_0(1-2\tau)$ | $2n_0\tau$ | $n_0\tau$ |
|----|----------------|------------|-----------|

$$K(T_1) = \frac{p(\text{Cl}_2)p(\text{NO})^2}{p(\text{NOCl})^2 p^\circ} = \frac{n(\text{Cl}_2)n(\text{NO})^2}{n(\text{NOCl})^2 n_{\text{tg}}} \cdot \frac{p}{p^\circ} = \frac{4\tau^3}{(1-2\tau)^2(1+\tau)} \cdot \frac{p}{p^\circ} \quad \text{avec } p = 0,2 \text{ bar}$$

$$\text{d'où } 4\tau^3 = (1-2\tau)^2(1+\tau) \quad \text{soit} \quad \tau = \frac{1}{3}$$

$$\text{et, au bilan : } n(\text{NOCl}) = \frac{n_o}{3} \quad n(\text{NO}) = \frac{2n_o}{3} \quad n(\text{Cl}_2) = \frac{n_o}{3}$$

4- Faisons une différentiation logarithmique

$$\ln K = \ln n(\text{Cl}_2) + 2 \ln n(\text{NO}) - \ln n_{\text{tg}} - 2 \ln n(\text{NOCl}) + \ln \frac{p}{p^{\circ}}$$

$$\text{d'où } 0 = \frac{dn(\text{Cl}_2)}{n(\text{Cl}_2)} + 2 \frac{dn(\text{NO})}{n(\text{NO})} - \frac{dn_{\text{tg}}}{n_{\text{tg}}} - 2 \frac{dn(\text{NOCl})}{n(\text{NOCl})} + \frac{dp}{p} \quad \text{comme T est constante}$$

$$\text{et } 0 = \frac{3d\xi}{n_o} + \frac{6d\xi}{n_o} - \frac{3d\xi}{4n_o} + \frac{12d\xi}{n_o} + \frac{dp}{p}$$

en remplaçant avec les quantités de matière de la question précédente.

$$\text{soit finalement } d\xi = \frac{dp}{p \left( -\frac{3}{n_o} - \frac{6}{n_o} + \frac{3}{4n_o} - \frac{12}{n_o} \right)} = -\frac{4n_o dp}{81p} > 0 \quad \text{si } dp < 0$$

Une légère diminution isotherme de la pression provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens 1, ce qui était prévisible par la loi de Le Châtelier.

5- D'après ce qui précède, on a donc intérêt à travailler à basse pression et à haute température pour synthétiser le monoxyde d'azote.

### ***Le monoxyde d'azote, intermédiaire réactionnel***

*Remarque : il est curieux de dire seulement dans cette partie que "tous les gaz sont supposés parfaits" alors qu'on a déjà utilisé largement cette hypothèse dans les questions de la partie précédente...*

$$\begin{array}{l} \text{6-} \quad \text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \\ \begin{array}{cccc} t = 0 & n_o & 0 & 0 \\ t_{\infty} & 0 & 2n_o & \frac{1}{2} n_o \end{array} \\ p_i = \frac{n_o RT}{V} \quad \text{et} \quad p_f = \frac{5n_o RT}{2V} = \frac{5}{2} p_i = 8,5 \text{ bar} \end{array}$$

$$\text{7-} \quad \text{Faisons l'hypothèse d'un ordre 1. On montre alors que : } \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p^{\circ}} = -k.t + \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$

$\ln p(\text{N}_2\text{O}_5) = f(t)$  doit donc être une droite : c'est bien ce qu'on observe ! La réaction est d'ordre 1.

· A t = 7 s :  $p(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2} p_i$  soit  $k = \frac{\ln 2}{t} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

8- De la loi de la question 7, on déduit que :  $n(\text{N}_2\text{O}_5) = n_0 \cdot \exp(-kt)$

Or  $n_{\text{tg}} = n(\text{N}_2\text{O}_5) + \frac{5}{2} (1 - n(\text{N}_2\text{O}_5)) = \frac{5}{2} n_0 - \frac{3}{2} n_0 \cdot \exp(-kt)$

D'où  $p = p_i \left( \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \exp(-kt) \right)$

9- Le mécanisme est par stades (pas de séquence fermée indépendante de la 1<sup>e</sup> étape)

10-  $v_2 = k_2 \cdot [\text{NO}_3] \cdot [\text{NO}_2] = k_2 K_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$

Où, comme l'équilibre 1 est réalisé :  $v_1 = v_{-1}$  soit  $k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} \cdot [\text{NO}_3] \cdot [\text{NO}_2]$

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$v_2 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Donc

· Là se pose un problème de définition de la vitesse de la réaction...

