

SESSION 2014

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Le monoxyde de carbone : aspects de structure et de réactivité

Le sujet se compose de plusieurs parties indépendantes au sein desquelles de nombreuses questions et sous-parties sont elles-mêmes indépendantes les unes des autres.

Données et notations générales :

- N_A la constante d'AVOGADRO, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- F la constante de FARADAY, $F = 9,649 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
- R la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- k_B la constante de BOLTZMANN, $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- e la charge élémentaire, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- h la constante de PLANCK, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- c la célérité de la lumière dans le vide, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Numéros atomiques et Electronégativités (dans l'échelle de PAULING) de quelques éléments :

élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Electronégativité (notée EN)	2,20	2,55	3,44

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65

Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
44	45	46	77	78
2,18	2,28	2,20	2,20	2,28

Masses molaires (en g.mol^{-1}) :

C	O	^{16}O	air
12,01	16,00	15,995	$\approx 28,9$

Energies (en eV) des orbitales atomiques des atomes C et O :

$$\begin{array}{ll} E_{1s}(\text{C}) = -288 & E_{1s}(\text{O}) = -538 \\ E_{2s}(\text{C}) = -16,6 & E_{2s}(\text{O}) = -28,5 \\ E_{2p}(\text{C}) = -8,3 & E_{2p}(\text{O}) = -14,5 \end{array}$$

Longueurs de liaison (en pm) :

- liaison CO (molécule de monoxyde de carbone) : 112,8
- liaison CO (CO^+ cation du monoxyde de carbone) : 111,5
- liaison CO (ligand carbonyle lié à un métal) : 114 à 115 usuellement
- liaison C=O (carbonyle) : environ 123 usuellement

Données spécifiques à la molécule CO :

- Valeur du moment dipolaire : 0,11 D (on indique : $1D = 1/3 \cdot 10^{-29}$ Cm) avec la charge négative sur le carbone
- Energie de la liaison CO (molécule de monoxyde de carbone) : $1074 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (soit une valeur supérieure à celle de N_2)
- Nombre d'onde associé à la vibration d'élongation de CO : 2144 cm^{-1}

Données thermodynamiques associées au corps pur CO :

- Point triple (noté T) : $T_T = 68,1 \text{ K}$ et $P_T = 0,1535 \text{ bar}$
- Température d'ébullition à 1,013 bar : $81,6 \text{ K}$
(on notera A ce point de coordonnées : $T_A = 81,6 \text{ K}$ et $P_A = 1,013 \text{ bar}$)
- Enthalpie standard de fusion au point triple $\approx 0,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de vaporisation au point A $\approx 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de la phase liquide au point A = $788,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Autres données thermodynamiques :

- Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard (à 25°C) :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
C (graphite)		5,7
CO(g)	-110,5	197,7
CO ₂ (g)	-393,5	213,7
O ₂ (g)		205,1
NO(g)	90,2	210,8
NO ₂ (g)	33,2	240,1
Zn(s)		41,6
ZnO(s)	-348,3	43,6
CH ₃ OH(g)	-201,5	239,8
CH ₃ CO ₂ H(g)	-460,8	282,4

- Température de changements d'état du corps pur (Sous p°) :

$T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 693 \text{ K}$, $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) = 1180 \text{ K}$, $T_{\text{fus}}(\text{ZnO}) = 2248 \text{ K}$

$T_{\text{fus}}(\text{Cd}) = 594 \text{ K}$, $T_{\text{vap}}(\text{Cd}) = 1038 \text{ K}$

$T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 600 \text{ K}$, $T_{\text{éb}}(\text{Pb}) = 2013 \text{ K}$.

- Enthalpies standard de réaction (à 25°C) :

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ \approx 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $\text{Ni}(\text{CO})_4 = \text{Ni}(\text{CO})_3 + \text{CO}$

$\Delta_r H^\circ \approx 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO}$

Partie A : présentation de la molécule

A.I. Notations de LEWIS

A.I.1. Quelles formules mésomères peut-on proposer pour la molécule de monoxyde de carbone ?

A.I.2. Quelle formule est la plus représentative ? Justifier en énonçant précisément la règle utilisée.

A.I.3. Quels résultats expérimentaux (fournis en données) confirment ce qui précède ?

A.I.4. Donner trois exemples de molécules ou ions isoélectroniques du monoxyde de carbone. On indiquera les notations de Lewis associées.

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

A.II.1. Etablir schématiquement le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone. On choisira un repère avec l'axe Z correspondant à l'axe internucléaire. On détaillera le tracé effectué (positions relatives et représentation schématique des orbitales moléculaires, indication des orbitales atomiques combinées, origine du phénomène de « corrélation »...) et on explicitera les notations utilisées pour nommer les orbitales moléculaires ainsi formées (notamment l'utilisation ou non des indices « g » et « u »). Aucune valeur numérique concernant les orbitales moléculaires de monoxyde de carbone n'est attendue dans cette partie.

A.II.2. En déduire la configuration électronique de la molécule de monoxyde de carbone dans son état fondamental.

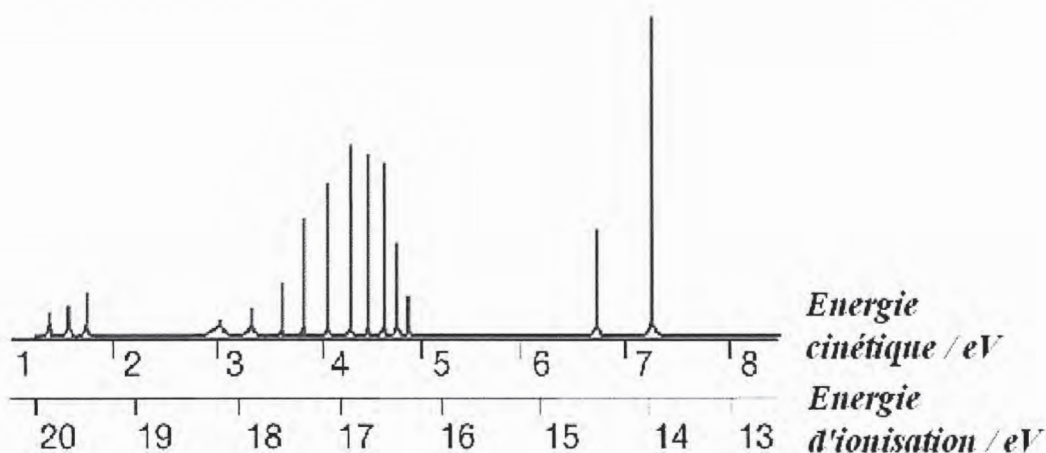
A.II.3. En s'appuyant sur des données judicieusement choisies et sur les résultats établis depuis le début du sujet, que peut-on penser *a priori* de la nature de la « H.O. » de la molécule de monoxyde de carbone ?

