

## QUELQUES SYSTEMES OU PROCÉDES METTANT EN JEU DIFFÉRENTS MODES DE CONVERSION DE L'ÉNERGIE CHIMIQUE

Lorsqu'une transformation chimique se produit, l'énergie du système chimique est modifiée et un échange d'énergie a lieu avec le milieu extérieur. L'énergie chimique relative à la transformation peut alors être convertie en énergie thermique, mécanique, électrique ou lumineuse. Ces conversions peuvent aussi avoir lieu en sens inverse si un apport d'énergie est nécessaire à l'évolution chimique du système. Ce sujet propose d'étudier quelques exemples de conversion de l'énergie chimique.

### **Données :**

#### **Activités des espèces :**

- . On suppose les activités  $a_i$  des espèces dissoutes égales au rapport de leur concentration à la concentration standard toutes deux étant exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.
- . Tous les gaz sont supposés parfaits.

#### **Quelques valeurs numériques utiles :**

Constante d'Avogadro  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

$$(RT / F) \cdot \ln 10 = 0,059 \text{ V à } 298\text{K}$$

Numéros atomiques :  $Z_{\text{H}} = 1$  ;  $Z_{\text{C}} = 6$  ;  $Z_{\text{N}} = 7$  ;  $Z_{\text{O}} = 8$ .

Masses molaires atomiques (g.mol<sup>-1</sup>) :  $M_{\text{H}} = 1$  ;  $M_{\text{O}} = 16$  ;  $M_{\text{Ni}} = 59$  ;  $M_{\text{N}} = 14$  ;  $M_{\text{Na}} = 23$ .

Rayons ioniques :  $R(\text{Ni}^{2+}) = 72,0 \text{ pm}$  ;  $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$

#### **Données thermodynamiques :**

- Enthalpies standard de formation à 298 K (supposées indépendantes de la température)

Espèce	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-191,2	-285,8

- Entropies standard absolues à 1033 K

Espèce	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	226	165	269	215

- Entropie standard de la réaction de formation de l'eau liquide (supposée indépendante de la température) :



- Capacités thermiques molaires standard (supposées indépendantes de la température)

Espèce	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	51	60

## PREMIERE PARTIE : SYSTEME CHIMIQUE ET ECHANGES THERMIQUES

### A. Généralités et définitions

On considère un système fermé dans lequel se produit une transformation chimique (R) modélisée par l'équation-bilan :  $0 = \sum_i \nu_i A_i$  (le nombre stoechiométrique  $\nu_i$  est positif pour les produits et négatif pour les réactifs).

On note  $n_i(0)$  (respectivement  $n_i(t)$ ) la quantité de matière de l'espèce  $A_i$  à l'instant initial (respectivement à l'instant t).

#### A.I. *Grandeur de réaction*

A.I.1. Définir l'avancement  $\xi$  de la réaction. Quelle est son unité ?

A.I.2. Soit Z une grandeur extensive relative au système.

A.I.2.1. Donner l'expression de la différentielle dZ de  $Z(T,P,\xi)$ .

A.I.2.2. Définir la grandeur de réaction  $\Delta_r Z$ .

A.I.3. Grandeur molaire partielle

A.I.3.1. Ecrire la différentielle dZ de  $Z(T,P,n_1,\dots,n_i,\dots)$ .

A.I.3.2. Définir la grandeur molaire partielle  $z_i$  pour le composé i.

A.I.4. Montrer que  $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i z_i$ . La grandeur de réaction  $\Delta_r Z$  est-elle intensive ou extensive ?

#### A.II. *Transferts thermiques*

A.II.1. Montrer que lors d'une évolution élémentaire de la réaction (R), à température et pression constantes, le transfert thermique dû à la réaction chimique s'écrit :  $\delta Q_p = \Delta_r H \cdot d\xi$ .

#### A.II.2. Mesure expérimentale d'une enthalpie de réaction

L'expérience proposée permet de déterminer l'enthalpie standard de la réaction supposée totale de décomposition de l'eau oxygénée selon :



Cette réaction très lente est catalysée par les ions Fe(III).

Dans un calorimètre de capacité thermique  $c' = 5 \text{ J.K}^{-1}$ , on place 50,0 mL d'une solution d'eau oxygénée à la concentration  $c_0 = 0,921 \text{ mol.L}^{-1}$  et la température est relevée pendant 4 min sous agitation douce. A  $t = 5 \text{ min}$ , on verse 10,0 mL d'une solution de nitrate de fer (III) à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . La température est à nouveau relevée régulièrement pendant 15 min. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	0	1	2	3	4	6	7	8	9
T(°C)	22,20	22,14	22,08	22,02	21,96	29,00	35,75	36,87	37,10

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
36,65	36,20	35,75	35,30	34,85	34,40	34,00	33,50	33,05	32,55	32,15

A.II.2.1. Proposer une méthode de détermination de la capacité thermique du calorimètre.

A.II.2.2. Tracer le graphe  $T = f(t)$  sur une feuille de papier millimétré, **à rendre avec la copie**. Echelle : 0,5 cm  $\leftrightarrow$  1 min  
1 cm  $\leftrightarrow$  1°C

A.II.2.3. L'enthalpie de réaction est déterminée en prenant pour température initiale  $T_1 = 21,9$  °C et pour température finale  $T_2 = 38,9$  °C. Justifier ces valeurs.

