

Corrigé de la composition de chimie de l'agrégation de sciences physiques option Chimie année 2014

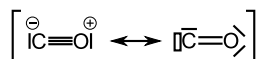
Ce corrigé est proposé par Grüber Raymond. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

A. Présentation de la molécule

A.I. Notations de Lewis

A.I.1. On peut proposer deux formes mésomères :



A.I.2. La forme la plus représentative est celle respectant la règle de l'octet pour le carbone, c'est donc celle qui présente une charge négative sur l'atome de carbone et une charge positive sur l'atome d'oxygène. Chaque atome possède alors huit électrons.

A.I.3. Le moment dipolaire de la molécule montre que l'atome de carbone présente une charge négative comme dans la forme de Lewis majoritaire. De plus, l'énergie de liaison supérieure à celle de N₂ indique que la liaison est une liaison triple comme dans la forme de Lewis majoritaire. De plus, la longueur de liaison est plus courte que dans un carbonyle ce qui renforce l'idée que la liaison est triple.

A.I.4. CO, NO⁺ et N₂ sont isoélectroniques car elles possèdent toutes dix électrons de valence.

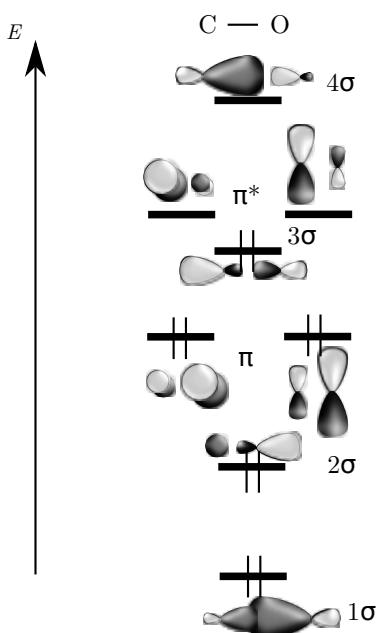
A.II. Orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone

A.II.1. Contrairement aux molécules diatomiques mononucléaires, les molécules diatomiques hétéronucléaires ne présentent pas de centre d'inversion. On ne peut donc pas caractériser les orbitales suivant leur symétrie par rapport à ce centre : g (symétrique) et u (antisymétrique). On peut classer les orbitales entre trois groupes suivant leurs symétries selon les plans (yOz), (xOz). A = antisymétrique et S = symétrique.

	2s	2p _x	2p _y	2p _z
(yOz)	S	A	S	S
(xOz)	S	S	A	S

Les orbitales de valences 2s et 2p sont proches en énergie, leur interaction n'est donc pas négligeable. Le diagramme d'OM du monoxyde de carbone est donc corrélé.

Par symétrie, les orbitales 2s(O), 2s(C), 2p_z(O) et 2p_z(C) vont se combiner entre elles. Cette interaction va donner naissance à quatre OM : 1 σ, 2 σ, 3 σ et 4 σ. Les orbitales 2p_x(O) et 2p_x(C) vont donner naissance à l'orbitale liante π_x et antiliante π_x^{*}. Même chose pour les orbitales 2p_y(O) et 2p_y(C).



- A.II.2.** La configuration électronique du monoxyde de carbone est donc $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(3\sigma)^2$.
- A.II.3.** Étant donné l'orientation du moment dipolaire du monoxyde de carbone, on peut penser que la HO est plus développée sur le carbone. De plus, la liaison ayant un caractère triple et comme les orbitales 1σ , π_x et π_y contribuent chacune pour une liaison, on peut penser que la HO est une orbitale présentant un caractère non liant.
- A.II.4.** En passant de CO à CO^+ , la liaison se raccourcit très faiblement (1,2 pm). En supposant que les orbitales sont identiques pour les deux espèces, passer de CO à CO^+ revient à arracher un électron à la HO. Comme la distance varie peu cela confirme bien la nature non liante de la HO.
- A.II.5.** CO et N_2 sont deux molécules très stables grâce à leurs triples liaisons très forte qu'il est difficile de rompre. Ces deux molécules réagissent par contre par leur doublet non liant qui correspondent aux HO. Contrairement à CO, la molécule de N_2 n'est pas polarisée et donc est moins réactive. La HO étant polarisée sur l'atome de carbone, on peut s'attendre à des réaction d'addition nucléophile par l'atome de carbone. La molécule de CO peut également se complexer comme ligand sur les métaux de transition.

A.III. Spectroscopie photoélectronique de la molécule de monoxyde de carbone

- A.III.1.** La spectroscopie photoélectronique UV consiste à mesurer l'énergie cinétique des électrons éjectées par une molécule lorsque l'on irradie la molécule avec une source de photons dans la gamme d'énergie UV. L'énergie cinétique de l'électron est alors donnée par :

$$E_c = hv + I$$

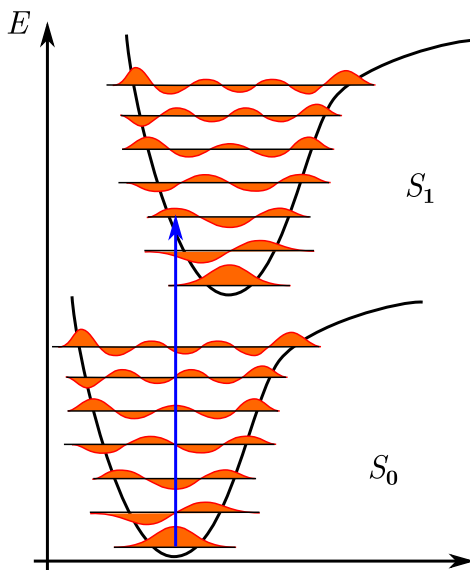
où I est l'énergie d'ionisation de la molécule, hv l'énergie du photon incident et E_c l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

Le théorème de Koopmans affirme que l'énergie d'ionisation correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire d'où l'électron a été éjecté.

- A.III.2.** Les bandes correspondent aux différentes orbitales alors que la structure fine correspond à la structure vibrationnelle.
- A.III.3.** L'écart entre les deux premières bandes correspond à la fréquence de vibration de la molécule à l'état excité. Lorsqu'on arrache un électron dans la HO, la fréquence de vibration est quasiment identique à celle dans la molécule à l'état fondamental (2144 cm^{-1}). La HO a donc un caractère non liant, ce qui correspond bien à ce que l'on avait trouvé précédemment. Pour le deuxième état excité, la fréquence de vibration est plus basse que dans la molécule à l'état fondamental. Les HO-1 ont donc un caractère liant. Cette bande correspond à l'arrachement d'un électron de l'orbitale π_x ou π_y qui sont bien des orbitales liantes. La dernière bande, qui correspond à l'arrachement d'un électron de l'orbitale 2σ , présente un écart de 1990 cm^{-1} . L'orbitale est donc liante mais avec un caractère liant moindre que pour les orbitales π précédentes.
- A.III.4.** Le principe de Frank-Condon dit que l'intensité d'une transition est proportionnelle au recouvrement des deux fonctions d'onde vibrationnelles appelé facteur de Frank-Condon :

$$P = \int \Psi_v \Psi'_v d\tau_n$$

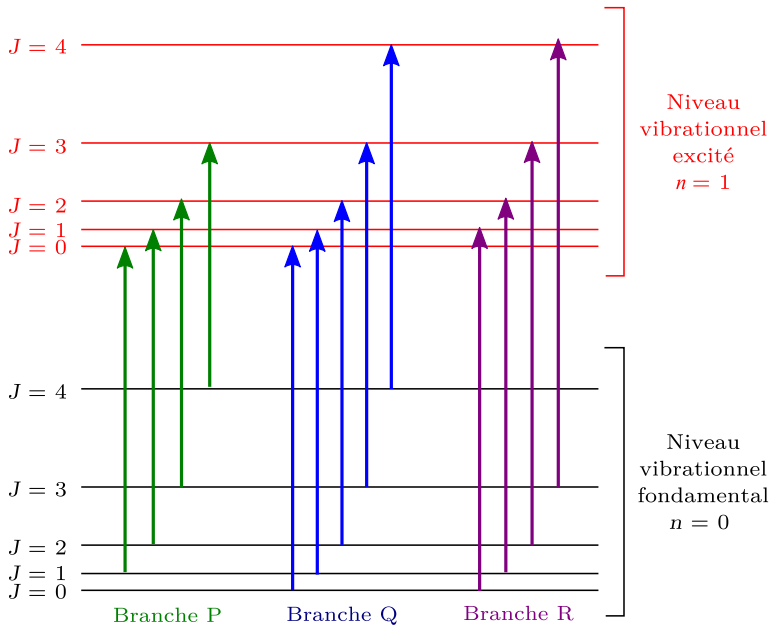
À l'état fondamental, seul l'état fondamental est occupé. L'intensité est la plus grande lorsque le recouvrement entre les deux fonctions d'onde est important.



