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

par Michaël Hoff, *lycée aux Lazaristes, Lyon*, michael.hoff@wanadoo.fr
et Stéphane Cortot, *lycée Janson de Sailly, Paris*, steph.cortot@yahoo.fr

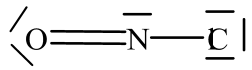
Remarques préliminaires :

- *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_2E, c'est-à-dire de géométrie coudée, avec un angle un peu inférieur à 120°.

2– . $\Delta_r H° = 2\,\Delta_f H°(NO,g) + \Delta_f H°(Cl_2,g) - 2\,\Delta_f H°(NOCl,g) = 77{,}0\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S° = 2\,S°(NO,g) + S°(Cl_2,g) - 2\,S°(NOCl,g) = 120\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

. $\Delta_r G°(T_1) = \Delta_r H° - T_1\Delta_r S° = -RT\ln K(T_1)$ d'après l'approximation d'Ellingham

Soit $T_1 = \dfrac{\Delta_r H°}{\Delta_r S° - R\ln K} = \dfrac{77{,}0.10^3}{120-(-13)} = 580\ K$

· 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 $\Delta_r H° > 0$

3–

	$2\ NOCl(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\ NO(g)$	+	$Cl_2(g)$
EI	n_o		0		0
EF	$n_o(1-2\tau)$		$2n_o\tau$		$n_o\tau$

$$K(T_1) = \frac{p(Cl_2)p(NO)^2}{p(NOCl)^2 p°} = \frac{n(Cl_2)n(NO)^2}{n(NOCl)^2 n_{tg}}\cdot\frac{p}{p°} = \frac{4\tau^3}{(1-2\tau)^2(1+\tau)}\cdot\frac{p}{p°}$$ avec p = 0,2 bar

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

et, au bilan : $n(NOCl) = \frac{n_o}{3}$ $n(NO) = \frac{2n_o}{3}$ $n(Cl_2) = \frac{n_o}{3}$

4– Faisons une différentiation logarithmique

$$\ln K = \ln n(Cl_2) + 2\ln n(NO) - \ln n_{tg} - 2\ln n(NOCl) + \ln \frac{p}{p^{o\circ}}$$

d'où $0 = \frac{dn(Cl_2)}{n(Cl_2)} + 2\frac{dn(NO)}{n(NO)} - \frac{dn_{tg}}{n_{tg}} - 2\frac{dn(NOCl)}{n(NOCl)} + \frac{dp}{p}$ comme T est constante

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.

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

Une légère diminution isotherme de la pression provoque une 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...

6–

		N_2O_5 □	$2\,NO_2$ +	$\frac{1}{2}\,O_2$
t = 0	n_o	0	0	
t_∞	0	$2n_o$		$\frac{1}{2}\,n_o$

$p_i = \frac{n_o RT}{V}$ et $p_f = \frac{5n_o RT}{2V} = \frac{5}{2}p_i = 8{,}5$ bar

7– · Faisons l'hypothèse d'un ordre 1. On montre alors que : $\ln \frac{p(N_2O_5)}{p^\circ} = -k.t + \ln \frac{p_i}{p^\circ}$

$\ln p(N_2O_5) = f(t)$ doit donc être une droite : c'est bien ce qu'on observe ! La réaction est d'ordre 1.

· A t = 7 s : $p(N_2O_5) = \frac{1}{2}\,p_i$ soit $k = \frac{\ln 2}{t} = 0{,}1\ s^{-1}$

8– De la loi de la question 7, on déduit que : $n(N_2O_5) = n_o.\exp(-kt)$

Or $n_{tg} = n(N_2O_5) + \frac{5}{2}(1 - n(N_2O_5)) = \frac{5}{2} n_o - \frac{3}{2} n_o.\exp(-kt)$

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 1e étape)

10– $v_2 = k_2.[NO_3].[NO_2] = k_2K_1.[N_2O_5]$
Où, comme l'équilibre 1 est réalisé : $v_1 = v_{-1}$ soit $k_1.[N_2O_5] = k_{-1}.[NO_3].[NO_2]$

$$K_1 = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Donc $v_2 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[N_2O_5]$

· 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 :
$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ ou $v = +\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt}$ ou $v = 2\frac{d[O_2]}{dt}$ … expressions qui ne sont égales que si tous les intermédiaires sont en concentration négligeable, ce qui n'est pas le cas ici pour NO_3.
La définition qui conduit au calcul le plus simple est $v = 2\frac{d[O_2]}{dt} = 2v_2$. On trouve donc un facteur « 2 » : $v = 2k_2K_1[N_2O_5]$
Mais le choix de la vitesse de formation de O_2 plutôt que celle de disparition de N_2O_5 pour définir la vitesse n'est pas évidente, dans la mesure où c'est P_{N2O5} qu'on est sensé suivre à la question précédente.