A.II.2.4. En considérant que le mélange réactionnel présente une masse volumique  $\mu = 1$  g.cm<sup>-3</sup> et une capacité thermique massique  $C = 4,18$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, calculer la valeur (supposée indépendante de la température) de l'enthalpie standard de décomposition de l'eau oxygénée. Correspond-elle à la valeur attendue ?

## B. Application à la chimie du méthane

### B.I. *Combustion du méthane*

B.I.1. Ecrire le bilan de la réaction de combustion du méthane avec un nombre stœchiométrique de 1 pour CH<sub>4</sub>. Dans quel système d'usage courant cette réaction se produit-elle ?

B.I.2. L'enthalpie standard (supposée indépendante de la température) de cette réaction est de  $-662$  kJ.mol<sup>-1</sup>. En supposant une combustion complète et adiabatique par une quantité stœchiométrique de dioxygène pur, évaluer la température de flamme. Commenter.

B.I.3. En réalité, la combustion du méthane s'accompagne de réactions de dissociations thermiques des molécules mises en jeu, conduisant à la composition suivante des gaz à l'équilibre :

	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	OH	H	O
%	37,2	15,1	11,7	6,9	6,9	14,4	4,6	3,3

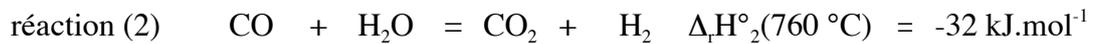
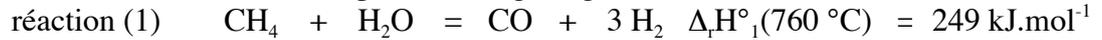
La température atteinte après combustion est en fait de 2750°C. Les réactions de décomposition ayant lieu sont-elles plutôt exo ou endothermiques ?

## B.II. Reformage du méthane

La production industrielle de dihydrogène se fait notamment par reformage catalytique du méthane.

B.II.1. Citer une utilisation industrielle du dihydrogène.

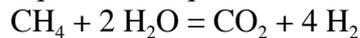
B.II.2. Pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de reformage, on s'appuie sur les réactions suivantes en phase homogène gazeuse :



B.II.2.1. Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de température à pression constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? pour l'équilibre (2) seul ?

B.II.2.2. Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de pression à température constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? pour l'équilibre (2) seul ?

B.II.2.3. Des conditions de fonctionnement d'un four de reformage sont les suivantes : la réaction se déroule à 760°C, sous une pression de 33 bars, avec une charge initiale de gaz naturel dans un rapport molaire  $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$  égal à 3. On considèrera dans cette question l'équilibre homogène (3) :



a. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ_3$  à 760°C puis la constante de l'équilibre  $K^\circ_3$  à cette température.

b. Justifier l'intérêt de travailler en excès de vapeur d'eau.

c. A l'équilibre, le pourcentage molaire de méthane dans le mélange gazeux sortant du four est d'environ 8 %. En déduire la valeur du taux de dissociation  $\alpha$  du méthane dans ces conditions.

B.II.2.4. Pour abaisser le taux résiduel de méthane, on effectue un reformage secondaire dans un réacteur dit autothermique. Sachant qu'on y introduit le mélange gazeux provenant du reformeur principal et de l'air, justifier qu'un apport extérieur d'énergie thermique ne soit pas nécessaire pour entretenir la réaction (3).

B.II.3. Ces réactions sont toujours conduites en présence d'un catalyseur solide, à base notamment d'oxyde de nickel NiO.

B.II.3.1. De quel type de catalyse s'agit-il ? Sous quelle forme le catalyseur doit-il être introduit pour une efficacité maximale ?

B.II.3.2. Le rendement thermodynamique du reformage est-il modifié par la présence du catalyseur ?

B.II.3.3. L'oxyde de nickel cristallise dans une structure de type NaCl.

- Dessiner la maille conventionnelle correspondante et calculer sa population (nombre de motifs).
- Quelle est la coordinence des ions dans cette structure ?
- Dans le cadre du modèle des sphères dures, quelles conditions doit vérifier le rapport des rayons ioniques du cation et de l'anion pour qu'une telle structure puisse exister ? Quelles sont les limites d'un tel modèle ?
- Calculer le paramètre de maille  $a$  et la masse volumique de l'oxyde de nickel.

## DEUXIEME PARTIE : SYSTEME CHIMIQUE ET ENERGIE ELECTRIQUE

Les échanges électroniques entre espèces chimiques peuvent être exploités pour transformer l'énergie chimique d'un système rédox en énergie électrique. L'étude proposée ci-dessous développe un exemple d'application analytique du transfert d'électrons puis aborde quelques aspects du fonctionnement et de l'élaboration d'une pile à combustible.

### A. Caractérisation expérimentale d'un complexe

On se propose de déterminer la stœchiométrie et la constante globale de formation  $\beta_n$  du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$  en solution aqueuse.

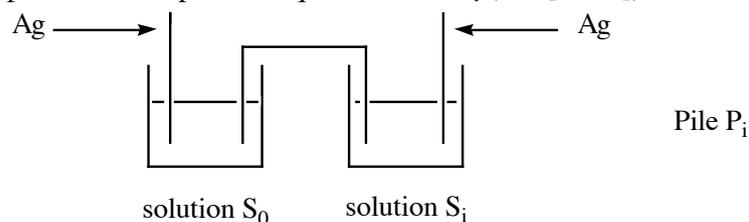
A.I. On considère les solutions  $S_i$  ( $i = 0, 1, 2$  et  $3$ ), préparées de la manière suivante : dans une fiole jaugée de 100 mL, on place un volume  $v_0 = 20$  mL d'une solution de nitrate d'argent à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $v_i$  (mL) d'une solution d'ammoniac à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  puis on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

solution	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
$v_0$ (mL)	20	20	20	20
$v_i$ (mL)	0	20	40	60

A.I.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction globale de formation du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$  dans la solution  $S_i$  ( $\forall i \in [1, 2, 3]$ ).