Remarquons également que lorsque l'on arrache un électron d'une orbitale liante ou antiliante, cela entraîne une grande différence de géométrie d'équilibre. On observe donc une plus grande progression vibrationnelle dans les spectres (plus de pics). Alors que pour une orbitale non liante, les deux géométries coïncident et donc le nombre de pic est faible. C'est bien ce que l'on observe sur le spectre de CO.

A.IV. Spectroscopie Infra-Rouge de la molécule de monoxyde de carbone

A.IV.1. La bande observée correspond à la transition entre le premier et le deuxième niveau vibrationnel. La structure fine est due aux transitions rotationnelles. On observe deux branches : la branche P qui correspond à $\Delta J = -1$ et la bande R qui correspond à $\Delta J = +1$. On n'observe pas la bande Q qui correspond à $\Delta J = 0$, qui dans le cadre du rotateur rigide correspond à l'énergie de transition $n = 0 \rightarrow n = 1$.



A.IV.2. Les niveaux d'énergie vibrationnels ont pour énergie (en cm^{-1}) :

$$E(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \nu_0$$

où n est le nombre quantique de vibration et ν_0 la nombre d'onde de vibration.

Les niveaux d'énergie de rotation ont pour énergie (en cm^{-1}) :

$$F(J) = BJ(J + 1)$$

A.IV.3. Le centre du spectre correspond à la bande Q que l'on ne voit pas donc à l'énergie :

$$\Delta E = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 - \left(0 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 = \nu_0$$

Le nombre d'onde de vibration est donc de $2143,6 \text{ cm}^{-1}$.

A.IV.4. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, pour une molécule diatomique hétéronucléaire :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite et k la constante de raideur du ressort équivalent.

$$k = (2\pi c\nu_0)^2 \mu = (2\pi c\nu_0)^2 \frac{m_{12\text{C}}m_{16\text{O}}}{m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}}} = \frac{(2\pi c\nu_0)^2}{N_A} \frac{M_{12\text{C}}M_{16\text{O}}}{M_{12\text{C}} + M_{16\text{O}}}$$

Par définition, $M_{12\text{C}} = 12,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Application numérique :

$$k = \frac{(2\pi \times 2,998.10^8 \times 2143,6.10^2)^2}{6,022.10^{23}} \frac{12,000 \times 15,995}{12,000 + 15,995} \cdot 10^{-3}$$

$$k = 1,856.10^3 \text{ N.m}^{-1}$$

A.IV.5. L'énergie de transition pour le premier pic de la branche P vaut :

$$\Delta E = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 + B \times 0 \times (0+1) - \left[\left(0 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 + B \times 1 \times (1+1)\right] = \nu_0 - 2B$$

L'énergie de transition pour le premier pic de la branche R vaut :

$$\Delta E = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 + B \times 1 \times (1+1) - \left[\left(0 + \frac{1}{2}\right) \nu_0 + B \times 0 \times (0+1)\right] = \nu_0 + 2B$$

L'écart entre les deux pics vaut donc $4B$.

Application numérique :

$$B = \frac{7,66}{4} = 1,92 \text{ cm}^{-1}$$

A.IV.6. Par définition du centre de masse :

$$m_{12\text{C}}R_C = m_{16\text{O}}R_O$$

De plus, si on introduit R la distance CO :

$$R = R_C + R_O$$

Par conséquent, on peut exprimer R_C et R_O :

$$R_C = \frac{m_{16\text{O}}}{m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}}} R \quad R_O = \frac{m_{12\text{C}}}{m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}}} R$$

Par définition du moment d'inertie :

$$I = m_{12\text{C}}R_C^2 + m_{16\text{O}}R_O^2$$

Soit en utilisant les expressions des distances :

$$I = m_{12\text{C}} \left(\frac{m_{16\text{O}}}{m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}}} R \right)^2 + m_{16\text{O}} \left(\frac{m_{12\text{C}}}{m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}}} R \right)^2$$

$$I = \frac{m_{12\text{C}}(m_{16\text{O}})^2 + m_{16\text{O}}(m_{12\text{C}})^2}{(m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}})^2} R^2 = \frac{m_{12\text{C}}m_{16\text{O}}(m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}})}{(m_{12\text{C}} + m_{16\text{O}})^2} R^2$$

Par conséquent, on trouve bien que :

$$I = \mu R^2$$

A.IV.7. Exprimons la distance R en fonction de B :

$$R = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi c B \mu}}$$

Application numérique :

$$R = \sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2\pi \times 4\pi \times 2,998 \cdot 10^8 \times 1,92 \cdot 10^2 \times \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \frac{12,000 \times 15,995}{12,000 + 15,995} \cdot 10^{-3}}}}$$

$$R = 1,13 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,13 \text{ \AA}$$

Cette distance correspond à celle indiquée dans les données.

A.IV.8. Si l'oscillateur n'est pas harmonique, la longueur de liaison à l'état excité est supérieure à celle à l'état fondamental. Le moment d'inertie est donc plus important à l'état excité. Par conséquent, la constante de rotation B sera plus petite à l'état vibrationnel excité qu'à l'état fondamental.

A.IV.9. Le monoxyde de carbone à l'état naturel est un mélange d'isotopomères. Chaque isotopomère a un spectre IR différent, on aurait donc observé une superposition de plusieurs spectres. L'isotopomère le plus abondant est celui étudié ici $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Le deuxième plus abondant ($\approx 1\%$) est $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Sa masse réduite est plus importante, le centre du spectre est donc décalé vers les faibles nombres d'onde. On observerait donc des pics d'intensité relative $\approx 1\%$ situés à plus grand faible d'onde donc à droite des pics pour $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Au contraire, B diminue donc l'écart entre les pics diminue. Cet effet est plus important que celui sur la vibration car $B \propto \mu^{-1}$ alors que $\nu_0 \propto \mu^{-1/2}$. L'écart entre les pics est donc moins important.

A.V. Entropie résiduelle du monoxyde de carbone

A.V.1. L'entropie molaire d'une substance se détermine généralement en mesurant la capacité thermique standard à pression constante ($P = P^\circ$) c_p° à différentes températures et en intégrant sur la température en tenant compte des éventuels changements d'état.

$$S_{\text{exp}}^\circ(T) = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT$$

A.V.2. Pour déterminer l'entropie molaire en physique statistique, il faut déterminer la fonction de partition q :

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{elec}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}$$

où q_{trans} est la fonction de partition de translation, q_{elec} la fonction de partition d'énergie électronique, q_{rot} la fonction de partition de rotation et q_{vib} la fonction de partition de vibration.

La fonction de partition de translation dépend de la pression P (ou V) et de la température T , la fonction de partition d'énergie électronique dépend de l'énergie des différents niveaux électroniques et de la température T , la fonction de partition de rotation dépend du moment d'inertie I (déterminable par spectroscopie) et de la température T , la fonction de partition de vibration dépend des nombres d'onde de vibration ν (déterminables par spectroscopie) et de la température T .

- A.V.3.** On n'observe pas de différence entre les entropies expérimentales et calculées pour les molécules CH_4 , N_2 et CO_2 . Par contre, on observe que l'entropie expérimentale est plus faible que l'entropie calculée. Le monoxyde de carbone est donc plus ordonné que la physique statistique ne le prédit. Cela provient du fait que le monoxyde de carbone est la seule des molécules présentées qui présente un moment dipolaire.
- A.V.4.** Le troisième principe de la thermodynamique affirme que l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle.
- A.V.5.** Lors du refroidissement à 0 K, les molécules de CO ont le temps de se réorienter. Le faible moment dipolaire de CO fait que tous les états sont équiprobables lors du refroidissement, la différence d'énergie n'étant pas suffisante pour figer la cristal dans une seule conformation. Le cristal à 0 K n'est donc pas dans son état de plus basse énergie.
- A.V.6.** La formule de Boltzmann est formulée en 1877 :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où Ω est le nombre de conformation microscopique et k_B la constante de Boltzmann.

- A.V.7.** Si le cristal avait adopté sa conformation la plus stable à 0 K, il y aurait un seul microétat et donc l'entropie serait nulle en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. Cependant ici, il existe 2^N microétats possibles équiprobables pour N particules de CO. D'après la formule de Boltzmann, cela correspond à :

$$S = k_B N \ln(2)$$

soit une entropie molaire correspondante de :

$$S = R \ln(2)$$

Application numérique :

$$S = 5,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est très proche de celle observée expérimentalement de $4,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est surestimée car la conformation où toutes les molécules sont alignées est plus probable que les autres conformations.

La valeur de l'entropie résiduelle reste faible par rapport à l'entropie totale. Elle n'est importante qu'aux faibles températures.

Pour les molécules présentant un dipôle important comme HCl, l'énergie d'interaction entre les dipôles est beaucoup plus importante. Les molécules vont donc s'aligner lors du refroidissement. On s'attend donc à une entropie résiduelle très faible par rapport à CO.

- A.V.8.**

A.V.8.a. Pauling (1901-1994) est un physico-chimiste américain. Pionnier de la chimie quantique, il a obtenu le prix Nobel de Chimie en 1954 pour son travail sur la liaison chimique, et le prix Nobel de la paix en 1962. Il a découvert l'enroulement en hélice α des protéines.

