

**DS n°4**  
**THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE**  
*Calculatrice autorisée*

**Problème n°1 : Quelques propriétés de composés de l'arsenic (d'après Mines Ponts MP 1999)**

L'arsenic est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques, l'arsenic gris ordinaire ( $\rho = 5,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et l'arsenic jaune métastable ( $\rho = 1,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Il est admis que l'élément fut isolé par Magnus au début du 13<sup>e</sup> siècle. L'arsenic est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), le réalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) et le mispickel (ou arsénopyrite  $\text{FeAsS}$ ).

L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsenicaux.

**Données :**

Tableau des valeurs du rayon atomique (unités pm, soit  $10^{-12} \text{ m}$ ), de l'énergie de première ionisation (E.I.), pour les éléments suivants :

Élément	N	P	As	Sb
Rayon atomique (pm)	88	128	139	159
E.I. (eV)	14,5	11,0	9,8	8,6

Numéro atomique :  $Z(\text{O}) = 8$  ;  $Z(\text{Na}) = 11$  ;  $Z(\text{Al}) = 13$  ;  $Z(\text{Ca}) = 20$ .

Électronégativité :  $\chi(\text{As}) = 2,18$  ;  $\chi(\text{Br}) = 2,96$ .

**Q1.** Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Les trois atomes, azote N ( $Z = 7$ ), phosphore P ( $Z = 15$ ) et arsenic As ( $Z = 33$ ) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?

**Q2.** Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?

**Q3.** Définir l'énergie de première ionisation d'un élément, en spécifiant les états physiques des espèces mises en jeu.

**Q4.** Justifier l'évolution observée pour les rayons atomiques et pour l'énergie de première ionisation.

**Q5.** L'arsenic peut donner les deux bromures  $\text{AsBr}_3$  et  $\text{AsBr}_5$ . Représenter, selon Lewis, la formule de chacun de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N et P ?

**Q6.** Donner et nommer la représentation spatiale de ces deux bromures en utilisant la théorie VSEPR.

**Q7.** Ces deux bromures sont-ils polaires ? Si oui, indiquer le sens et la direction de leur moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}_0$ .

**Q8.** L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites  $\text{AsO}_3^{3-}$  et arséniate  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.

**Q9.** Dans chacun de ces deux ions, les liaisons AsO ont la même longueur mais elles sont de longueurs différentes d'un ion à l'autre. Pourquoi ?

**Q10.** Proposer une représentation spatiale de ces deux composés et nommer la géométrie correspondante. Que peut-on dire des angles de liaison ?

**Q11.** Donner la formule brute des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.

**Q12.** La solubilité de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans l'eau est très élevée alors que celle de l'arsine  $\text{AsH}_3$  est beaucoup plus faible. Proposer une explication.

### Problème n°2 : Diagramme orbitalaire de l'oxyde de chlore ClO

On veut étudier la molécule d'oxyde de chlore ClO par la méthode CLOA. Cette espèce intervient dans le cycle de l'ozone dans la stratosphère.

**Q1.** Donner la configuration électronique de chaque atome. Identifier les orbitales de valence dans chaque cas.

**Q2.** Montrer que ClO a forcément un caractère radicalaire, puis proposer un schéma de Lewis qui attribue l'électron non apparié à l'atome de chlore et un autre qui l'attribue à l'atome d'oxygène. Quelle forme mésomère présente le plus fort poids ?

**Q3.** Lors de la construction d'un diagramme orbitalaire, rappeler les deux conditions pour que deux orbitales atomiques interagissent.

**Q4.** On considère dans un premier temps que le diagramme est de type non corrélé. Préciser ce que cela signifie.

**Q5.** Expliquer comment positionner relativement les orbitales atomiques de type s des deux atomes, puis les orbitales atomiques de type p.

**Q6.** Construire qualitativement le diagramme orbitalaire de ClO et représenter schématiquement les orbitales moléculaires en tenant compte du caractère dissymétrique de la molécule. Pour chaque orbitale moléculaire, indiquer son caractère  $\sigma$  ou  $\pi$  et son caractère liant ou antiliant.