A.I.2. Donner en fonction de  $v_i$  et  $n$  l'expression des concentrations à l'équilibre  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]_i$  et  $[\text{NH}_3]_i$ . Quel est l'intérêt d'utiliser une solution d'ammoniac concentrée ?

A.II. On réalise la pile suivante pour chaque solution  $S_i$  ( $i \in [1,2,3]$ ) :



A.II.1. Comment nomme-t-on une telle pile ?

A.II.2. Rappeler l'expression de la formule de Nernst pour le couple  $Ag^+/Ag$ .

A.II.3. Montrer que la mesure des ddp  $\Delta E_i = E_i - E_0$  entre les électrodes d'argent permet de déterminer les valeurs de  $n$  et  $\beta_n$ .  
Justifier le signe négatif de  $\Delta E_i$ .

A.II.4. Exploiter les mesures du tableau ci-dessous :

Pile	$P_1$	$P_2$	$P_3$
$\Delta E_i$ (mV)	-342	-374	-392

A.II.5. La constante de formation du complexe ammine argent (I) a pour valeur  $10^{3.4}$ . Vérifier que dans les conditions de l'expérience on peut négliger la formation de ce complexe.

## B. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile à combustible à membrane échangeuse d'ions

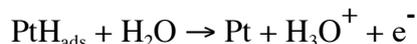
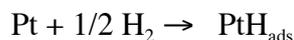
La pile à combustible est un système électrochimique permettant de convertir en énergie électrique l'énergie chimique d'un combustible gazeux (ici  $H_2$ ) en l'oxydant par le dioxygène pur ou par le dioxygène de l'air.

Une cellule de pile se compose de deux électrodes entre lesquelles est disposée une membrane électrolyte polymère. La température de fonctionnement est comprise entre 60 et 90°C, afin que la membrane conserve ses capacités de rétention d'eau.

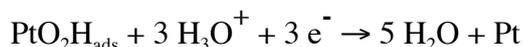
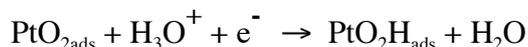
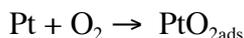
Les électrodes sont constituées de très petites particules de platine (2 à 3 nm) supportées par des poudres de carbone.

### B.I. *Etude de la réaction dans une cellule*

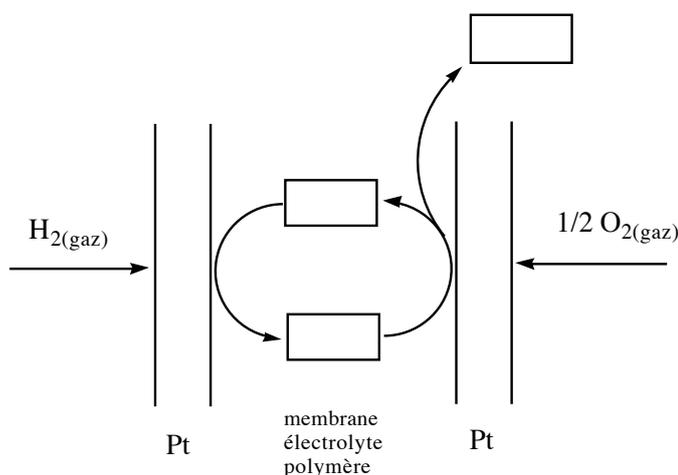
B.I.1. Au contact du platine, le dihydrogène subit une adsorption dissociative avant de réagir avec l'eau :



Le dioxygène, quant à lui, est adsorbé de manière non dissociative :



B.I.1.1. Reproduire et compléter le schéma suivant pour expliquer le fonctionnement de la pile, en indiquant notamment les espèces devant figurer dans les emplacements encadrés, le sens de circulation des électrons et la polarité de la cellule.



B.I.1.2. En déduire la réaction globale de fonctionnement de la pile (réaction 1).

B.I.2. On considère que la pile fonctionne à température constante  $T = 353 \text{ K}$  et pression constante  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

B.I.2.1. Le facteur de conversion de la pile se définit par le rapport  $r = \Delta_r G_1 / \Delta_r H_1$ . Montrer qu'en fonctionnement réversible ce rapport est égal au rendement thermodynamique de la cellule  $\rho$  défini comme le rapport de l'énergie électrique fournie par le système sur l'énergie totale libérée vers l'extérieur.

B.I.2.2. Calculer ce rendement dans les conditions standard à  $353 \text{ K}$ . Commenter.

## B.II. Association des cellules en série

B.II.1. Dans les conditions de l'étude, calculer la force électromotrice standard de cette cellule.

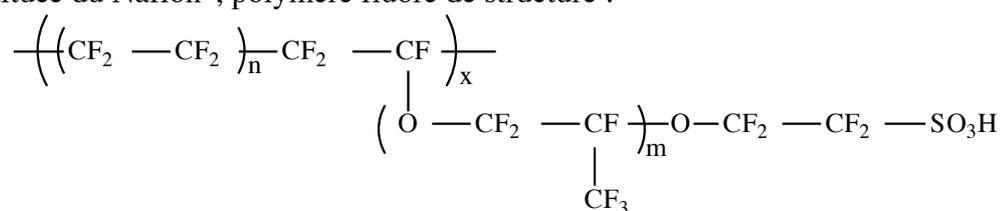
B.II.2. Lorsque la pile débite une densité de courant de  $0,5 \text{ A/cm}^2$ , la tension aux bornes d'une cellule est d'environ  $0,7 \text{ V}$ . Comment expliquer cet écart à la valeur calculée à la question précédente ? Peut-on le minimiser ?