☞ D'après l'équation de la réaction, on définit la vitesse par l'une des expressions suivantes :

$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$  ou  $v = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$  ou  $v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$  ... expressions qui ne sont égales que si tous les intermédiaires sont en concentration négligeable, ce qui n'est pas le cas ici pour  $\text{NO}_3$ .

La définition qui conduit au calcul le plus simple est  $v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2v_2$ . On trouve donc un facteur « 2 » :  $v = 2k_2 K_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$

Mais le choix de la vitesse de formation de  $\text{O}_2$  plutôt que celle de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  pour définir la vitesse n'est pas évidente, dans la mesure où c'est  $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$  qu'on est sensé suivre à la question précédente.

$$k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \dots$$

☞ On peut penser que l'énoncé considère simplement  $v = v_2$  et

### **Titration du monoxyde d'azote en solution aqueuse**

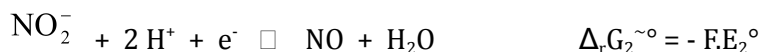
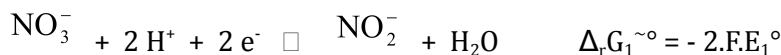


12- On place les espèces de bas en haut selon les no croissants, et de gauche à droite de la plus acide à la plus basique.

Soit, à l'aide du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$  : A =  $\text{NO}_3^-$ , B =  $\text{NO}$ , C =  $\text{NO}_2^-$

Ce sont des domaines de prédominance.

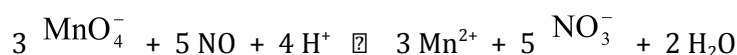
(quoique pour les frontières A/B et C/B, dire qu'un gaz *prédomine* sur une espèce dissoute est assez douteux...)



$$E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = 0,96 \text{ V}$$

d'après la loi de Hess :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$  soit

14- Si on place les droites des couples du manganèse sur le diagramme E-pH, on constate que  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{MnO}_2$  ont des domaines disjoints avec NO. Il se produira donc la réaction :



On peut tirer des potentiels de Nernst les potentiels standard des couples du manganèse en se plaçant à pH = 0 :

$$E_4^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V} \quad E_5^\circ(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

En passant par les  $\Delta_r G^\circ$ , on trouve que :

$$E_6^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \frac{3E_4^\circ + 2E_5^\circ}{5} = 1,51 \text{ V}$$

$$K = 10^{\frac{15(E_6^\circ - E_3^\circ)}{0,06}} \approx 10^{150} \gg 1$$

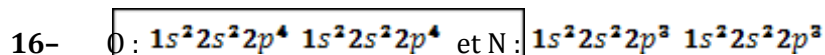
La réaction peut bien servir pour un titrage.

15- On peut réaliser un dosage en retour :

- introduire une solution aqueuse de quantité connue de  $\text{MnO}_4^-$  en excès. Agiter longuement.

- doser l'excès de permanganate, par exemple avec du thiosulfate, jusqu'à disparition de la couleur violette...

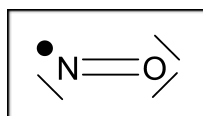
## Diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote



On cite le principe de Pauli et la règle de Klechkowski.

Les deux électrons  $1s$   $1s$  sont les électrons de cœur et les autres sont les électrons de valence.