On donne les surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires obtenues par la base de données Orbimol dans un ordre aléatoire, ainsi que les énergies des orbitales moléculaires (classées par ordre croissant).

**Q7.** Associer à chaque représentation schématique la surface d'isodensité correspondante. Comment expliquer que la dissymétrisation des orbitales moléculaires prédite ne soit pas toujours respectée.

**Q8.** Les énergies fournies confirment-elles la construction du diagramme et l'hypothèse de « non corrélation » ?

**Q9.** Calculer l'indice de liaison de la molécule ClO et confronter le résultat au modèle de Lewis évoqué en Q2..

**Q10.** D'après le modèle orbitalaire, quel atome porte l'électron célibataire. Confronter la réponse au modèle de Lewis évoqué en Q2..

On donne les longueurs de liaison ClO expérimentales dans les molécules suivantes :

molécule	ClO oxyde de chlore	HOCl acide hypochloreux	HClO <sub>2</sub> acide chloreux
longueurs ClO (pm)	160	169	147 et 169

**Q11.** Écrire le schéma de Lewis de l'acide hypochloreux et de l'acide chloreux (on précise qu'il n'y a aucune liaison Cl-H dans ces molécules).

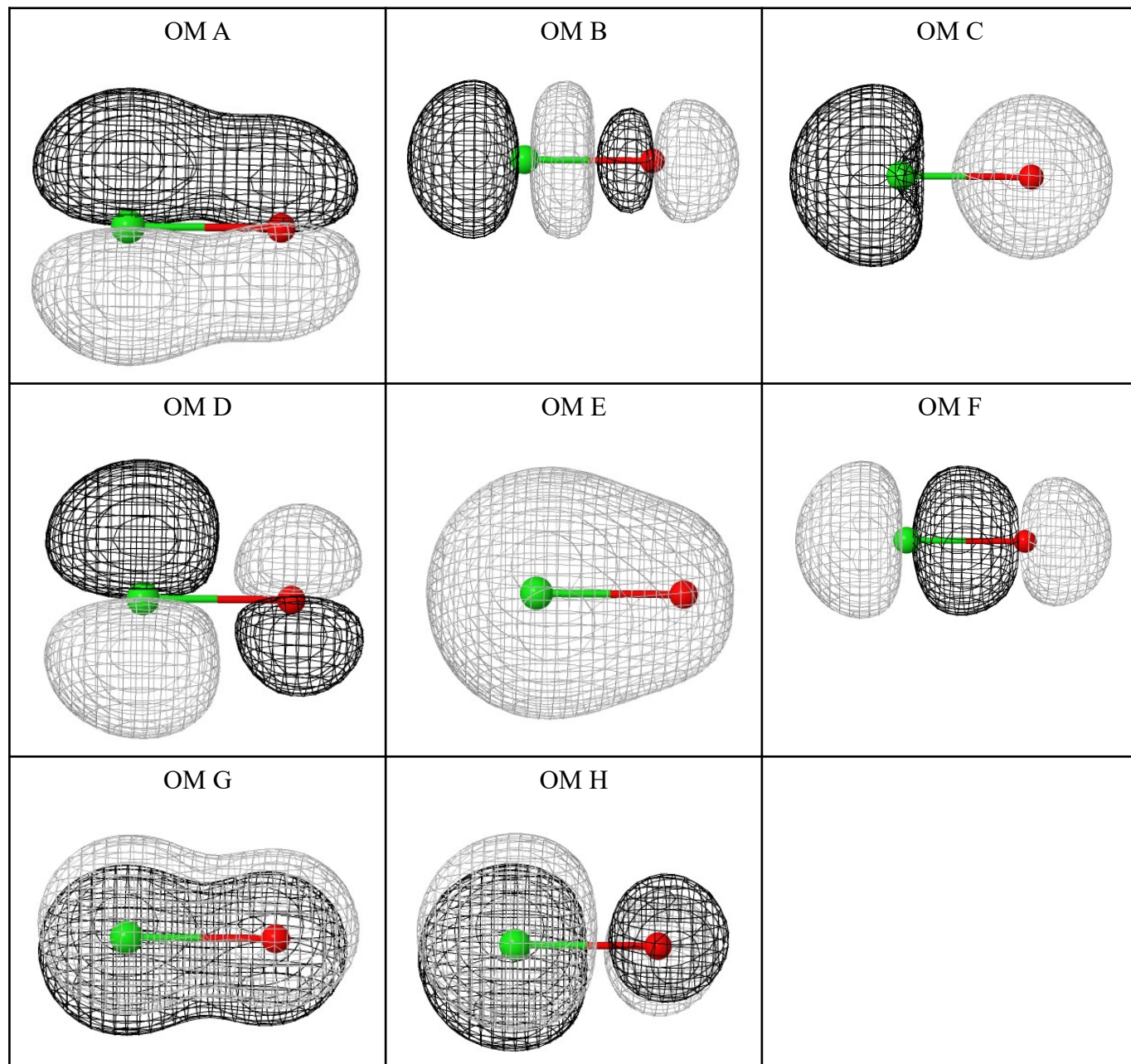
**Q12.** Commenter les longueurs de liaison expérimentales avec les schémas de Lewis et l'indice de liaison calculé pour ClO.