A.V.8.b. Maille de type cubique face centrée avec une molécule d'eau au nœud (centré sur O) et une dans un site tétraédrique sur deux en alternance régulière. La coordinence est de 4. Chaque atome d'oxygène est en contact avec 4 hydrogène (deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogènes).

A.V.8.c. Les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons faibles. Les molécules d'eau peuvent se réorienter lors du refroidissement du cristal ce qui entraîne une entropie résiduelle. Le cristal à 0 K n'étant pas dans sa structure de cristal parfait mais possède plusieurs configurations équiprobables.

A.V.8.d.

A.V.8.d.i. Il y a 4 liaisons OH par atome d'oxygène (deux covalentes et deux liaisons hydrogène), donc $4N$ liaisons dans tout l'échantillon.

A.V.8.d.ii. Chaque liaison OH est soit covalente, soit en liaison hydrogène. Un hydrogène est lié à deux atomes d'oxygène à la fois. Une liaison covalente avec un atome d'oxygène, implique que la liaison avec l'autre atome d'oxygène est une liaison hydrogène (car les atomes d'oxygène sont fixes). On est donc libre de fixer la moitié des liaisons OH, les autres étant forcément fixées par le choix que l'on a fait avant. On a donc 2 choix pour $2N$ objets, soit 2^{2N} conformations possibles pour les liaisons OH *a priori*.

Une autre manière de le voir est de se dire qu'on a $2N$ atomes d'hydrogène dans la maille. Ces atomes sont entourés de deux atomes d'oxygène. Il est plus proche de l'un (liaison covalente) et plus loin de l'autre (liaison hydrogène). On a donc 2^{2N} conformations possibles pour les liaisons OH *a priori*.

A.V.8.d.iii. Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 atomes d'hydrogène. Chaque atome peut être lié soit par une liaison hydrogène, soit par une liaison covalente, il y a donc *a priori* 2^4 conformations possibles.

Compte tenu de la structure de la glace, l'atome d'oxygène est entouré de deux liaisons covalentes et de deux liaisons hydrogènes. Il faut donc exclure la conformation avec quatre liaisons hydrogène et quatre liaisons covalentes, les 4 conformations comportant trois liaisons hydrogène et une liaison covalente et les 4 conformations comportant trois liaisons covalentes et une liaison hydrogène. Au final seules 6 conformations sont accessibles. Il y a N atomes d'oxygènes, donc au final le nombre de conformations accessibles est donné par :

$$W = \left(\frac{\text{Nb de conf. accessibles O}}{\text{Nb de conf. possibles O}} \right)^{\text{Nb O}} \times \text{Nb conf. OH}$$

$$W = \left(\frac{6}{16} \right)^N \times 2^{2N} = \left(\frac{3}{2} \right)^N$$

A.V.8.d.iv. L'entropie molaire résiduelle vaut alors :

$$S = R \ln \left(\frac{3}{2} \right)$$

Application numérique :

$$S = 3,371 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

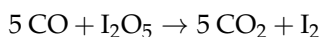
- A.V.8.e.** L'accord avec la valeur expérimentale est très bon, bien meilleur que celui calculé pour CO. Cela vient du fait qu'ici toutes les conformations sont vraiment équiprobables car isoénergétiques.
- A.V.8.f.** Dans la variété hexagonale, chaque atome d'oxygène est lié à 4 atomes d'hydrogène (2 liaisons H et 2 liaisons covalentes). On s'attend donc à la même entropie résiduelle.

B. CO un poison pour l'homme

- B.I.** CO est toxique pour l'homme car il remplace le dioxygène dans l'hémoglobine. Les globules rouges ne peuvent donc plus transporter correctement le dioxygène dans le corps.
- B.II.** La production domestique de monoxyde de carbone provient de la mauvaise utilisation du chauffage (bois, fuel, ...) ou de moteur thermique dans un endroit mal ventilé. Cela entraîne une combustion incomplète par défaut d'oxygène dans l'air.
- B.III.** Le monoxyde de carbone a à peu près la même densité que l'air. Il se mélange donc bien à l'air contrairement aux autres gaz toxiques.
- B.IV.** Le monoxyde de carbone est incolore et inodore. On ne peut donc pas le détecter sans appareillage spécifique.
- B.V.**

B.V.1.

- B.V.1.a.** Le pentoxyde d'iode (I_2O_5) est un oxydant associé au couple $\text{I}_2\text{O}_5/\text{I}_2$, il va donc oxyder le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone CO_2 , selon la réaction :



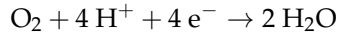
- B.V.1.b.** Le pentoxyde d'iode est un oxydant puissant car l'iode est à un haut degré d'oxydation. La réaction est donc quantitative.
- B.V.1.c.** La coloration bleue est due au complexe à transfert de charge entre I_3^- combinaison de I_2 et des ions I^- avec l'amidon.
- B.V.1.d.** Toutes les espèces pouvant facilement s'oxyder peuvent conduire à un faux positif car la coloration bleue est caractéristique de la réduction du pentoxyde d'iode et non pas du dioxyde de carbone. Citons par exemple NH_3 , SO_2 ou les oxydes d'azote NO_x .
- B.V.1.e.** On peut mettre une membrane sélective au monoxyde de carbone en entrée pour limiter les problèmes de détection.
- B.V.1.f.** On peut améliorer ce dispositif pour le rendre quantitatif à l'aide d'un tube gradué. On casse le bout du tube et on aspire à un débit fixé par le fabricant. La longueur de la zone colorée est proportionnelle à la quantité de monoxyde de carbone aspiré, ce qui permet de connaître la concentration dans l'air.

B.V.2.

B.V.2.a. La réaction se déroulant à l'électrode est l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone :



B.V.2.b. À la cathode, il va alors y avoir réduction du dioxygène lui aussi présent dans l'air :



B.V.2.c. Le courant échangé est proportionnel à la quantité de CO oxydé selon la loi de Faraday :

$$I\Delta t = 2Fn_{\text{CO}}$$

La mesure du courant permet donc de remonter à la concentration de CO dans l'air.

B.V.2.d. La réaction d'oxydation est limitée par le transport de matière à travers la membrane. Dans ce cas le courant est donné par la relation de Faraday :

$$I = -nFAJ$$

où J est le flux de matière vers l'électrode.

Remarque : Le signe $-$ provient du fait que le flux arrivant sur la surface est égal à l'opposé du flux sortant. La loi de Fick nous donnant le flux sortant.

D'après la première loi de Fick :

$$J = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c)$$

On notera x l'axe perpendiculaire à l'électrode.

Dans le cas du régime stationnaire dans la membrane, d'après la deuxième loi de Fick :

$$\Delta c = 0 \Rightarrow c = \frac{c(d) - c(0)}{d}x + c(0)$$

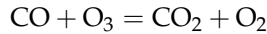
où d est l'épaisseur de la membrane.

En supposant que le potentiel est assez grand pour oxyder tout le monoxyde de carbone, $c(0) = 0$. À l'extérieur de la membrane, la convection naturelle fait que la concentration est homogène et vaut C . D'où finalement :

$$J = -D \frac{C}{d} \Rightarrow I = nFAD \frac{C}{d}$$

B.V.2.e. Comme le détecteur consomme peu d'énergie, il est peu coûteux à l'utilisation et peut être utilisé en continu pour pouvoir mesurer l'évolution de la concentration en monoxyde de carbone dans une pièce. Il est donc plus pratique que le détecteur précédent qui était à usage unique. De plus, ce détecteur électrochimique est autonome et ne nécessite pas d'intervention humaine pour fonctionner.

- B.V.3.** Un semi-conducteur a les caractéristiques électriques d'un matériel isolant mais pour lequel la probabilité de passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence est assez importante. Le gap est généralement de l'ordre de l'eV.
- B.VI.** Le traitement usuel en cas d'intoxication au monoxyde de carbone est de mettre le patient dans un caisson hyperbare en dioxygène. Dans ce cas, l'équilibre entre l'hémoglobine complexée avec le CO et l'hémoglobine complexée avec le dioxygène va être déplacé dans le sens de l'hémoglobine complexée avec le dioxygène d'après les règles de déplacement d'équilibre.
- B.VII.** L'ozone peut oxyder le monoxyde de carbone selon la réaction :



C. Le monoxyde de carbone, un réducteur en phase sèche

C.I.

- C.I.1.** Pour pouvoir être comparées entre elles, toutes les réactions doivent être ramenées au même nombre de particules échangées. Dans le cas d'un diagramme d'Ellingham comme on échange formellement du dioxygène, toutes les réactions doivent être écrites pour un équivalent de dioxygène.
- C.I.2.** Les variations de l'enthalpie de réaction et de l'entropie de réaction en fonction de la température sont données, en absence de changement d'état, par :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r c_p^\circ \quad \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T}$$

Par conséquent, si $\Delta_r H^\circ$ OU $\Delta_r S^\circ$ est considérée comme indépendante de la température, cela signifie que $\Delta_r c_p^\circ \approx 0$ et donc cela implique que $\Delta_r H^\circ$ ET $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température. La réciproque est bien entendu aussi vraie.