☞ On peut penser que l'énoncé considère simplement $v = v_2$ et $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$ …

Titrage du monoxyde d'azote en solution aqueuse

11– no + II = NO no + III = NO_2^-, HNO_2 no + V = NO_3^-

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 pK_a du couple HNO_2 / NO_2^- : A = NO_3^-, B = NO, C = 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…)

13– $NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O \quad \Delta_rG^{\sim\circ} = -3.F.E_3^\circ$

$NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O \quad \Delta_rG_1^{\sim\circ} = -2.F.E_1^\circ$

$NO_2^- + 2\,H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O \quad \Delta_rG_2^{\sim\circ} = -F.E_2^\circ$

d'après la loi de Hess : $\Delta_rG^{\sim\circ} = \Delta_rG_1^{\sim\circ} + \Delta_rG_2^{\sim\circ}$ soit $E_3^\circ = \dfrac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = 0{,}96\ V$

14– Si on place les droites des couples du manganèse sur le diagramme E-pH, on constate que MnO_4^- et MnO_2 ont des domaines disjoints avec NO. Il se produira donc la réaction :

$$3\ MnO_4^- + 5\ NO + 4\ H^+ \rightleftharpoons 3\ Mn^{2+} + 5\ NO_3^- + 2\ H_2O$$

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

$E_4^\circ(MnO_4^- / MnO_2) = 1{,}69\ V$ $\qquad$ $E_5^\circ(MnO_2 / Mn^{2+}) = 1{,}23\ V$

En passant par les $\Delta_rG^{\sim\circ}$, on trouve que :

. $E_6^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) = \dfrac{3E_4^\circ + 2E_5^\circ}{5} = 1{,}51\ V$

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

La réaction peut bien servir pour un titrage.

15– On peut réaliser un dosage en retour :

- introduire une solution aqueuse de quantité connue de MnO_4^- en excès. Agiter longuement.

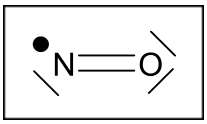
- doser l'excès de permanganate, par exemple avec du thiosulfate, jusqu'à disparition de la couleur violette...

Diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote

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

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

- La partie radiale de l'OA est modifiée ; le rayon de l'OA vaut alors : $r = \frac{a_0 \cdot n^{*2}}{Z^*}$

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

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

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

Numéro atomique effectif ressenti par un électron $2s$ $2s$ ou $2p$ $2p$ de l'oxygène :
$Z^*_{2s,2p} = 8 - 3{,}45 = 4{,}55$

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

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

Numéro atomique effectif ressenti par un électron $2s$ $2s$ ou $2p$ $2p$ 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.

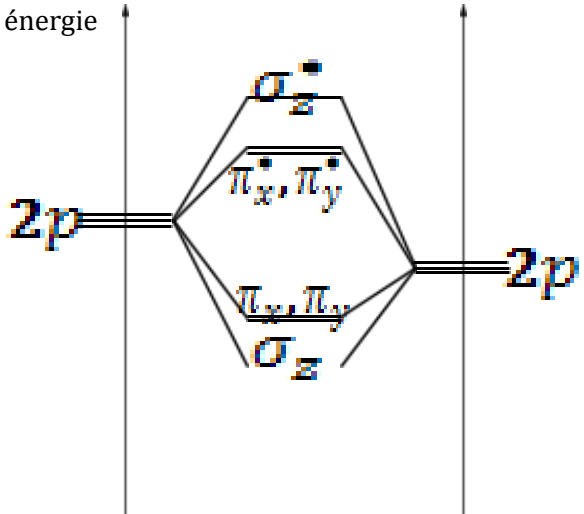
20– L'oxygène (colonne 16) étant situé à droite de l'azote (colonne 15) dans la deuxième période de la classification, on sait que l'électronégativité de l'oxygène est supérieure…

