

Concours Blanc 2006-2007 Correction

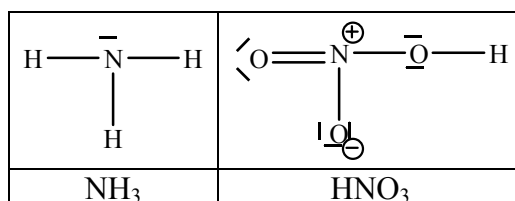
Première Partie

I- Généralités sur quelques composés azotés

1. Formule semi-développée des engrais

sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	composé ionique ($2\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$)
chlorure d'ammonium	NH_4Cl	composé ionique ($\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$)
nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	composé ionique ($\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$)
nitrate de calcium	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	composé ionique ($\text{Ca}^{2+}, 2\text{NO}_3^-$)
urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	composé moléculaire

2. a.



b.

	Type	Géométrie de base	Géométrie observée
ammoniac	AX_3E	tétraèdre	Pyramide à base triangulaire
acide nitrique	AX_3	trigonale plan	trigonale plane



4.

NO	monoxyde d'azote
NO_2	dioxyde d'azote
N_2O_4	tétraoxyde de diazote (ou hémitétraoxyde d'azote)
HNO_2	acide nitreux

5.

	monoxyde d'azote	dioxyde d'azote	tétraoxyde de diazote	acide nitreux
Structures de Lewis				
Géométrie	linéaire	angulaire	trigonale plane (autour de chaque atome d'azote)	trigonale plane autour de l'atome d'azote

6. Existence dans la structure électronique de la molécule d'un électron célibataire. Ces molécules sont paramagnétiques : présence d'un moment magnétique permanent.

7. La masse molaire du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est :

$$M = 2 \times 14 + 4 \times 1 + 3 \times 16 = 80 \text{ g.mol}^{-1}$$

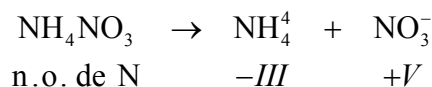
La masse molaire d'azote est :

$$m_N = 2 \times 14 = 28 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le pourcentage en masse d'azote vaut :

$$\frac{m_N}{M} \times 100 = 35\%$$

8.



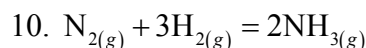
L'élément azote présent dans NH_4NO_3 comporte 2 nombres d'oxydation différents : réaction rédox intra-moléculaire.

II- Etude de la synthèse de l'ammoniac

9. a. La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants.

$\nu = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$: Choix par exemple de T , P et P_i d'un constituant.

b. $\nu = 3 - 2 + 2 - 1 = 2$: Choix par exemple de T , P



a. $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 2 \times -46,11 = -92,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b. $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 2 \times 192,45 - 3 \times 130,68 - 191,61 = -198,75 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} < 0$

$\Delta_r \nu^\circ = 2 - 3 - 1 = -2 < 0$: diminution du nombre de moles gazeuses $\rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$

11. $\Delta_r G^\circ = -92,22 + 0,198T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

12. $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique

Une élévation de température diminue le rendement de la synthèse de l'ammoniac puisque l'équilibre se déplace dans le sens endothermique (sens 2).

$$13. A = -\sum_{i=1}^3 \nu_i \mu_i = \mu^\circ(\text{N}_2, g) + 3\mu^\circ(\text{H}_2, g) - 2\mu^\circ(\text{NH}_3, g) + RT \ln \left(\frac{n_{\text{N}_2} (n_{\text{H}_2})^3}{(n_{\text{NH}_3})^2 (n_T)^2} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \right)$$

$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$A = -\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{n_{\text{N}_2} (n_{\text{H}_2})^3 P^2}{(n_{\text{NH}_3})^2 (n_T)^2} \right)$$

14. Equilibre $A = 0$. Si P augmente, A devient positive : réaction dans le sens 1, le rendement de la synthèse d'ammoniac augmente.

$$15. \Delta_r G^\circ = -92,22 + 0,198T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -33,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(732\text{K}) = 50,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

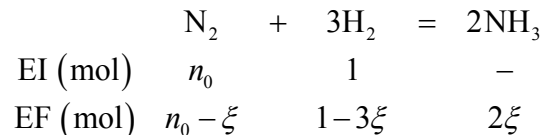
$$K^\circ(298\text{K}) = 6,65 \cdot 10^5$$

$$K^\circ(732\text{K}) = 2,09 \cdot 10^{-4}$$

Quand $T \square$, $K^\circ \square$, $\Delta_r G^\circ \square$

16. On doit réaliser la synthèse de l'ammoniac à une température la plus basse possible. Mais il y a toujours le problème de la cinétique, d'où un compromis entre la thermodynamique et la cinétique, d'où le choix de $T = 450^\circ\text{C}$

17.



18.

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 + 1 - 2\xi} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{1 - 3\xi}{n_0 + 1 - 2\xi} \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{n_0 + 1 - 2\xi}$$

$$n_T = n_0 - \xi + 1 - 3\xi + 2\xi = n_0 + 1 - 2\xi$$

$$K^\circ(T) = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Si T est fixée, $K^\circ(T) = cst$. P est également fixée.

Prenons la dérivée logarithmique de cette expression :

$$2 \frac{dx_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - \frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0$$

$$x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$$

$$dx_{\text{H}_2} + dx_{\text{N}_2} + dx_{\text{NH}_3} = 0$$

$dx_{\text{NH}_3} = 0$ puisque x_{NH_3} est maximal

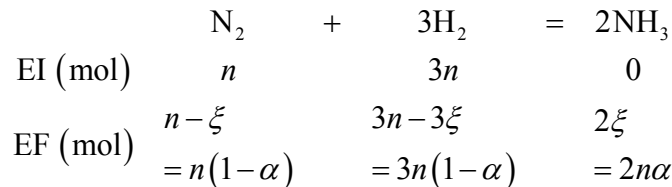
$$\text{D'où } dx_{\text{N}_2} \left(-\frac{1}{x_{\text{N}_2}} + \frac{3}{x_{\text{H}_2}} \right) = 0$$

$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$: à l'équilibre, les réactifs sont en proportion stœchiométriques. Donc ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $1 - 3\xi = 3n_0 - 3\xi \Rightarrow n_0 = \frac{1}{3}$.

$$(x_{\text{N}_2})_0 = \frac{n}{4} = \frac{1}{4}$$

$$19. \text{ a. } K^\circ(T) = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

b.



$$n_T = 4n - 2\xi = 2n(2 - \alpha)$$

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

$$\text{c. } K^\circ(450^\circ\text{C}) = 2,09 \cdot 10^{-4}$$

$$P = 200 \text{ bar}$$

$$\alpha = 0,54$$

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{2n\alpha}{2n(2 - \alpha)} = 0,37$$

III- L'ammoniac en solution aqueuse

A- Dosage pH-métrique

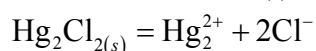
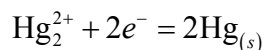
20. La mesure du *pH* se fait en mesurant la ddp entre :

- une électrode de référence, souvent une électrode de calomel saturé (électrode de 2^{ème} espèce)
- une électrode de mesure, une électrode de verre (par exemple)

à l'aide d'un multimètre gradué en unité de *pH*.