A.II.4. La distance C-O dans l'ion CO^+ vaut 111,5 pm. Que peut-on en conclure concernant la nature de la « H.O. » de la molécule de monoxyde de carbone ?

A.II.5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de N_2 et de CO. En utilisant les questions précédentes, citer deux grands types généraux de réactivité auxquels on peut s'attendre pour la molécule de monoxyde de carbone. Justifier.

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

Le spectre photoélectronique du monoxyde de carbone est schématisé ci-après :



A.III.1. Rappeler le principe de la spectrométrie photoélectronique UV. On précisera la signification des grandeurs indiquées sur l'axe des abscisses et on énoncera le théorème de KOOPMANS.

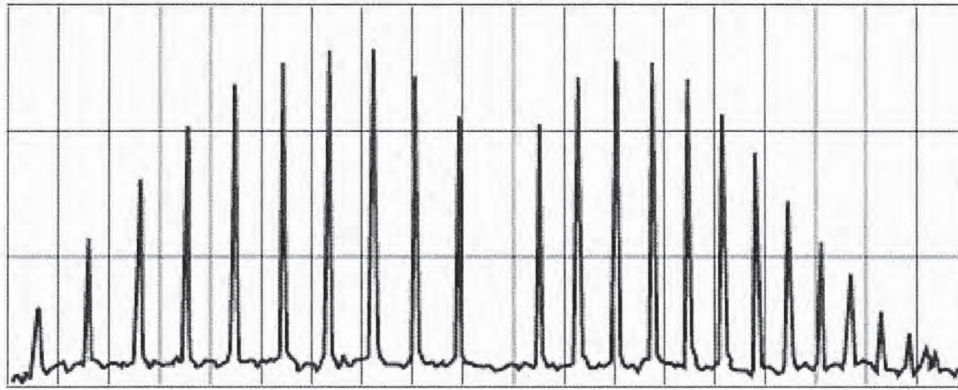
A.III.2. A quoi correspondent les différentes bandes observées sur ce spectre ? A quoi correspond la structure fine de ce spectre ?

A.III.3. Pour chacune des trois bandes (classées par énergie d'ionisation croissante), on indique une estimation des écarts entre les deux premiers pics : 2160 cm^{-1} pour la première, 1610 cm^{-1} pour la deuxième et 1990 cm^{-1} pour la troisième. Commenter ces résultats et indiquer s'ils sont en accord avec ceux de la sous-partie précédente (A.II).

A.III.4. Les raies d'une bande ne présentent pas la même intensité relative. Énoncer le principe de FRANK-CONDON et justifier succinctement et qualitativement cette observation.

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

Le monoxyde de carbone présente une bande d'absorption intense autour de 2150 cm^{-1} . Une analyse fine montre que cette bande est constituée de deux séries de pics (dites branches P et R). L'allure du spectre de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ est représentée ci-après : l'écart entre les deux pics les plus proches qui entourent le « centre » de ce spectre, d'abscisse $2143,6 \text{ cm}^{-1}$, est de $7,66 \text{ cm}^{-1}$.



← cm^{-1} —

A.IV.1. Justifier brièvement l'allure de ce spectre en expliquant l'origine des pics observés.

A.IV.2. Donner l'expression générale des énergies des différents niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule. On supposera que l'oscillateur est harmonique, que le rotateur est rigide et que la constante de rotation B est invariante.

A.IV.3. Quel est le nombre d'onde associé à la vibration d'élongation de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$?

A.IV.4. En déduire la valeur de la constante de force k de la liaison. On précisera le modèle utilisé.

A.IV.5. calculer la constante de rotation B .

A.IV.6. Montrer que le moment d'inertie de la molécule (noté I) est égal au produit de la masse réduite de cette molécule et de la distance internucléaire à l'équilibre au carré. Pour effectuer cette démonstration, on pourra introduire le barycentre des masses (noté G) ainsi que les distances entre G et C (notée R_C) et entre G et O (notée R_O).

On indique que ce moment d'inertie I est relié à la constante B par la relation :

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

A.IV.7. En déduire la longueur de la liaison dans la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Commenter.

A.IV.8. L'oscillateur n'étant pas véritablement harmonique, que peut-on dire qualitativement de la valeur de la constante de rotation B dans un état vibrationnel excité (par rapport à sa valeur dans l'état fondamental) ?

A.IV.9. Pourquoi s'intéresser particulièrement à la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ dans cette sous-partie ? Comment est modifié (qualitativement) le spectre représenté précédemment dans le cas du monoxyde de carbone à l'état naturel ?

A.V. Entropie résiduelle du monoxyde de carbone.

A.V.1. L'entropie molaire standard d'un constituant physicochimique peut être déterminée expérimentalement : citer une méthode généralement utilisée à cet effet. On notera S°_{exp} cette entropie.

A.V.2. Par ailleurs, l'entropie molaire standard d'un gaz parfait peut être calculée à l'aide de la mécanique statistique. On notera S°_{calc} cette entropie. Indiquer quelques uns des paramètres (certains sont accessibles par spectroscopie) dont dépend le résultat du calcul de S°_{calc} .

A.V.3. Commenter les résultats indiqués dans le tableau suivant.

Constituant	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂
$S^{\circ}_{\text{calc}} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	186,3	197,7	191,5	213,8
$S^{\circ}_{\text{exp}} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	186,3	193	191,6	213,7

On s'intéresse au cas du monoxyde de carbone : la différence entre S°_{calc} et S°_{exp} sera appelée « entropie molaire standard résiduelle » du monoxyde de carbone. A une pression *a priori* différente de P° , on parlera d'entropie molaire résiduelle.

A.V.4. Donner un énoncé du troisième principe de la thermodynamique.

On suppose que l'arrangement dans le cristal à 0 K est tel que l'orientation de chaque molécule de monoxyde de carbone est aléatoire (par exemple, les enchaînements ... CO CO CO CO ... et ... CO OC CO CO ... sont équiprobables).

A.V.5. Expliquer pourquoi cette hypothèse est légitime.