B.II.3. Combien faut-il associer en série de cellules d'une surface efficace de  $250 \text{ cm}^2$  pour obtenir une puissance de  $75 \text{ kW}$  nécessaire au fonctionnement d'un moteur électrique ?

B.II.4. Cette association fonctionne pendant  $1 \text{ h}$ . Quelle masse de dihydrogène a été consommée ?

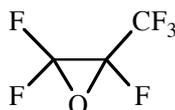
### B.III. La membrane polymère

La première membrane efficace, mise au point par la firme Du Pont de Nemours, est constituée du Nafion<sup>®</sup>, polymère fluoré de structure :



B.III.1. Pourquoi cette membrane doit-elle présenter des groupements acides ?

B.III.2. En omettant les extrémités acides  $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ , montrer que ce polymère peut être considéré comme le résultat de la copolymérisation par blocs du tétrafluoroéthylène et de l'hexafluoroépoxypropane, dérivé totalement fluoré de l'oxyde de propylène, et dont la formule est donnée ci-dessous :



B.III.3. La polymérisation du tétrafluoroéthylène se fait par voie radicalaire, en suspension dans l'eau et sous pression, en présence de peroxydes (ROOR). Par analogie avec la formation du polyéthylène, proposer un mécanisme pour cette polymérisation radicalaire.

B.III.4. La polymérisation de l'oxyde de propylène (ou époxypropane) peut être réalisée par voie anionique.

B.III.4.1. La molécule d'oxyde de propylène est-elle chirale ?

B.III.4.2. Représenter en convention de Cram le stéréoisomère R de cette molécule.

B.III.4.3. Proposer un mécanisme réactionnel décrivant l'action sur l'oxyde de propylène d'un nucléophile  $\text{Nu}^-$ . Expliquer pourquoi une petite quantité d'hydroxyde de sodium dans l'oxyde de propylène peut provoquer sa polymérisation par voie anionique.

B.III.4.4. La polymérisation modifie-t-elle la configuration absolue du carbone asymétrique ?

#### B.IV. Le comburant $O_2$

##### B.IV.1. La molécule

B.IV.1.1. Rappeler la configuration électronique fondamentale de l'atome d'oxygène.

B.IV.1.2. Après avoir rappelé les règles d'élaboration des diagrammes d'orbitales moléculaires, construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène.

B.IV.1.3. Rappeler les règles à respecter pour placer les électrons dans un tel diagramme.

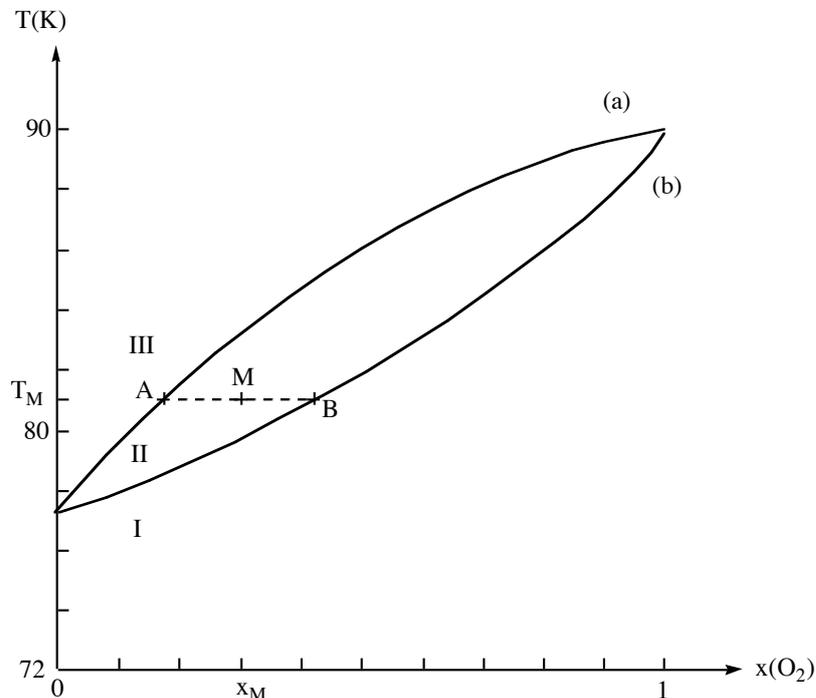
B.IV.1.4. Placer les électrons dans les orbitales moléculaires du diagramme de  $O_2$ . Que peut-on en conclure quant aux propriétés magnétiques du dioxygène ?

##### B.IV.2. Production du dioxygène

Dans les piles à combustible, l'alimentation se fait directement par l'air, sauf pour des applications spécifiques qui nécessitent l'utilisation du dioxygène pur, obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide.

##### B.IV.2.1. Les mélanges binaires $O_2-N_2$

Le changement d'état des mélanges binaires  $O_2-N_2$  s'étudie grâce au diagramme isobare ( $P = 1$  bar) d'équilibre liquide-vapeur suivant (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



- Peut-on considérer les mélanges  $O_2-N_2$  comme idéaux d'après ce diagramme ?
- Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
- Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
- Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
- On considère  $n$  moles d'un mélange de composition  $x_M$ , que l'on porte à la température  $T_M$ . Soit  $n^L$  le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que  $n^L \cdot AB = n \cdot AM$

#### B.IV.2.2. Rectification de l'air liquide.

On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).