17-



**18-** Dans le modèle de Slater, chaque électron est décrit par une orbitale atomique d'un atome hydrogénoïde, avec les ajustements suivants :

- Le numéro atomique du noyau est remplacé par le numéro atomique effectif  
 $Z^* = Z - \sigma$  , où  $\sigma$  est la constante d'écran due aux autres électrons ;
- Le nombre quantique principal de l'OA est remplacé par un nombre quantique effectif  
 $n^*$  ;

- La partie radiale de l'OA est modifiée ; le rayon de l'OA vaut alors :  

$$r = \frac{a_0 \cdot n^{*2}}{Z^*}$$

**19-** Constante d'écran sur un électron  $2s$  ou  $2p$  de l'oxygène :

$$\sigma_{2s,2p} = 2 \times 0,85 + 5 \times 0,35 = 3,45$$

Numéro atomique effectif ressenti par un électron  $2s$  ou  $2p$  de l'oxygène :

$$Z_{2s,2p}^* = 8 - 3,45 = 4,55$$

Constante d'écran sur un électron  $2s$  ou  $2p$  de l'azote :

$$\sigma_{2s,2p} = 2 \times 0,85 + 4 \times 0,35 = 3,10$$

Numéro atomique effectif ressenti par un électron  $2s$  ou  $2p$  de l'azote :

$$Z_{2s,2p}^* = 7 - 3,10 = 3,90$$

Ce modèle très simplifié révèle que les électrons de valence de l'oxygène ressentent une charge effective de la part du noyau plus importante :

les OA de l'oxygène sont donc plus profondes en énergie que celles de l'azote.

**20-** L'oxygène (colonne 16) étant situé à droite de l'azote (colonne 15) dans la deuxième période de la classification, on sait que l'électronégativité de l'oxygène est supérieure...

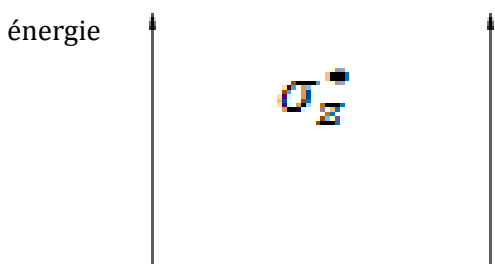
*Quant au lien avec la question précédente, je ne sais pas quelle réponse était attendue par le concepteur du sujet...*

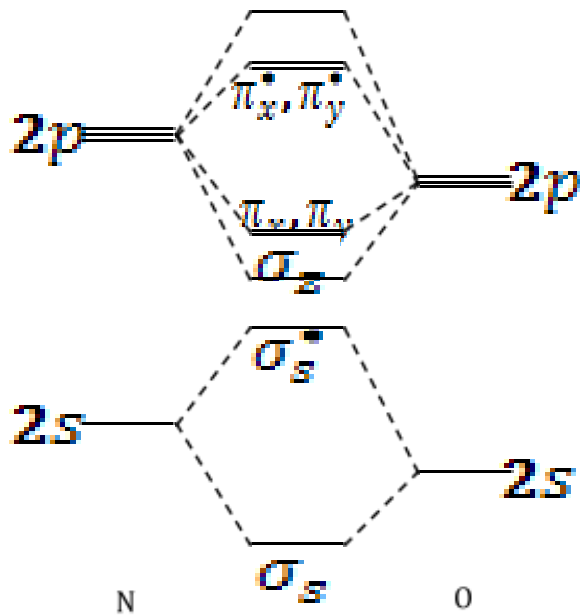
*Si on s'en tient à l'échelle d'électronégativité de Mulliken (la seule dont la définition doit être connue des élèves), alors l'électronégativité est la moyenne entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique (à une constante près).*

*Les OA de l'oxygène étant plus basses en énergie que celles de l'azote, on pourrait s'attendre à ce que l'énergie d'ionisation de O soit supérieure à celle de N. Or on sait qu'il n'en est rien à cause de l'effet de désappariement...  $E_i(O) < E_i(N)$  , mais la différence est très faible, inférieure à 1 eV.*

*Dans le cas de l'affinité électronique, l'effet de spin ne joue plus, le nouvel électron s'appariant dans les deux cas. On a donc  $A_e(O) > A_e(N)$  en liaison avec la profondeur des OA. La différence est plus nette que dans le cas de l'énergie d'ionisation (supérieure à 1 eV). C'est donc ce terme qui l'emporte dans la moyenne de Mulliken...*

