



Premier principe de la thermodynamique (PC)
Chimie orbitale (PC)
Titrages, Chimie organique et Spectroscopies (PCSI)

1 - Autour du bore

Les composés du bore (arabe buraq, persan burah « brillant »), sont connus depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minerai contenant des borates ainsi que d'autres sels plus communs. Les Chinois utilisaient une glaise de borax depuis – 300 av J.C. et les Romains utilisaient des dérivés de bore pour fabriquer le verre.

Cet élément ne fut isolé qu'en 1808 par Sir Humphry Davy, Gay-Lussac et le baron Louis Jacques Thénard, qui obtinrent une pureté de 50 %. Ils n'identifièrent toutefois pas la substance comme un nouvel élément chimique. Ce fut Jöns Jacob Berzélius qui en 1824 identifia le bore comme un élément. Le premier échantillon de bore pur fut obtenu par le chimiste américain W. Weintraub en 1909. (source : Wikipédia)

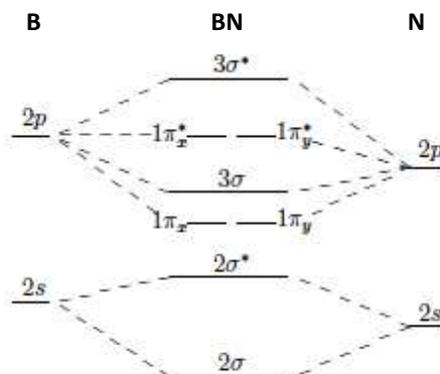
Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

1. L'atome de bore

- 1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental.
- 1.2. Quels sont les nombres d'oxydation minimum et maximum de l'élément bore ?
- 1.3. L'élément bore se trouve principalement sous forme de deux isotopes ^{10}B et ^{11}B . Le ^{10}B a la propriété de capter les neutrons et d'où son utilisation dans les centrales nucléaires.
 - 1.3.1. Que signifient les nombres 10 et 11 ?
 - 1.3.2. À l'aide des données fournies en fin de problème, calculer la proportion naturelle des deux isotopes.

2. Molécule de nitrure de bore BN

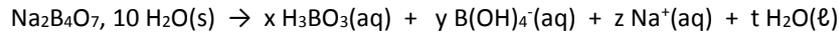
Le diagramme d'orbitales moléculaires de BN est donné par la même figure donnée ci-dessous, à condition de remplacer B par l'élément le moins lourd, et A par celui le plus lourd dans la molécule diatomique concernée.



- 2.1. Donner la configuration électronique de BN et calculer l'ordre de liaison.
- 2.2. Proposer une structure de Lewis en accord avec votre réponse à la question précédente.
- 2.3. Comparer les longueurs de liaison de BN^{2-} et de BN en justifiant votre réponse.
- 2.4. L'ion BN^{2+} est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier votre réponse.

3. Propriétés acido-basiques

- 3.1. Donner la représentation de Lewis de l'acide borique H_3BO_3 et de l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$.
- 3.2. Proposer une géométrie pour ces deux espèces d'après la méthode VSEPR.
- 3.3. À l'état naturel, le bore est souvent présent sous forme de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ qui se dissout totalement dans l'eau pour donner de l'acide borique H_3BO_3 et sa base conjuguée l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. La dissolution dans l'eau du borax peut être modélisée par l'équation de réaction :

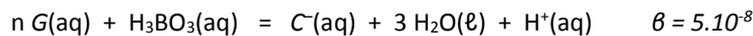


- 3.3.1. Ajuster les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction.
- 3.3.2. Comment appelle-t-on une solution qui contient un acide et sa base conjuguée dans des proportions voisines ? Citer une propriété d'une telle solution.
- 3.4. L'acide borique possède des propriétés antiseptiques. Il est utilisé en mélange avec sa base conjuguée dans des solutions oculaires, comme celle vendue par les laboratoires Biogaran (voir ci-contre). En utilisant la photo ci-contre, déterminer le pH de cette solution.



