

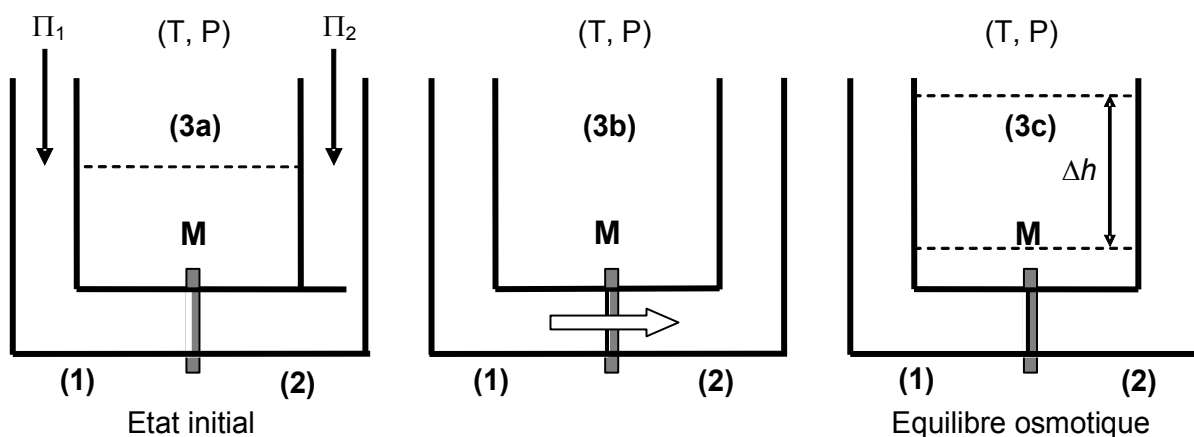
# DS 03 : Quantique - Thermodynamique

Durée : 3h

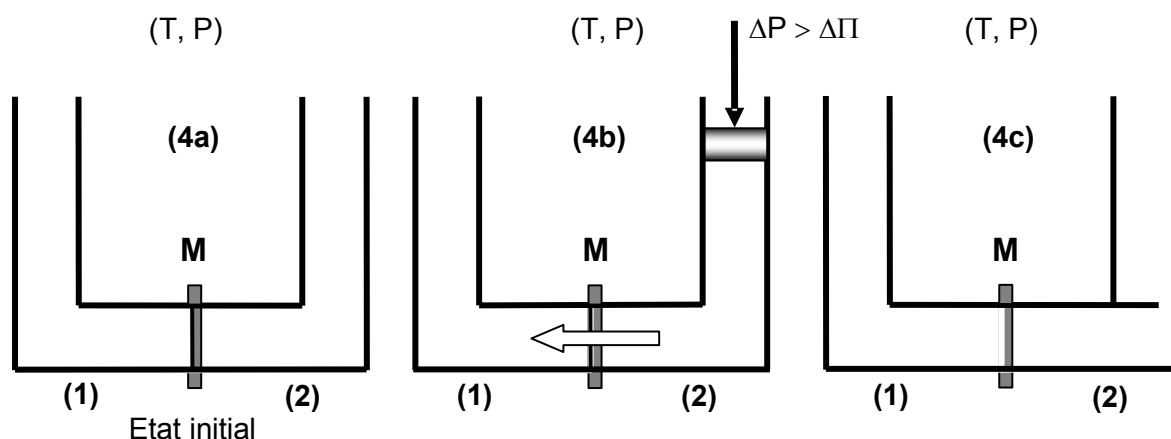
## I ) Osmose inverse [E3A PSI 2007]

Considérons un système S (figure 3a) constitué de deux compartiments de même volume  $V$  et à la même température  $T$ . La membrane  $M$  qui les sépare est semi-perméable, seules les molécules de solvant  $E$  peuvent la traverser alors qu'elle est imperméable aux espèces  $A$  dissoutes en solution et constituantes du soluté. Les solutions sont supposées idéales.

