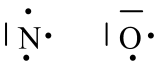
Chimie – exercice 1

1. Les structures électroniques des atomes d'azote et d'oxygène sont respectivement :

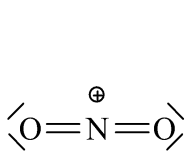
N : $1s^2 2s^2 2p^3$ et O : $1s^2 2s^2 2p^4$

La représentation de Lewis de la couche de valence est :

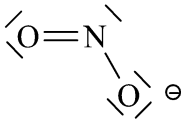


NOTE : En toute rigueur, seule la représentation de Lewis d'une molécule a un sens…

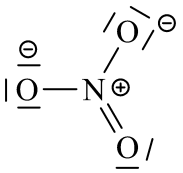
2. **a)** Les formules de Lewis des divers ions sont :



ion nitronium



ion nitrite



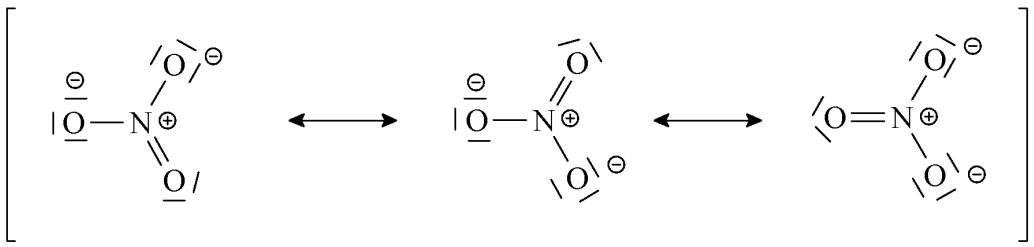
ion nitrate

NOTE : Ne pas confondre *environnement électronique* et *structure géométrique*…

L'atome d'azote est de type AX_2 dans l'ion nitronium. L'environnement électronique est digonal, l'angle ONO est de 180 degrés.

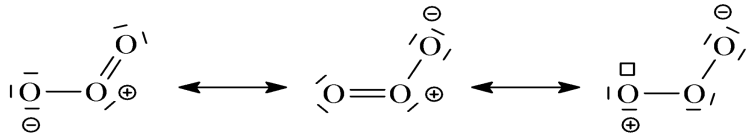
Pour l'ion nitrite, l'atome d'azote est de type AX_2E, l'environnement électronique est trigonal plan et la molécule est coudée. L'angle ONO est légèrement inférieur à 120 degrés car le doublet non liant occupe plus de place au voisinage de l'atome d'azote.

Pour l'ion nitrate, l'atome d'azote est de type AX_3, l'environnement électronique est trigonal plan et les trois atomes d'oxygène occupent les sommets d'un triangle équilatéral. L'angle ONO est égal à 120 degrés. Expérimentalement, les trois atomes d'oxygène sont équivalents et les trois distances $N-O$ sont égales. Les électrons sont par conséquent délocalisés, ce dont nous rendons compte par l'écriture de formules mésomères :

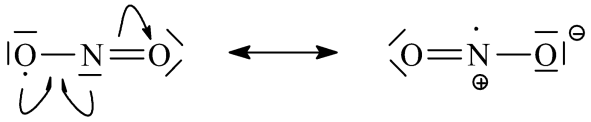


ion nitrate

b) L'ion nitrite est isoélectronique de l'ozone ou *trioxygène* O_3 :



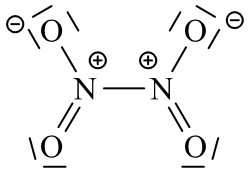
3. **a)** Les formules mésomères du dioxyde d'azote sont représentées ci-après.



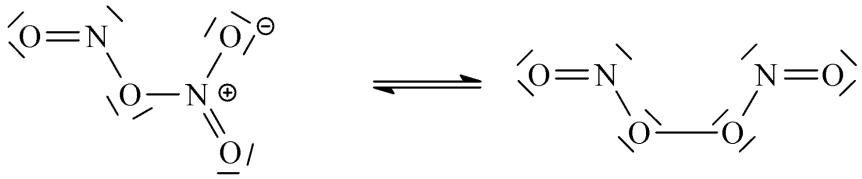
b) La présence d'un électron célibataire (le nombre d'électrons est impair) entraîne le paramagnétisme du composé.

4. **a)** Le dioxyde d'azote est de couleur rousse.

b) Il existe en fait plusieurs structures pour le tétraoxyde de diazote, en équilibre. La structure symétrique est la suivante :



NOTE : les deux autres structures sont représentées ci-après. Elles sont présentes dans le composé liquide et permettent de rendre de compte des propriétés d'ionisation de ce composé. Elles présentent des liaisons *peroxo*.



c) L'appariement des électrons célibataires lors de la formation du dimère entraîne la perte du paramagnétisme.

Chimie – exercice 2

1. Par définition le coefficient de dissociation d'un composé est égal au rapport de la quantité de matière dissociée à la quantité de matière apportée.

2. **a)** Le bilan de matière est traduit dans le tableau ci-après.