On a donc bien équivalence entre les deux formulations.

- C.I.3.** Dans le cas où les deux espèces sont des phases condensées pures, leurs activités est égale à 1 si elles sont présentes. Dans ce cas :

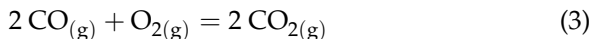
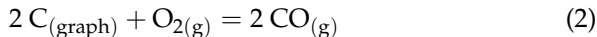
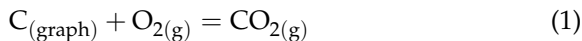
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) = RT \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{eq}}}{P^\circ}\right)$$

On porte alors en ordonnée $RT \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)$. Si on se place à un point du diagramme tel que $P_{\text{O}_2} \neq P_{\text{O}_2, \text{eq}}$, dans ce cas la réaction n'est pas à l'équilibre. Dans ce cas, il y a rupture de l'équilibre et une des phases va disparaître. Par conséquent, tout point en dehors de la frontière est un domaine d'existence unique des deux espèces.

Il s'agit d'un domaine d'existence et non de prédominance car comme chaque espèce est seule dans sa phase, le coefficient de réaction Q ne pourra jamais être égal à la constante d'équilibre K° en dehors de la frontière. On a donc forcément rupture d'équilibre avec disparition d'une des phases.

C.II.

C.II.1. Il y a trois espèces, donc trois équilibres à étudier :



C.II.2. L'équation (3) s'obtient par combinaison linéaire des deux autres :

$$(3) = 2 \times (1) - (2)$$

Par conséquent, lorsque les deux équilibres (1) et (2) sont atteints, le troisième l'est aussi. Ainsi, le point correspondant à la pression et la température d'intersection entre les deux droites (1) et (2) appartient également à (3). On en déduit que les trois équations se coupent en un même point. La température T_i correspond alors à la température d'équilibre entre les espèces C, CO, CO_2 et O_2 .

C.II.3. On se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température ; En appliquant la loi de Hess et comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{graph})})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) - S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - S^\circ(\text{C}_{(\text{graph})})$$

$$\Delta_r G_1^\circ = -393,5 \cdot 10^3 - 2,9T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{graph})})$$

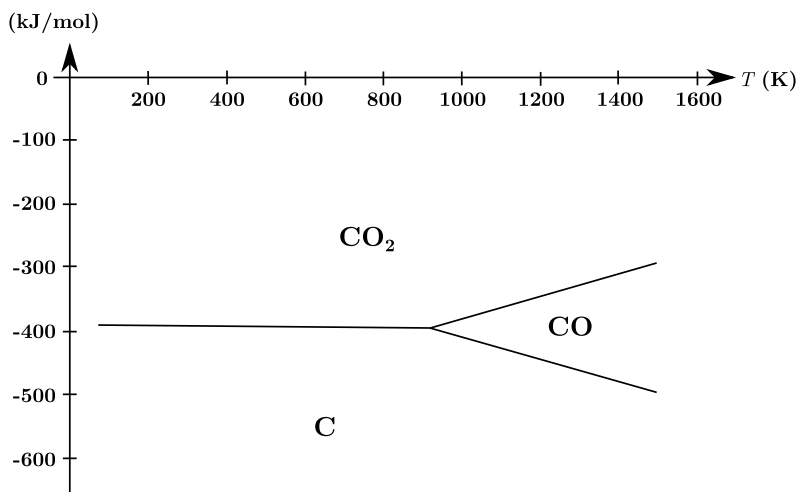
$$\Delta_r S_2^\circ = 2S^\circ(\text{CO}_{(\text{g})}) - S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - 2S^\circ(\text{C}_{(\text{graph})})$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -221,0 \cdot 10^3 - 178,9T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_3^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(\text{g})})$$

$$\Delta_r S_3^\circ = 2S^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) - S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - 2S^\circ(\text{CO}_{(\text{g})})$$

$$\Delta_r G_3^\circ = -566,0 \cdot 10^3 + 173,1T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



CO ne possède pas de domaine de prédominance quand $T < T_i$ car ses deux domaines de prédominance correspondant aux équilibres (2) et (3) sont disjoints.

C.III.

C.III.1. On parle de courbe de Boudouard. La réaction dans le sens direct est une réaction de médiامتutation.

C.III.2. L'équilibre étudié correspond à (1) - (3). Son enthalpie libre standard de réaction est donc donnée par

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_3^\circ = 172,5 \cdot 10^3 - 176,0T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exprimons alors la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}^2 P^2}{x_{\text{CO}_2} P P^\circ}$$

Comme ici on se place à $P = P^\circ$,

$$K^\circ = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{1 - x_{\text{CO}}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

On en déduit que x_{CO} vérifie l'expression intrinsèque :

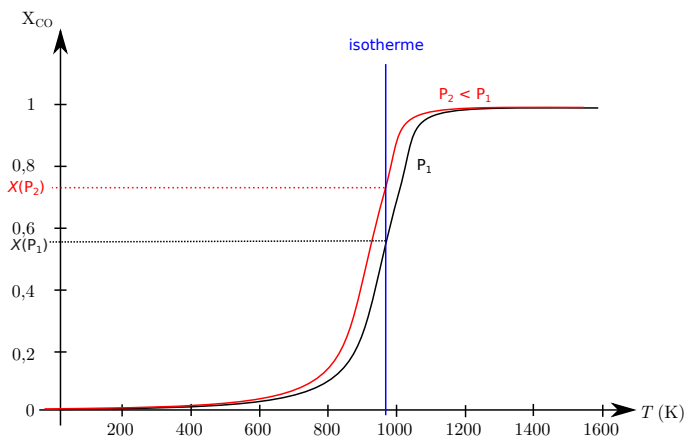
$$\frac{x_{\text{CO}}^2}{1 - x_{\text{CO}}} = \exp\left(\frac{-20,75 \cdot 10^3}{T} + 21,17\right)$$

C.III.3. Plus la température est importante, plus le terme dans l'exponentielle est grand, donc plus la fraction molaire en CO est importante. La production de CO est donc favorisée à haute température.

La loi de Van't Hoff prévoit que l'élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, donc ici dans le sens direct. Le résultat pouvait donc bien être prévu.

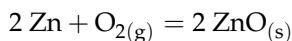
On peut voir que le terme négatif dans l'exponentielle est inférieur au terme positif jusqu'à 93 K. On observe donc du CO même à basse température. Cela provient du fait que la réaction est favorable d'un point de vue entropique.

C.III.4. D'après la loi de Le Chatelier, une diminution de la pression à température constante entraîne une augmentation de la quantité de matière en phase gaz, donc ici une diminution de la pression entraîne la réaction dans le sens direct donc de production de CO. C'est bien ce que l'on voit sur le graphique suivant où on a représenté la courbe de Boudouard à deux pressions différentes.



C.IV. Application à la pyroméallurgie du zinc

C.IV.1. L'équilibre étudié pour le tracé du diagramme est :



Lorsque le zinc est solide ($T < 693 \text{ K}$), on peut appliquer la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})})$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) - S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - 2S^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})})$$

$$\Delta_r G^\circ = -696,6 \cdot 10^3 + 201,1T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lorsque le zinc est liquide ($693 \text{ K} < T < 1180 \text{ K}$), il faut tenir compte en plus de l'enthalpie et l'entropie de fusion du zinc. Lors de la fusion $\Delta_{\text{fus}}G = 0$, par conséquent :

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} = 9,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'équation de la courbe est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -696,6 \cdot 10^3 - 2\Delta_{\text{fus}}H - (-2\Delta_{\text{fus}}S - 201,1)T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -710,0 \cdot 10^3 + 220,4T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Lorsque le zinc est en phase gaz ($T > 1180 \text{ K}$), il faut tenir compte également de la vaporisation du zinc.

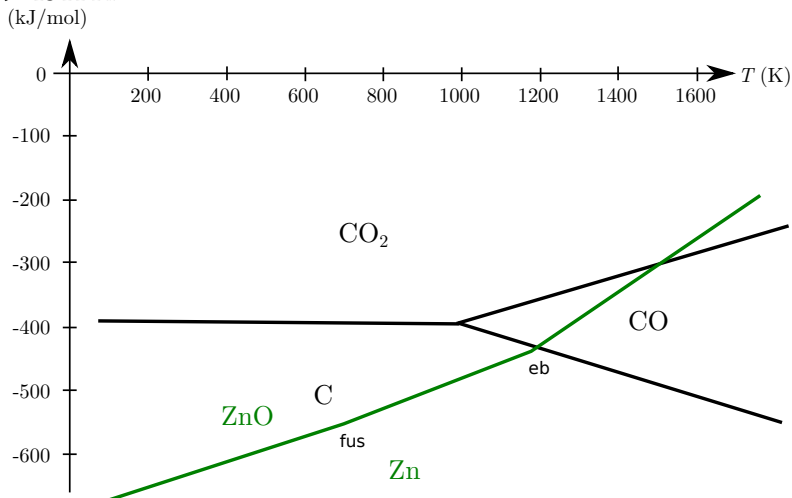
$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} = 97,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'équation de la courbe est alors donnée par :

$$\Delta_r G^\circ = -939,6 \cdot 10^3 - 415,0T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

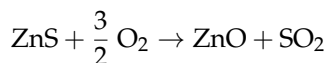
C.IV.2. On ne considère que des températures inférieures à 2200 K tant que l'oxyde de zinc reste solide.