➤ Electrode de calomel saturé

Demi-pile : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{K}^+, \text{Cl}^- (\text{saturé}) /$



$$K_s = [\text{Cl}^-]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]$$

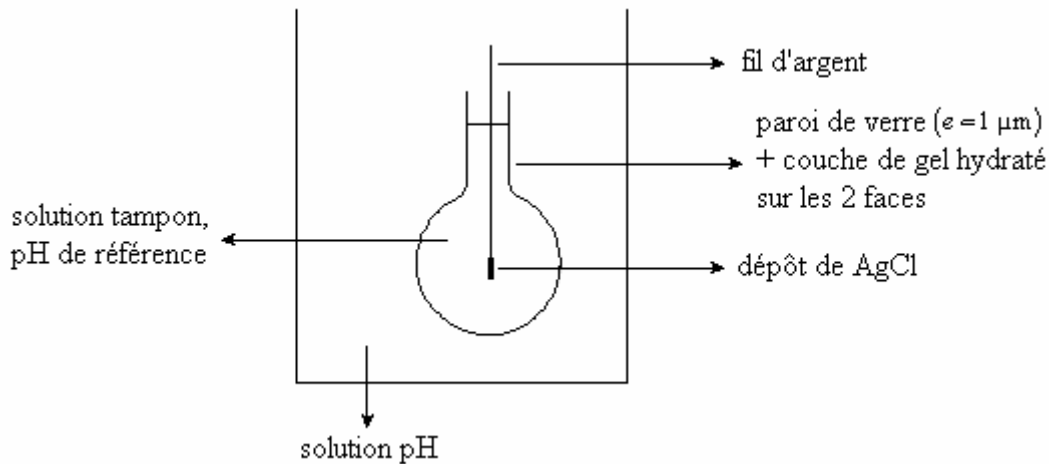
$$E = E^\circ_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{1}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})} - 0,03 pK_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Application numérique : $T = 298 \text{ K}$ et $pK_s = 17,5$

$$E^\circ = 0,27 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,795 \text{ V}$$

➤ Electrode de verre



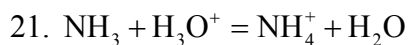
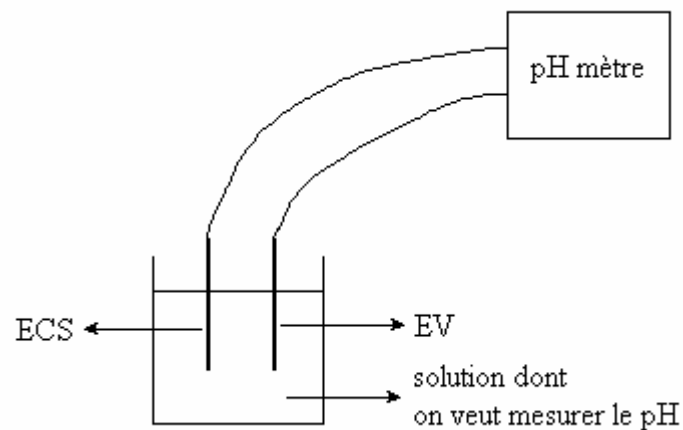
D'où une ddp entre les 2 côtés de la paroi en verre

$$\Delta E = E^\circ + 0,06 (pH_{réf} - pH)$$

➤ On mesure la fem E de la pile constituée des 2 électrodes.

$$\Delta E_{mesuré} = E_{EV} - E_{ECS} = cst(T) - 0,06 pH$$

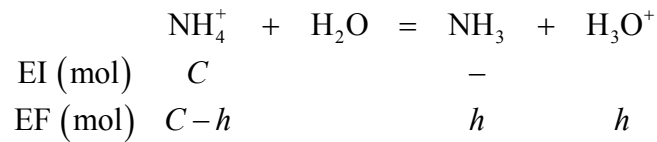
L'étalonnage (standardisation) avec des valeurs de pH connues (solutions tampon) permet d'utiliser cette cellule.



Equivalence $n_{\text{NH}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

$$100C = 0,1V_{éq}, \text{ d'où } C = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

22.



$$10^{-9,2} = \frac{h^2}{C-h} \approx \frac{h^2}{C} \Rightarrow \text{pH} = 5,7$$

Hypothèse : $h \ll C$

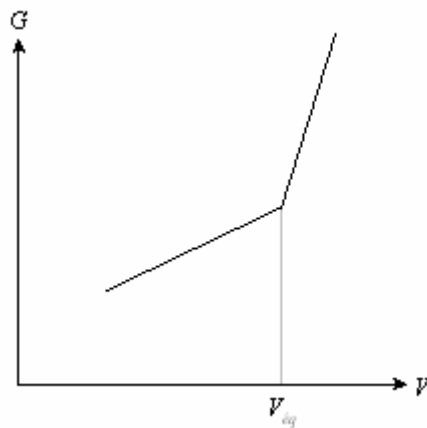
$$h = 2,25 \cdot 10^{-6} \ll 3 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{OK}$$

Indicateur coloré : rouge de méthyle

B- Dosage conductimétrique

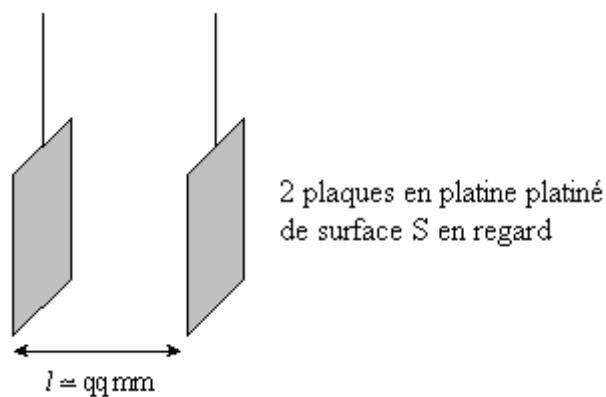
23. EI : NH_3 et H_2O , solution peu conductrice

