

DS3 : 3H Thermo-Sol. Aqueuses-VSEPR-Polarité

Ce devoir est formé de 2 parties indépendantes. Les questions difficiles sont identifiées par une * pour permettre aux plus courageux de se pousser vers le haut !

Données communes aux deux parties

Elément	N	O	H	C	S	Cl	Br	F
Z	7	8	1	6	16	17	35	9
M(g.mol ⁻¹)	14	16	1	12	32	35,5	79	19
Electronégativité X _P	3,03	3,44	2,2	2,55	2,58	3,16	2,96	3,98

Charge de l'électron : $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

PREMIÈRE PARTIE : GÉOMÉTRIE ET POLARITÉ DE QUELQUES MOLÉCULES

- ⇒ On étudie quelques molécules inorganiques en termes de géométrie et de polarité. On s'intéresse ici aux calculs de moments dipolaires mais aussi aux déformations angulaires pouvant être observées.

Remarque : Pour chaque molécule étudiée, il faudra partir du schéma de Lewis complet donc pensez bien à vous appuyer sur les schémas de Lewis des atomes et ions associés. C'est votre démarche dans son intégralité qui est évaluée.

1. Molécule 1 : hydrogène sulfureux H₂S

- 1.1. Donner une représentation spatiale de la molécule 1. Vous détaillerez le code VSEPR, la base géométrique et le nom de la géométrie observée.
- 1.2. Représenter les charges partielles portées par les différents atomes de la molécule.
- 1.3. On donne pour la liaison HS $\mu_{HS}=0,758$ D. Représenter ce vecteur sur la représentation spatiale de la molécule. En déduire la représentation dans l'espace du vecteur moment dipolaire de la molécule H₂S.
- 1.4. La longueur de la liaison HS est de 134 pm. En déduire la charge partielle portée par chaque atome et le pourcentage d'ionicité de la liaison HS.
- 1.5. En se basant sur une géométrie régulière, quel serait la valeur d'angle entre les liaisons H-S ?
- 1.6. *En déduire le calcul de la norme du vecteur moment dipolaire de H₂S μ_{H_2S} en Debye.
- 1.7. *Dans la réalité, le moment dipolaire de la molécule de H₂S vaut 0,978 D. Comment expliquez-vous cet écart ?

2. Molécule 2 : SOCl₂

Le chlorure de thionyle SOCl₂ est un agent chlorant utilisé en chimie organique : il permet de transformer un alcool R-OH en un halogénoalcane R-Cl.

- 2.1. Donner une représentation spatiale de la molécule 2. Vous détaillerez le code VSEPR, la base géométrique et le nom de la géométrie observée.
- 2.2. Quel est l'angle théorique qui devrait être observé entre les différentes liaisons ?
- 2.3. *On trouve dans la littérature (Handbook of Chemistry and Physics) la valeur des angles de liaison suivants : angle (Cl-S-Cl) = 97° et angle (O-S-Cl) = 108°. Comment interprétez-vous ces valeurs par rapport à la valeur d'angle théorique ?

- 2.4. * Quand on prend la molécule de SOF_2 , les valeurs d'angle sont les suivants : angle (F-S-F) = 92° et angle (O-S-F) = 106° . Comment expliquez-vous les différences observées entre SOCl_2 et SOF_2 ?
- 2.5. Etablir les charges partielles portées par les différents atomes de SOCl_2 .
- 2.6. On donne pour cette molécule un moment dipolaire $\mu = 1,45 \text{ D}$. Qu'en déduisez-vous par rapport au résultat de la question 2.5 ?

3. Molécule 3 : molécule de BrF_5

- 3.1. Donner une représentation de Lewis, puis une représentation dans l'espace de BrF_5 en précisant le code VSEPR, la base géométrique et le nom de la géométrie observée.
- 3.2. Etablir, en les justifiant, les charges partielles sur chaque atome de cette molécule.
- 3.3. En déduire l'expression du moment dipolaire de BrF_5 en fonction du moment dipolaire de la liaison BrF dans le cas d'une géométrie sans déformation.
- 3.4. **On s'intéresse aux déformations observées de la molécule par rapport à sa géométrie théorique : on observe : $\mu_{\text{BrF}_5} = 1,51 \text{ D}$ avec $\mu_{\text{BrF}} = 1,422 \text{ D}$ et $\alpha(\text{F}_{\text{axial}}\text{BrF}_{\text{équatorial}}) \approx 88^\circ$. Quelle déformation de la molécule peut expliquer cette différence ? Appuyez votre raisonnement sur une représentation spatiale correcte. Calculer l'angle réel entre le plan équatorial contenant 4 bromes et la position axiale perpendiculaire.

SECONDE PARTIE : AUTOUR DE L'ATOME D'AZOTE

Données spécifiques pour cette partie :

- $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ à 25°C ;
- Autoprotolyse de l'eau de constante $2\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de $\text{pK}_e = 14$ à 25°C
- L'acide nitrique est un acide fort.
- $\text{pK}_s(\text{AgCN}, \text{solide}) = 15,9$ pour la réaction $\text{AgCN}_{(\text{solide})} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$
- $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ de constante $\beta_2 = 10^{21}$

L'élément azote est important en agriculture, notamment pour son rôle dans les engrais sous forme de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

Le nitrate d'ammonium se forme par barbotage de l'ammoniac gazeux dans l'acide nitrique.