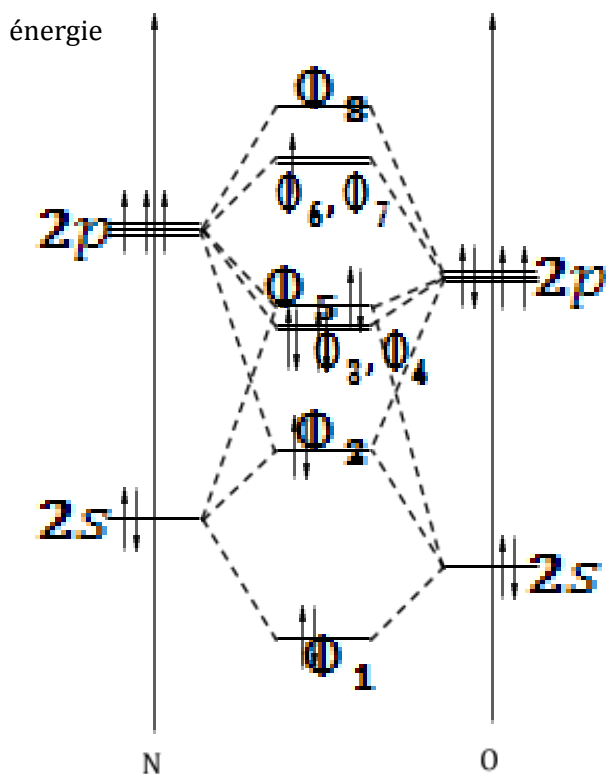
**21-** Si on néglige le recouvrement entre  $2s$  et  $2p_z$  , on obtient le diagramme non corrélé :



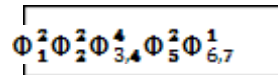


22- En prenant en compte l'interaction  $s\ s / p_z\ p_z$ , on obtient le diagramme corrélé (les indications permettaient de retrouver l'ordre des OM).

- Le système **sigma** est constitué des 4 OM  $\Phi_1\ \Phi_1$ ,  $\Phi_2\ \Phi_2$ ,  $\Phi_5\ \Phi_5$  et  $\Phi_8\ \Phi_8$ , obtenues par combinaison des OA  $2s\ 2s$  et  $2p_z\ 2p_z$  de l'azote et de l'oxygène.
- Le système **pi** est le même que celui de la question 21 :  $\Phi_3, \Phi_4\ \Phi_3, \Phi_4 = \pi_x, \pi_y\ \pi_x, \pi_y$  et  $\Phi_6, \Phi_7\ \Phi_6, \Phi_7 = \pi_x^*, \pi_y^*\ \pi_x^*, \pi_y^*$ , obtenues par combinaison des OA  $2p_x\ 2p_x$  entre elles pour  $\pi_x\ \pi_x$  et  $\pi_x^*\ \pi_x^*$ , et des OA  $2p_y\ 2p_y$  entre elles pour  $\pi_y\ \pi_y$  et  $\pi_y^*\ \pi_y^*$ .



Configuration électronique de NO dans son état fondamental :



23-  $\sigma_1 \sigma_1$  et  $\sigma_5 \sigma_5$  sont les OM  $\sigma_s \sigma_s$  et  $\sigma_z \sigma_z$  perturbées, donc liantes ;  $\sigma_2 \sigma_2$  est  $\sigma_s^* \sigma_s^*$  perturbée, donc antiliante. La configuration électronique de NO possède 8 électrons

liants et 3 antiliants, soit un indice de liaison  $i_{NO} = \frac{8-3}{2} = 2,5$  .  
 $i_{NO} = 2,5$

En arrachant un électron à NO pour obtenir  $NO^+ NO^+$  , on enlève un électron de l'orbitale

antiliante  $\sigma_6 \sigma_6$  (ou  $\sigma_7 \sigma_7$  ). L'indice de liaison devient  $i_{NO^+} = \frac{8-2}{2} = 3$  ,  
ce qui traduit une liaison plus forte et plus courte que pour NO.

En ajoutant un électron à NO pour obtenir  $NO^- NO^-$  , on ajoute un électron dans l'orbitale

antiliante  $\sigma_6 \sigma_6$  (ou  $\sigma_7 \sigma_7$  ). L'indice de liaison devient  $i_{NO^-} = \frac{8-4}{2} = 2$  ,  
ce qui traduit une liaison moins forte et plus longue que pour NO.