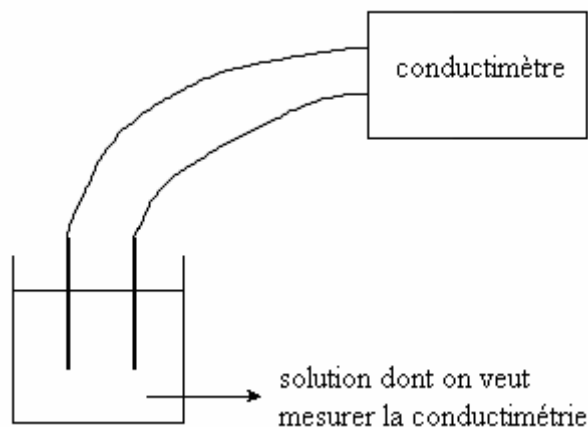
E(t) : NH_4^+ et Cl^- apparaissent, donc la conductivité augmente.



Après l'équivalence H_3O^+ s'accumule, donc la conductivité augmente rapidement.

24.





Conductance $G = \sigma \frac{S}{l}$ = grandeur mesurée

σ = conductivité de l'électrolyte

$k = \frac{S}{l}$ = constante de la cellule

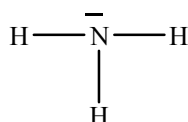
G est proportionnelle à σ

Le conductimètre peut afficher directement σ . Il faut pour cela connaître la constante de la cellule, et donc étalonner la cellule avec une solution de conductivité connue.

L'étalonnage de la cellule nous permet de mesurer la conductivité réelle de la solution étudiée. Si on veut uniquement déterminer le lieu d'une rupture de pente c'est-à-dire des volumes versés caractéristiques, l'étalonnage n'est plus nécessaire.

C- Le ligand NH_3

25. N : $1s^2 2s^2 2p^3$



L'ammoniac est un ligand puisque l'azote présente un doublet non liant.

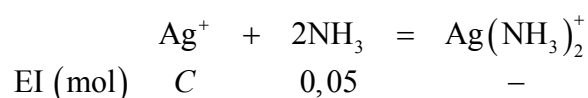
26. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: Complexe diamine argent (I)

27. $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 2,5 \cdot 10^7$$

Complexe très stable

28.



Hypothèse : NH_3 limite la réaction

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{0,05}{2} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

La moitié des ions Ag^+ en solution ont été transformés en complexe ; il reste donc en solution : $[\text{Ag}^+] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{D'où : } [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = \frac{1}{\sqrt{K_f}} = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Quantité de nitrate d'argent} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

IV- Passage de NH_3 à HNO_3

29.

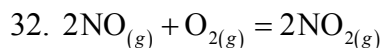
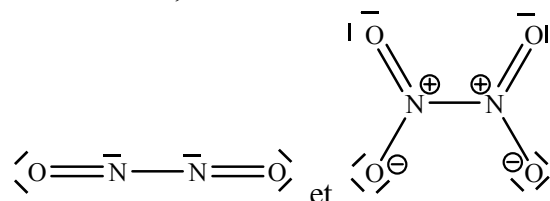
	n.o. de N
NH_3	-III
NO	+II
HNO_2	+III
NO_2	+IV
HNO_3	+V

30.

NH_3	NO	NO_2	HNO_2
$\begin{array}{c} \text{H} - \bar{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\langle \text{O} = \bar{\text{N}} \cdot \rangle$	$\langle \text{O} = \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}} \rangle$	$\begin{array}{c} \langle \text{O} = \bar{\text{N}} \\ \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$

31. NO et NO_2

Electrons célibataires dans NO et NO_2 , d'où une réaction de dimérisation possible



$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum v_i S^\circ$$

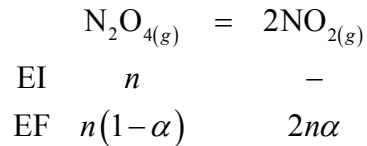
$$33. \Delta_r H^\circ = 33,2 \times 2 - 0 - 2 \times 90,3 = -114,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 240 - 1 \times 205,0 - 2 \times 198,7 = -122,4 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -114,2 + 0,1224T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$34. T_i = 933 \text{ K}$$

35.



$$d = \frac{(1-\alpha)M_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\alpha M_{\text{NO}_2}}{(1+\alpha)M} = \frac{92}{(1+\alpha)28,8} = 2,47$$

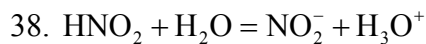
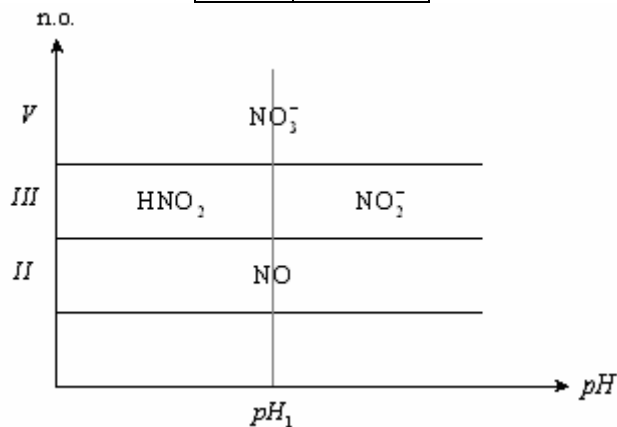
Masse molaire moyenne de l'air : $M = 0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\alpha = 0,293$

$$36. K^\circ(T) = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,376$$

V- Diagrammes potentiel-pH de l'élément azote

37.

	n.o. de N
NO_3^-	V
HNO_2	III
NO_2^-	III
NO	II



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]C^\circ}$$

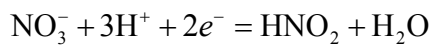
Convention : $[\text{NO}_2^-] = [\text{HNO}_2]$

$$K_a = h$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 3,3$$

39. a. $\text{pH} \leq 3,3$

$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$ (E_1)



$$E_1 = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^3}{[\text{HNO}_2] (C^\circ)^3}$$

Convention : $[\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_2] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_2]$$

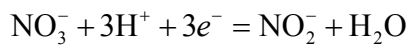
$$E_1 = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\circ - 0,09 \text{ pH}$$

$$E_1 = 0,94 - 0,09 \text{ pH (en V)}$$

b.