A.V.6. Rappeler la formule de BOLTZMANN donnant l'expression de l'entropie. On définira précisément les grandeurs intervenant dans cette formule. Dater (le plus précisément possible) cette formule.

A.V.7. En déduire une valeur approchée de l'entropie molaire résiduelle du monoxyde de carbone. Proposer deux commentaires au résultat obtenu. Que peut-on prévoir pour l'entropie molaire résiduelle de HCl ?

A.V.8. Historiquement, un des premiers exemples pour lequel une entropie résiduelle a été proposée – par PAULING – est l'eau. L'eau possède de nombreuses formes cristallines. La glace « ordinaire » possède une structure cristalline hexagonale et il est possible d'obtenir une variété de structure voisine, mais avec une maille cubique, en condensant la vapeur d'eau à pression ambiante à basse température (en dessous de -80°C) : on obtient une structure « type diamant ».

A.V.8.a. Donner quelques éléments de biographie concernant PAULING (la réponse ne devra pas excéder 50 mots).

A.V.8.b. Ecrire la maille de la glace « type diamant ». Préciser la coordinence.

A.V.8.c. En s'intéressant à l'environnement d'un atome d'oxygène bien déterminé, indiquer pourquoi une entropie résiduelle est attendue.

A.V.8.d. On se propose de reproduire ici le calcul de l'entropie résiduelle d'un échantillon de glace proposé par PAULING. Soit N le nombre de molécules d'eau de cet échantillon.

A.V.8.d.i. Combien y a-t-il de liaisons OH (les liaisons OH désignant à la fois les liaisons covalentes et les liaisons hydrogène) par atome d'oxygène et dans tout l'échantillon ?

A.V.8.d.ii. Combien y a-t-il *a priori* d'arrangements possibles (dans l'hypothèse où ils sont tous permis, y compris le cas d'un O lié par liaison covalente à 4 H) pour ces liaisons OH dans l'échantillon ?

A.V.8.d.iii. Pour chaque atome d'oxygène de l'échantillon, combien y a-t-il *a priori* de configurations possibles pour les liaisons OH (y compris le cas d'un O lié par liaison covalente à 4 H) ? Combien de ces configurations sont possibles compte tenu de la structure cristalline de la glace ?

Montrer alors que le nombre de configurations accessibles vaut $W = (6/16)^N \cdot 2^{2N}$ pour l'échantillon

A.V.8.d.iv. En déduire l'expression de l'entropie résiduelle de cet échantillon.

A.V.8.e. L'écart entre S°_{calc} et S°_{exp} vaut en réalité $3,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Commenter.

A.V.8.f. L'entropie résiduelle est-elle différente ou identique dans le cas de la variété hexagonale ?

Partie B : CO un poison pour l'homme.

Même si à très faible dose, le monoxyde de carbone a été récemment identifié comme neurotransmetteur et pourrait être employé en tant qu'anti-inflammatoire, vaso-dilatateur ou promoteur de croissance néovasculaire, il constitue un composé toxique bien connu et extrêmement dangereux. Chimiquement identifié en 1800 par William C. CRUIKSHANK, ses propriétés toxiques seront étudiées dès 1846 par Claude BERNARD.

B.I. Indiquer succinctement à quoi est due la toxicité du monoxyde de carbone ?

B.II. Citer quelques origines fréquentes de la production de monoxyde de carbone, accidentellement ou involontairement, à l'échelle domestique. Quel est le point commun de toutes ces productions ?

B.III. Pourquoi le monoxyde de carbone se mélange-t-il particulièrement bien à l'air, par rapport à d'autres gaz (toxiques ou non) ?

B.IV. Le monoxyde de carbone est-il aisé à détecter sans appareillage ? Justifier.

B.V. Il existe de nombreux modèles de détecteurs à monoxyde de carbone (domestiques ou utilisés par les équipes de secours) utilisant des principes de détection différents : « les tubes

réactifs », « les capteurs électrochimiques », les « appareils à semi-conducteur » ... On se propose de présenter ces principaux types en se limitant à leur principe de mesure.

B.V.1. Les « tubes réactifs » reposent sur un test colorimétrique. Par exemple, le tube – scellé jusqu'à son utilisation - peut contenir une solution de pentoxyde de diiode et de l'amidon. En présence de monoxyde de carbone, une coloration bleue est observée.

B.V.1.a. Indiquer la réaction ayant lieu entre le pentoxyde d'iode et le monoxyde de carbone.

B.V.1.b. Justifier qualitativement le caractère quantitatif de cette réaction.

B.V.1.c. Quel phénomène est responsable de la coloration bleue observée.

B.V.1.d. Ce test peut néanmoins conduire à des « faux positifs » : quelles en sont les espèces responsables ? Donner quelques exemples concrets.

B.V.1.e. Proposer une solution technique simple permettant de limiter ce problème.

B.V.1.f. On peut *a priori* améliorer le dispositif pour quantifier le monoxyde de carbone ayant réagi : expliquer en quelques mots le principe de la mesure.

B.V.2. Le capteur « électrochimique ampérométrique » est constitué d'un électrolyte (gélatineux ou aqueux) dans lequel se trouvent 3 électrodes :

- une électrode de travail, ou de mesure, qui est une couche de métal inerte déposée sur une membrane (l'air ambiant diffusant à travers les pores de cette membrane)
- une contre-électrode reliée à l'électrode de mesure par un circuit externe de mesure du courant.
- une électrode de référence.

Les électrodes de mesure et de référence sont reliées à un potentiostat. Le dispositif est tel que dans l'air ambiant le dioxygène diffuse à travers la membrane et dans la cellule sans engendrer de différence de potentiel aux électrodes et sans générer de courant.

B.V.2.a. Indiquer la réaction qui a lieu à l'électrode de mesure lorsque le capteur est mis en présence de CO.

B.V.2.b. Quelle réaction peut-on alors envisager à la contre-électrode ?

B.V.2.c. Quel est le principe de la mesure ?

B.V.2.d. Montrer que l'intensité du courant traversant le capteur I peut se mettre sous la forme :

$$I = n.F.A.D.C/d$$

Avec n un entier à préciser, F la constante de FARADAY, A la superficie de la barrière de diffusion, D un coefficient à nommer, C la concentration du gaz, d l'épaisseur de la barrière de diffusion.

B.V.2.e. Ce type de détecteur consomme peu d'énergie : en quoi cet aspect est-il fondamental ?