- A quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
- A quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de  $O_2$  (pourcentage molaire) ?
- Quelle masse  $m^L$  de liquide récupère-t-on ?
- Après séchage, ce liquide est totalement vaporisé. Quelle température  $T_{vap}$  doit-on dépasser ?
- La vapeur ainsi obtenue est condensée. Quelle est la composition du liquide qui apparaît à  $T_{vap}$  ?

### **TROISIEME PARTIE : CONVERSION D'ENERGIE CHIMIQUE EN ENERGIE MECANIQUE**

Une substance explosive se décompose en un temps très court en libérant un volume important de gaz ou de fumées, dégageant ainsi une grande quantité d'énergie thermique et surtout mécanique. Les applications de ce type de réaction peuvent être militaires, bien sûr, mais aussi civiles (feux d'artifice, exploitations géologiques et minières, démolition d'immeubles, travail des métaux, tir sportif, coussin gonflable de sécurité automobile...)

Cette partie illustre la synthèse d'un explosif et la chimie liée au fonctionnement du coussin gonflable de sécurité.

#### **A. Synthèse d'un explosif : la pentrite**

La pentrite, explosif utilisé par exemple dans les cordons détonants, les explosifs plastiques, est formée par action de l'acide nitrique sur le pentaérythrytol (noté P) de formule  $C(CH_2OH)_4$ .

## A.I. Préparation du pentaérythrytol

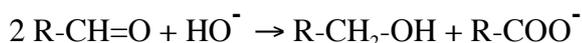
### A.I.1. Condensation croisée du méthanal sur l'éthanal

A.I.1.1. Justifier l'acidité de l'hydrogène porté par le carbone en  $\alpha$  de la liaison C=O de l'éthanal ( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{-CHO} / \text{CH}_2\text{-CHO}) = 19$  et  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{-CH}_2 / \text{CH}_2\text{-CH}_3) = 62$ ).

A.I.1.2. Proposer un mécanisme de formation du pentaérythrose  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CHO}$  par action du méthanal sur l'éthanal en présence d'une base B.

### A.I.2. Réaction de Cannizaro

A.I.2.1. On place un aldéhyde non énolisable de type  $\text{R-CH=O}$ , en présence d'ions hydroxyde. Il se produit une dismutation selon le bilan suivant :

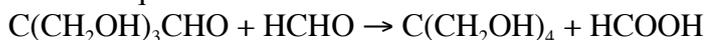


A.I.2.1.1. Justifier le terme «dismutation» attribué à cette transformation.

A.I.2.1.2. Qu'est-ce qu'un aldéhyde non énolisable ? En quoi peut donc consister l'action des ions hydroxyde sur cet aldéhyde ?

A.I.2.1.3. Proposer un mécanisme en trois étapes pour cette transformation, sachant qu'il se produit une migration d'ion hydrure  $\text{H}^-$ .

A.I.2.2. Le mélange de pentaérythrose  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CHO}$  et de méthanal en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  conduit après hydrolyse à la formation du pentaérythrytol (P) et d'acide méthanoïque :



Expliquer l'analogie entre cette réaction et la précédente, en indiquant les rôles respectifs des deux réactifs.

## A.II. Obtention de la pentrite

La pentrite a pour formule  $\text{C}(\text{CH}_2\text{-O-NO}_2)_4$ . On l'obtient par action de l'acide nitrique pur sur le pentaérythrytol (P).

### A.II.1. L'acide nitrique

A.II.1.1. Proposer une structure de Lewis de la molécule d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ .

A.II.1.2. Montrer que l'acide nitrique constitue un ampholyte acido-basique.

A.II.1.3. Par analogie avec l'eau, écrire le bilan de l'autoprotolyse de l'acide nitrique.

A.II.1.4. Proposer une structure de Lewis pour l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  et un mécanisme pour sa formation dans l'acide nitrique pur.

#### A.II.2. Formation de la pentrite

A.II.2.1. Donner l'équation bilan de la réaction de formation de la pentrite à partir d'acide nitrique et du composé P.

A.II.2.2. Proposer un mécanisme en deux étapes pour la nitration de P.

### **B. Le coussin gonflable de sécurité**

Lors d'un impact justifiant le déclenchement du système de sécurité, des capteurs détectent la décélération du véhicule ; un signal électrique est envoyé à un détonateur, dans le générateur de gaz de l'airbag. Une réaction très rapide de décomposition de l'azoture de sodium solide provoque alors la libération en quelques millisecondes d'une quantité de gaz suffisante pour déployer le sac en polyamide du coussin gonflable.

#### B.I. *L'azoture de sodium $\text{NaN}_3$*

##### B.I.1. Structure de l'ion azoture

B.I.1.1. Proposer une structure de Lewis de l'ion azoture  $\text{N}_3^-$ .

B.I.1.2. Proposer deux entités (une molécule et un ion) isoélectroniques de  $\text{N}_3^-$ .

##### B.I.2. Ionicité des azotures

On considère l'azoture d'hydrogène  $\text{HN}_3$ , l'azoture de méthyle  $\text{CH}_3\text{N}_3$  et l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$ . Le tableau suivant réunit les longueurs de liaisons N-N (en pm) pour les 3 espèces étudiées.