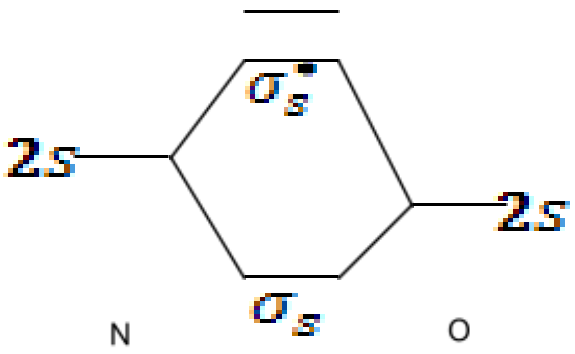
Quant au lien avec la question précédente, je ne sais pas quelle réponse était attendue par le concepteur du sujet…
Si on s'en tient à l'échelle d'électronégativité de Mulliken (la seule dont la définition doit être connue des élèves), alors l'électronégativité est la moyenne entre l'énergie d'ionisation 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… $E_i(\mathrm{O}) < E_i(\mathrm{N})$ $E_i(\mathrm{O}) < E_i(\mathrm{N})$ *, 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 $A_e(\mathrm{O}) > A_e(\mathrm{N})$ $A_e(\mathrm{O}) > A_e(\mathrm{N})$ *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…*

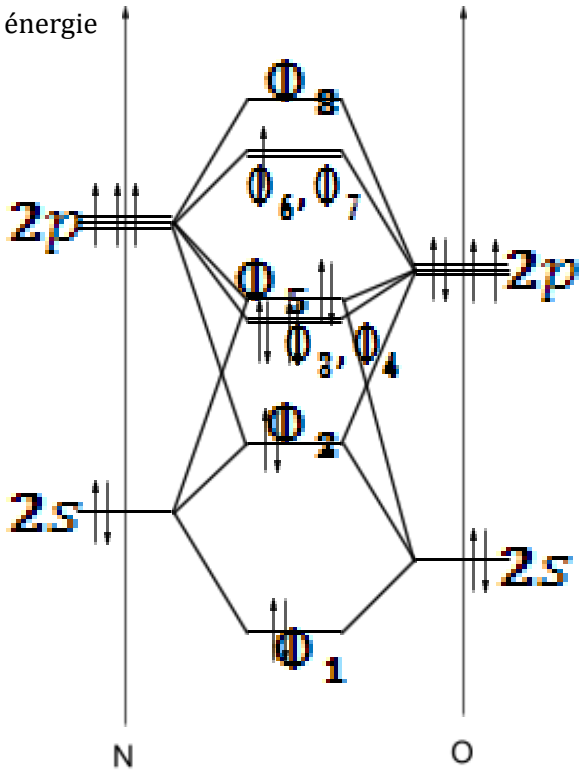
21– Si on néglige le recouvrement entre $2s$ $2s$ et $2p_z$ $2p_z$, on obtient le diagramme non corrélé :





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 :

$$\Phi_1^2 \Phi_2^2 \Phi_{3,4}^4 \Phi_5^2 \Phi_{6,7}^1$$

23– $\Phi_1\ \Phi_1$ et $\Phi_5\ \Phi_5$ sont les OM $\sigma_s\ \sigma_s$ et $\sigma_z\ \sigma_z$ perturbées, donc liantes ; $\Phi_2\ \Phi_2$ 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 de $i_{NO} = \frac{8-3}{2} = 2{,}5\ \ i_{NO} = \frac{8-3}{2} = 2{,}5$.
$i_{NO} = 2{,}5$

En arrachant un électron à NO pour obtenir $NO^+\ NO^+$, on enlève un électron de l'orbitale antiliante $\Phi_6\ \Phi_6$ (ou $\Phi_7\ \Phi_7$). L'indice de liaison devient $i_{NO+} = \frac{8-2}{2} = 3\ \ i_{NO+} = \frac{8-2}{2} = 3$,
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 $\Phi_6\ \Phi_6$ (ou $\Phi_7\ \Phi_7$). L'indice de liaison devient $i_{NO-} = \frac{8-4}{2} = 2\ \ i_{NO-} = \frac{8-4}{2} = 2$,
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 $k\ \ k$, on peut exprimer la fréquence propre de cet oscillateur par $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\ \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, où μ μ est la masse réduite des deux atomes engagés dans la liaison.

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

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 : $k_{NO} > k_{C=O}\ \ k_{NO} > k_{C=O}$
On procède de même pour le rapport :

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

Finalement, on a établi : $k_{C=O} < k_{NO} < k_{CIO}\ \ k_{C=O} < k_{NO} < k_{CIO}$
Ce classement révèle que la liaison NO est de force intermédiaire entre une liaison double $C=O\ \ C=O$ et une liaison triple $C\,I\ \ C\,I$, 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 $4d^6$ $4d^6$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$

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

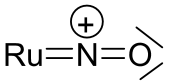
Le ruthénium a donc pour numéro atomique : $Z = 44$ $Z = 44$.