➤ $\text{pH} \geq 3,3$

$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ (E_2)



$$E_2 = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^3}{[\text{NO}_2^-] (C^\circ)^3}$$

Convention : $[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$$

$$E_2 = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

➤ $\text{pH}_1 = 3,3$

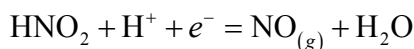
$$0,94 - 0,09 \times 3,3 = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ - 0,06 \times 3,3$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ = 0,84 \text{ V}$$

➤ $E_2 = 0,84 - 0,06 \text{ pH (en V)}$

c. $\text{pH} \leq 3,3$

HNO_2 / NO (E_3)



$$E_3 = E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{HNO}_2] h P^\circ}{P_{\text{NO}} (C^\circ)^2}$$

Convention : $P_{\text{NO}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

$$[\text{HNO}_2] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

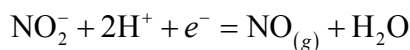
$$E_3 = E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_3 = 0,99 - 0,06 \text{ pH (en V)}$$

d.

➤ $\text{pH} \geq 3,3$

$\text{NO}_2^- / \text{NO}_{(g)}$ (E_4)



$$E_4 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{NO}_2^-] h^2 P^\circ}{P_{\text{NO}} (C^\circ)^3}$$

Convention : $[\text{NO}_3^-] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$P_{\text{NO}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$E_4 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{➤ } \text{pH}_1 = 3,3$$

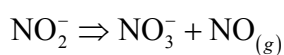
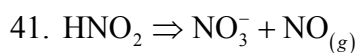
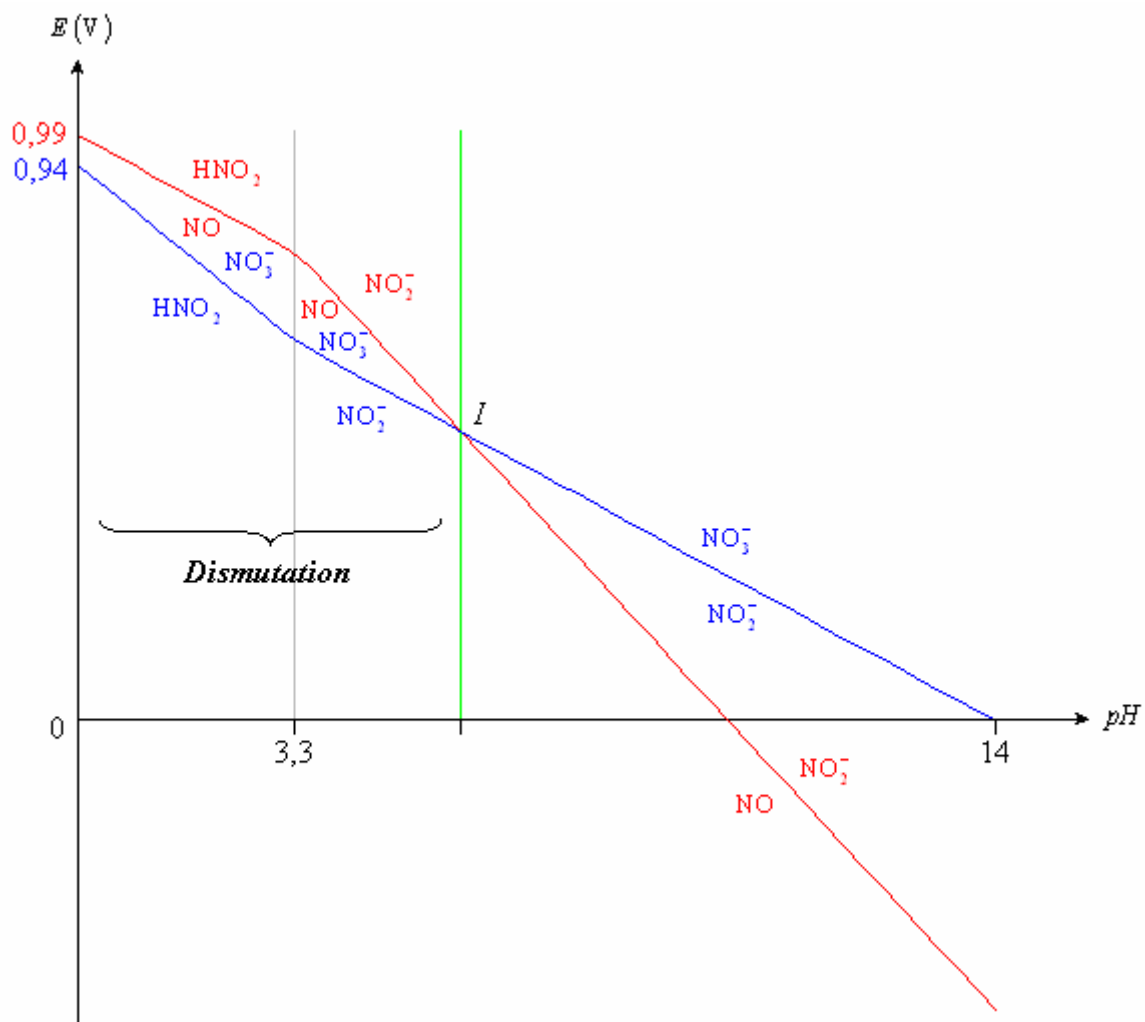
$$E_3 = E_4$$

$$0,99 - 0,06 \times 3,3 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ - 0,12 \times 3,3$$

$$E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ = 1,19 \text{ V}$$

$$\text{➤ } E_4 = 1,19 - 0,12 \text{ pH (en V)}$$

40.