C.IV.3. La réaction de réduction est favorable thermodynamiquement lorsque l'enthalpie libre standard de réduction du réducteur est inférieure à celle de l'espèce à réduire. Cela correspond sur un diagramme d'Ellingham à une température pour laquelle les domaines de prédominance/existence de l'espèce à réduire et du réducteur sont disjoints. C'est le cas pour le carbone lorsque $T > 1210$ K et pour le monoxyde de carbone lorsque $T > 1544$ K.



C.IV.4. Le monoxyde de carbone est gazeux alors que le carbone est solide donc plus compliqué à manipuler.

C.IV.5. Il s'agit de l'étape de grillage.



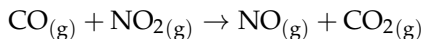
C'est une réaction d'oxydoréduction car le soufre change de degré d'oxydation mais pas le zinc. Il s'agit d'une réaction exothermique donc elle est auto-entretenue et nécessite de travailler à basse pression. Il s'agit d'une réaction économique.

C.IV.6. Le zinc est ensuite condensé par une pluie de plomb. On sépare le zinc des autres métaux (Pb et Cd) par décantation puis distillation.

C.IV.7. Le fer a de loin le tonnage le plus important.

C.V.

C.V.1. L'équation de réaction est la suivante :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + S^\circ(\text{NO}_{(g)}) - S^\circ(\text{NO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{CO}_{(g)})$$

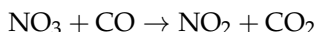
$$\Delta_r G_{298}^\circ = -222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

La réaction est donc spontanée.

- C.V.2.** Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression partielle en dioxyde d'azote, on a donc un ordre partiel de 2 par rapport à ce réactif. La vitesse de réaction est indépendante de la pression partielle en monoxyde de carbone, on a donc un ordre 0 par rapport à ce réactif. On a alors la loi suivante :

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

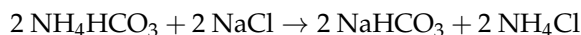
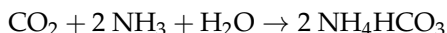
- C.V.3.** La réaction ne se déroule pas en un unique acte élémentaire. La première étape est la rencontre de deux molécules de dioxyde d'azote :



D. CO, un excellent ligand. Étude de quelques complexes

D.I. Les premiers complexes métal-carbonyle, quelques aspects historiques

- D.I.1.** Le procédé Solvay peut se résumer par les équations suivantes :



- D.I.2.** NaCl accélère la corrosion du fer. Utiliser un réacteur en nickel permet donc *a priori* d'éviter la corrosion du réacteur.
- D.I.3.** Le CO est issu de la combustion incomplète de coke ou par médiamutation de CO_2 et de coke.
- D.I.4.** Le nickel est au degré d'oxydation 0, il apporte 10 électrons. Chaque ligand apporte 2 électrons, on a donc un complexe à 18 électrons très stable.
- D.I.5.** Sa décomposition en nickel et en monoxyde de carbone le rend toxique car le monoxyde de carbone est toxique (*cf.* partie B).
- D.I.6.** Le procédé Mond de purification du nickel se déroule en trois étapes. La première est la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique impur par le dihydrogène. Ensuite, on fait réagir le métal avec le monoxyde de carbone. On forme alors $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui est gazeux. On sépare donc le nickel des autres métaux. Le complexe est ensuite décomposé à forte température pour obtenir le nickel purifié.

D.II. étude de l'interaction métal-ligand CO

- D.II.1.** Le pourcentage d'ionicité est donné par la formule :

$$1 - \exp\left(-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}\right)$$

Comme la différence d'électronégativité est de l'ordre de 0,27 à 1,19 entre le carbone et les métaux, on obtient un pourcentage d'ionicité compris entre 1,8 et 30 %. On a donc une liaison majoritairement covalente.

D.II.2.

D.II.2.a. Cette théorie a été développée par Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck dans les années 1930.

D.II.2.b. L'interaction entre le métal et le ligand est interprétée comme la répulsion entre les électrons d du métal et les électrons des doublets non liants des ligands. On observe alors une levée de la dégénérescence des orbitales d suivant la symétrie du complexe.

D.II.2.c. La série spectrochimique nous renseigne sur la force du champ cristallin, c'est-à-dire l'écart énergétique entre les orbitales d après la levée de dégénérescence.

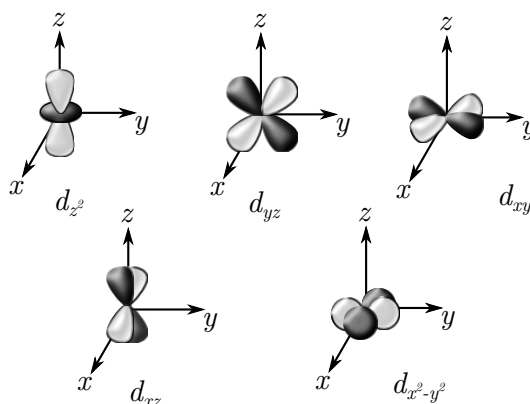
D.II.2.d. CO est classé comme un ligand à champ fort.

D.II.3.

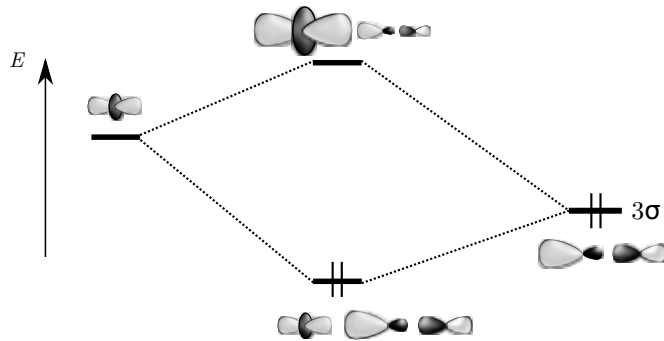
D.II.3.a. Ce modèle ne considère plus l'interaction entre le métal et les ligands comme répulsive. On peut donc expliquer la stabilité des complexes à l'aide de cette théorie par combinaison liante d'orbitales moléculaires.

D.II.3.b. Dans la théorie du champ des ligands, on considère l'interaction entre les orbitales d du métal et les orbitales du ligand. On ne tient compte souvent que des orbitales frontières du ligand.

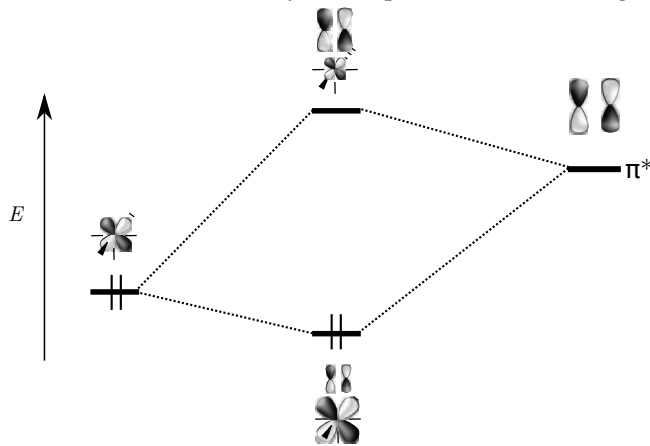
D.II.3.c.



D.II.3.d. Suivant la nature des orbitales du ligand qui interagissent avec le métal, on parle de ligand σ -donneur, π -donneur ou π -accepteur. Dans le cas de CO, l'interaction entre l'orbitale 3σ de CO avec les orbitales du métal forme une interaction σ -donneur car le ligand donne des électrons au métal. On parle alors de donation, les électrons initialement sur le ligand se retrouvent dans une OM avec un poids faible sur le métal.

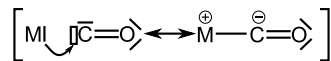
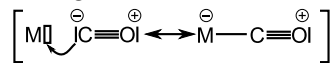


L'interaction entre les orbitales π^* et les orbitales d du métal forme l'interaction π -accepteur car le ligand reçoit des électrons du métal. On parle de rétro-donation, les électrons initialement sur le métal se retrouvent dans une orbitale ayant un poids faible sur le ligand.



D.II.4. Les formes mésomères en haut permettent d'expliquer l'effet de donation du ligand vers le métal.

Les formes mésomères en bas permettent d'expliquer l'effet de rétro-donation du métal vers le ligand.



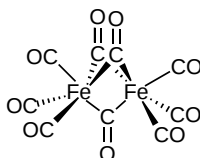
D.II.5. Comme CO est un ligand π accepteur, il a tendance à préférer les métaux riches en électrons comme le nickel.