**Données :**

Numéro atomique :  $Z(\text{H}) = 1$  ;  $Z(\text{O}) = 8$  ;  $Z(\text{Cl}) = 17$

Électronégativité dans l'échelle de Pauling :  $\chi(\text{O}) = 3,4$  ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,2$ .

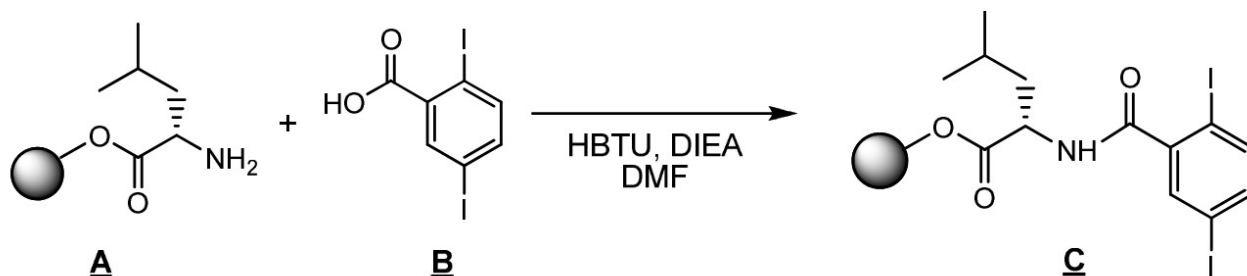
Orbitales moléculaires de ClO (l'atome Cl est à gauche, l'atome O à droite) :



Énergies des orbitales moléculaires de ClO (en eV) :  
-39,8 ; -35,4 ; -18,0 ; -14,4 ; -14,4 ; -12,0 ; -12,0 ; -0,91

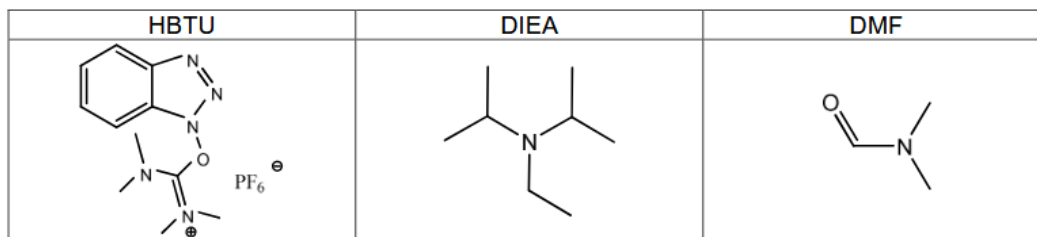
**Problème n°3 : Suivi cinétique d'une réaction par lévitation magnétique (G2E 2017)**

On considère la réaction (R1), présentée ci-dessous, entre la (L)-leucine (acide (2S)-2-amino-4-méthylpentanoïque) greffée sur une bille de résine de type polystyrène (composé **A**) et l'acide 2,5-diiodobenzoïque (composé **B**) en présence de HBTU et de DIEA dans le solvant diméthylformaldéhyde (DMF). On obtient le composé **C**.