4. Titrage de l'acide borique en l'absence et en présence de glycérol

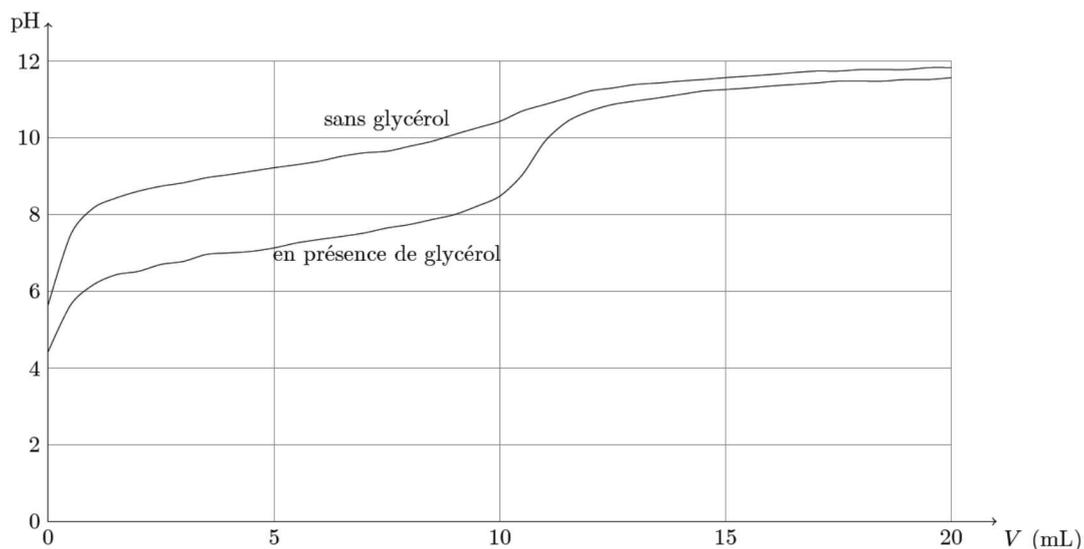
Le glycérol peut jouer le rôle de ligand et former des complexes. Il peut notamment former un complexe avec l'acide borique H_3BO_3 . L'équation de la réaction de complexation, de constante β , est la suivante



Dans cette question G désigne le glycérol et C⁻ le complexe formé.

L'objectif de cette partie est de montrer l'intérêt du glycérol pour titrer l'acide borique. La courbe de titrage d'une solution d'acide borique par une solution de soude à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en l'absence ou en présence de glycérol, est donnée ci-dessous.

- 4.1. Proposer une explication à l'allure de la courbe dans le cas du titrage sans glycérol.
- 4.2. En présence d'un excès de glycérol, écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique par la soude. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction de β et de K_e . Quel intérêt présente l'utilisation du glycérol lors du titrage de l'acide borique ?



5. Structure du diborane

5.1. Borane BH_3 .

A partir d'un schéma de Lewis, justifier l'instabilité du borane BH_3 .

Le borane existe donc sous forme de dimère de formule B_2H_6 . La structure électronique du diborane a longtemps suscité beaucoup d'interrogation dans la communauté des chimistes. En effet les douze électrons de valence sont insuffisants pour décrire les huit liaisons qui apparaissent dans la structure de Lewis proposée **figure 1** sur la base d'études cristallographiques. L'objectif de cet exercice est d'analyser la structure électronique de cette molécule par la théorie des Orbitales Moléculaires.

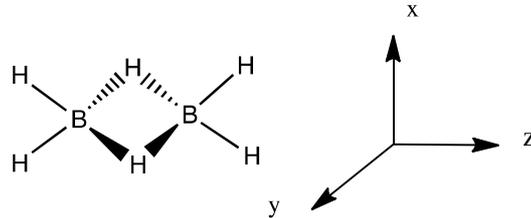


Figure 1

Nous allons dans ce problème construire les OM de B_2H_6 à partir des deux fragments $(BH_2)_2$ et H_2 .

5.2. Construction du diagramme d'OM de $(BH_2)_2$

On construit d'abord une partie des OM de $(BH_2)_2$ par combinaison des orbitales de deux fragments BH_2 . L'étude est volontairement limitée aux OM notées a_1 et b_2 dans le schéma ci-dessous. Seule l'OM a_1 est occupée comme l'indique la **figure 2**.

Les quatre atomes d'hydrogène appartiennent au plan xOz .