D.II.6. Plus l'interaction entre le métal et le carbonyle sera forte et plus l'orbitale 3σ sera dépeuplée et l'orbitale π^* sera peuplée. On aura donc une variation de la force de la liaison selon l'interaction entre le métal et le carbonyle. Plus l'interaction sera forte, plus le nombre d'onde sera faible.

D.II.7. Le nombre d'onde de vibration est plus faible car la liaison CO est affaiblie par l'effet de donation car on dépeuple une orbitale liante et de rétro-donation car on peuple une orbitale antiliante.

Pour le cas de COCl_2 , la liaison est une liaison double, donc moins forte que pour CO libre. On observe donc un nombre d'onde plus bas.

Pour $\text{Fe}(\text{CO})_9$, on observe un nombre d'onde correspondant à une liaison double CO . On peut donc penser que ce complexe présente des ligands CO pontants entre les deux atomes de fer.

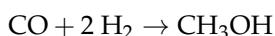


- D.II.8.** Tous les métaux ont le même nombre d'électrons de valence. Ce sont tous des d^6 .
- D.II.9.** Plus on se déplace vers la droite dans la classification périodique, plus les orbitales d sont basses en énergie, donc plus l'effet de rétro-donation sera faible. On observe alors une diminution de l'effet de rétro-donation, donc une augmentation de la force et du nombre d'onde de vibration lorsque l'on se déplace de gauche à droite donc du titane vers le manganèse.
- D.II.10.** Les ligands à gauche de la série ont un effet attracteur. Ils vont appauvrir la densité sur le métal et donc affaiblir la rétro-donation. On a alors une liaison CO plus forte et un nombre d'onde de vibration plus élevé. Au contraire, les ligands à gauche sont des ligands plutôt donneurs, ils vont donc avoir l'effet opposé.
- D.II.11.** Il est plus pertinent d'observer la longueur de la liaison CO car la longueur de la liaison métal ligand dépend de la nature du métal (les métaux n'ont pas tous la même taille) alors que la longueur de la liaison CO caractérise uniquement la force de la liaison.

D.III. CO un produit de base de l'industrie chimique

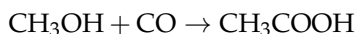
D.III.1. Quelques aspects de la synthèse de l'acide acétique.

D.III.1.a.



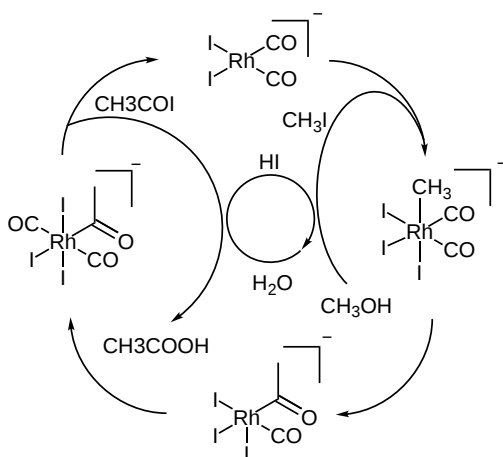
D.III.1.b. Il s'agit du procédé Monsanto.

D.III.1.c.

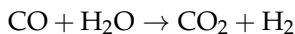


D.III.1.d. La réaction est exothermique donc on déplace l'équilibre vers la formation des réactifs à forte température, d'après la loi de Van't Hoff. La température n'est pas non plus très élevée puisque l'on travaille en phase liquide et non en phase gaz. De même d'après la loi de Le Chatelier, l'équilibre est déplacé vers les produits à forte pression.

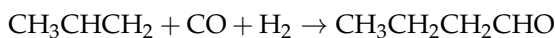
D.III.1.e.



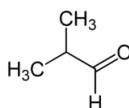
- D.III.1.f.** La première étape est l'addition oxydante de l'iodométhane, la deuxième étape est l'insertion de CO dans la liaison métal-carbone suivie d'une élimination réductrice de CH_3COI qui est hydrolysé en acide éthanoïque.
- D.III.1.g.** Comme la réaction est d'ordre 1 par rapport au complexe initial et au promoteur iodé et zéro par rapport aux autres, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape d'addition oxydante.
- D.III.1.h.** Le promoteur iodé permet d'accroître la réactivité du méthanol et donc il joue le rôle de catalyseur.
- D.III.1.i.** Le but de l'eau est d'hydrolyser le composé final pour obtenir l'acide éthanoïque et de régénérer le promoteur iodé. Elle permet aussi de solubiliser le catalyseur.
- D.III.1.j.** L'acide éthanoïque est extrêmement volatil. L'effluent liquide en sortie du réacteur est alors détendu. Le produit, l'eau et les produits secondaires passent alors en phase gaz et sont envoyés dans une colonne de distillation alors que le catalyseur reste dans la phase liquide qui est recyclée après refroidissement. L'acide éthanoïque est alors purifié par distillation pour éliminer les produits fortement volatils (l'iodure de méthane par exemple), puis par distillation azeotropique pour éliminer l'eau puis par une troisième distillation pour éliminer les composés les moins volatils (acide propanoïque ...).
- D.III.1.k.** Le monoxyde de carbone peut réagir avec l'eau pour former du dioxyde de carbone :



- D.III.1.l.** La présence de produits halogénés et d'acide rend le milieu très corrosif.
- D.III.2.** Quelques aspects de sélectivité dans la synthèse du butanal.
- D.III.2.a.** L'équation bilan est :



- D.III.2.b.** P_2 est le 1-méthyl-propanal.



- D.III.2.c.** C'est l'étape d'insertion de l'alcène dans la liaison métal-hydrure.
- D.III.2.d.** On peut former le propanal ou le butanol par hydrogénation du propène et du butanal.
- D.III.2.e.** Si on utilise le but-1-ène, on peut avoir une isomérisation de la double liaison et former le but-2-ène. Ici, cette réaction est sans conséquence car il existe une seule position de la double liaison pour le propène.
- D.III.2.f.** Le butanal permet la synthèse du 2-éthylhexanol par condensation adolique et réduction. Ce composé est d'une très grande importance dans l'industrie du parfum.
- D.III.2.g.** On parle d'hyperconjugaison. L'hyperconjugaison est l'interaction entre une orbitale σ et une orbitale π ou n adjacente. L'effet d'hyperconjugaison est donc un effet donneur et permet d'expliquer par exemple la stabilisation des carbocations d'alkyle.
- D.III.2.h.** La méthode de Hückel a été proposée en 1930.
- D.III.2.i.** Les paramètres α_i sont appelés intégrales coulombienne et correspondent à $\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle$ où χ_i est l'orbitale atomique considérée. Les paramètres β_{ij} sont appelés intégrales de résonance et correspondent à $\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle$. Les paramètres S_{ij} sont appelés intégrales de recouvrement et correspondent à $\langle \chi_i | \chi_j \rangle$. Les paramètres α_i et β_{ij} sont négatifs alors que l'intégrale de recouvrement est comprise entre 0 et 1.
- D.III.2.j.** Dans la méthode de Hückel simple, les paramètres α_i et β_{ij} ne dépendent que de la nature de l'atome ou du groupement alors qu'ils sont a priori différents pour toutes les molécules. On note alors α et β les paramètres pour le carbone, et les α_i sont mis sous la forme $\alpha_i = \alpha + h_i\beta$ pour tous les hétéroatomes et les β_{ij} sont mis sous la forme $\beta_{ij} = k_{ij}\beta$. De plus, les β_{ij} sont pris comme nuls si les deux atomes ne sont pas consécutifs dans la molécule. Pour S_{ij} , il est pris égal à 1 lorsque $i = j$ et 0 sinon.
- D.III.2.k.** L'intégrale de recouvrement entre deux atomes consécutifs est nulle alors que l'intégrale de résonance est d'autant plus grande que l'intégrale de recouvrement est grande. Or on prend l'intégrale de résonance comme non nulle ce qui mène à un paradoxe. On fait donc des liaisons en supposant que les intégrales ne se recouvrent pas ! On s'en accomode car la théorie de Hückel donne de très bons résultats qualitatifs et rapides à obtenir même si les résultats sont quantitativement faux.
- D.III.2.l.**
- D.III.2.l.i.** On peut ne pas compter le méthyle dans le système π . Cela conduit à une plus petite matrice et donc des calculs plus simples.
- D.III.2.l.ii.** Le $-\text{CH}_3$ peut se conjuguer avec le système π à travers sa liaison $\sigma(\text{C-H})$.

D.III.2.1.iii. Le méthyle est plus électronégatif que le carbone dans cette modélisation, il est donc inductif attracteur. Comme c'est un hétéroatome à deux électrons, il est également mésomère donneur.