**Signification des abréviations**

La bille de résine de type polystyrène portant la leucine est une macromolécule inerte dans la réaction menée. Elle est symbolisée par un rond gris dans le schéma précédent. La leucine est greffée par une réaction non étudiée ici. On considérera qu'une fois greffée sur la bille de résine, la fonction amine de la leucine garde ses propriétés chimiques en termes de réactivité.

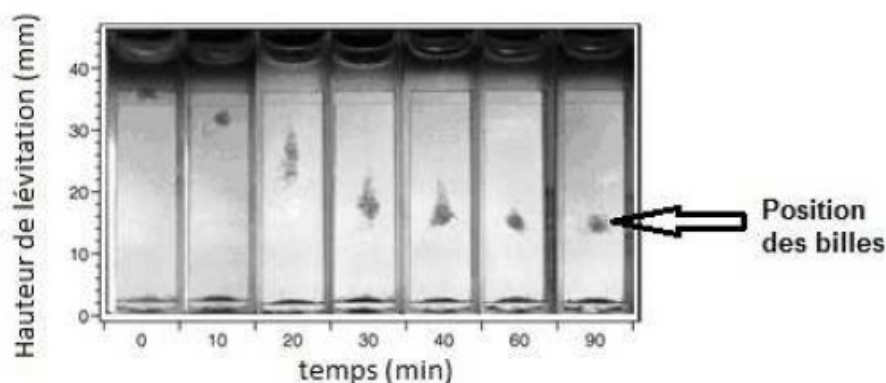


On propose dans cette partie d'étudier une expérience permettant de suivre la cinétique de la réaction (R1) par lévitation magnétique. Pour traiter cette partie on utilisera les documents 1, 2, 3 dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les questions. Aucune connaissance sur le phénomène de lévitation magnétique n'est nécessaire.

**Document 1 : Utilisation de la lévitation magnétique**

On met des billes de polystyrène de densité légèrement supérieure à 1,10 dans une solution de chlorure de gadolinium ( $GdCl_3$ ) dans le diméthylformaldéhyde (DMF) de concentration molaire  $0,59 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (densité 1,10). En l'absence de champ magnétique, les billes de résine de type polystyrène coulent du fait de la gravité. Une solution de chlorure de gadolinium contient des ions  $Gd^{3+}$  sensibles au champ magnétique car ils présentent un nombre important d'électrons célibataires. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à la solution précédente, les ions  $Gd^{3+}$  interagissent avec ce champ extérieur et une force ascendante s'exerce sur les billes de résine, s'opposant à la gravité et s'additionnant à la poussée d'Archimède. Les billes entrent en lévitation. La hauteur de lévitation est directement liée à la densité de la bille. Plus la chaîne organique greffée sur la bille est importante, plus sa densité augmente et moins la hauteur de lévitation est élevée.

Relever la hauteur de lévitation des billes de résine au cours du temps pendant que la réaction (R1) se produit, permet donc d'en faire un suivi cinétique.

**Document 2 : Photo d'une expérience de suivi cinétique par lévitation magnétique**

(D'après Benz L. et al., J. Chem. Educ. 2012, 89, 776-779)

**Document 3 : Quelques informations sur la réaction étudiée**

Une réaction directe entre la leucine greffée sur une bille de résine de type polystyrène et l'acide 2,5-diiodobenzoïque n'est pas possible car une réaction parasite se produit empêchant l'acylation de la leucine. L'acide carboxylique doit donc être activé au préalable. C'est le rôle du HBTU. La diisopropyléthylamine (DIEA) sert de base. Le protocole suivi pour conduire cette réaction et réaliser le suivi cinétique est le suivant :