- Le compartiment (1) contient  $n_{A(1)}$  moles de  $A$  et  $n_{E(1)}$  moles de  $E$  ; la solution a pour fraction molaire  $x_{A(1)}$  en  $A$  et  $x_{E(1)}$  en  $E$ .
- Le compartiment (2) contient  $n_{A(2)}$  moles de  $A$  et  $n_{E(2)}$  moles de  $E$  ; la solution a pour fraction molaire  $x_{A(2)}$  en  $A$  et  $x_{E(2)}$  en  $E$ .
- Le compartiment (2) contient la solution la plus concentrée ou la plus saline :  $x_{A(2)} > x_{A(1)}$ .



**Figures 3 : osmose directe**



**Figures 4 : osmose inverse**

Le potentiel chimique  $\mu_i(T, P)$  d'un constituant  $A_i$  dans un mélange liquide idéal sous une pression  $P$  et à la température  $T$  est relié à sa fraction molaire  $x_i$  et au potentiel chimique  $\mu_i^*(T, P)$  du constituant  $A_i$  pur pris dans les mêmes conditions  $(T, P)$  par la relation :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

**1\*a.** Quelles relations a-t-on entre les fractions molaires  $x_{A(1)}$  et  $x_{E(1)}$ , puis entre  $x_{A(2)}$  et  $x_{E(2)}$  ?

**1\*b.** Exprimer, pour le compartiment (1), les potentiels chimiques  $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$  du solvant E et  $\mu_{A(1)}(T, P, x_{A(1)})$  du soluté A en fonction de  $x_{E(1)}$ ,  $x_{A(1)}$  et des potentiels chimiques des corps purs. Ecrire de même  $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$  et  $\mu_{A(2)}(T, P, x_{A(2)})$  pour le compartiment (2).

*L'osmose directe se traduit par un flux du solvant dirigé du compartiment (1) vers le compartiment (2) (figure 3b) jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre osmotique (figure 3c).*

**1\*c.** Relier les variations  $dn_{E(1)}$  et  $dn_{E(2)}$  dues au passage spontané du solvant à travers la membrane. Que dire de  $dn_{A(1)}$  et  $dn_{A(2)}$  ?

**1\*d.** La température et la pression étant constantes, écrire la différentielle  $dG$  de l'enthalpie libre du système S en fonction de  $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$ ,  $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$  et  $dn_{E(1)}$ , puis en fonction de  $x_{A(1)}$ ,  $x_{A(2)}$ ,  $dn_{E(1)}$ , de la température  $T$  et de la constante des gaz parfaits  $R$ .

**1\*e.** En déduire le sens du transfert des molécules de solvant à travers la membrane.

*La pression osmotique absolue  $\Pi_1$  de la solution (1) est définie comme la pression qu'il faut lui appliquer pour arrêter l'arrivée du solvant – l'eau dans la solution (1) - en considérant que la solution (2) n'est constituée que d'eau pure (figure 3a). Le volume molaire du solvant pur, supposé indépendant de la pression dans l'intervalle de pression considéré, est défini par :*

$$v_E^* = \left( \frac{\partial \mu_E^*(T, P)}{\partial P} \right)_T$$

**2\*a.** Déterminer dans le cas d'une solution assez diluée où  $x_{A(1)} \ll 1$  et  $\Pi_1 \ll P$ , la différence :

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P).$$

En déduire la relation de Van't Hoff reliant  $\Pi_1$ ,  $x_{A(1)}$ ,  $R$ ,  $T$  et  $v_E^*$  :  $\Pi_1 v_E^* = x_{A(1)} R T$ .

**2\*b.** Quelle équation relie  $\Pi_1$ , le volume du solvant pur  $V_E$ ,  $n_{A(1)}$ ,  $R$  et  $T$  ?

Déduire de cette loi l'expression de  $\Pi_1$  en fonction de  $R$ ,  $T$  et  $C_{A(1)}$  la concentration molaire du soluté A. [le volume du solvant pur  $V_E$  est supposé identique au volume de la solution (solvant + soluté)].