	HX	H_2	X_2
état initial	n_0	0	0

état d'équilibre	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\frac{\alpha}{2}$	$n_0\frac{\alpha}{2}$

Le produit-quotient de réaction s'exprime comme suit, sachant que la réaction se déroule en phase gazeuse et que – hypothèse implicite – les gaz forment un mélange parfait de gaz parfaits :

$$\Pi = \frac{\left(\frac{p(H_2)}{p^\circ}\right)^{1/2}\left(\frac{p(X_2)}{p^\circ}\right)^{1/2}}{\frac{p(HX)}{p^\circ}}$$

À l'équilibre chimique, nous avons $\Pi_{éq} = K^\circ$

Après simplifications, sachant que $p(A) = \frac{n(A)}{n(gaz)}p$, il vient la relation : $K^\circ = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)}$

Nous en déduisons : $\alpha = \frac{2K^\circ}{1+2K^\circ}$

b) Le coefficient de dissociation ne dépend donc que de la température. Il est clair que, pour ce système, la pression n'est pas facteur d'équilibre puisqu'elle n'apparaît pas dans l'expression du produit-quotient de réaction.

c) La variance du système en équilibre est définie comme la différence entre le nombre de paramètres intensifs de description et le nombre de relations indépendantes qui existent entre ces paramètres.

NOTE : Il est conseillé de calculer la variance du système le plus général puis d'envisager les particularisations apportées. On définit alors une « variance réduite » qui représente le nombre de degrés de liberté du système.

Ici le système ***le plus général*** est décrit par 5 paramètres intensifs : les 3 fractions molaires y_i, la pression et la température.

Il existe deux relations entre ces paramètres : $\sum y_i = 1$ (1) et $\Pi_{éq} = K^\circ$ (2)

La variance du système le plus général est donc égale à 3.

Il faut maintenant tenir compte de la particularisation apportée par le fait que l'état initial est constitué du seul halogénure d'hydrogène, ce qui implique la relation $n(H_2) = n(X_2)$ soit :

$$y(H_2) = y(X_2)$$

Par ailleurs, la pression n'est pas facteur d'équilibre et aucune des relations précédentes ne permet de la calculer à partir de la température et/ou des fractions molaires. **Par conséquent, la donnée de la pression est impérative**.

Nous en déduisons que le nombre de degrés de liberté du système est égal à 1, ce qui montre que la donnée de la température permet le calcul des fractions molaires des constituants et donc, du coefficient de dissociation de l'halogénure d'hydrogène.

NOTE : Il est possible de calculer la valeur de la variance en utilisant le théorème de Gibbs : $v = c + 2 - \phi$. c désigne le nombre de constituants indépendants, autrement dit le nombre de constituants chimiques diminué du nombre d'équations bilans indépendantes les liant – ici $c = 2$. φ désigne le nombre de phases (égal à 1) et le nombre 2 représente le nombre de paramètres physiques d'état (la pression et la température). Nous obtenons $v = 3$ comme précédemment. Il faut retrancher une unité (la relation particulière entre fractions molaires) et une seconde (la pression n'est pas facteur d'équilibre) à ce nombre pour obtenir le nombre de degrés de liberté du système particularisé.

3. La relation entre la constante d'équilibre de l'équation (1) et l'enthalpie libre standard de formation est : $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -RT \ln K^\circ_{(1)} = -\Delta_f G^\circ_{HX}$

Il vient donc $K^\circ = \exp\left[\dfrac{\Delta_f G^\circ(T)_{HX}}{RT}\right]$ et $\alpha(T, HX) = \dfrac{1}{1 + \dfrac{1}{2}\exp\left[-\dfrac{\Delta_f G^\circ(T)_{HX}}{RT}\right]}$

Le tableau suivant rassemble les résultats numériques :

	T / K	500	1000	2000
HF	α	$2{,}19\times10^{-29}$	$5{,}66\times10^{-15}$	$9{,}10\times10^{-8}$
HI	α	0,146	0,271	0,353

Le fluorure d'hydrogène est donc très peu dissocié alors que l'iodure d'hydrogène est partiellement dissocié. Le coefficient de dissociation augmente quand la température augmente, ce qui est compatible avec une enthalpie standard de dissociation positive.

NOTE : On constate sur les données que la valeur du terme entropique est faible, ce qui est logique puisque le nombre $\Delta\nu_{gaz}$ est nul. Le terme responsable de la valeur de α est donc le terme enthalpique, qui donne une indication de la force de la liaison $H - X$.

4. Pour l'équation (2) : $2\,HCl + F_2 \rightleftharpoons 2\,HF + Cl_2$ nous avons :

$$\Delta_r G^\circ_{(2)} = 2\,\Delta_f G^\circ_{HF} - 2\,\Delta_f G^\circ_{HCl}$$

soit

$$\Delta_r G^\circ_{(2)} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -364{,}2 + 0{,}0080\,T / \text{K}$$

À $T = 2000$ K nous avons $\Delta_r G^\circ_{(2)} = -348{,}2$ kJ·mol^{-1} . À la température $T = 500$ K l'enthalpie libre de réaction est encore plus négative, ce qui montre que la réaction est quasi quantitative à ces températures (la valeur de la constante d'équilibre est toujours supérieure à $1{,}24\times10^9$).

Chimie – exercice 3

1. **a)** Il s'agit d'une réaction d'estérification. **C** et **D** sont *l'eau* et *l'ester* $R'COOR$

2.

3.