B.V.3. Les appareils à semi-conducteur font appel à un matériau formé de particules d'oxyde d'étain d'une taille de 20 nm. Les variations de conductivité électrique de ce matériau, en présence de CO, sont analysées par un microprocesseur qui calcule la teneur en CO de l'air ambiant. Donner la définition d'un semi-conducteur.

B.VI. Quel traitement médical simple peut-on proposer aux personnes souffrant d'une intoxication aiguë au monoxyde de carbone ? Justifier ce traitement par un argument chimique.

B.VII. CO est non seulement un poison pour l'homme mais il serait également un des composés responsable de la destruction de l'ozone stratosphérique. Quelle équation chimique simple peut-on proposer pour rendre compte de cette hypothèse ?

Partie C : le monoxyde de carbone, un réducteur en phase sèche.

C.I. Les diagrammes d'ELLINGHAM permettent d'étudier des réactions d'oxydoréduction, dites par voie sèche, que l'on peut interpréter comme réactions de transfert de particule O₂ entre couples oxydant/réducteur. Les réactions concernées sont donc des oxydations par le dioxygène.

C.I.1. Comment doivent être écrites les équations associées à ces réactions ? Justifier.

On représente donc graphiquement les variations de $\Delta_r G^\circ$ associées à de telles équations en fonction de T en ayant préalablement procédé à une linéarisation (approximation d'ELLINGHAM).

C.I.2. Démontrer que les deux formulations suivantes sont équivalentes : « sur un domaine de température où aucun changement d'état n'est observé, $\Delta_r H^\circ$ ou $\Delta_r S^\circ$ est considérée indépendante de T » et « sur un domaine de température où aucun changement d'état n'est observé, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont considérées indépendantes de T ».

C.I.3. Dans le cas simple où les deux espèces du couple oxydant/réducteur sont des phases condensées pures, montrer que le tracé du diagramme d'ELLINGHAM permet de définir des domaines d'existence des deux espèces. Que faut-il alors placer en ordonnée du diagramme à la place de $\Delta_r G^\circ$? Pourquoi faut-il parler de domaine d'existence et non de prédominance dans ce cas ?

C.II. On s'intéresse à présent au cas du diagramme d'ELLINGHAM de l'élément carbone. Le carbone est considéré sous forme de graphite (solide) ; le dioxygène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont sous forme gazeuse. Les températures sont comprises entre 700 et 1300 K.

C.II.1. Quelles sont les trois équations chimiques à considérer ?

C.II.2. Démontrer que les courbes $\Delta_r G^\circ = f(T)$ associées à chacune des trois équations se coupent en un même point ; on notera la température d'intersection T_i. Quelle est la signification de cette température ?

C.II.3. En utilisant les données fournies, tracer le diagramme d'ELLINGHAM de l'élément carbone sur la feuille de papier millimétrée fournie. Justifier les simplifications effectuées. Peut-on définir un domaine d'existence de CO ?

C.III. Un haut fourneau est en permanence alimenté en carbone. Celui-ci y est donc en excès, et l'état d'équilibre final du système est décrit par l'équilibre : $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$.

On suppose que le mélange gazeux n'est composé que des gaz CO et CO_2 . On s'intéresse à la courbe $X_{CO} = f(T)$, où X_{CO} est la fraction molaire de CO en phase gaz.

C.III.1. Quel nom donne-t-on usuellement à cette courbe ? Quel qualificatif peut-on donner à la réaction dans le sens direct ?

C.III.2. Dans le cas où on travaille à la pression constante $P = 1$ bar, donner l'expression de cette courbe (*On pourra se limiter à l'expression intrinsèque : $X_{CO}^2 / (1 - X_{CO}) = f(T)$*).

C.III.3. La production de monoxyde de carbone est-elle favorisée à chaud ou à froid ? Ce résultat pouvait-il être prévu par une loi de déplacement de l'équilibre ? Comment expliquer que le monoxyde de carbone soit observé même à basse température ?

C.III.4. Quel est l'effet d'une diminution isotherme de la pression ? Illustrer ceci graphiquement.

C.IV. Application à la pyrométallurgie du zinc :

C.IV.1. Donner les équations numériques correspondant à la courbe d'ELLINGHAM du couple ZnO/Zn entre 300 K et 2200 K.

C.IV.2. Pourquoi considérer uniquement les températures inférieures à 2200 K ?

C.IV.3. Tracer le diagramme d'ELLINGHAM du couple ZnO/Zn et conclure quant à la prévision théorique de la réduction de ZnO par C et/ou CO. *Indication : des valeurs de température sont attendues dans cette question.*

On s'intéresse à présent à quelques aspects pratiques de la pyrométallurgie du zinc. La blende constitue le principal minerai de zinc ; elle est fréquemment associée à nombre d'impuretés : on ne considèrera ici que la galène PbS et le sulfure de cadmium CdS.

C.IV.4. Quel avantage, en tant que réducteur, le monoxyde de carbone présente-t-il par rapport au carbone ?

C.IV.5. Quel est le nom usuel donné à l'étape permettant l'obtention de ZnO à partir de la blende ? Donner l'équation de cette réaction, indiquer en quoi il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction et préciser ses principaux avantages.

C.IV.6. Industriellement, comment le plomb et le cadmium sont-ils usuellement éliminés ?

C.IV.7. A l'instar de l'oxyde de zinc, de nombreux oxydes métalliques sont réduits par le monoxyde de carbone : quel est celui dont le tonnage est le plus important ?

C.V. Autre manifestation du caractère réducteur puissant de CO, en phase homogène gazeuse.

C.V.1. Ecrire l'équation de la réaction associée à la réduction en phase homogène gazeuse du dioxyde d'azote NO₂ en monoxyde d'azote NO par le monoxyde de carbone. Justifier son caractère spontané.

On s'intéresse à la cinétique de cette réaction ; on constate expérimentalement pour une étude à T fixée :

- l'apparition puis la disparition de trioxyde d'azote NO₃ (mesures spectroscopiques),
- la vitesse de la réaction est indépendante de la pression partielle en monoxyde de carbone,
- le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression partielle en dioxyde d'azote NO₂.

C.V.2. Etablir la loi de vitesse de cette réaction.

C.V.3. En déduire un mécanisme simple pour cette réaction.

Partie D : CO, un excellent ligand. Etude de quelques complexes

Ses riches propriétés de ligand font du monoxyde de carbone un poison pour l'homme, un composé très utile et intéressant dans nombre de procédés industriels comme l'hydroformylation ou le procédé oxo.

