

# Chimie

## 2006-2007

### Première partie

L'azote est un élément très abondant à la surface de la terre. Sous la forme  $N_2$ , il constitue près de 80% de l'air que nous respirons. Il intervient fréquemment dans l'industrie chimique minérale dite lourde qui fabrique divers composés azotés tels que l'ammoniac, l'acide nitrique ou les engrais azotés. Dans les engrais l'élément azote se trouve sous des formes très diverses :

- à l'état d'ammoniac, dans les engrais liquides
- à l'état de cation ammonium dans le sulfate, le chlorure ou le nitrate d'ammonium
- à l'état de nitrate dans le nitrate de sodium, de potassium, d'ammonium
- sous forme d'urée, de composés organiques

### I- Généralités sur quelques composés azotés

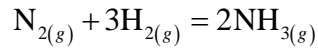
1. Donner la formule semi développée des engrais suivants : sulfate d'ammonium, chlorure d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de calcium, urée.
2. a. Ecrire pour l'ammoniac et l'acide nitrique les formules de Lewis  
b. Donner la géométrie V.S.E.P.R.
3. Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique qui donne du nitrate d'ammonium.

Au cours de la synthèse de l'acide nitrique, les composés suivants apparaissent à des étapes différentes :  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $HNO_2$  ou  $HONO$ .

4. Donner le nom de ces composés.
5. Donner les structures de Lewis et les géométries V.S.E.P.R. de ces composés.
6.  $NO$  et  $NO_2$  présentent une propriété physique particulière. Laquelle et pourquoi ?
7. Donner le pourcentage en élément azote du nitrate d'ammonium pur.
8. Donner les nombres d'oxydation des atomes d'azote dans le nitrate d'ammonium. Expliquer pourquoi ce composé est instable.

## II- Etude de la synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de  $H_2$  et de  $N_2$ , selon la réaction chimique en phase gazeuse :



9. Donner la variance du système en équilibre, en donner la signification.
10. En vous servant des données thermodynamiques de l'annexe (I)
  - a. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(298K)$  de cette réaction.
  - b. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ(298K)$  de cette réaction.
11. En appliquant l'approximation d'Ellingham, donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  en fonction de la température  $T$ .
12. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.
13. Donner l'expression de l'affinité chimique de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à la température  $T$ , en fonction de  $\Delta_r G^\circ(T)$ , de la pression totale  $P$ , et de la quantité de matière de chacun des constituants.
14. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de la pression totale sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.
15. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à  $25^\circ C$  et à  $450^\circ C$  ?
16. À quelle température doit-on réaliser la synthèse de l'ammoniac ? En réalité, cette synthèse est réalisée à une température de l'ordre de  $450^\circ C$ . Donner la raison de ce choix.

On réalise la synthèse à température  $T$  et à pression  $P$  fixées, à partir d'un mélange de  $N_2$  et de  $H_2$ , composé d'une mole de dihydrogène et de  $n_0$  moles de diazote.

17. Faire un tableau bilan de matière en exprimant les quantités de matière des espèces présentes à l'équilibre en fonction de l'avancement  $\xi$ .

On notera respectivement  $x_{N_2}$ ,  $x_{NH_3}$  et  $x_{H_2}$  la fraction molaire initiale en diazote, en ammoniac et en dihydrogène du mélange.

18. Déterminer la valeur de  $x_{N_2}$  qui permet d'atteindre la plus grande fraction molaire en ammoniac à l'équilibre. A quel mélange initial correspond cette fraction molaire ?

On considère maintenant la synthèse de l'ammoniac à une température de  $450^\circ C$ , sous une pression de 200 bar, à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques en diazote ( $n$ ) et en dihydrogène ( $3n$ ).

19. a. Exprimer la constante d'équilibre à partir des pressions partielles des différents constituants présents à l'équilibre.  
 b. Exprimer la constante d'équilibre en fonction du taux de transformation de cette synthèse :  

$$\alpha = \frac{\xi}{n}$$
  
 c. Déterminer la valeur de  $\alpha$  et la valeur de la fraction molaire maximale en ammoniac.

### III- L'ammoniac en solution aqueuse

#### A- Dosage pH-métrique

On se propose de réaliser le dosage de 100 mL d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_3$  de concentration  $C$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume équivalent, noté  $V_{eq}$ , est de 8 mL.

20. Quelles sont les électrodes nécessaires à ce dosage ? Faire une description précise de ces électrodes en vous servant de certaines données de l'annexe (I). Donner  $E$  et la valeur numérique de  $E^\circ_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}$ .
21. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu avant l'équivalence. Calculer la concentration  $C$  de la solution utilisée.
22. Quel indicateur coloré peut-on utiliser pour suivre le dosage par colorimétrie ? Justifier la réponse en calculant le  $pH$  de la solution obtenue à l'équivalence.