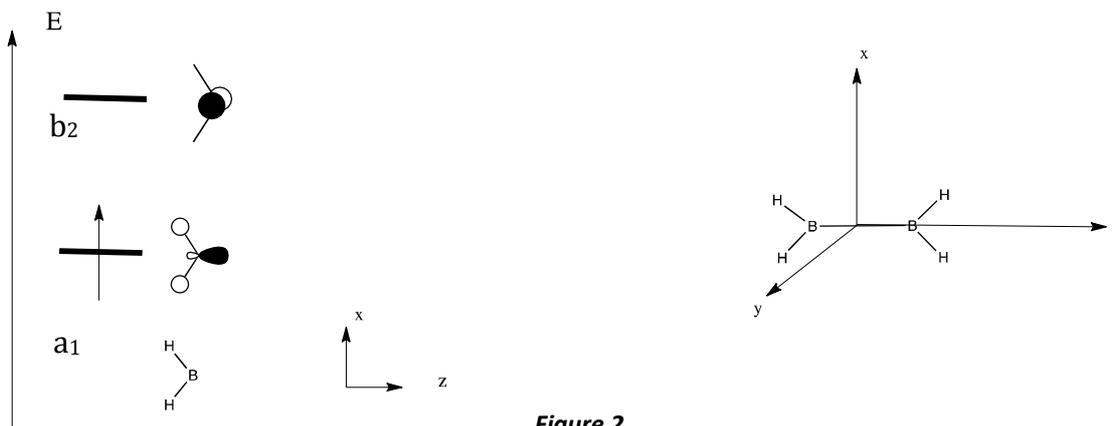


Figure 2

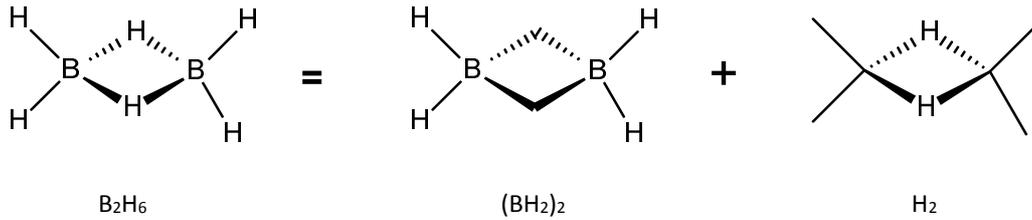
- 5.2.1** On considérera le plan xOz comme élément de symétrie. Quelles sont les interactions permises par symétrie ? Justifier votre réponse.
- 5.2.2** Représenter les 4 OM résultant de l'interaction des 2 fragments BH_2 . Analyser leur caractère liant, non liant, antiliant. Préciser si elles sont de type σ ou π .
- 5.2.3** Représenter le diagramme énergétique des OM résultant de l'interaction des 2 fragments BH_2 . On admettra que l'ordre énergétique des 4 OM est tel que l'OM la plus basse et l'OM la plus haute en énergie sont de symétrie σ .

Par la suite, ces 4 OM construites sont notées ψ_1 à ψ_4 par ordre d'énergie croissante.

- 5.2.4** Donner la configuration électronique fondamentale du fragment $(BH_2)_2$ ainsi construit.

5.3. Construction du diagramme d'OM de B₂H₆

La fragmentation envisagée pour obtenir les OM de B₂H₆ est représentée ci-dessous



5.3.1 Rappeler la forme des OM de H₂.

5.3.2 Dans **le document-réponse**, analyser la symétrie des six OM de fragment par rapport aux plans yOz, xOz et xOy ; O étant le milieu du segment B-B. En déduire les orbitales de fragment à combiner.

5.3.3 Le diagramme des OM de B₂H₆ est donné **figure 3** et reproduit dans **le document-réponse**. Représenter les OM de B₂H₆. Préciser leur caractère liant, non liant ou antiliant.