Cette partie propose d'aborder certains de ces aspects et leurs implications.

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

Le carbonate de sodium est fabriqué par le procédé SOLVAY. A la toute fin du XIX^{ème} siècle, une industrie chimique utilise NaCl, CO₂ (obtenu in situ par combustion de coke), H₂O et NH₃ comme réactifs ainsi que le nickel comme réacteur de fabrication, mais constate que ce dernier se corrode. En 1890, cette industrie fait appel à Ludwig MOND pour résoudre ce problème de corrosion et ce dernier découvre la présence de traces de CO auquel le nickel est très sensible. Il isole alors le premier complexe métal-carbonyle : Ni(CO)₄, liquide jaune pâle volatil et qui se décompose en nickel et monoxyde de carbone par chauffage. MOND découvre ensuite que le cobalt est également attaqué par CO (mais à haute pression) et isole Fe(CO)₅ en 1891 (indépendamment de M. BERTHELOT qui l'isole également la même année).

D.I.1. Proposer une équation (ou un petit nombre d'équations) résumant le procédé SOLVAY.

D.I.2. Quel inconvénient dû à la présence de NaCl est *a priori* évité par l'utilisation d'un réacteur en nickel ?

D.I.3. Quelle est l'origine probable de la présence des traces de CO ?

D.I.4. Comment justifier simplement la stoechiométrie observée pour ce complexe Ni(CO)₄ ?

D.I.5. Proposer une explication à la très forte toxicité de Ni(CO)₄.

D.I.6. Grâce à ses découvertes, MOND a pu résoudre un autre problème industriel : la purification du minerai de nickel contenant du cobalt. Indiquer le principe de cette méthode de purification, encore utilisée aujourd'hui.

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

Dans un premier temps, on cherche à décrire cette interaction au moyen de différents modèles.

D.II.1. Que peut-on dire de la nature de la liaison Carbone-Métal dans les complexes des métaux de transition usuels ?

On rappelle qu'une évaluation simple du pourcentage d'ionicité d'une liaison AB s'obtient par le calcul de $1 - \exp((EN_A - EN_B)^2/4)$.

D.II.2. Un premier modèle utilisé pour expliquer certaines propriétés des complexes des métaux de transition est la théorie du champ cristallin.

D.II.2.a. Quels sont les auteurs de ce modèle ?

D.II.2.b. Résumer en quelques lignes cette théorie.

D.II.2.c. Que désigne-t-on par « série spectrochimique » et quelle(s) information(s) principale(s) donne cette série ?

D.II.2.d. Que savez-vous du classement du ligand CO dans cette série ?

D.II.3. Un deuxième modèle utilisé pour l'étude de ces complexes est la théorie du champ de ligands.

D.II.3.a. En quoi ce modèle est-il plus pertinent que le précédent pour étudier l'interaction métal-CO ?

D.II.3.b. Résumer en quelques lignes cette théorie.

D.II.3.c. Représenter les orbitales atomiques d d'un métal de transition.

D.II.3.d. En considérant les interactions orbitales majoritaires (on pourra utiliser les résultats de la partie A.II) *ad hoc*, expliquer par des schémas simples la nature de la liaison métal-carbonyle. Comment nomme-t-on usuellement les types d'interactions obtenues (en rapport avec la symétrie et les transferts électroniques) ?

D.II.4. La liaison métal-carbonyle peut également être schématisée au moyen de la théorie de la mésomérie : montrer la correspondance entre cette schématisation et le modèle précédent.

On s'intéresse à présent à quelques conséquences de notre étude précédente.

D.II.5. Le ligand CO présente-t-il *a priori* une affinité marquée pour les métaux riches en électrons ou pour les métaux pauvres en électrons ? Justifier. Le nickel répond-il à ce critère ?

D.II.6. Indiquer pourquoi la mesure de nombres d'onde correspondant à la vibration d'élongation des liaisons CO par spectroscopie IR est une méthode particulièrement adaptée à l'étude de la nature de l'interaction métal-carbonyle.

Des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau I ci-après :

composé	COCl ₂	Fe(CO) ₅	Fe ₂ (CO) ₉
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	1828	2013 et 2034	2082 ; 2019 ; 1829

D.II.7. Justifier l'écart observé entre ces valeurs et celle correspondant au monoxyde de carbone (partie A.IV). Quelle particularité structurale concernant Fe₂(CO)₉ est mise en évidence par ces résultats ?

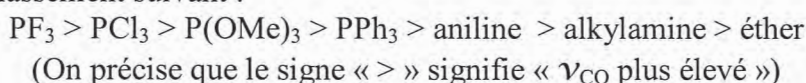
Des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau II ci-après :

Complexe	Mn(CO) ₆ ⁺	Cr(CO) ₆	V(CO) ₆ ⁻	Ti(CO) ₆ ²⁻
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	2090	2000	1860	1748

D.II.8. Pourquoi est-il légitime de comparer les valeurs du tableau II ?

D.II.9. Justifier l'évolution observée.

Des mesures sont effectuées après le remplacement d'un ligand CO par un ligand L ; les tendances générales (observées pour différents complexes et différents modes de vibration) conduisent au classement suivant :



D.II.10. Justifier l'évolution observée.

D.II.11. Une autre méthode d'étude de cette interaction métal-carbonyle repose sur la détermination de longueurs de liaisons dans les cristaux de complexes. Est-il plus pertinent d'étudier la longueur de la liaison MC ou celle de la liaison CO ? Justifier.

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

CO est un réactif pour de nombreuses synthèses de produits de base de l'industrie chimique : le méthanol, l'acide acétique, certains aldéhydes ... Nous allons étudier quelques aspects de deux synthèses à très haut tonnage (plusieurs millions de tonnes par an).

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

D.III.1.a. Le méthanol, réactif nécessaire à ce procédé, est lui-même obtenu à partir de monoxyde de carbone : quelle est l'équation-bilan de la réaction de synthèse du méthanol?

Le procédé industriel de cette synthèse de l'acide acétique a été mis au point en 1971 ; il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium (en présence d'un promoteur iodé). Une étude cinétique montre que la réaction est d'ordre 1 par

rapport au composé de rhodium introduit, d'ordre 1 par rapport au promoteur iodé, d'ordre 0 par rapport au méthanol et d'ordre 0 par rapport au monoxyde de carbone. Il y a présence d'eau dans le milieu.