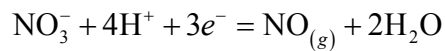


$$E_2 = E_4$$

$$0,84 - 0,06 pH_I = 1,19 - 0,12 pH_I$$

$$pH_I = 5,83$$

$$42. 0 \leq pH \leq 5,83$$



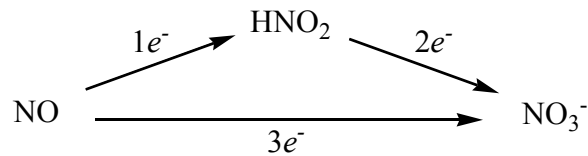
$$E_5 = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^4 P^\circ}{P_{\text{NO}} (C^\circ)^5}$$

Convention : $P_{\text{NO}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

$$[\text{NO}_3^-] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E_5 = 0,96 - 0,08 pH \text{ (en V)}$$

➤ Calcul de E_5°

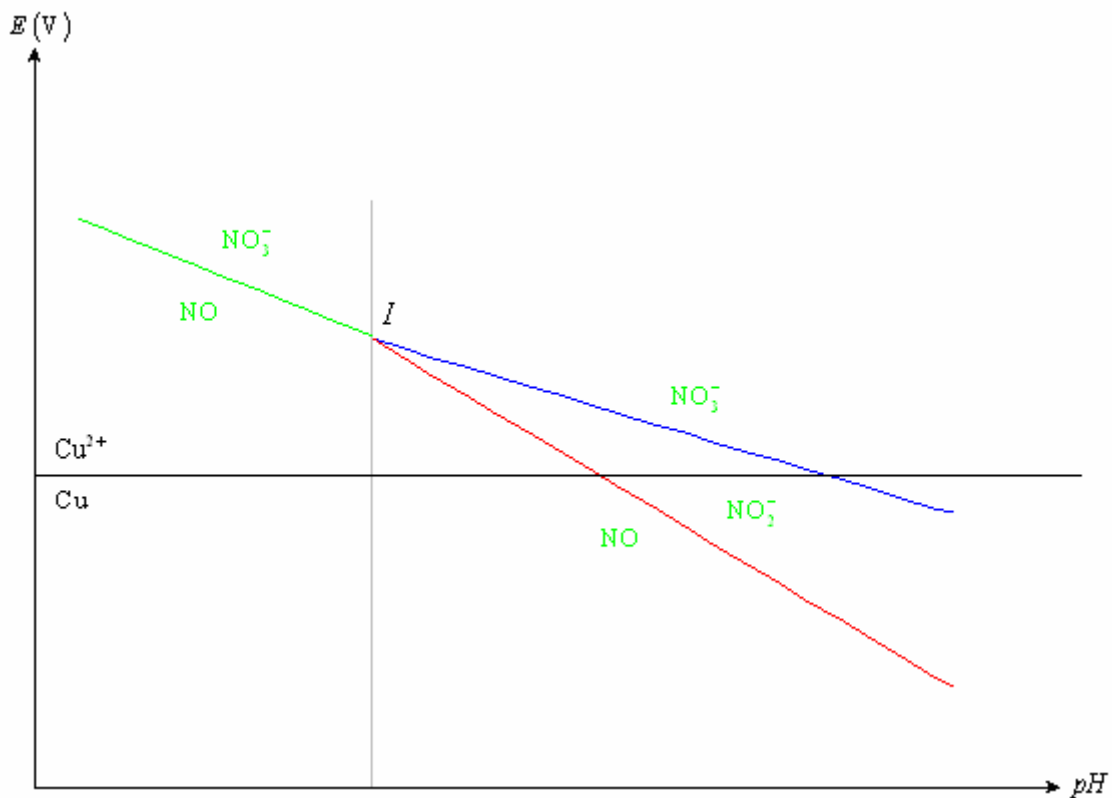


$$3E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ = E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^\circ + 2E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\circ$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ = \frac{0,99 + 2 \times 0,94}{3}$$

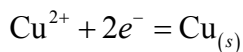
$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ = 0,96 \text{ V}$$

43.



44.

➤ $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ (E_6)

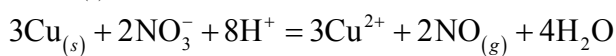


$$E_6 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}$$

Convention : $[\text{Cu}^{2+}] = C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_6 = 0,34 \text{ (en V)}$$

➤ $\text{Cu}_{(s)}$ et NO_3^- : domaines disjoints



A l'équilibre : $E_5 = E_6$

$$K^\circ(T) = \frac{[\text{Cu}^{2+}](P_{\text{NO}})^2 (C^\circ)^7}{h^8 [\text{NO}_3^-]^2 (P^\circ)^2} = 10^{61}$$

VI- Méthode de Dewarda

45. a. Al, $Z = 13$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$\text{Al}^{(III)}$: $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du néon très stable

b. $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$: hydroxyde d'aluminium, amphotère (propriétés acide et basique)

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$: ion tétrahydroxyaluminate (III)

46.

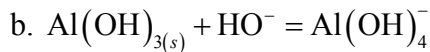
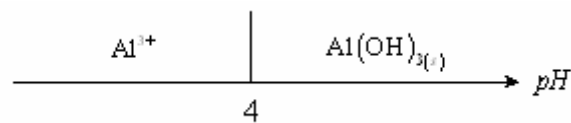
1	Al^{3+}
2	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$
3	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
4	Al



$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_1 = 4$$



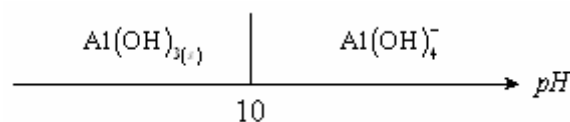
$$K = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} \times \frac{[\text{HO}^-]^2 [\text{Al}^{3+}]}{[\text{HO}^-]^3 [\text{Al}^{3+}]}$$

$$K = \beta_4 K_s$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{\beta_4 K_s}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{10^{-2}}{10^{34} 10^{-32}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_2 = 10$$



48. $s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3} = \frac{K_s h^3}{K_e^3}$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta_4 K_s [\text{HO}^-] = \beta_4 K_s \frac{K_e}{h}$$

$$s = \frac{K_s h^3}{K_e^3} + \beta_4 K_s \frac{K_e}{h}$$

49. $\frac{ds}{dh} = 0$

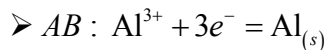
$$\frac{ds}{dh} = 3 \frac{K_s}{K_e^3} h^2 - \beta_4 K_s \frac{K_e}{h^2} = 0$$

$$h_{\min} = \left(\frac{\beta_4 K_e^4}{3} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$pH_{\min} = pK_e - \frac{1}{4} \log \beta_4 + \frac{1}{4} \log 3$$