- Placer 0,216 mmol de composé **A** dans un erlenmeyer de 150 mL.
- Ajouter 50 mL de DMF et placer l'erlenmeyer dans un bain carboglace / cyclohexane permettant de maintenir la température à 280 K.
- Une fois cette température atteinte, ajouter 0,65 g de composé **B**, 0,66 g de HBTU et 0,30 mL de DIEA. Agiter et déclencher le chronomètre.
- **À plusieurs dates précises que l'on relèvera**, prélever quelques millilitres du milieu réactionnel et les faire passer sur une colonne à chromatographie. Cette opération permet de séparer les différents constituants du mélange prélevé. **Les billes de résine portant les chaînes carbonées greffées (composé A et C) sont alors récupérées, rassemblées, et mises dans la solution de chlorure de gadolinium afin de mesurer la hauteur de lévitation moyenne de l'agglomérat de billes de polystyrène formé.**

**Données :**

Numéro atomique du gadolinium :  $Z = 64$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire :  $M(\text{acide 2,5-diiodobenzoïque}) = 374 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Q1.** Donner les noms et les énoncés des trois lois qui permettent de déterminer la configuration électronique à l'état fondamental d'une entité (atome ou ion).

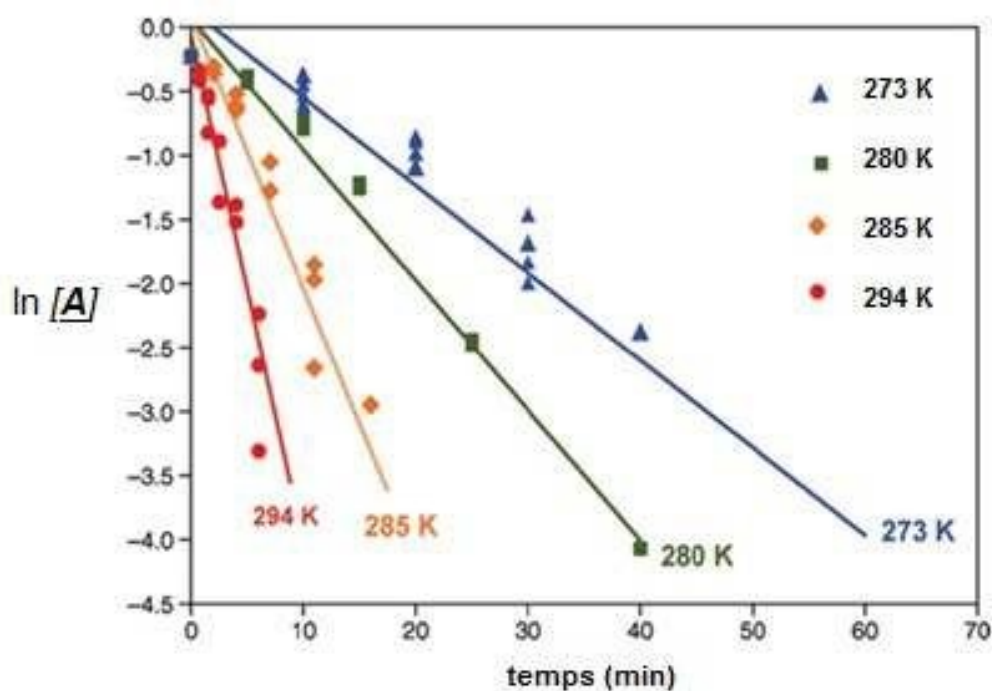
Les ions gadolinium (III) ( $Z = 64$ ) ont pour configuration électronique à l'état fondamental  $[\text{Xe}] 6s^0 4f^7$ .

**Q2.** À quel bloc de la classification périodique appartient le gadolinium ? Justifier.

**Q3.** Combien d'électrons célibataires présente l'ion  $Gd^{3+}$  ?

**Q4.** À l'aide des informations contenues dans le **document 1** et d'une analyse bloc par bloc de la classification périodique, justifier le fait que les auteurs aient choisi le gadolinium (III) pour réaliser la solution sensible au champ magnétique dans laquelle sont immergées les billes de polystyrène.