D.III.1.b. Quel nom donne-t-on à ce procédé ?

D.III.1.c. Donner l'équation associée à la réaction.

D.III.1.d. Industriellement, on effectue la réaction à 180-190°C et sous une pression totale de 35 bars. Justifier ces choix industriels.

D.III.1.e. Représenter le cycle catalytique principal de la carbonylation du méthanol en considérant que la première étape fait intervenir le complexe $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ et l'iodométhane et que le produit formé avant hydrolyse est l'iodure d'éthanoyle.

D.III.1.f. Nommer précisément les différentes étapes de ce cycle.

D.III.1.g. Indiquer quelle est l'étape cinétiquement déterminante.

D.III.1.h. Préciser le(s) rôle(s) du promoteur iodé.

D.III.1.i. Il y a présence d'eau dans le milieu (classiquement de l'ordre de 10% en masse) : dans quel(s) but(s) ?

D.III.1.j. Indiquer succinctement comment le produit est extrait et comment le catalyseur de rhodium est récupéré.

D.III.1.k. la réaction est très sélective par rapport au méthanol (taux de 99%) mais moins par rapport au monoxyde de carbone (taux de 90%) : quelle réaction parasite, également catalysée par le rhodium, peut-on envisager pour expliquer ce phénomène ?

D.III.1.l. Le mélange réactionnel est très corrosif, ce qui pose des difficultés industrielles. Quelles espèces sont les principales responsables de ce caractère corrosif ?

NB : Un nouveau procédé commercial (développé par la BP Chemicals) utilise un catalyseur à base d'iridium en remplacement de $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$: le complexe $\text{IrI}_2(\text{CO})_2^-$. La réaction est alors plus rapide.

D.III.2. Quelques aspects de sélectivité dans la synthèse du butanal (hydroformylation du propène)

Les réactifs de cette synthèse sont le propène, le dihydrogène et le monoxyde de carbone. Les catalyseurs usuellement utilisés sont à base de cobalt, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ et $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$, ou de rhodium comme $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Le butanal (noté P₁) est principalement obtenu mais de nombreux sous-produits sont également présents (notamment un régioisomère du butanal, noté P₂).

D.III.2.a. Donner l'équation-bilan principale de cette synthèse.

D.III.2.b. Donner la formule de P₂.

D.III.2.c. Nommer l'étape du mécanisme responsable de la formation de deux régioisomères différents (qui conduiront finalement à P₁ et P₂).

D.III.2.d. Indiquer la formule d'autres sous-produits usuellement observés, en nommant les réactions parasites qui expliquent leur formation.

D.III.2.e. Une réaction parasite, sans conséquence ici, doit être envisagée si le but-1-ène (par exemple) est utilisé à la place du propène : quelle est cette réaction ?

D.III.2.f. Pourquoi est-ce P₁ (et non P₂) qui est souhaité ?

Dans la suite du sujet, nous ne nous intéresserons plus qu'aux proportions entre P₁ et P₂. La régiosélectivité observée peut-être expliquée (en première approximation) par une différence de charge entre les deux atomes de carbone de la fonction alcène du propène.

D.III.2.g. Quel nom donne-t-on à l'effet électronique attribué au groupe -CH₃ porté ici par la liaison C=C ? Présenter cet effet.

On se propose d'utiliser la théorie dite « HÜCKEL simple » pour modéliser cet effet.

D.III.2.h. De quand date la « *HÜCKEL molecular orbital method* » (proposée par Erich HÜCKEL) ?

D.III.2.i. Nommer et définir les paramètres α_i , β_{ij} et S_{ij} utilisés dans le calcul des OM par une méthode CLOA. Que peut-on dire concernant les signes de ces paramètres ?

D.III.2.j. Rappeler les hypothèses simplificatrices utilisées dans l'approche « HÜCKEL simple » concernant les paramètres α_i , β_{ij} et S_{ij} .

D.III.2.k. Indiquer en quoi ces hypothèses conduisent à un paradoxe. Pourquoi s'en accommode-t-on ?

D.III.2.l. En théorie « HÜCKEL simple », le groupe méthyle peut être modélisé de deux façons différentes. En général, on utilise le modèle « hétéroatomique » dans lequel il est représenté comme un hétéroatome à deux électrons (les paramètres sont alors $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{CMe} = 0,7\beta$).

D.III.2.l.i. Quel autre modèle, moins satisfaisant mais conduisant à des calculs plus simples, est également utilisable ?

D.III.2.l.ii. Justifier le principe d'un modèle « hétéroatomique », c'est-à-dire expliquer pourquoi le groupe -CH₃ peut se conjuguer avec un système pi.

D.III.2.l.iii. Quels sont alors les deux effets électroniques du groupe méthyle résultant de cette modélisation « hétéroatomique » ?

D.III.2.m. Etude du propène

D.III.2.m.i. Ecrire le déterminant séculaire correspondant au propène.

D.III.2.m.ii. Donner l'équation polynomiale permettant d'accéder aux valeurs propres de ce déterminant (aucune résolution numérique n'est attendue dans cette question).

Les valeurs propres (E_i) et vecteurs propres (OM_i) de ce déterminant sont indiqués ci-après (l'indice 3 de OA_3 désignant le méthyle) :

$$\begin{array}{ll} E_1 = \alpha + 2,268\beta & OM_1 = 0,1558 (OA_1) + 0,3534 (OA_2) + 0,9224 (OA_3) \\ E_2 = \alpha + 0,814\beta & OM_2 = 0,7265 (OA_1) + 0,5917 (OA_2) - 0,3494 (OA_3) \\ E_3 = \alpha - 1,083\beta & OM_3 = 0,6693 (OA_1) - 0,7246 (OA_2) + 0,1645 (OA_3) \end{array}$$

D.III.2.m.iii. En déduire les charges portées par chacun des atomes.

D.III.2.m.iv. Montrer que ces charges illustrent bien les deux effets électroniques du groupe méthyle résultant de cette modélisation « hétéroatomique ». On pourra s'aider de formules mésomères.

D.III.2.n. Justifier la régiosélectivité observée dans le cas de l'hydroformylation du propène.

D.III.2.o. On peut également améliorer la régiosélectivité de cette réaction en « jouant » sur la nature du complexe.

D.III.2.o.i. En supposant toujours un « contrôle de charges » et en considérant l'étape du mécanisme responsable de la régiosélectivité, indiquer la démarche à suivre.