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 :



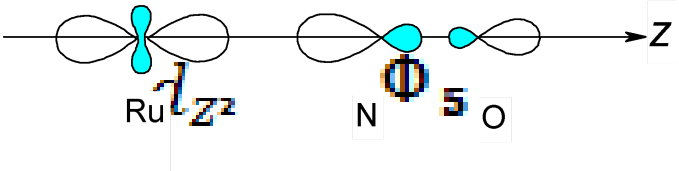
L'azote étant neutre dans NO et l'oxygène étant resté neutre, on en déduit qu'il y a eu

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

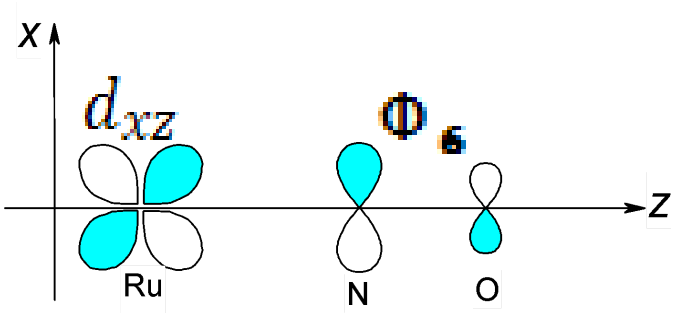
28– Ce résultat montre que la liaison entre Ru et NO est beaucoup plus forte que la liaison entre Ru et la pyridine. Ceci est compatible avec le fait que l'une s'apparente à une liaison double, alors que l'autre est une liaison coordinative simple…

29– Selon la question 22, les orbitales de NO à prendre en compte sont Φ_5 Φ_5 et Φ_6, Φ_7 Φ_6, Φ_7 .

L'orbitale Φ_5 Φ_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} :

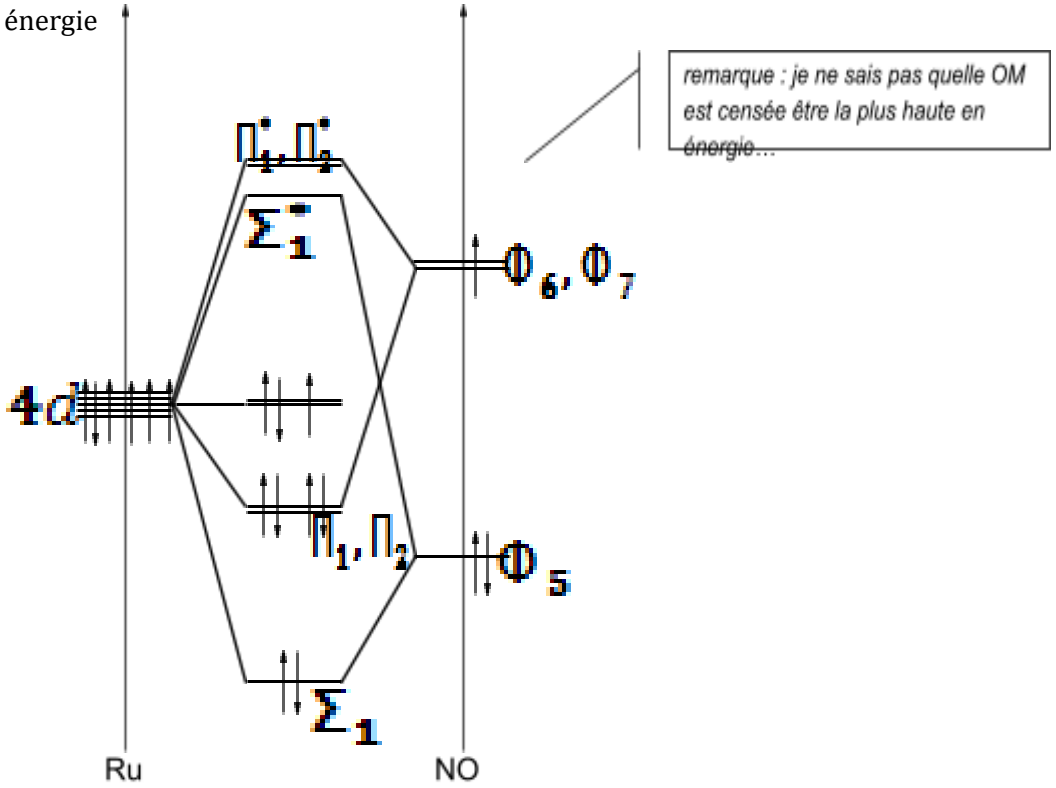


L'orbitale Φ_6 Φ_6 (que l'on convient être π_x^* π_x^*) ne donne quant à elle de recouvrement qu'avec l'orbitale d_{xz} d_{xz} :



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 Σ_1 Σ_1 sont portés plutôt par NO.
Les OM Π_1, Π_2 Π_1, Π_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.