24- En modélisant chaque liaison comme un oscillateur harmonique de constante de force

$k$  , on peut exprimer la fréquence propre de cet oscillateur par  $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  , où  $\mu$   
 $\mu$  est la masse réduite des deux atomes engagés dans la liaison.

Le rayonnement infrarouge absorbé est alors de longueur d'onde  $\lambda = \frac{c}{v} = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$

$$\lambda = \frac{c}{v} = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} .$$

On peut alors calculer :

On remplace par la valeur de la racine carrée donnée dans l'énoncé :

$$\sqrt{\frac{k_{C=O}}{k_{NO}}} \approx 0,95 \times \frac{5,26}{5,88}$$

Cette valeur est inférieure à 1, on en déduit donc :  $k_{NO} > k_{C=O}$

On procède de même pour le rapport :

Il est clair que  $0,95 \times 5,26 > 4,66$  , donc

Finalement, on a établi :  $k_{C=O} < k_{NO} < k_{C-Cl}$

Ce classement révèle que la liaison NO est de force intermédiaire entre une liaison double  $C=O$   $C=O$  et une liaison triple  $C\equiv C$ , ce qui est compatible avec l'indice de liaison 2,5 trouvé à la question précédente.

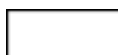
### Propriétés complexantes du monoxyde d'azote

25- On commence par écrire la configuration électronique du fer dans son état fondamental.

Fe :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . On en déduit que le fer est situé dans la ligne numéro 4 et dans la colonne 8. Le ruthénium est donc situé ligne 5, colonne 8.

On en déduit la configuration électronique du ruthénium en écrivant la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer  $4d^6$   $4d^6$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$



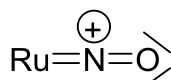
Le ruthénium a donc pour numéro atomique :  $Z = 44$   $Z = 44$ .

26- Je pense que l'énoncé attend que l'on rappelle que le ruthénium étant lacunaire, c'est un **acide de Lewis**, que la pyridine est, par le doublet non liant de l'azote, une **base de Lewis**, et qu'il s'établit donc une **liaison coordinative** entre les deux.

La pyridine est neutre, le complexe est neutre et contient deux ions chlorure  $Cl^-$   $Cl^-$ , il s'agit donc de l'ion  $Ru^{2+}$   $Ru^{2+}$  :

Le ruthénium est au nombre d'oxydation  $+II$   $+II$

27- La linéarité autour de l'azote (type VSEPR  $AX_2$   $AX_2$ ) conduit à exclure tout doublet non liant ou électron célibataire sur l'azote, d'où la structure :



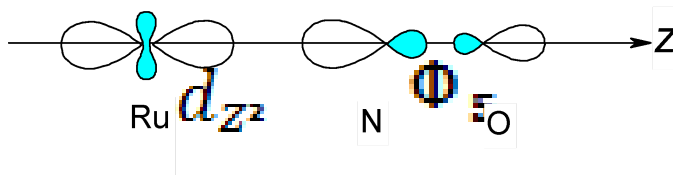
L'azote étant neutre dans NO et l'oxygène étant resté neutre, on en déduit qu'il y a eu

transfert d'un électron de l'azote vers le ruthénium.

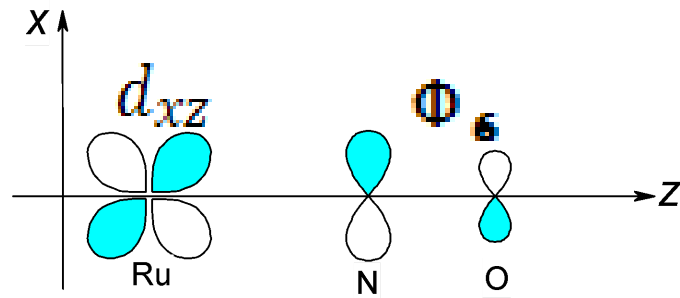
28- Ce résultat montre que la liaison entre Ru et NO est beaucoup plus forte que la liaison entre Ru et la pyridine. Ceci est compatible avec le fait que l'une s'apparente à une liaison double, alors que l'autre est une liaison coordinative simple...

29- Selon la question 22, les orbitales de NO à prendre en compte sont  $\Phi_5$   $\Phi_5$  et  $\Phi_6$ ,  $\Phi_7$   $\Phi_6$ ,  $\Phi_7$ .