1. Ecrire la réaction de formation du nitrate d'ammonium par réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique. Préciser la nature de cette réaction chimique.
2. Déterminer la configuration électronique de l'élément azote. Vous détaillerez ses électrons de cœur, de valence, sa position dans le tableau périodique puis sa valence normale.
3. Déterminer le schéma de Lewis des espèces mises en cause dans cette réaction : l'ammoniac NH_3 , l'acide nitrique HNO_3 , l'ion ammonium NH_4^+ et l'ion nitrate NO_3^- .
4. Déterminer la géométrie de chacun de ces quatre espèces en donnant le code VSEPR, la base géométrique associée, le nom de la géométrie et la représentation spatiale de l'espèce.
5. La solubilité dans l'eau du nitrate d'ammonium est de 180 g/L à 18°C .
 - 5.1. Rappeler la définition de la solubilité d'un corps. En déduire la quantité de matière de chaque ion libéré dans 1 L d'eau à 18°C .

- 5.2. Parmi les ions libérés par le nitrate d'ammonium, certains peuvent avoir des propriétés acido-basiques. Lesquels ? Ecrire la ou les réactions associées. Que signifie « acide fort dans l'eau » ? Conclure quant à l'importance de ce ou ces réaction(s).
- 5.3. Trouver alors le pH de la solution saturée en nitrate d'ammonium.
6. Ecrire la réaction de solubilisation du nitrate d'ammonium dans l'eau (on négligera toute réaction des ions formés avec l'eau). Calculer le produit de solubilité K_s associé à la solubilisation du nitrate d'ammonium à 18°C.
7. Pour étudier la formation du nitrate d'ammonium, on étudie séparément les solutions d'ammoniaque et d'acide nitrique.
- 7.1. Déterminer le pH d'une solution d'acide nitrique à 0,1 mol.L⁻¹.
- 7.2. *Etude d'une solution d'ammoniaque à 0,1 mol.L⁻¹: On fait barboter le gaz ammoniac dans l'eau puis par dilution de cette solution mère, on fabrique une solution diluée de concentration 0,1 mol.L⁻¹.
- 7.2.1. Ecrire la réaction entre l'ammoniaque NH_{3(aq)} et l'eau. Calculer la constante d'équilibre associée. Que concluez-vous ?
- 7.2.2. A partir d'un bilan matière (c'est-à-dire un tableau d'avancement), calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces en présence : NH₃, NH₄⁺, HO⁻, H₃O⁺. En déduire la valeur du pH de la solution.

8. Etude de la synthèse de l'ammoniaque

La réaction de synthèse de l'ammoniaque s'écrit : $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$

Les conditions industrielles sont les suivantes : proportions stœchiométriques, T= 723 K et Pression totale et constante P=300 bars.

La constante d'équilibre vaut $K_{eq}=2,76 \cdot 10^{-5}$ à 723 K et son évolution en fonction de la température est donnée par :

$$\frac{d \ln (K^\circ)}{dT} = - \frac{114,7}{RT^2}$$

On appelle α le rendement de la synthèse. Après avoir effectué un tableau d'avancement en fonction de n_0 , quantité initiale de N₂ et ξ , puis en fonction de n_0 et α ; montrer que le quotient de réaction à l'équilibre peut se mettre sous la forme :

$$K^\circ = \frac{16 * \alpha^2 * (2 - \alpha)^2 * P^{\circ 2}}{27 * (1 - \alpha)^4 * P_T^2}$$

- 8.1. Déterminer la valeur de α à l'équilibre dans ces conditions P_T=300 bars et T=723K.
- 8.2. Quel serait l'effet d'une baisse de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ?
- 8.3. *Quel serait l'effet d'une baisse de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ?
- 8.4. Justifier alors les conditions industrielles choisies.
9. L'élément azote se retrouve aussi dans l'ion cyanure CN⁻. Le cyanure peut prendre différentes formes en solutions aqueuses. La forme la plus dangereuse est l'acide conjugué acide cyanhydrique HCN
- 9.1. Etablir un schéma de Lewis de l'ion cyanure.
- 9.2. Etablir la réaction de formation du cyanure d'argent AgCN solide. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée. Conclure.

- 9.3. On dispose de 100 mL d'une solution de nitrate d'argent à 10^{-3} mol/L. Quelle concentration initiale en ions cyanure est nécessaire pour faire précipiter le cyanure d'argent ?
- 9.4. Quel volume de solution de cyanure de potassium à 10^{-3} mol/L faut-il verser pour que la réaction démarre ?
- 9.5. **On souhaite dissoudre 0,1 mol de cyanure d'argent AgCN solide en le faisant réagir avec ...des ions cyanures ! pour former l'ion complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
- 9.5.1. Ecrire la réaction entre le cyanure d'argent et l'ion cyanure pour former $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
- 9.5.2. Exprimer et calculer la constante de cet équilibre. Conclure quant à la faisabilité de cette réaction.
- 9.5.3. Déterminer le volume de solution de cyanure de potassium à 10^{-3} mol/L à verser pour dissoudre totalement le solide.

Fin du sujet