Application numérique : $pH_{\min} = 5,62$ et $s_{\min} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

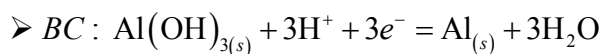
50.



$$E_{AB} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^\circ}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E_{AB} = -1,66 + 0,02 \log 10^{-2} = -1,70 \text{ V}$$



$$E_{BC} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{h^3}{(C^\circ)^3}$$

$$E_{BC} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ - 0,06 pH$$

$$E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ + 0,02 \log \frac{K_e^3}{[\text{HO}^-]^3} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ + 0,02 \log \frac{K_e^3 [\text{Al}^{3+}]}{K_s}$$

$$= E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ + 0,02 \log \frac{K_e^3}{K_s} + \cancel{0,02 \log [\text{Al}^{3+}]}$$

$$= E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ$$

$$E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ - 0,02 \log \frac{K_e^3}{K_s}$$

$$= -1,66 - 0,02 \log \frac{(10^{-14})^3}{10^{-32}}$$

$$E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ = -1,46 \text{ V}$$

$$E_{BC} = -1,46 - 0,06 pH \text{ (en V)}$$



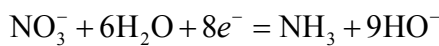
$$E_{CD} = E_{\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] h^4}{(C^\circ)^5}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] (C^\circ)^5}{[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^4} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] h^4}{[\text{Al}^{3+}] K_e^4 (C^\circ)^4}$$

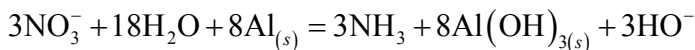
$$\begin{aligned}
[\text{Al}(\text{OH})_4^-] &= \frac{\beta_4 K_e^4 (C^\circ)^4}{h^4} [\text{Al}^{3+}] \\
E_{CD} &= E_{\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{\beta_4 K_e^4}{C^\circ} [\text{Al}^{3+}] \\
E_{AB} &= E_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}}^\circ + 0,02 \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^\circ} \\
E_{\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}}^\circ + 0,02 \log \beta_4 K_e^4 &= E_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}}^\circ \\
E_{\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}}^\circ &= -1,66 - 0,02 \log 10^{34} (10^{-14})^4 = -1,22 \text{ V} \\
E_{CD} &= -1,22 + 0,02 \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] h^4}{(C^\circ)^5} \\
&= -1,22 + 0,02 \log \frac{10^{-2} h^4}{(C^\circ)^5} \\
&= -1,22 - 0,04 - 0,08 pH \\
E_{CD} &= -1,26 - 0,08 pH \text{ (en V)}
\end{aligned}$$

51. Si on regarde le graphe $E = f(pH)$, on constate que le potentiel à la frontière du domaine de l'Al décroît lorsque le pH augmente. Donc l'Al est plus réducteur en milieu basique.

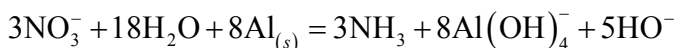
52. a. $\text{NO}_3^- / \text{NH}_3$



➤ pH compris entre 7 et 10, milieu basique : $\text{Al}_{(s)} + 3\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 3e^-$



➤ pH supérieur à 10 : $\text{Al}_{(s)} + 4\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^-$



b. $3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

c. $2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2C_A V_A + C_B V_B$

d. $2C_A V_A = C_B V_B - 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$= 2 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} - 0,096 \times 36,5 \cdot 10^{-3}$$

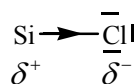
$$= 1,496 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

e. $\%N = 100 \frac{1,496 \cdot 10^{-3} \times 14 \times 100}{6,3456} = 33\%$

Deuxième Partie

I-

53. a.

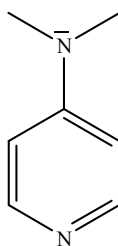


électronégativité de Cl > électronégativité de Si

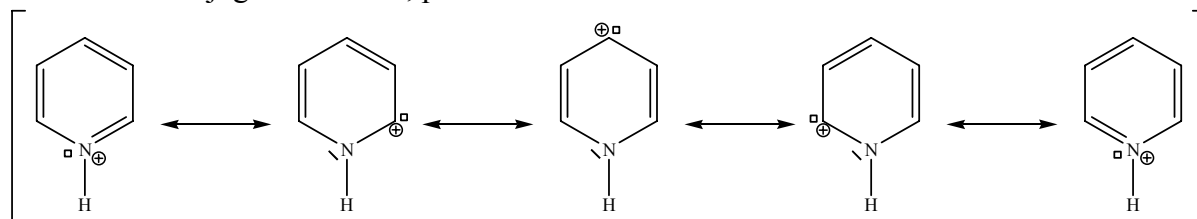
b. $\text{S}_{\text{N}}2$, HCl

c. piège pour HCl

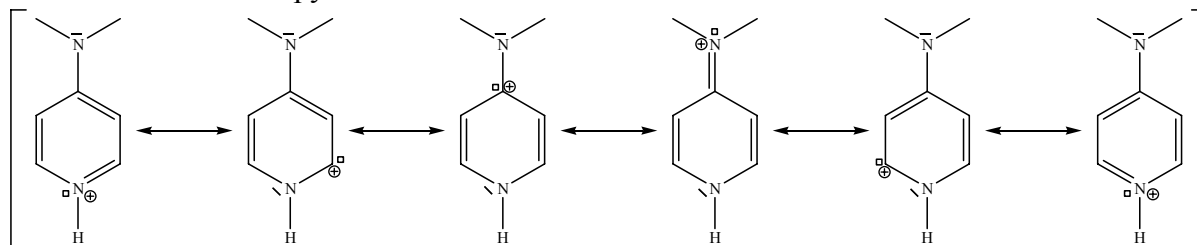
d.