Pour conduire l'étude cinétique, les auteurs ont mélangé 0,216 mmol de composé **A** (leucine greffée sur bille de type polystyrène) et 1,75 mmol du composé **B** (acide 2,5-diiodobenzoïque). On considérera que le composé **B** est en large excès par rapport au composé **A**. L'expérience est conduite à diverses températures et la hauteur de lévitation moyenne de l'agglomérat de billes de polystyrène est relevée en fonction du temps. La concentration en composé **A** peut être déduite de la hauteur de lévitation moyenne grâce à un traitement mathématique non décrit ici. Le graphe donnant le logarithme népérien de la concentration en composé **A** ( $\ln [A]$ ) en fonction du temps  $t$  est présenté ci-dessous à plusieurs températures. Pour une expérience à température donnée, on observe que les points sont alignés.



**Q5.** Commenter le **document 2** en proposant une explication aux observations réalisées.

**Q6.** On suppose que la réaction admet un ordre  $\alpha$  par rapport au composé **A** et  $\beta$  par rapport au composé **B**. Montrer que les conditions de mise en œuvre de la réaction permettent de faire apparaître une constante de vitesse apparente  $k_{app}$  que l'on exprimera en fonction de la constante de vitesse  $k$  de la réaction.

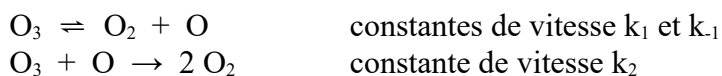
**Q7.** Indiquer l'ordre partiel  $\alpha$  ou  $\beta$  que l'on peut obtenir en exploitant les résultats expérimentaux obtenus à une seule température. Déterminer cet ordre partiel et estimer la valeur de  $k_{app}$  à 280 K.

**Q8.** Déterminer l'énergie d'activation de la réaction en exposant clairement le raisonnement suivi et en faisant apparaître explicitement les différents calculs numériques réalisés.

### Problème n°4 : Décomposition de l’ozone atmosphérique (d’après ENSTIM 2003)

L’air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. A ces deux constituants s’ajoutent en quantités variables, mais faibles, d’autres gaz dont l’ozone  $O_3$ . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre. Le but de ce problème est d’étudier le mécanisme de la décomposition de l’ozone, et l’influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d’ozone).

L’ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l’absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :  $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$   
pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :



**Q1.** Rappeler la définition d’un intermédiaire réactionnel. Illustrez votre définition d’un exemple tiré du mécanisme précédent.

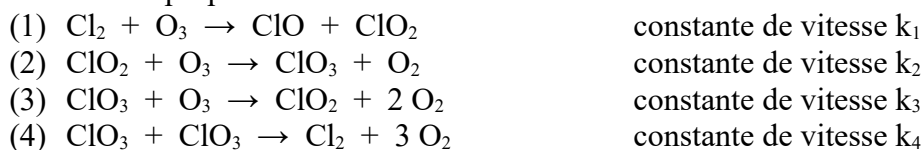
**Q2.** Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de  $[O_3]$ ,  $[O_2]$  et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein ou des états quasi-stationnaires.

**Q3.** La réaction globale admet-elle un ordre ? un ordre initial ?

**Q4.** On dit que le dioxygène joue le rôle d’inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

Il y a une vingtaine d’années, on a commencé à soupçonner les C.F.C. D’accroître cette destruction de l’ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l’ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



**Q5.** À l’aide du document n°1, indiquer quels actes élémentaires du mécanisme proposé forment les phases d’initiation, de propagation et de terminaison. Préciser les produits majeurs et les produits mineurs, ainsi que les porteurs de chaînes. Écrire le bilan macroscopique principal de la réaction.

On définit la vitesse  $v$  de cette réaction comme la vitesse de disparition de l’ozone.