D.III.2.o.ii. Ainsi, le remplacement de $HCo(CO)_4$ par $HCo(CO)_3(PBu_3)$ permet d'augmenter sensiblement la régiosélectivité. Justifier.

D.III.2.o.iii. La régiosélectivité est encore augmentée (supérieure à 90%) par l'utilisation du complexe précurseur à base de rhodium : $HRh(CO)(PPh_3)_3$. Proposer une explication.

D.III.2.o.iv. Néanmoins, on ne peut pas indéfiniment augmenter la régiosélectivité de cette réaction en « jouant » sur la nature du complexe (via le choix du métal et des ligands) et le recours à $HCo(CO)_3(PBu_3)$ ou $HRh(CO)(PPh_3)_3$ présente des inconvénients par rapport à $HCo(CO)_4$. Quels sont ces inconvénients ?

D.III.2.p. Un paramètre sur lequel on peut agir pour améliorer la régiosélectivité est la pression partielle en monoxyde de carbone : les valeurs usuelles varient autour de 50 à 200 P° et une valeur élevée favorise la formation de P_1 vis-à-vis de P_2 .

D.III.2.p.i. Quels autres avantages voyez-vous à l'utilisation d'une pression partielle en monoxyde de carbone élevée ?

D.III.2.p.ii. Quel est l'inconvénient à utiliser une pression partielle en monoxyde de carbone élevée ?

Partie E : adsorption de CO à la surface d'un solide

E.I. Quelques concepts de base :

E.I.1. En 1881, KAYSER introduit la notion d'adsorption pour la différencier de celle d'absorption. Expliciter la différence entre ces deux phénomènes.

E.I.2. Expliciter succinctement les différences entre les phénomènes de « chimisorption » et de « physisorption ».

E.I.3. Citer les différents types de chimisorption envisageables pour une molécule CO à la surface d'un solide.

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

E.II.1. Citer un exemple de procédé industriel reposant sur l'adsorption d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène sur du fer. On précisera le(s) type(s) de molécule(s) formée(s) au cours de la synthèse.

E.II.2. Dans le domaine de la dépollution, une application pratique et répandue repose sur l'adsorption de monoxyde de carbone sur des métaux de transition (typiquement trois d'entre eux) déposés sur une alumine de grande surface spécifique modifiée par des oxydes de lanthane et d'alcalino-terreux.

E.II.2.a. Quelle est cette application ?

E.II.2.b. Ecrire l'équation d'une réaction impliquant CO et favorisée par cette application.

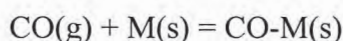
E.II.2.c. Citer les trois métaux de transition les plus utilisés dans cette application.

E.II.2.d. Donner un ordre de grandeur de la surface spécifique de l'alumine utilisée.

E.II.3. Le Prix Nobel de Chimie a été attribué à Gerhard ERTL en 2007. Pour quels travaux, en rapport avec ce sujet, ce Prix a-t-il été attribué ?

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

On étudie l'équilibre dynamique entre le monoxyde de carbone gazeux non adsorbé et le monoxyde de carbone adsorbé à la surface d'un solide (noté M) modélisé par :



Les constantes de vitesse sont notées k_a dans le sens de l'absorption et k_d dans le sens de la désorption. On appelle θ le pourcentage de sites occupés et on définit la vitesse d'absorption par $V = d\theta / dt$.

E.III.1. De combien de phases et de combien de constituants physico-chimiques le système thermodynamique étudié est-il constitué ?

E.III.2. Quelle est la variance d'un tel système à l'équilibre thermodynamique ?

E.III.3. En déduire que l'étude thermodynamique de l'équilibre de ce système peut-être réalisée expérimentalement à partir du tracé d'une courbe isotherme d'adsorption (également appelée « isotherme »). On indiquera la signification de cette appellation.

E.III.4. Nommer et donner la signification de deux autres courbes permettant également de réaliser cette étude.

E.III.5. Qui a proposé le modèle d'isotherme d'adsorption le plus simple ? Préciser une date approximative.

E.III.6. Indiquer précisément les hypothèses de ce modèle ?

E.III.7. Dans le cadre de ces hypothèses, démontrer qu'à l'équilibre, à T fixée et sous la pression P, le rapport : $\theta / (1 - \theta)P$ est une constante qu'on notera K et dont on donnera l'expression et la signification.

E.III.8. En déduire l'expression de θ en fonction de K et P.

E.III.9. On suit expérimentalement l'adsorption de CO sur du charbon à la température de 273 K et sous différentes pressions. Les données sont regroupées dans le tableau I ci-après :

V/cm ³	20,4	37,2	51,0	56,8	73,8	83,2	92,2
P/bar	0,133	0,267	0,400	0,533	0,667	0,800	0,933

Le volume V indiqué est le volume de gaz CO adsorbé, il est « corrigé » à 1,013 bar.

E.III.9.a. Soit V_{inf} la valeur de V correspondant à la couverture totale de la surface de charbon. Donner le lien existant entre V, V_{inf} et θ .

E.III.9.b. Utiliser ce lien pour exploiter les données expérimentales.

On note $\Delta_{ad}H^\circ$ l'enthalpie standard d'adsorption à une valeur de θ fixée.

E.III.10. Quel nom donne-t-on à cette enthalpie standard d'adsorption ?

E.III.11. Pour le même échantillon que précédemment, on mesure expérimentalement la pression de CO nécessaire pour obtenir un volume de CO adsorbé égal à 20,0 cm³ (« corrigé » à 1,013 bar et T = 273 K) à différentes températures. Les données sont regroupées dans le tableau II ci-après :

T/K	200	210	220	230	240	250
P/bar	0,0400	0,0495	0,0603	0,0720	0,0847	0,0985

E.III.11.a. Utiliser ces données expérimentales pour déterminer la valeur de $\Delta_{ad}H^\circ$ pour cette valeur de θ .

E.III.11.b. En déduire la valeur de l'entropie standard d'adsorption à cette valeur de θ , notée $\Delta_{ad}S^\circ$.

E.III.12. Dans certains cas, pour l'adsorption de CO sur palladium par exemple, la valeur absolue de $\Delta_{ad}H^\circ$ diminue lorsque θ augmente. Qu'est ce que cela signifie ? Quelle(s) hypothèse(s) du modèle utilisé dans le sujet jusqu'ici est(ont) alors susceptible(s) d'être mise(s) en défaut ?