Plus l'acide conjugué est stable, plus la base est forte



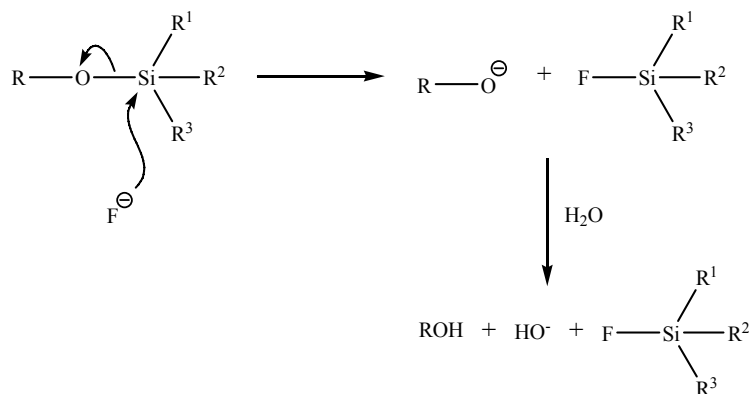
5 formes mésomères : pyridine

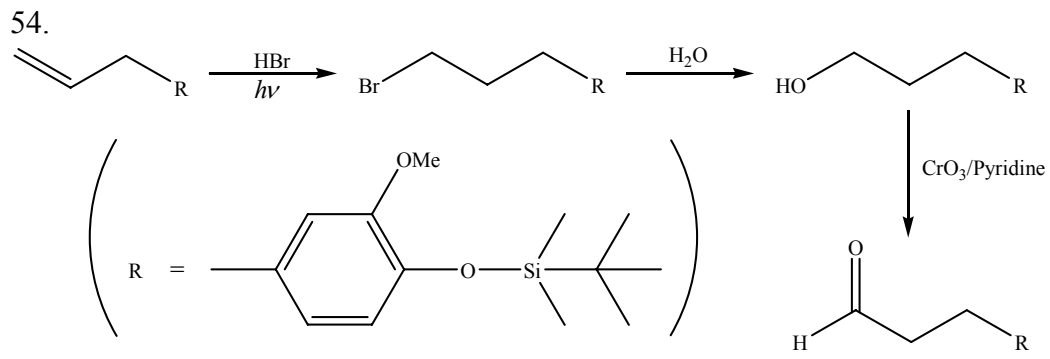


6 formes mésomères : DMAP

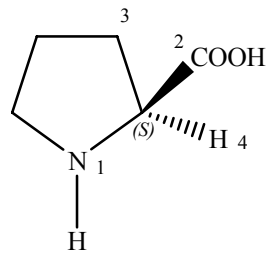
Le DMAP est plus basique que la pyridine

e.

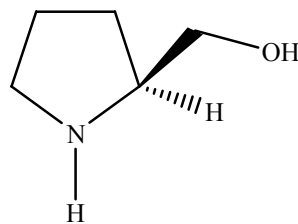




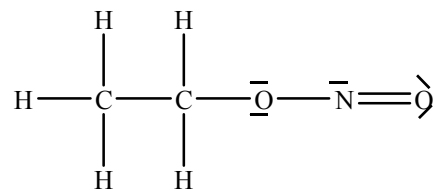
55. a.



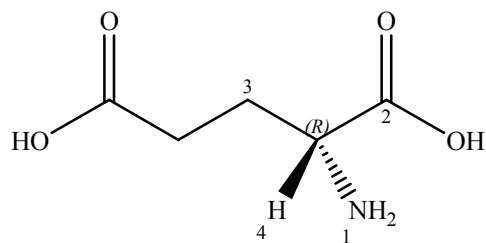
b.



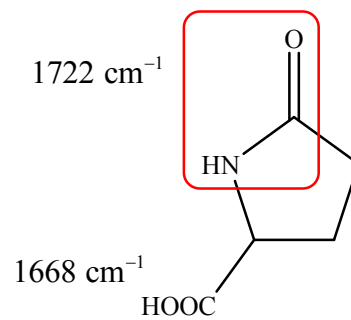
c.



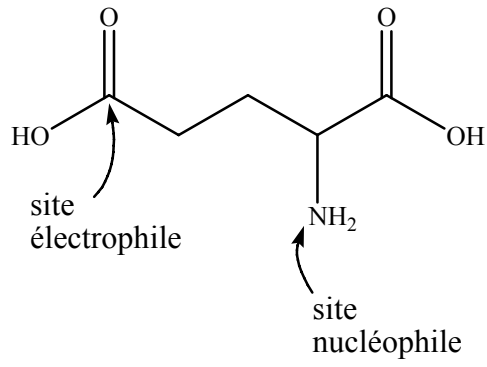
d.



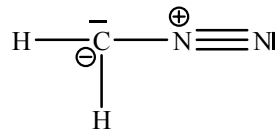
e.



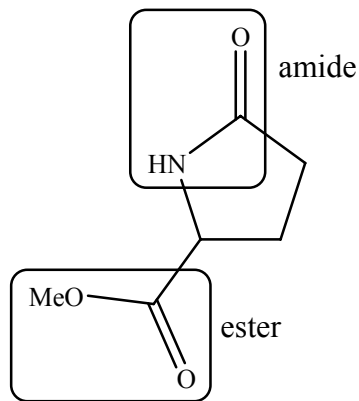
f.



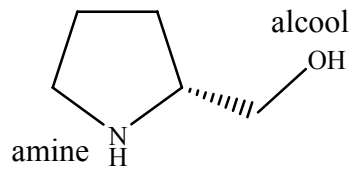
g.



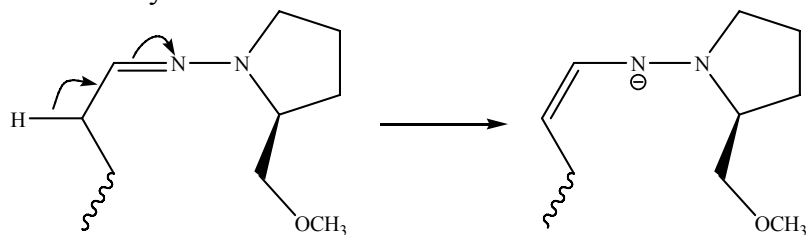
h.



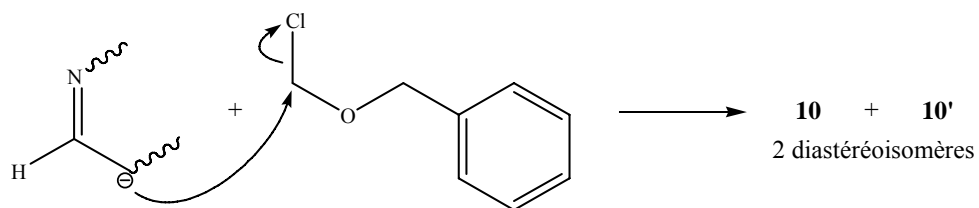
i.