**Q6.** Montrer qu’elle peut s’écrire sous la forme :  $v = A \cdot [Cl_2]^a \cdot [O_3]^b + B \cdot [Cl_2]^c \cdot [O_3]^d$ . Déterminer les valeurs numériques de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  ainsi que les expressions de  $A$  et  $B$  en fonction des  $k_i$ .

**Q7.** Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l’ozone.

**Q8.** À l’aide du document n°1, déterminer l’expression de la longueur de chaîne  $L$  en fonction de  $[O_3]$ ,  $[Cl_2]$  et des  $k_i$ . Quelle est l’influence de la concentration en  $Cl_2$  sur la décomposition de l’ozone selon de bilan macroscopique principal.

**Q9.** Comment se simplifie l'expression de la vitesse de disparition de l'ozone dans l'hypothèse où la longueur de chaînes est grande ?

**Q10.** Dans l'hypothèse des longues chaînes, montrer que la réaction obéit à la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de l'énergie d'activation globale en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

### Document n°1 : Les mécanismes en chaîne

Lors d'un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus. L'A.E.Q.S. peut être appliqué aux intermédiaires réactionnels pour ce type de mécanisme.

Les actes élémentaires d'un mécanisme en chaîne peuvent être regroupés en différentes phases :

- *la phase d'initiation* (ou d'amorçage) comporte l'acte d'amorçage et, si nécessaire, des actes de transferts : elle conduit au centre actif porteur de chaîne et parfois à des produits dits mineurs. Il faut un apport d'énergie d'origine extérieure pour casser la liaison qui mène aux produits. Celle-ci peut être fournie par chauffage ( $\Delta$ ), par irradiation UV ( $h\nu$ ) ou par introduction d'initiateurs qui se décomposent très facilement et facilitent ensuite la formation du porteur de chaîne (peroxyde  $RO-OR \rightarrow 2 RO\cdot$ ) ;
- *la phase de propagation*, comporte toujours au moins deux actes élémentaires différents faisant intervenir au moins deux centres actifs qui sont alternativement consommés puis régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut se répéter un grand nombre de fois, indépendamment de l'acte d'initiation : il apparaît ainsi une chaîne réactionnelle dont la séquence fermée constitue le maillon. Les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le maillon sont appelés intermédiaires porteurs de chaînes. Lors du maillon, sont produits les produits dits majeurs : le bilan de la séquence fermée correspond au bilan macroscopique principal de la réaction ;
- *la phase de rupture* (ou de terminaison), au cours de laquelle un porteur de chaînes disparaît, ce qui bloque la propagation de la réaction. Ses produits peuvent constituer des produits mineurs de la réaction.

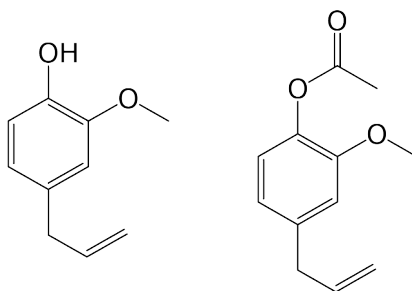
On appelle longueur de chaîne, notée  $L$ , le nombre de maillons que peut effectuer le porteur de chaîne avant d'être détruit.

On la définit cinétiquement comme le rapport de la vitesse de disparition du porteur de chaînes dans la phase de propagation sur sa vitesse d'apparition dans la phase d'initiation.

Si la longueur de chaîne est grande alors les produits créés par la phase de propagation sont majoritaires (produits majeurs) devant ceux créés par les phases d'initiation ou de rupture très minoritaires (produits mineurs).