L'orbitale  $\Phi_5$   $\Phi_5$  possède des lobes développés sur l'axe NO, qui est justement l'axe  $z$   $z$  à cause de la linéarité. Elle ne donne de recouvrement qu'avec l'orbitale  $d_{z^2}$   $d_{z^2}$  :



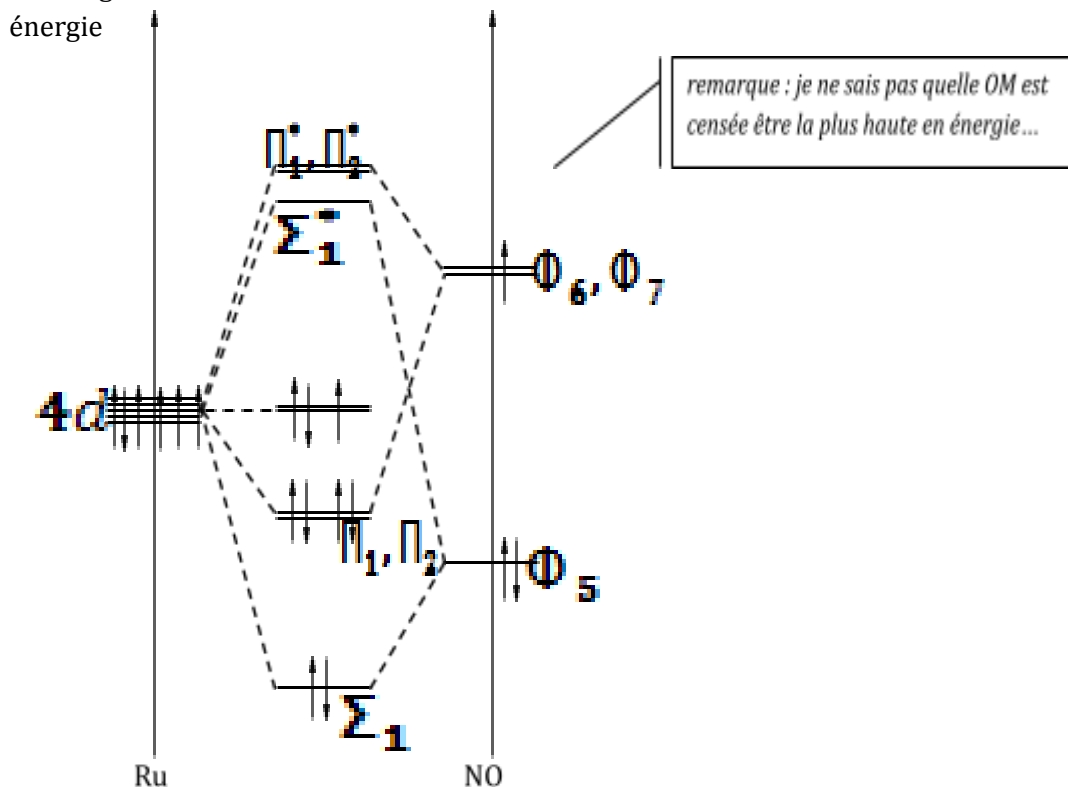
L'orbitale  $\Phi_6$   $\Phi_6$  (que l'on convient être  $\pi_x^*$   $\pi_x^*$ ) ne donne quant à elle de recouvrement qu'avec l'orbitale  $d_{xz}$   $d_{xz}$  :



Il en va de même entre  $\Phi_7 = \pi_y^*$ ,  $\Phi_7 = \pi_y^*$  et  $d_{yz}$   $d_{yz}$ .

Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$   $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$   $d_{xy}$  restent non liantes.

30- Diagramme de l'entité NO :



31- Les deux électrons de l'orbitale  $\Sigma_1$   $\Sigma_1$  sont portés plutôt par NO.

Les OM  $\pi_1, \pi_2$   $\pi_1, \pi_2$  sont de caractère majoritairement ruthénium. Si on y ajoute les trois électrons des OM non liantes, on trouve 7 électrons majoritairement portés par le ruthénium.

Il semble donc bien y avoir transfert d'un électron de NO vers le ruthénium.