5.3.4 Parmi les OM construites, quelles sont celles occupées ?

5.2.5 Combien y a-t-il d'électrons liants pour décrire la partie cyclique centrale B₂H₂ de la molécule ? Discuter de la structure électronique de B₂H₆

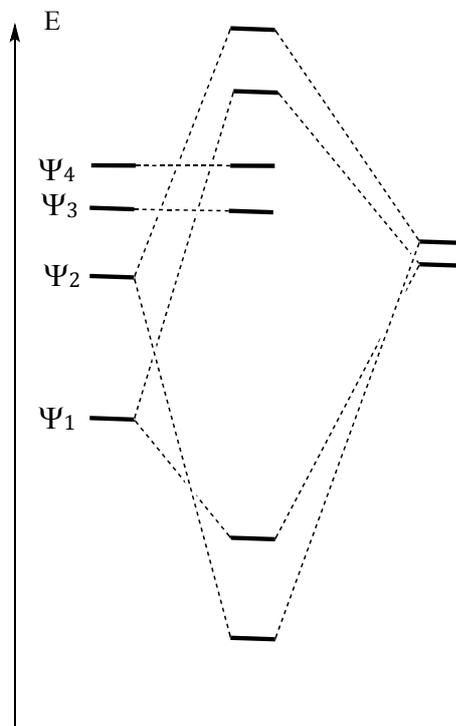


Figure 3

Données numériques

Numéros atomiques : $Z(H) = 1 ; Z(B) = 5 ; Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8$

Masses molaires (g.mol⁻¹) : $M(H) = 1,00 ; M(B) = 10,8 ; M(O) = 16,0 ; M(Na) = 23,0 ;$
 $M(^{10}B) = 10,01 ; M(^{11}B) = 11,01$

Constante d'acidité à 25°C : $pK_a(H_3BO_3/B(OH)_4^-) = 9,2 \quad pK_e = 14$

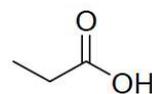
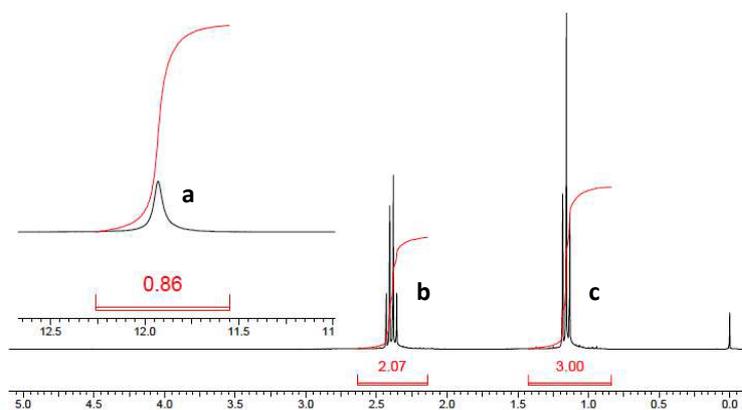
2 - Spectroscopies

Sur certains spectres, les intégrations sont indiquées sous les signaux. Les tables de déplacement chimiques ainsi que quelques données IR se trouvent à la fin de l'énoncé.

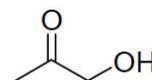
Le cas échéant, on ne cherchera pas à déterminer les positions relatives des éventuels substituants sur les cycles aromatiques.

1. Attribuer chaque spectre ci-dessous à un des isomères proposés. Nommer la molécule choisie. Attribuer les signaux en respectant les lettres a, b, c... affectées aux signaux.

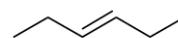
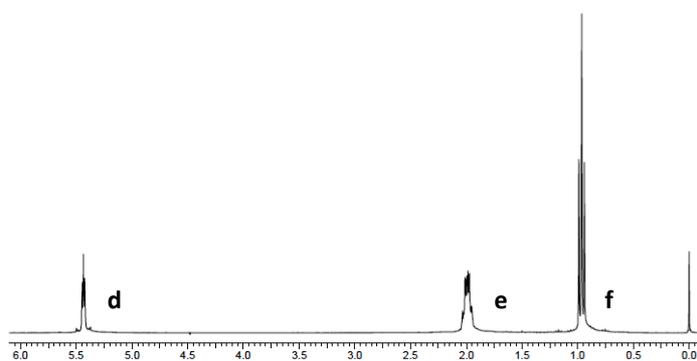
Spectre A : (spectre en deux parties associées à des intervalles différents pour δ : 0 à 5 ppm et 11 à 13 ppm)