*Dans le cas où le compartiment (1) contient plusieurs espèces dissoutes  $A_i$  de concentrations molaires respectives  $C_{i(1)}$ , la pression osmotique absolue  $\Pi_1$  de la solution (1) est :*

$$\Pi_1 = \sum_i C_{i(1)} R T$$

**2\*c.** Calculer la pression osmotique absolue d'une solution aqueuse de NaCl, dont la concentration en sel vaut  $0,35 \text{ g.L}^{-1}$  (ou  $0,35 \text{ kg.m}^{-3}$ ) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Données : masses molaires  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ; constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .*

*Revenons au système S :  $\Pi_1$ , la pression osmotique absolue de la solution (1) et  $\Pi_2$ , la pression osmotique absolue de la solution (2) sont les pressions qu'il faut respectivement appliquer pour stopper le flux de solvant à travers la membrane (figure 3a).*

**3\*a.** La solution (2) est constituée des mêmes espèces dissoutes  $A_i$  que la solution (1), mais à des concentrations différentes  $C_{i(2)}$  : écrire  $\Pi_2$  en fonction de  $C_{i(2)}$ ,  $R$  et  $T$ .

**3\*b.** Lorsque les surpressions  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  ne sont plus appliquées, montrer que le système atteint une position d'équilibre caractérisée par une dénivellation  $\Delta h$  (figure 3c ou 4a) correspondant à la pression osmotique apparente :  $\Delta\Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = \rho_s g \Delta h$ , où  $\rho_s$  est la masse volumique de la solution et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

**3\*c.** Les deux compartiments renferment des solutions aqueuses de NaCl aux concentrations respectives de  $35 \text{ g.L}^{-1}$  et  $0,35 \text{ g.L}^{-1}$  ; calculer, à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , la pression osmotique apparente  $\Delta\Pi$ , exprimée en bar.

*Appliquons sur le compartiment (2) renfermant la solution la plus concentrée, une pression  $\Delta P$  supérieure à la pression osmotique apparente  $\Delta\Pi$  (figure 4b) ; une migration d'eau est alors observée en sens inverse du flux osmotique normal, de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée : c'est le phénomène d'**osmose inverse** découvert par REID en 1950.*

**4\*a.** Que devient la pression osmotique dans le compartiment de droite où la surpression  $\Delta P$  est appliquée ?

**4\*b.** En vous appuyant sur des considérations thermodynamiques, expliquer le sens des transferts dans l'osmose directe et dans l'osmose inverse.

## II ) Le monoxyde d'azote [Mines PC 2008]

- 1- Donner la configuration électronique des atomes O et N dans leur état fondamental. Citer avec précision chacune des règles permettant d'affirmer ce résultat. Distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence dans les deux cas.
- 2- Proposer une formule de Lewis pour le monoxyde d'azote.

*On cherche à justifier simplement le positionnement énergétique relatif des couches de valence de l'oxygène et de l'azote. On utilise le modèle de Slater.*

- 3- Expliquer en quelques lignes en quoi consiste la modélisation de l'atome polyélectronique par la méthode de Slater.
- 4- A l'aide des données fournies en fin d'énoncé, calculer numériquement les constantes d'écran pour les électrons de valence des atomes d'oxygène et d'azote ainsi que les numéros atomiques effectifs correspondants. En déduire lequel de ces deux atomes possède les orbitales atomiques de valence les plus basses en énergie.
- 5- Corréler le résultat de la question précédente à la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'azote (il pourra être utile de situer O et N dans la classification périodique des éléments).

*On souhaite établir le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO en utilisant la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Les seules orbitales atomiques retenues dans les combinaisons linéaires sont des orbitales atomiques correspondant aux électrons de valence (et celles de même nombre quantique  $n$ ) conduisant à un recouvrement non nul. Les niveaux  $ns$  et  $np$  ne sont plus considérés comme étant à la même énergie. Dans un premier temps on néglige tout recouvrement entre orbitales  $s$  et orbitales  $p$ .*

- 6- Construire avec ces hypothèses le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote. On pourra procéder par analogie avec la molécule  $O_2$ .