D.III.2.m. Étude du propène

$$\text{D.III.2.m.i.} \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0,7\beta \\ 0 & 0,7\beta & \alpha + 2\beta - E \end{vmatrix}$$

D.III.2.m.ii. En posant $x = \alpha - E$, l'équation à résoudre devient :

$$x^3 + 2x^2 - 1,49x - 2 = 0$$

D.III.2.m.iii. Les charges π sont alors données par :

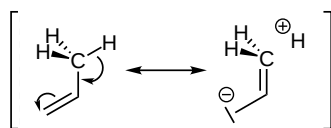
$$q_i = - \sum_j n_j c_{ij}^2$$

La charge nette est alors donnée par :

$$q_{\text{net},i} = Z + q_i$$

On trouve ici une charge nette de $-0,1042$ pour le carbone 1, de $0,0500$ pour le carbone 2 et de $0,0542$ pour le méthyle.

D.III.2.m.iv. Le méthyle est à la fois inductif attracteur ce qui a pour effet de créer une charge positive sur le carbone auquel il est lié (carbone 2) et mésomère donneur ce qui a pour effet de créer une charge négative sur le carbone 1 comme le montrent ces formes mésomères :



D.III.2.n. L'étape est l'addition d'un hydrure sur l'alcène, donc d'un nucléophile chargé négativement. Sous contrôle de charge, le carbone le plus réactif est celui avec la charge positive. L'hydrure s'ajoute donc sur le carbone 2 et le monoxyde de carbone sur l'atome 1. On forme donc bien l'aldéhyde linéaire.

D.III.2.o.

D.III.2.o.i. Le butanal est aussi le substrat le moins encombré par rapport à la chaîne ramifiée. On va donc favoriser avec des ligands encombrés le produit P_1 par rapport à P_2 .

D.III.2.o.ii. Les phosphines étant des ligands encombrants, on va favoriser le produit d'insertion le moins encombré donc P_1 majoritairement.

D.III.2.o.iii. Avec la triphénylphosphine, on dispose d'un ligand encombrant, riche en électrons. On va donc rendre l'hydrure encore plus chargé négativement et favoriser le produit sous contrôle de charge, en plus de favoriser le produit sous contrôle stérique. Dans les deux cas, on favorise P_1 par rapport à P_2 .

D.III.2.o.iv. Les phosphines peuvent elles-aussi réagir avec l'hydrure pour former par exemple du benzène ou du benzaldéhyde dans le cas de la triphénylphosphine.

D.III.2.p.

D.III.2.p.i. L'utilisation d'une pression élevée permet d'après la loi de Le Chatelier de déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits.

D.III.2.p.ii. L'étape cinétiquement déterminante faisant intervenir la décomplexation d'un CO, la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la pression partielle en CO. On a donc une diminution de la vitesse de la réaction lorsque la pression augmente. On doit faire un choix entre sélectivité de la réaction et vitesse.

E. Adsorption de CO à la surface d'un solide

E.I. Quelques concepts de base :

E.I.1. L'adsorption est l'interaction d'une molécule à la surface d'un solide. Dans l'adsorption, les molécules restent à la surface du solide tandis que dans le cas de l'absorption, les molécules pénètrent à l'intérieur.

E.I.2. Lors d'une physisorption, l'interaction entre la surface et la molécule est faite à l'aide de forces faibles de type Van der Waals alors que lors de la chimisorption il y a une profonde réorganisation de la structure électronique du substrat qui s'adsorbe. Il se forme alors une liaison chimique entre le substrat et le métal.

E.I.3. Pour CO, on peut imaginer la formation d'une liaison avec un seul atome de métal ou avec deux atomes de métal (sites biatomiques), même trois atomes sur les sites ternaires. On peut également envisager une liaison par l'atome de carbone ce qui est souvent le cas, mais également par l'atome d'oxygène ou alors par les deux atomes à la fois.

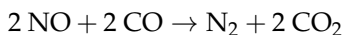
E.II. applications importantes reposant sur l'adsorption de monoxyde de carbone sur un métal de transition

E.II.1. Le procédé Fischer-Tropsch permet la synthèse d'alcane à partir de CO et de H_2 sur une surface de fer. On forme alors de l'eau et un alcane C_nH_{2n+2} .

E.II.2.

E.II.2.a. Il s'agit des pots catalytiques des véhicules.

E.II.2.b. Le monoxyde de carbone intervient par exemple dans la réduction de NO :



E.II.2.c. On utilise les platinoïdes comme le rhodium, le palladium et le platine.

E.II.2.d. La surface spécifique de l'alumine est de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

E.II.3. Ertl a obtenu le prix Nobel de chimie de 2007 « pour ses études des réactions chimiques sur les surfaces solides ». Il a notamment étudié le mécanisme des réactions impliquant le monoxyde de carbone sur le palladium.

E.III. Aspects thermodynamiques de l'adsorption de CO à la surface d'un solide

E.III.1. On a deux phases, une phase solide et une phase gazeuse. On a deux constituants physico-chimiques.

E.III.2. D'après la formule de Gibbs, $v = n - r + 2 - \phi$ on a donc une variance de 2.

E.III.3. Donc si on travaille à température fixée, la variance réduite est de 1. Pour chaque pression, il existe donc une unique concentration en CO sur le métal donc un unique taux de recouvrement. La courbe donnant le taux de recouvrement en fonction de la pression est appelée isotherme d'adsorption.

E.III.4. On peut aussi tracer les isochores (volume constant) et les isobares (pression constante) d'adsorption.

E.III.5. Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916 par Irving Langmuir. Il a été récompensé en 1932 par le prix Nobel pour ce travail.

E.III.6. Il y a cinq hypothèses à ce modèle :

- la surface est plane ;
- le gaz adsorbé est immobile ;
- tous les sites sont équivalents ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

E.III.7. Dans le cadre de ce modèle, la vitesse d'absorption est proportionnelle à la concentration en site vacant et à la pression P :

$$v_a = k_a \theta_{\text{vac}} P = (1 - \theta) P$$

et la vitesse de désorption est proportionnelle à la concentration en site occupé :

$$v_d = k_d \theta$$

À l'équilibre, $v_a = v_d$ donc :

$$k_a(1 - \theta)P = k_d \theta \Rightarrow \frac{k_a}{k_d} = \frac{\theta}{(1 - \theta)P} = K$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

E.III.8. On a donc l'expression suivante de θ :

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

E.III.9.

E.III.9.a. Le volume absorbé est donné dans le cas de l'isotherme de Langmuir par :

$$V = V_0\theta N$$

où V_0 est le volume d'une molécule et N le nombre de sites disponibles sur la surface. On a donc que :

$$V = \theta(V_0N) = \theta V_{\text{inf}}$$

E.III.9.b. On a donc :

$$\frac{V}{V_{\text{inf}}} = \frac{KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{inf}}} \left(\frac{1}{KP} + 1 \right)$$

Le tracé de $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{P}$ nous donne donc dans le modèle de Langmuir une droite de pente $\frac{1}{V_{\text{inf}}K}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_{\text{inf}}}$. Une régression linéaire nous donne que $y = 0,00585x + 0,00509$ avec un $R^2 = 0,997$. On trouve donc un V_{inf} de 196 cm^3 et une constante K qui vaut $0,870 \text{ bar}^{-1}$.

E.III.10. On parle de chaleur d'adsorption.

E.III.11.

E.III.11.a. Le taux de recouvrement étant identique pour chacune des températures, on peut calculer la constante thermodynamique $K^\circ = KP^\circ$ en fonction de T :

T (K)	200	210	220	230	240	250
K°	2,841	2,296	1,885	1,578	1,342	1,154

Or $-RT \ln(K^\circ) = \Delta_{\text{ad}}H^\circ - T\Delta_{\text{ad}}S^\circ$. Dans l'approximation d'Ellingham l'enthalpie et l'entropie d'adsorption sont indépendantes de la température, la régression linéaire de $-RT \ln(K^\circ) = f(T)$ nous donne donc une droite d'ordonnée à l'origine $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ et de pente $\Delta_{\text{ad}}S^\circ$. On trouve alors $y = 28,79x - 7493,99$ avec un $R^2 = 1,00$. On a donc une chaleur d'adsorption égale à :

$$\Delta_{\text{ad}}H^\circ = -7,49 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette valeur faible est caractéristique d'une physisorption.

E.III.11.b. On en déduit également la valeur de l'entropie d'adsorption :

$$\Delta_{\text{ad}}S^\circ = -28,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

E.III.12. Lorsque la chaleur d'adsorption diminue avec le recouvrement, cela signifie que l'adsorption devient de plus en plus facile au fur et à mesure de l'adsorption. Il y a donc des interactions entre les molécules adsorbées contrairement à l'hypothèse 5 du modèle de Langmuir énoncée précédemment.

E.III.13. Pour le modèle de Temkin, il faut tracer $V = f(\ln(P))$. Le coefficient R^2 est alors moins bon que pour Langmuir $0,954$. Par contre le modèle de Freundlich qui peut se vérifier en traçant $\ln(V) = f(\ln(P))$ est lui vérifié avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$.

E.III.14. La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une extension de la théorie de Langmuir. On suppose cette fois-ci que l'adsorption se fait sur plusieurs couches de manière aléatoire. Au sein d'une couche, les hypothèses de Langmuir restent valables.