$\text{XN}_3$	$l_1 (\text{XN}-\text{NN})$	$l_2 (\text{XNN}-\text{N})$
$\text{HN}_3$	124	113
$\text{CH}_3\text{N}_3$	124	110
$\text{NaN}_3$	115	115

Proposer pour chaque espèce une structure de Lewis en accord avec ces longueurs de liaison. Discuter du caractère ionique de la liaison X-N.

##### B.I.3. Préparation

Une voie de synthèse de l'azoture de sodium consiste à mélanger du nitrate de sodium et de l'amidure de sodium à 175°C. Le bilan est le suivant :



B.I.3.1. Calculer le nombre d'oxydation moyen de l'élément azote dans chaque espèce azotée intervenant dans cette réaction.

B.I.3.2. Comment peut-on qualifier cette transformation ? Préciser le(s) rôle(s) de l'amidure de sodium.

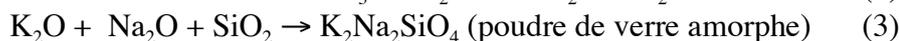
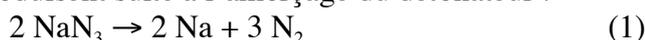
B.I.3.3. On donne les solubilités dans l'eau (en mol.L<sup>-1</sup>) à différentes températures :

	T = 293 K	T = 373 K
NaNO <sub>3</sub>	5,5	7,0
NaN <sub>3</sub>	4,3	5,5
NaOH	27,2	78,2

Proposer des conditions de synthèse (en terme de proportions de réactifs) permettant une purification de l'azoture de sodium solide formé. Quel nom porte une telle méthode de purification ?

## B.II. La chimie dans l'airbag

Trois réactions se produisent suite à l'amorçage du détonateur :



Toutes les espèces sont des solides, sauf le diazote.

### B.II.1. Production de gaz

Un coussin gonflable a un volume de 35 à 70 L pour le côté conducteur, et de 60 à 160 L pour le côté passager.

B.II.1.1. Quelle quantité minimale d'azoture de sodium est nécessaire au gonflement d'un sac de 70 L à 300 K et sous un bar ?

B.II.1.2. Le dispositif chimique actuellement utilisé peut être comparé à un dispositif de simple libération du gaz qui serait sous pression dans un réservoir. Evaluer l'ordre de grandeur de la pression à laquelle il faudrait comprimer, dans un réservoir de 500 cm<sup>3</sup> à 300 K, la quantité de diazote nécessaire au gonflement du sac de 70 L, sous un bar et à 300 K.

On donne pour l'azoture de sodium la valeur de la masse volumique  $\mu' = 185 \text{ g.cm}^{-3}$ . Conclure quant à l'intérêt d'utiliser un dispositif chimique plutôt qu'un dispositif de libération d'un gaz sous pression.

### B.II.2. Les réactions de sécurité

L'azoture de sodium est mélangé à deux autres solides : le nitrate de potassium et la silice SiO<sub>2</sub>.

B.II.2.1. Justifier la nécessité de provoquer les réactions (2) et (3) après explosion de l'azoture.

B.II.2.2. La réaction (2) présente un autre intérêt : lequel ?

## QUATRIEME PARTIE : CONVERSION DE L'ENERGIE CHIMIQUE EN ENERGIE LUMINEUSE

Si l'on connaît depuis longtemps dans le règne animal des êtres vivants (lucioles, vers luisants, poissons des grandes profondeurs marines) capables d'émettre de la lumière par un phénomène de bioluminescence, ce n'est que depuis la deuxième moitié du vingtième siècle que la mise au point de systèmes chimiluminescents stimule véritablement l'intérêt des chercheurs. On se propose dans cette partie de décrire deux systèmes chimiluminescents.

*Aucune connaissance particulière sur les transitions électroniques et les processus décrits n'est nécessaire pour résoudre cette partie ; une lecture attentive des indications fournies permet de répondre aux questions posées.*

### A. Etats électroniques des molécules organiques

#### A.I. Etat fondamental – états excités

Soit une molécule M, dont le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) présente le remplissage suivant à l'état fondamental (état singulet  $S_0$ ) :

\_\_\_\_\_ BV (plus basse OM vacante)

$\begin{array}{c} \uparrow \\ | \\ \downarrow \end{array}$  HO (plus haute OM occupée)

Schématiser le remplissage de ces OM dans les deux états excités accessibles à ces électrons (on notera  $S_1$  l'état singulet (spin total nul) et  $T_1$  l'état triplet (spin égal à 1)). Quel est d'après vous l'état excité de plus basse énergie ?

#### A.II. Diagramme de Jablonski – droite de Stern-Volmer

On considère l'irradiation d'une solution de composé M. Après absorption d'un photon, la molécule M passe de l'état singulet fondamental  $S_0$  à l'état singulet excité  $S_1$ .