*En réalité on ne peut pas négliger le recouvrement entre orbitales atomiques  $s$  et  $p$ . Le diagramme d'orbitales moléculaires est alors constitué de 8 orbitales  $\Phi_i$  ( $i=1$  à 8) d'énergie croissante avec  $i$ , les orbitales  $\Phi_3$  et  $\Phi_4$  étant dégénérées, ainsi que  $\Phi_6$  et  $\Phi_7$ .*

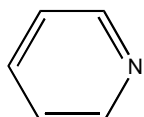
- 7- Préciser pour chaque orbitale  $\Phi_i$  sa symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$ . Donner la configuration électronique fondamentale du monoxyde d'azote.
- 8- Calculer l'indice de liaison de NO. Comment évolue la longueur de liaison N-O quand on passe de l'ion  $NO^+$  à la molécule NO puis à l'ion  $NO^-$  ?

### Propriétés complexantes du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote forme des complexes stables avec le ruthénium Ru, dont on propose ici une étude simplifiée.

9- Le ruthénium se situe juste en dessous du fer dont le numéro atomique est  $Z=26$  dans la classification périodique des éléments. Situer le ruthénium par ses numéros de ligne et de colonne. Indiquer le numéro atomique du ruthénium.

10- Le ruthénium forme avec la pyridine (notée *py*) et l'ion chlorure un complexe de formule  $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ . La formule de la pyridine est rappelée ci-après. Comment expliquer la formation de liaison entre le ruthénium et la pyridine ? Donner le degré d'oxydation du ruthénium dans le complexe.



Pyridine

Quelques opérations conduisent ensuite à la formation du complexe  $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$  dans lequel le ligand NO remplace l'un des ligands chlorure. Une analyse par spectroscopie de rayons X montre que l'unité Ru-N-O est pratiquement linéaire, l'atome de ruthénium est lié au ligand par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

11- Proposer une structure de Lewis de l'unité Ru-N-O rendant compte de cette géométrie d'après la méthode VSEPR. L'unité NO est chargée dans cet édifice. Quel transfert d'électron est mis en évidence ?

12- On donne pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$  les données structurales suivantes : la distance Ru-NO vaut 176 pm tandis que la distance Ru-py vaut 211 pm. Corréler ce résultat avec la structure de Lewis proposée à la question précédente.

#### Données

Numéros atomiques :

$Z(\text{H}) = 1$ ,  $Z(\text{B}) = 5$ ,  $Z(\text{C}) = 6$ ,  $Z(\text{N}) = 7$ ,  $Z(\text{O}) = 8$ ,  $Z(\text{P}) = 15$ ,  $Z(\text{Cl}) = 17$ .

Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{N}) = 14$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$  .

Facteurs d'écrantage selon les règles de Slater :

Facteurs d'écrantage selon les règles de Slater :

Electron étudié (niveau $n$ )	Contribution des autres électrons						Niveaux supérieurs
	Niveaux $n-2, n-3, \dots$	Niveau $n-1$	Autres électrons du niveau $n$				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
$ns\ np$	1,00	0,85		0,35	0	0	0
$nd$	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
$nf$	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

$n$ : nombre quantique principal	1	2	3	4	5	6
$n^*$ : nombre quantique principal apparent	1	2	3	3,7	4,0	4,2

### III ) De l'atome à la molécule [CCP PC 2008 – Chimie 2]

- 1 Écrire la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. Donner, pour chacun d'eux, leur nombre d'électrons de valence. À quelles colonnes de la classification périodique appartiennent les éléments phosphore et soufre ?
- 2 Qu'est-ce que l'énergie de première ionisation ? Comment évolue-t-elle dans la classification périodique ? Expliquer le fait que l'énergie de première ionisation du phosphore ( $1\,012\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) soit légèrement supérieure à celle du soufre ( $1\,000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Dans tout ce qui suit, OA et OM correspondent respectivement à orbitale atomique et orbitale moléculaire. On s'intéresse à la répartition des électrons dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF.

- 3 Écrire la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de fluor dans leur état fondamental.