E.IV. Cinétiques d'adsorption et de désorption

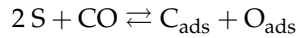
E.IV.1. s représente la fréquence des chocs efficaces entre la surface et les molécules de CO.

E.IV.2. On peut supposer que si le site est occupé, le choc ne va pas être efficace alors que si le site est vacant on a une certaine probabilité pour que le choc soit efficace. Dans ce cas s est proportionnel à θ .

E.IV.3. On considère les indices de Miller.

E.IV.4. On peut voir plusieurs pics si on a plusieurs sites d'adsorption possible (hcp, fcc ...) ou si on a plusieurs modes d'adsorption possibles (mono ou biatomique, dissociatif ...).

E.IV.5. Lors d'un processus dissociatif, on a :



On a donc :

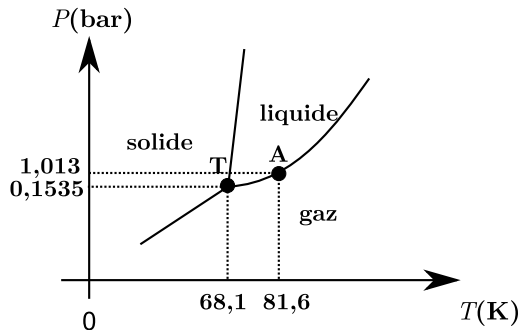
$$v_a = k_a \theta_S^2 P \quad v_d = k_d \theta_C \theta_O$$

Or, $\theta_O = \theta_C = \frac{\theta}{2}$ et donc $\theta_S = 1 - \theta_C - \theta_O = 1 - \theta$. Donc au final, à l'équilibre thermodynamique :

$$k_a P (1 - \theta)^2 = k_d \theta^2 \Rightarrow K = \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2 P}$$

F. CO aux pressions élevées

F.1.



F.2. La relation de Clapeyron s'écrit dans le cas de l'équilibre liquide-gaz :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{eb}} H^\circ}{T(V_g - V_l)}$$

Le volume molaire du liquide étant négligeable devant celui du gaz, on peut écrire :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{eb}} H^\circ}{TV_g}$$

Lorsque le gaz se comporte comme un gaz parfait $V_g = \frac{RT}{P}$. La relation précédente devient alors :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{eb}}H^\circ dT}{RT^2}$$

En intégrant, on obtient bien en supposant que l'enthalpie d'ébullition ne dépend pas de la température et de la pression que :

$$\ln(P) = -\alpha \frac{1}{T} + \beta$$

avec $\alpha = \frac{\Delta_{\text{eb}}H^\circ}{R} > 0$.

E3. $\alpha = \frac{6,01 \cdot 10^3}{8,314} = 723 \text{ K}$.

E4. Johannes Van der Waals a obtenu le prix Nobel de Chimie en 1910.

E5. L'équation d'état de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

E6. a est la pression de cohésion et b le covolume.

E7. Le covolume nous permet d'estimer le volume occupé par une mole de CO gazeux.

$$V_{\text{CO}} \approx \frac{b}{N_A} = \frac{3,985 \cdot 10^{-5}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 6,617 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

E8. On parle d'équation du Viriel :

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{B(T)n}{V} + \frac{C(T)n^2}{V^2} + \dots \right]$$

E9. Au delà d'une certaine température et d'une certaine pression, on ne distingue plus la phase liquide de la phase gaz. Le corps pur a alors des propriétés intermédiaires entre les deux. On parle de fluide supercritique.

E10. Le CO₂ supercritique est abondamment utilisé pour l'extraction de composés. Il a l'intérêt d'être non toxique contrairement aux solvants organiques et d'avoir une température et une pression critique assez basse ce qui le rend peut cher à utiliser. Une fois l'extraction terminée, il peut être facilement éliminé sous forme de gaz. De plus, contrairement à l'eau, il est non polaire et il solubilise donc bien les molécules organiques non polaires.

E11. Dans le diagramme P, V_m les isothermes présentent des paliers lors de l'équilibre liquide-vapeur. Le point critique est la limite lorsque ces paliers tendent vers un point. L'isotherme présente alors un point d'inflexion au point critique.

On en déduit que la dérivée partielle (à température constante) première et seconde de la pression par rapport au volume molaire est nulle ce qui est caractéristique d'un point d'inflexion.

Si on dérive une fois l'équation d'état de Van der Waals, on obtient que :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\Rightarrow 0 = -\frac{RT_C}{(V_{mC} - b)^2} + 2\frac{a}{(V_{mC})^3} \text{ et } 0 = 2\frac{RT_C}{(V_{mC} - b)^3} - 6\frac{a}{(V_{mC})^4}$$

En combinant les deux équations, on trouve que :

$$0 = 2 \times 2\frac{a}{(V_{mC})^3} \times \frac{(V_{mC} - b)^2}{(V_{mC} - b)^3} - 6\frac{a}{(V_{mC})^4}$$

$$\Rightarrow 0 = 4\frac{1}{V_{mC} - b} - 6\frac{1}{V_{mC}} \Rightarrow \frac{V_{mC} - b}{2} = -\frac{V_{mC}}{3} \Rightarrow V_{mC} = 3b$$

On réutilise l'expression de la dérivée seconde :

$$T_C = 3\frac{a}{(V_{mC})^4} \frac{(V_{mC} - b)^3}{R} = 8\frac{a}{27Rb}$$

On utilise l'équation d'état pour trouver la pression P_C :

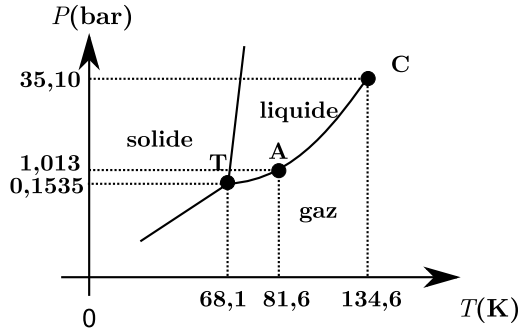
$$P_C = \frac{RT_C}{V_{mC} - b} - \frac{a}{V_{mC}^2} = 8\frac{a}{27b(2b)} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

F.12. Applications numériques :

$$V_{mC} = 3b = 3 \times 3,985 \cdot 10^{-5} = 11,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_C = 8\frac{a}{27Rb} = 8\frac{0,1505}{27 \times 8,314 \times 3,985 \cdot 10^{-5}} = 134,6 \text{ K}$$

$$P_C = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,1505}{27 \times (3,985 \cdot 10^{-5})^2} = 3,510 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 35,10 \text{ bar}$$



F.13. Pour un gaz parfait :

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Pour un gaz réel :

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{f}{P^\circ} \right)$$

L'état standard de référence d'un gaz est le gaz parfait sous une pression de 1 bar.

F.14. Comme $dG = VdP - SdT$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m \Rightarrow \left(\frac{\partial \left[\mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)\right]}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$\left(\frac{\partial [\ln(f)]}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m}{RT}$$

Soit en intégrant :

$$\ln\left(\frac{f(P)}{f(P_0)}\right) = \int_{P_0}^P \frac{V_m}{RT} dP$$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{f(P)}{P}\right) &= \ln\left(\frac{f(P_0)}{P}\right) + \int_{P_0}^P \frac{V_m}{RT} dP = \ln\left(\frac{f(P_0)}{P_0}\right) + \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) + \int_{P_0}^P \frac{V_m}{RT} dP \\ &= \ln\left(\frac{f(P_0)}{P_0}\right) + \int_{P_0}^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \\ &= \ln\left(\frac{f(P_0)}{P_0}\right) + \int_{P_0}^P \left(\frac{PV_m}{RT} - 1\right) \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

Tout gaz se comportant comme un gaz parfait lorsque la pression tend vers 0, donc $\ln\left(\frac{f(P_0)}{P_0}\right) \xrightarrow{P \rightarrow 0} 0$. Donc finalement :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(\frac{PV_m}{RT} - 1\right) \frac{dP}{P}$$

F.15. Φ est appelé coefficient de fugacité et Z est le facteur de compressibilité.

F.16. Pour un gaz parfait :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 350}{30 \times 10^5} = 0,970 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

F.17. Calculons les deux termes :

$$\frac{a}{V_m^2} = \frac{0,1505}{(0,970 \cdot 10^{-3})^2} = 160 \text{ kPa}$$

soit une correction de 5,3 % pour la pression. La correction pour le volume est le covolume soit une correction de 4,1 %.

F.18. On peut négliger alors le produit des deux correctifs qui est de l'ordre de 0,2 % ce qui est négligeable par rapport au produit PV .

$$PV_m - nbP + \frac{a}{V_m}P - \underbrace{\frac{ab}{V_m^2}P}_{\text{négligeable}} = RT$$

$$PV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P$$

F.19.

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(\frac{1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) P - 1}{P} \right) dP = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) P$$

F.20. Application numérique :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{8,314 \times 350} \left(3,985 \cdot 10^{-5} - \frac{0,1505}{8,314 \times 350}\right) * 30 \cdot 10^5 = -0,0122$$

On a donc $f \approx 0,99P$. L'écart entre f et P est donc très petit.