A partir de  $S_1$ , on distingue différents processus :

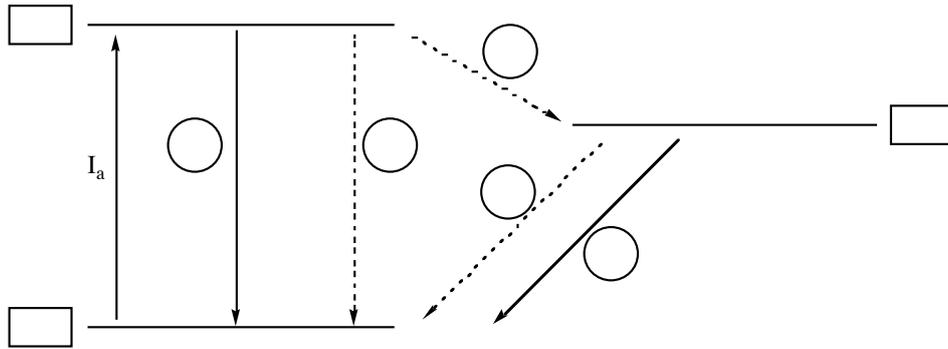
- une fluorescence ( $k_F$ )
- un processus non radiatif  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $k_S$ )
- une conversion inter système (transition non radiative)  $S_1 \rightarrow T_1$  ( $k_{ST}$ )

A partir de  $T_1$ , on distingue de même :

- une phosphorescence ( $k_P$ )
- un processus non radiatif  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $k_T$ )

Tous ces processus obéissent à une cinétique du premier ordre, dont la constante correspondante apparaît entre parenthèses.

A.II.1. Reproduire et compléter à l'aide des informations ci-dessus le schéma suivant (états  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  et constantes  $k_i$ ), appelé diagramme de Jablonski. Les flèches en trait plein correspondent aux processus radiatifs (c'est à dire avec émission de rayonnement).



$I_a$  est l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon  
 Cette absorption se fait à la vitesse  $v_a$ .

A.II.2. On définit le rendement quantique  $\Phi$  d'un processus de désexcitation comme le rapport  $v/v_a$  du nombre de molécules désexcitées par ce processus (par unité de temps et de volume) sur le nombre de molécules excitées initialement (par unité de temps et de volume),  $v$  étant la vitesse de ce processus.  
 On note  $[S_1]$  et  $[T_1]$  les concentrations moléculaires de l'espèce M respectivement dans l'état singulet  $S_1$  et l'état triplet  $T_1$ . Donner les rendements quantiques de fluorescence  $\Phi_F$ , de phosphorescence  $\Phi_P$  et de conversion inter système  $\Phi_{ST}$ .

A.II.3. Les états excités  $S_1$  et  $T_1$  peuvent être considérés comme des intermédiaires à très courte durée de vie. En déduire que la concentration de M est sans influence sur les rendements quantiques  $\Phi_F$ ,  $\Phi_P$  et  $\Phi_{ST}$ , dont on donnera les expressions en fonction des constantes de vitesse des différents processus.

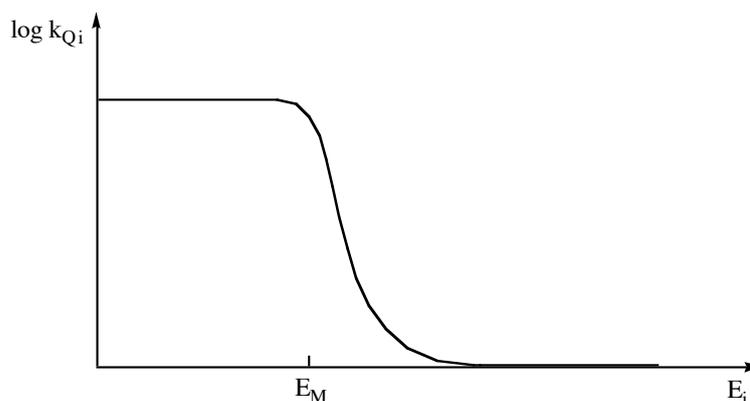
#### A.II.4. Désactivation par quenching

A.II.4.1. Aux processus décrits ci-dessus, s'ajoute un processus élémentaire bimoléculaire mettant en jeu une molécule Q (« quencher ») qui, par collision avec M à l'état triplet la désactive selon :



On note  $\Phi_p^{(Q)}$  le rendement quantique de phosphorescence en présence de Q.  
 Déterminer l'équation de la courbe  $\Phi_p/\Phi_p^{(Q)} = f([Q])$ .

A.II.4.2. La détermination de  $k_Q$  par le tracé de cette droite de Stern-Volmer a été faite pour différents composés jouant le rôle de quencher. On trace ensuite la courbe  $\log k_{Qi} = g(E_i)$  pour chaque quencher  $Q_i$ ,  $E_i$  étant l'énergie de son état excité. On obtient l'allure suivante :



En raisonnant sur le transfert d'énergie entre M et Q, commenter cette courbe et donner une signification à la valeur seuil  $E_M$ .

## **B. Application à la chimiluminescence**

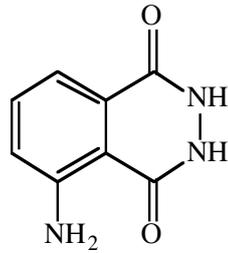
*Un processus est dit chimiluminescent lorsqu'il conduit à l'apparition d'une espèce dans un état électronique excité et que le retour de cette espèce à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon.*

### **B.I. Oxydation chimiluminescente du luminol**

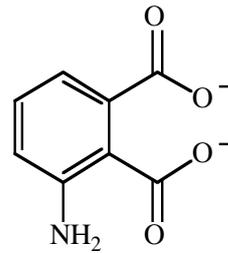
L'expérience est la suivante : il s'agit de mélanger deux solutions aqueuses, l'une d'eau oxygénée et l'autre, tamponnée à  $\text{pH} = 9$ , contenant du luminol (L), des ions cuivre(II) et de l'ammoniac. On observe en agitant l'émission d'une lumière bleue.