On se propose de tracer le diagramme des OM de la molécule de fluorure d'hydrogène HF. On procède par combinaison des OA en se limitant aux OA des électrons de valence. On choisit l'axe z comme axe de la molécule.

- 4 Expliquer les règles de construction des OM d'une molécule diatomique.

Justifier le fait que l'interaction entre l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et l'orbitale 2s de l'atome de fluor puisse être négligée. Quelles sont alors les interactions entre OA de l'atome d'hydrogène et OA de l'atome de fluor à prendre en compte ?

- 5 Représenter, sur un diagramme d'énergie, les différentes OM de HF. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. On précise ici qu'une OA qui ne peut pas interagir avec une autre OA conduit à une OM non liante.

- 6 Placer les électrons dans les OM représentées à la question 5.

- 7 Quel est l'indice de liaison de HF ? Est-il compatible avec ce qui est attendu en utilisant le modèle de Lewis ?

#### **Données :**

Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ .

Numéros atomiques :

Elément	H	F	P	S
Z	1	9	15	16

Niveaux énergétiques de différentes orbitales atomiques (OA) de l'hydrogène et du fluor :

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6\text{ eV} \quad E_{2s}(\text{F}) = -37,9\text{ eV} \quad E_{2p}(\text{F}) = -19,4\text{ eV}.$$

## IV ) Autour du radical hydroxyde [CCP PC 2016 ]

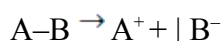
### Présentation générale

Le radical hydroxyle, HO•, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, HO–OH, ou à partir de molécules d'eau irradiées (**document 1**). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

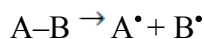
#### Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations A• et B•, le point "•" représente l'électron célibataire porté par chaque radical. Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Etant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

### Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

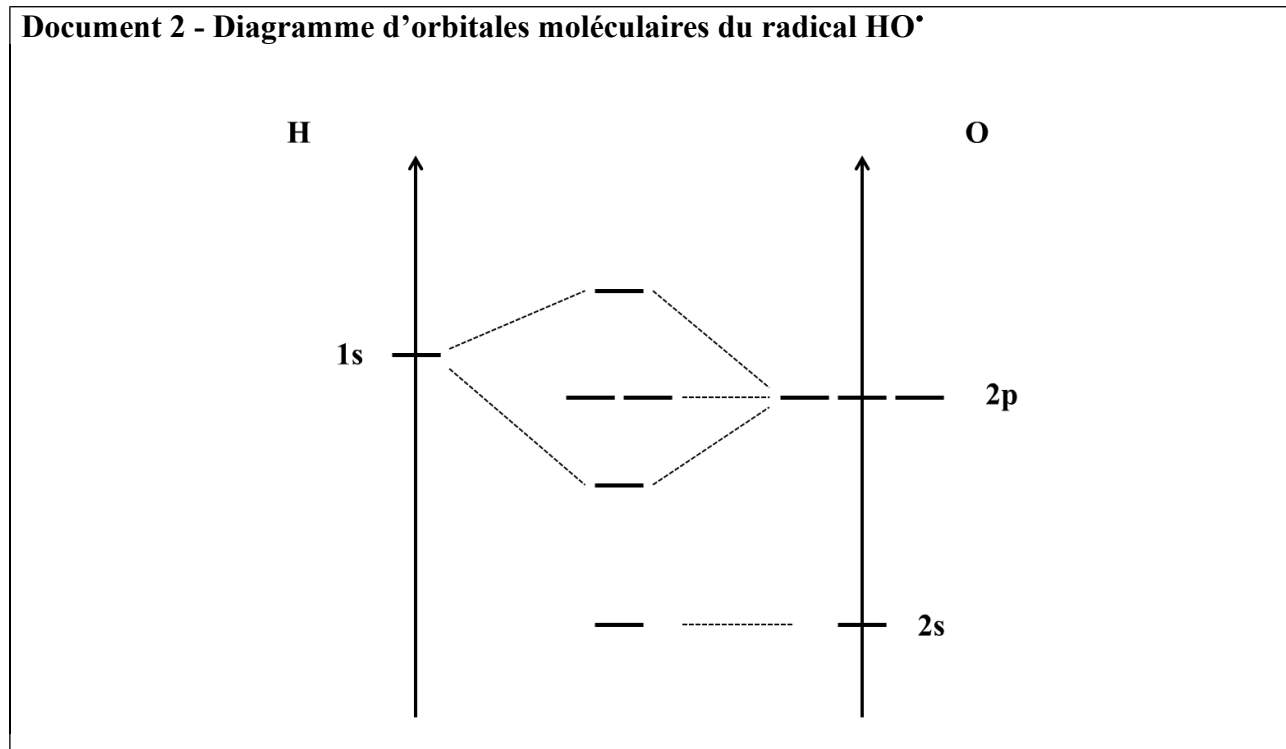
On désire construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du radical hydroxyle, HO•, pour expliquer sa réactivité et prédire certaines de ses propriétés spectroscopiques.