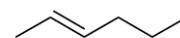
or



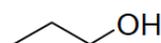
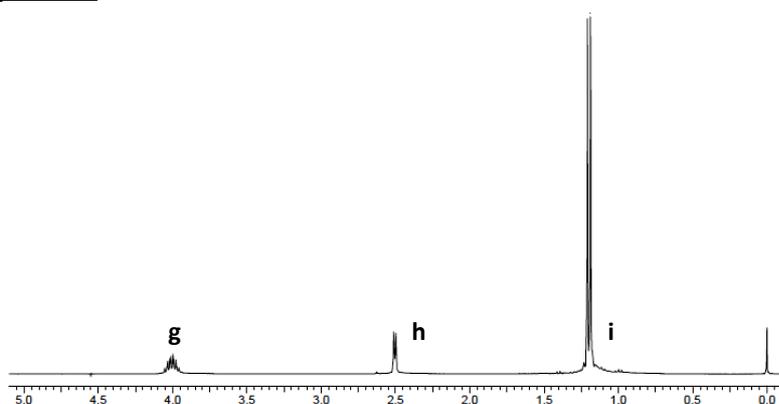
Spectre B :



or



Spectre C :

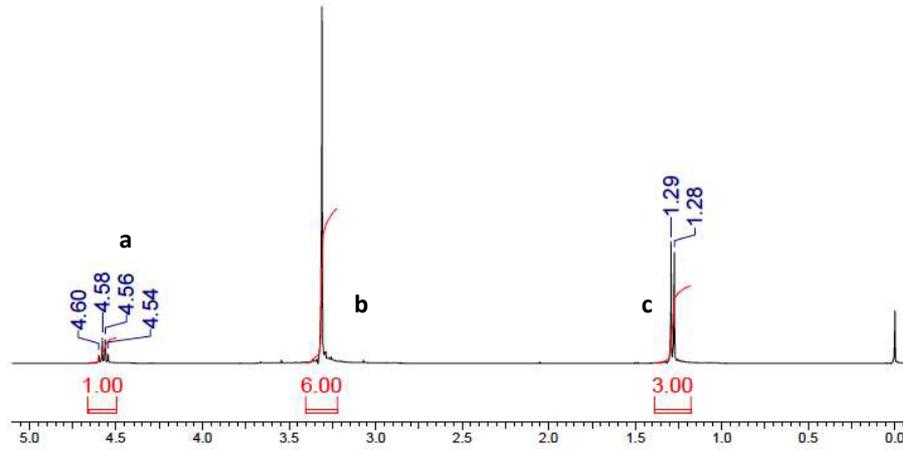


or



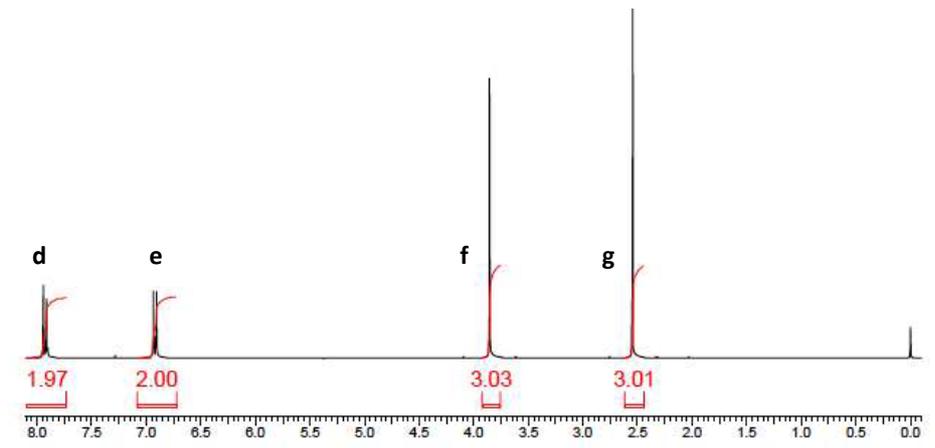
2. Donner la formule topologique des composés suivants dont on donne le spectre RMN. Justifier de façon succincte mais pertinente votre réponse.