Sont consignées ci-dessous quelques observations expérimentales :

- en milieu aprotique, il suffit d'une base forte et d'oxygène moléculaire pour provoquer la réaction chimiluminescente, avec un maximum d'absorption à 485 nm.
- en solvant protique, la réaction nécessite une base, de l'oxygène moléculaire ou un peroxyde et un oxydant auxiliaire comme les ions hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ), hexacyanoferrate (III) ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ), tétrammine cuivre (II) ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) ou de l'oxyhémoglobine (protéine du sang contenant des ions fer (III)).
- on a montré que c'est le radical anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet -}$  qui permet la réaction.
- La longueur d'onde de l'émission observée dans l'expérience décrite se situe vers 430 nm.
- Le spectre de fluorescence de l'ion aminophtalate présente un maximum vers 430 nm.
- Formules des espèces impliquées :



luminol L

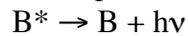
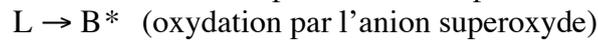


ion aminophthalate

B.I.1. Ecrire la demi-équation électronique de formation du radical anion superoxyde  $O_2^{\bullet -}$  à partir de l'eau oxygénée.

B.I.2. En déduire le rôle des ions cuivre (II) et de l'ammoniac dans l'expérience décrite.

B.I.3. Ce processus de chimiluminescence peut être décrit par les étapes suivantes :



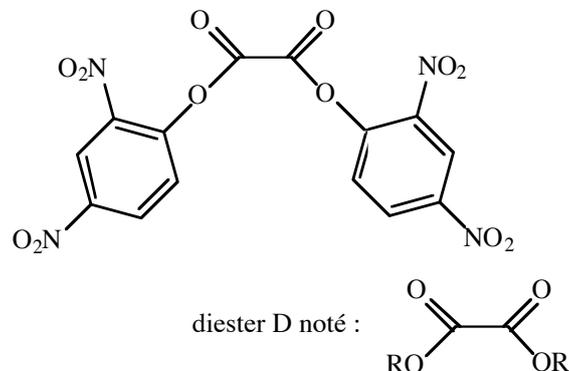
Identifier l'espèce B. Dans quel état excité ( $B^*$ ) est-elle formée ?

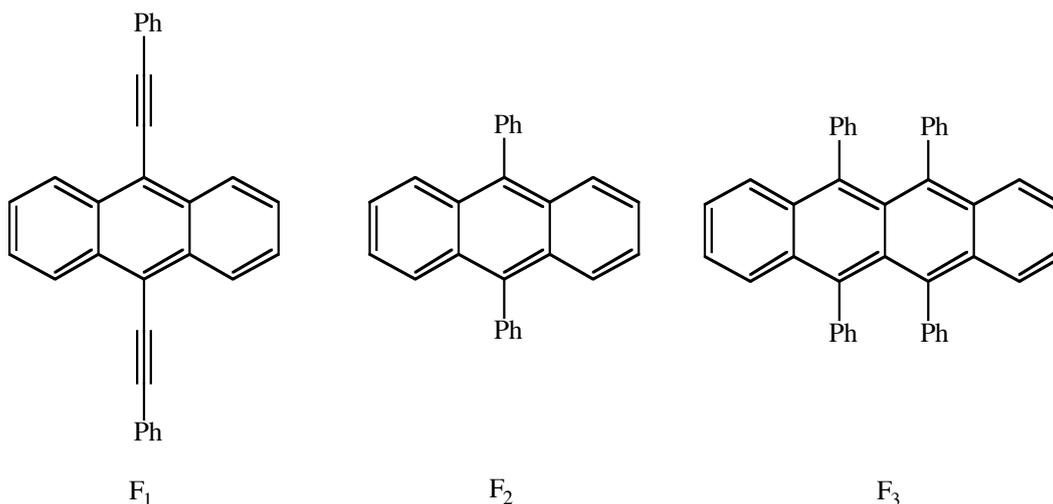
B.I.4. Montrer que le passage de L à B, avec dégagement de diazote, est bien une oxydation.

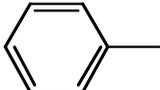
## B.II. Une application commerciale

Les bâtonnets lumineux que l'on distribue parfois lors de fêtes de plein air nocturnes sont constitués d'un tube flexible en matière plastique, renfermant un diester D de l'acide oxalique, un composé  $F_i$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) et une ampoule en verre contenant de l'eau oxygénée. En pliant l'ampoule, on déclenche un processus chimiluminescent.

Figurent ci-dessous les formules semi-développées des espèces impliquées dans ce dispositif.

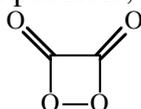




Ph ——— désigne le groupe phényle : 

B.II.1. Le résidu R du diester utilisé doit être choisi de telle sorte que  $RO^-$  soit un bon nucléofuge. Est-ce le cas ici ? Pourquoi ?

B.II.2. En présence d'eau oxygénée, les diesters de l'acide oxalique conduisent à la formation d'un composé qui n'est pas isolé, la dioxétanedione E de formule :



Ecrire l'équation-bilan de cette transformation.

B.II.3. L'espèce E est formée dans un état excité, mais la couleur émise dépend de l'espèce  $F_i$  :  $F_1$  donne une lumière verte,  $F_2$  une lumière bleue et  $F_3$  une lumière jaune.

B.II.3.1. Quel est le rôle de  $F_i$  ?

B.II.3.2. Plus la conjugaison dans une molécule organique est étendue, plus l'écart d'énergie entre les niveaux des orbitales HO et BV est faible.

Peut-on relier cette propriété aux couleurs émises en présence des différents  $F_i$  ?

**FIN DE L'EPREUVE**