**Q1.** Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

**Q2.** Représenter schématiquement ces orbitales de valence. Connaissant les énergies des orbitales atomiques (OA) des atomes H et O et en choisissant l'axe y comme axe internucléaire, préciser les OA de valence à combiner pour construire les OM du radical HO•. Justifier.

**Q3.** On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique HO• en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (**document 2**, page 3). Reproduire ce diagramme sur la copie. Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme.

Donner alors la configuration électronique de HO<sup>•</sup>.



**Q4.** Le moment dipolaire de HO<sup>•</sup> a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, 1 D = 3,34 x 10<sup>-30</sup> C.m). Commenter, à partir du diagramme d'énergie, la polarité de la liaison H–O. Dédurre également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

**Q5.** Calculer l'indice (l'ordre) de liaison de HO<sup>•</sup>. Ce radical est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ?

**Q6.** Écrire la structure de Lewis de HO<sup>•</sup>. Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier.

**Q7.** Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO<sup>•</sup> en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV).

D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO<sup>•</sup> en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété à la question **Q3**, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.

**Q8.** La détection expérimentale du radical hydroxyle est difficile en phase gazeuse comme en phase condensée. Expliquer pourquoi l'observation d'une espèce radicalaire est difficile.

En solution aqueuse, il a été démontré, par spectrophotométrie d'absorption ultra-rapide (résolue en temps) que HO<sup>•</sup> possédait un maximum d'absorption à 234 nm. Dans le cas du radical hydroxyle, comment expliquer le décalage spectral observé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse condensée ?



**Q9.** Des expériences de RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) (**document 3**) réalisées à très basse température ont permis la détection des radicaux HO•. Expliquer brièvement pourquoi la RPE est une méthode adaptée à la détection des espèces radicalaires. Justifier de la nécessité de travailler à basse température.

**Document 3 - La spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique)**

La RPE utilise la propriété que possèdent certains électrons d'absorber puis de réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette propriété est analogue à celle des noyaux atomiques en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). La spectroscopie RPE, qui a été développée à partir du milieu du 20<sup>e</sup> siècle, constitue un puissant moyen de détection et de caractérisation des systèmes moléculaires paramagnétiques tels que les sels et les complexes de métaux de transition. Les informations fournies par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés ainsi que leur comportement dynamique.

**Q10.** Le radical hydroxyle, HO•, ainsi que le radical hydrosulfure (sulfanyle), HS•, ont été identifiés dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de leurs spectres électroniques et vibrationnels. Expliquer pourquoi ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires. L'existence du radical HO• peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à 3 570 cm<sup>-1</sup>.

Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

**Données**

**Numéros atomiques Z :**

Élément	H	O	S	Co	Ce
Z	1	8	16	27	58

**Énergies des orbitales atomiques (OA) des éléments H et O, données en eV :**

	H	O
1s	- 13,6	- 538,0
2s		- 32,4
2p		- 15,9

**Célérité de la lumière :**  $c = 3.10^8$  m/s

**Constante de Planck :**  $h = 6,62.10^{-34}$  J.s