Spectre D $C_4H_{10}O_2$



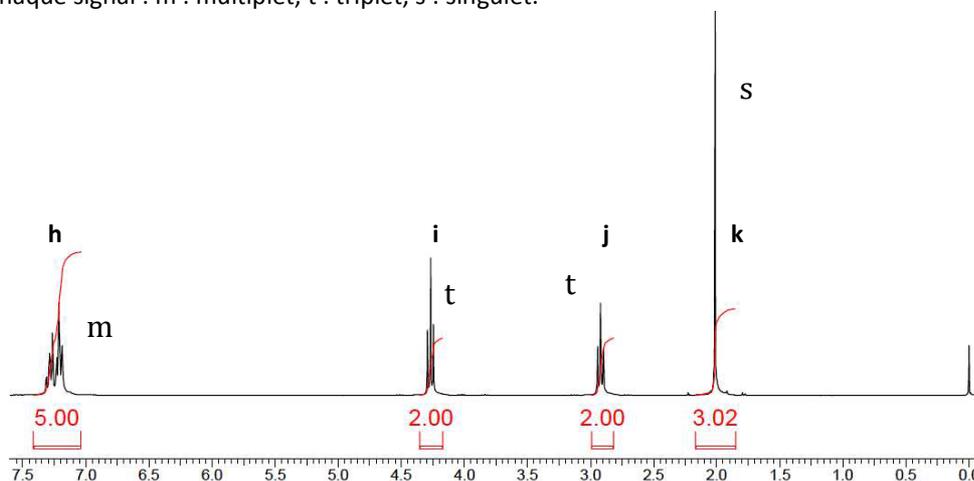
Spectre E $C_9H_{10}O_2$

Le spectre IR de E présente une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1}



Spectre F $C_{10}H_{12}O_2$

Le spectre IR de F présente une bande d'absorption vers 1740 cm^{-1} . Le second jeu de lettre (m, t et s) fait référence à la multiplicité de chaque signal : m : multiplet, t : triplet, s : singulet.



Données spectroscopiques

Résonance magnétique nucléaire du proton

-X	δ en ppm		
	CH ₃ -X	R-CH ₂ -X	RR'CH-X
-R	0,9	1,25	1,5
-C \equiv C-(H ou R)	1,65	2,2	2,8
-C=C-(H ou R)	1,7	1,95	2,6
-CO-OR	2,0	2,25	2,5
-S- (H ou R)	2,0	2,6	3,0
-CO-OH	2,05	2,35	2,55
-CO-R	2,1	2,4	2,6
-C=N	2,15	2,45	2,9
-I	2,15	3,15	4,2
-CO-H	2,2	2,3	2,4
-N-(H ou R)	2,25	2,4	2,8
-Ph	2,25	2,6	2,85
-CO-Ph	2,4	2,7	3,4
-Br	2,7	3,4	4,1
NR ₃ ⁺	2,95	3,35	3,85
-NH-CO-R ou NR-CO-R'	2,95	3,35	3,85
-Cl	3,05	3,45	4,05
-O-(H ou R)	3,2	3,4	3,6
-O-Ph	3,65	4,1	5,0
-O-CO-Ph	3,8	4	4,6

RCHO : 8-11 ppm / C-H aromatiques : 6,5-10 ppm / HRC=CR'R'' : 5-6 ppm / alcynes vrais : 2-2,5 ppm.

Les protons aromatiques sont ceux des cycles benzéniques : 

Infra-Rouge : nombres d'onde indicatifs ν de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH	CH	C=C	C=O non conjuguée	C=O conjuguée	C-O éther-oxyde cyclique
ν (cm ⁻¹)	3200 - 3600	2910 - 2970	1630 - 1670	1720 - 1750	1670 - 1700	1200 - 1250

3 - Propulsion de fusées

Dans le domaine de l'aéronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme comburant.

Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergol lorsqu'un composé est employé seul et de propergol lorsque l'association d'ergols permet la transformation chimique.

La sonde Rosetta de l'Agence spatiale européenne a transporté Philae à quelque 510 millions de kilomètres de la Terre jusqu'à ce qu'il se pose sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko le 12 novembre 2014, plus de dix ans après avoir quitté la Terre. Rosetta est propulsée grâce à des dérivés de l'hydrazine dont la monométhylhydrazine $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ associée au peroxyde d'azote.