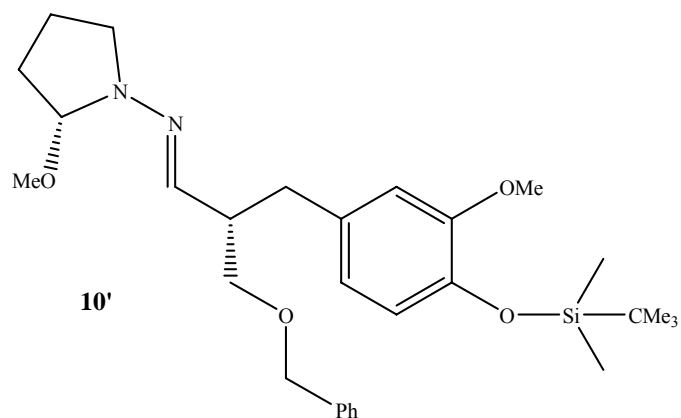
56. a. Déprotonation de l'hydrazone en α



b. $\text{S}_{\text{N}}2$

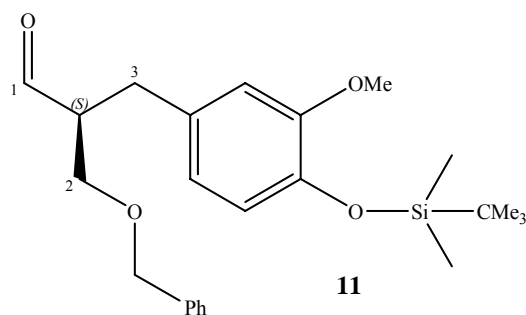


c.

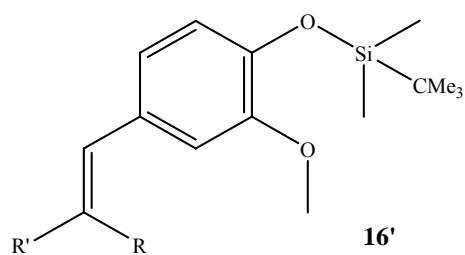
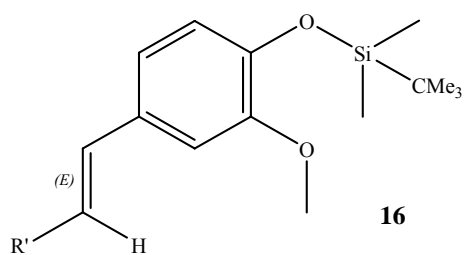
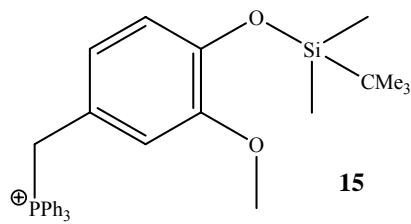
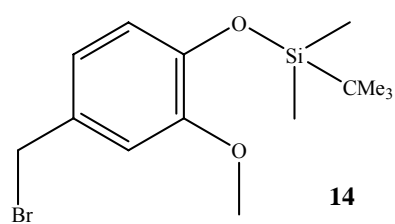
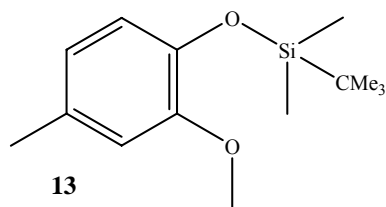
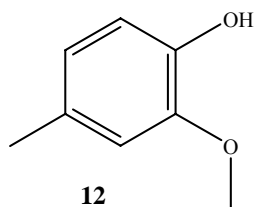


Puisque les diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes, ils peuvent être séparés par chromatographie.

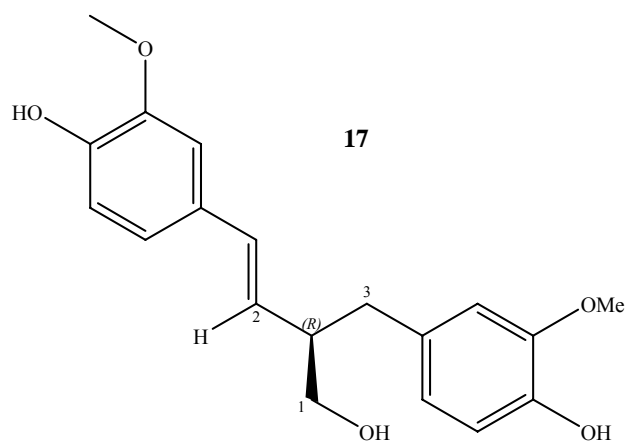
57.



58.



59. a.

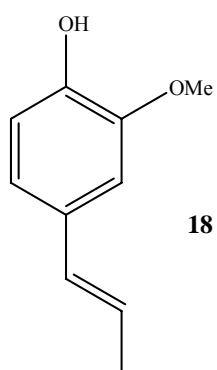


- b. Le composé naturel n'a pas le même pouvoir rotatoire spécifique.
c. Il faut utiliser **10'**.

II-

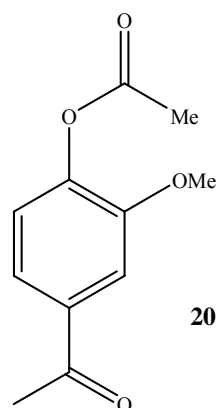
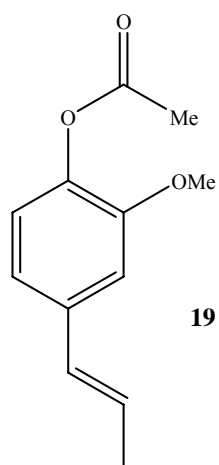
60. entraînement à la vapeur, voir cours.

61.



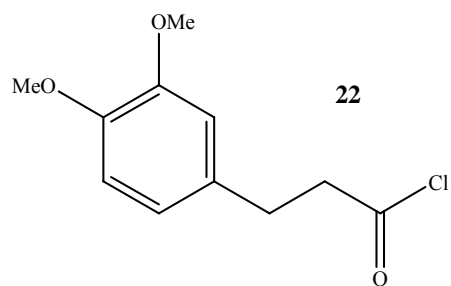
L'isomérisation est favorisée car la double liaison est conjuguée avec le cycle.

62.



63. Oxydation → quinone
réaction parasite avec le groupe OH

64.



22 → **23** : acylation de Friedel et Craft