Pour tenir compte de cette variation de $\Delta_{ad}H^\circ$ avec θ , d'autres modèles peuvent être utilisés : l'isotherme de TEMKIN, d'équation $\theta = \alpha \ln(\beta \cdot P)$ où α et β sont des constantes, ou l'isotherme de FREUNDLICH, d'équation $\theta = a P^{1/b}$ où a et b ($b > 1$) sont des constantes.

E.III.13. Commenter la pertinence de ces modèles dans le cas de l'expérience I.

E.III.14. Connaissez-vous un autre modèle d'adsorption que ceux évoqués dans cette partie ? Décrire ce modèle brièvement.

E.IV. Cinétiques d'adsorption et de désorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour obtenir une certaine valeur de θ , une grandeur préalablement calculée (notée s) est utilisée.

Cette grandeur se définit ainsi : $s =$ vitesse d'adsorption des particules gazeuses sur la surface du solide / vitesse de collision des particules gazeuses avec le solide.

Dans le cas du monoxyde de carbone, pour de nombreux métaux du bloc d, s prend des valeurs supérieures à 0,1 et pouvant même aller jusqu'à 1.

E.IV.1. Que représente concrètement le rapport s ?

E.IV.2. Quelle relation simple entre s et θ peut-on proposer ?

E.IV.3. le rapport s dépend également du plan réticulaire considéré : quels indices sont communément utilisés pour désigner ces différents plans ?

On s'intéresse à présent à la désorption de CO étudiée par la technique de « flash désorption ». Dans de nombreux cas, le spectre obtenu (représentant la vitesse de désorption en fonction de la température) présente un unique pic et on accède ainsi à l'énergie d'activation de la désorption.

E.IV.4. Citer quelques situations classiques où plusieurs pics sont observés sur le spectre.

Dans le cas de l'adsorption de CO sur le tungstène, deux énergies d'activation de désorption sont obtenues : l'une à 120 kJ.mol^{-1} et l'autre à 300 kJ.mol^{-1} . On attribue cela à deux types d'absorption : l'une d'elle implique une liaison simple W-CO et l'autre implique une adsorption dissociative avec adsorption individuelle des atomes C et O.

E.IV.5. En se servant du modèle simple ayant conduit à l'expression de θ obtenue à la question E.III.8., indiquer quelle expression de θ on obtient dans le cas d'un processus d'adsorption exclusivement dissociatif (et avec les hypothèses simplificatrices *ad hoc*) ? On explicitera le raisonnement.

Partie F : CO aux pressions élevées

Dans les procédés industriels présentés dans une partie précédente, le gaz CO est susceptible d'être présent à des pressions élevées.

Le but de cette dernière partie est de voir dans quelles conditions :

- L'écart au gaz parfait n'est plus négligeable,
- un état fluide supercritique doit être considéré.

F.1. Au moyen des données associées au corps pur CO figurant en début dénoncé, schématiser l'allure du diagramme d'état attendu pour le corps pur CO. On placera les points A et T.

F.2. Montrer que, moyennant des approximations à expliciter, la courbe de pression de vapeur saturante en CO liquide en fonction de T peut s'écrire sous la forme :

$$\ln P = -\alpha/T + \beta \text{ (avec } \alpha < 0\text{)}$$

NB : On se limitera à T compris entre 70 K et 130 K environ pour cette question.

F.3. Donner la valeur numérique de α .

Un premier modèle pour tenir compte de l'écart au gaz parfait consiste à recourir à l'équation de VAN DER WAALS. Les paramètres a et b de cette équation sont tabulés ; pour CO, les valeurs sont : $a = 0,1505 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 3,985 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

F.4. En quelle année Johannes VAN DER WAALS a-t-il obtenu le prix Nobel de Chimie ?

F.5. Rappeler l'équation d'état du gaz proposée par VAN DER WAALS.

F.6. Comment nomme-t-on usuellement les paramètres a et b ?

F.7. Utiliser un de ces paramètres pour proposer une estimation du volume d'une molécule de monoxyde de carbone.

F.8. Une équation plus générale a ensuite été proposée par KARMEILINGH ONNES : quel nom donne-t-on à cette équation et de quelle forme est-elle ?

L'existence d'un point critique (et donc d'un fluide supercritique) peut être prévue par l'équation de VAN DER WAALS.

F.9. Donner la définition d'un fluide supercritique.

F.10. Citer un fluide supercritique communément utilisé et indiquer quelques uns de ses nombreux avantages.

F.11. Que peut-on dire de la variation de la pression avec le volume molaire au point critique ? Donner un argument physique pour justifier. En déduire que les dérivées première et seconde de la pression par rapport à V_m sont nulles. Montrer alors par un calcul utilisant l'équation de VAN DER WAALS que les coordonnées du point critique sont :

$$P_C = a / 27b^2 \quad T_C = 8a / 27Rb \quad V_{mC} = 3b \quad (V_{mC} \text{ étant le volume molaire critique)}$$

F.12. Faire l'application numérique dans le cas du monoxyde de carbone. Compléter l'allure du diagramme d'état du corps pur CO.

On s'intéresse à présent à l'écart entre la fugacité du gaz (notée f) et sa pression, écart que l'on va chercher à estimer.

F.13. Rappeler l'expression du potentiel chimique du gaz parfait (en fonction de P) ainsi que celle du gaz réel (en fonction de f). Donner la définition de « état standard du gaz ».

F.14. Montrer que la fugacité d'un gaz réel pur est reliée à sa pression P par l'équation :

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

avec V_m volume molaire du gaz réel.

F.15. Quels noms donne-t-on aux facteurs $\Phi = \left(\frac{f}{P}\right)$ et $Z = (PV_m / RT)$?

F.16. Calculer V_m en supposant CO gaz parfait à $T = 350$ K sous $P = 30$ P°.

F.17. Quel peut-on dire des deux termes correctifs (par rapport au gaz parfait) introduits dans l'équation de VAN DER WAALS dans ces conditions de température et de pression ? Une réponse chiffrée (pourcentage) est attendue dans cette question.

Jusqu'à la fin du sujet, on supposera des conditions de température et de pression proches de celles considérées à la question précédente.

F.18. Justifier les simplifications conduisant à l'équation : $PV_m = RT + (b - a/RT)P$.

F.19. En déduire une expression de $\ln\left(\frac{f}{P}\right)$.

F.20. Calculer le rapport $\left(\frac{f}{P}\right)$ à $T = 350$ K sous $P = 30$ P°. Commenter l'écart entre f et P .