Document : Hydrazine (Société Chimique de France)

En tant que réducteur, l'hydrazine N_2H_4 est très appréciée, car les produits de son oxydation sont le diazote et l'eau. Elle a été utilisée comme anti-oxydant et inhibiteur de corrosion dans les chaudières et les eaux des circuits de chauffage, mais elle est maintenant remplacée par la diéthylhydroxylamine, moins toxique. En milieu électrolytique, l'hydrazine réduit les sels métalliques. On l'utilise aussi pour la séparation du plutonium des autres radioéléments contenus dans les déchets nucléaires. D'autres applications dans la production des fibres d'élasthanne, comme catalyseur de polymérisation, le flux pour le soudage des métaux, ont vu progressivement le jour. Ses sels comme les nitrates, les chlorates, sont explosifs. L'astrolite, mélange de diméthyl-1,1-hydrazine et de nitrate d'ammonium est un explosif soufflant.



L'hydrazine fut utilisée comme carburant pour fusées à la fin de la Seconde Guerre mondiale et pour les avions Messerschmitt Me 163 (le premier avion de chasse à réaction). Mélangé à du méthanol, il était utilisé comme carburant avec du peroxyde d'hydrogène à 80 %, au contact duquel il s'enflammait spontanément en une réaction très énergétique.

Actuellement, l'hydrazine est un propergol toujours utilisé dans les fusées en combinaison avec le peroxyde d'azote N_2O_4 . C'est ce mélange qui a permis les décollages depuis la Lune.

L'hydrazine est également employée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais de grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites, des navettes et sondes spatiales. Dans ce cas, la poussée est assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion. Cette décomposition est très rapide lorsque l'hydrazine est mise en contact avec de l'iridium déposé sur alumine ou différents composés du molybdène : $4 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{N}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2(\text{g})$.

La température monte en quelques millisecondes à 800 °C et fournit un très grand volume de gaz chauds pour de faibles quantités d'hydrazine.

A- Combustion par le dioxygène dans le Messerschmitt Me 163.

Dans l'atmosphère terrestre, la quantité de dioxygène est suffisante pour envisager son utilisation en tant que comburant.

1. A partir des données figurant à la fin de l'énoncé, calculer à 298 K, l'enthalpie standard de formation de $\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$.
2. On considère l'équation de réaction modélisant la combustion de $\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$ (affecté d'un nombre stœchiométrique unité) par le dioxygène gazeux formant $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et $\text{N}_2(\text{g})$.
 - a. Justifier que certaines enthalpies standard de formation soient nulles.
 - b. Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation de combustion de $\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$.
3. En déduire l'énergie libérée par la combustion d'un litre d'hydrazine à 298 K sous une pression constante de 1,0 bar.
4. Calculer l'énergie libérée par la combustion du même volume de dihydrogène gazeux dans les mêmes conditions. Que peut-on en conclure sur l'intérêt relatif de ce carburant vis-à-vis d'une application en aéronautique ?

B- Propulsion des fusées actuelles.

La monométhylhydrazine MMH (CH_6N_2) est un propergol utilisé en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 qui est le comburant.

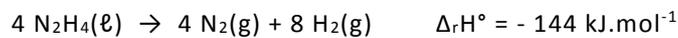
Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par la combustion d'un gramme de mélange stœchiométrique propergol/comburant.

1. Sachant que la réaction de N_2O_4 avec MMH conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire l'équation de réaction avec un nombre stœchiométrique unité pour la MMH.
2. Déterminer littéralement la quantité de matière n_1 de MMH contenue dans $m_0 = 1$ g de mélange stœchiométrique MMH/ N_2O_4 . Effectuer l'application numérique.
3. En déduire la quantité de matière n_{gaz} de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme de ce mélange. Commenter l'intérêt en matière de propulsion.

C- Mise en orbite des satellites.

Aujourd'hui, l'hydrazine est utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par la décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux :



On considère que la décomposition s'effectue de façon isobare et totale dans un réacteur calorifugé.