### Problème n°5 : Extraction de l'eugénol des clous de girofle (CAPES externe de Sciences physiques et chimiques 2017)

Il existe plusieurs méthodes pour extraire des espèces chimiques de végétaux. L'une d'entre elles, l'hydrodistillation, est très utilisée en parfumerie. Cette technique permet entre autres d'obtenir de l'huile essentielle de clou de girofle, constituée d'eugénol (majoritaire) et d'acétyl'eugénol dont les structures sont données ci-dessous.



eugénol

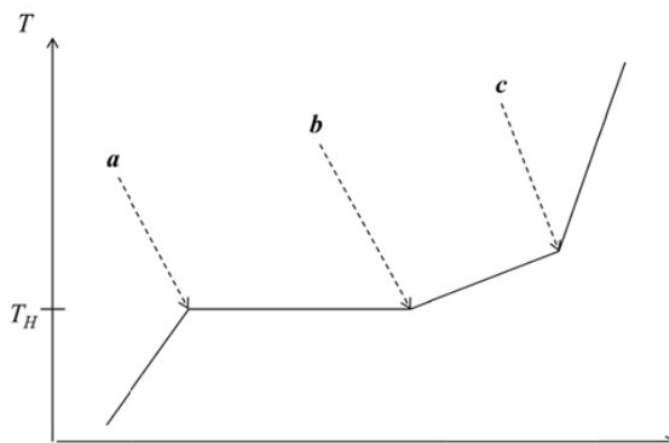
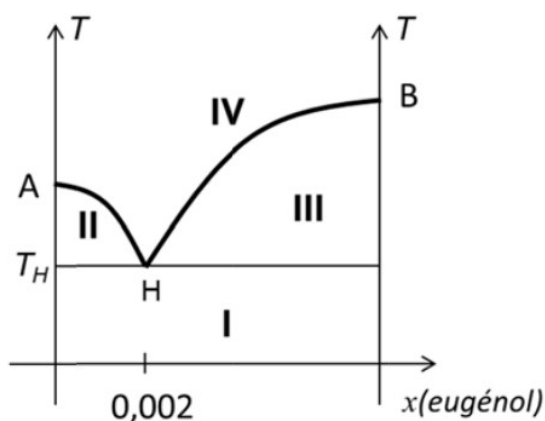
acétyl'eugénol

#### Données :

Espèce chimique	eau	eugénol	acétyl'eugénol
Masse molaire $M$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	18	164	206
Densité $d$	1,00	1,07	1,08
Température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ sous 1 bar ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	254	281

On considère une situation modèle où l'huile essentielle de clou de girofle est exclusivement composée d'eugénol.

Le diagramme binaire isobare à pression atmosphérique du système eau – eugénol est donné ci-dessous. L'axe des abscisses représente la fraction molaire en eugénol. La représentation n'est pas faite à l'échelle. Le point H a pour coordonnées ( $x_{\text{H}} = 0,002$  ;  $T_{\text{H}} = 96$   $^{\circ}\text{C}$ ). On fournit également la courbe d'analyse thermique  $T = f(t)$  lorsque l'on chauffe, dans un système fermé, un mélange d'eau et d'eugénol liquide tel que les quantités de matière apportées d'eau et d'eugénol répondent à la condition  $x_{\text{eugénol}} < x_{\text{H}}$ .



- Q1.** Préciser la nature des phases dans les différents domaines **I**, **II**, **III** et **IV**.
- Q2.** Donner le nom du point H ainsi que le nom de la courbe en gras (**AHB**).
- Q3.** Décrire les phénomènes se produisant aux points **a**, **b**, **c** de la courbe  $T = f(t)$ . Expliquer, à l'aide d'un calcul de variance, l'existence d'un palier de température entre les points **a** et **b**.
- Q4.** Que devient la courbe d'analyse thermique pour un mélange eau – eugénol tel que les quantités de matière apportées en eau et eugénol répondent à la condition  $x_{\text{eugénol}} = x_{\text{H}}$  ?
- On réalise l'extraction de l'huile essentielle du clou de girofle par hydrodistillation. On dispose d'un ballon de 250 mL pour réaliser l'hydrodistillation. Après l'hydrodistillation, on recueille 50 mL de distillat.
- Q5.** Représenter un schéma légendé du montage d'hydrodistillation.
- Q6.** Le distillat présente un aspect laiteux. Quelle explication peut-on en donner ?
- Q7.** Estimer le volume d'huile essentielle obtenu avec ce dispositif expérimental en indiquant les éventuelles hypothèses formulées.