1. Commenter l'intérêt du signe de l'enthalpie standard de réaction pour la propulsion de la fusée.
2. Déterminer la valeur de la température du mélange gazeux en fin de décomposition de n_0 moles d'hydrazine initialement à 298 K.
3. Dimensionnement des réservoirs : Quel volume d'hydrazine faut-il embarquer pour assurer le positionnement final d'un satellite sur son orbite, sachant que l'opération nécessite 24 MJ.

Données thermodynamiques

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Hydrazine :
 - Masse volumique de l'hydrazine : $\rho_{N_2H_4} = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$
 - Enthalpie standard de vaporisation de l'hydrazine : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(N_2H_4) = 51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	N	O
$M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	1,0	12	14	16

- Enthalpies standard de formation :

Composé	$H_2(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	- 348	0	0	- 348
$C_{p,m} \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	27	52	34	30	33

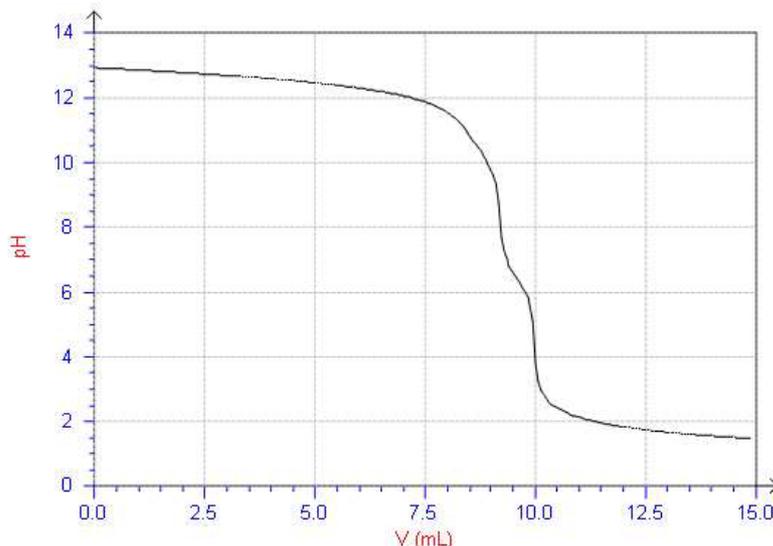
- Energies de liaison :

Liaison	H-H	O-H	N-H	N-N	N=N	N≡N
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	432	459	386	247	418	942

4 - Dosage d'une solution de soude carbonatée

On étudie le dosage d'une solution de soude dite carbonatée par une solution d'acide chlorhydrique. La soude carbonatée est une solution de soude abandonnée dans un coin du laboratoire un peu trop longtemps et qui a donc dissous une quantité non négligeable de dioxyde de carbone.

On dose un volume $V_0 = 30$ mL de soude carbonatée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0,30$ mol.L⁻¹. On observe deux sauts de pH associés aux volumes $V_{e1} = 9,2$ mL et $V_{e2} = 10,0$ mL.



- 1) Quelles espèces basiques contient initialement la soude carbonatée ?
- 2) En déduire les équations de réaction associées aux transformations chimiques ayant lieu :
 - a) pour $0 < V < 9,2$ mL
 - b) pour $9,2 < V < 10$ mL.
- 3) Proposer des indicateurs colorés permettant d'obtenir expérimentalement les valeurs des volumes à l'équivalence.
- 4) Indiquer les relations entre quantités de matière à la première équivalence puis celle réalisée à la deuxième équivalence.
- 5) Déduire de la question précédente la concentration des anions présents initialement dans la soude carbonatée dosée.
- 6) Sachant que l'apparition des ions carbonate est associée à l'équation de réaction $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$, déterminer quelle était la concentration c_0 de la soude avant dissolution du dioxyde de carbone ?

Données

pK_a des couples dérivés de l'acide carbonique H₂CO₃ (ou dioxyde de carbone en solution aqueuse) à 25 °C :

- $\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$
- $\text{pK}_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Indicateurs colorés et zone de virage

Nom	Teinte acide (de HIn)	pH de la zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	σ_{H_2}	$\sigma^*_{H_2}$
$/(\gamma Oz)$						
$/(\alpha Oz)$						
$/(\alpha Oy)$						