#### B- Dosage conductimétrique

23. Justifier qualitativement la possibilité de réaliser le dosage précédent par conductimétrie. Donner l'allure de la courbe obtenue en traçant la conductance  $G$  en fonction du volume  $V$  d'acide versé. On supposera que la dilution est négligeable.
24. Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Préciser la grandeur mesurée. En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre. Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?

#### C- Le ligand $\text{NH}_3$

25. Donner la structure électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental. Justifier que l'ammoniac est un ligand.

Les ions argent forment en présence d'ammoniac le complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

26. Donner le nom de ce complexe
27. Ecrire l'équation-bilan de sa réaction de formation et donner l'expression de la constante de formation  $K_F$  associée. Commenter la valeur numérique de  $K_F$ .

28. Partant d'un litre de solution à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ammoniac, on ajoute sans variation de volume une solution concentrée de nitrate d'argent. On désire transformer en complexe la moitié des ions  $\text{Ag}^+$  en solution. Quelle est la concentration en  $\text{NH}_3$  à l'équilibre ? Quelle quantité de nitrate d'argent a-t-il fallu ajouter ?

## IV- Passage de l'ammoniac à l'acide nitrique

La synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à partir de  $\text{NH}_3$  passe par les intermédiaires  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HNO}_2$ .

29. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chaque composé.

30. Donner les schémas de Lewis de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HNO}_2$ . Préciser les charges formelles nécessaires.

31. Justifier la possibilité de dimérisation de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ .

Considérons l'oxydation en phase gazeuse de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  par une mole de  $\text{O}_2$ .

32. Ecrire le bilan de cette réaction.

33. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à la température  $T$ .

34. Calculer la température d'inversion de l'équilibre.

On étudie à  $298 \text{ K}$  et sous une pression de  $1 \text{ bar}$  l'équilibre en phase gazeuse la dimérisation de  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2\text{O}_4$  :  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$

Celle-ci est réalisée à partir de  $n$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  pur et, à l'équilibre, la densité du mélange gazeux par rapport à l'air, notée  $d$ , est égale à  $2,47$ .

35. En déduire la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

36. Donner l'expression de la constante  $K^\circ(T)$  de l'équilibre et calculer sa valeur numérique.

## V- Diagramme potentiel- $pH$ de l'élément azote

On se propose d'étudier le diagramme potentiel- $pH$  simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux substances :

- ions nitrates  $\text{NO}_3^-$
- acide nitreux  $\text{HNO}_2$
- ions nitrites  $\text{NO}_2^-$
- monoxyde d'azote  $\text{NO}_{(g)}$

La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra à une concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque espèce en solution et, pour les gaz, à la pression standard de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

37. Donner les nombres d'oxydation des substances utilisées et tracer le graphe n.o. en fonction du  $pH$ .

38. Tracer sur un axe gradué en  $pH$  les domaines de prédominance de  $\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}_2^-$ . En déduire le  $pH$  de passage entre les 2 espèces avec les conventions de tracé..

39. Ecrire les demi-équations rédox associées aux couples :

- a.  $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$  ( $E_1$ )
- b.  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  ( $E_2$ )
- c.  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_{(g)}$  ( $E_3$ )
- d.  $\text{NO}_2^- / \text{NO}_{(g)}$  ( $E_4$ )

40. Tracer le diagramme potentiel- $pH$  de l'élément N. Placer les différentes formes envisagées dans leur domaine de prédominance.

41. Que peut-on dire de la stabilité thermodynamique de  $\text{HNO}_2$  ? Calculer les coordonnées du point d'intersection  $I$  des 3 lignes frontières. Interprétation.

42. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu avant le point d'intersection. Calculer le potentiel standard. En déduire l'expression  $E = f(pH)$

43. Tracer le diagramme potentiel- $pH$  final de l'élément N.

44. Prévoir le comportement d'une lame de cuivre plongée dans une solution molaire d'acide nitrique. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu. Donner l'expression de la constante associée et en calculer la valeur numérique.

## VI- Méthode de Dewarda : mesure de la teneur totale en azote d'un engrais ammonitrate

Les ions nitrate sont réduits à l'état d'ammoniac, en milieu basique et à chaud, par l'alliage de Dewarda (45% Al, 5% Zn, 50% Cu). L'ammoniac formé se dégage dans un excès de solution d'acide sulfurique et l'excès d'acide sulfurique est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium.

45. Dans cet alliage, seul l'élément Al est actif.

a. Donner la configuration électronique de l'élément Al. Pourquoi l'aluminium existe-t-il essentiellement au degré d'oxydation (+III) ?

b. L'élément Al au degré d'oxydation (+III) peut exister sous les formes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Comment qualifie-t-on l'hydroxyde l'aluminium ? Donner le nom de l'ion complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

46. Indiquer sur le diagramme potentiel- $pH$  de l'aluminium, donné en annexe (II), les espèces qui prédominent dans les domaines 1, 2, 3 et 4. Ce diagramme a été tracé pour une concentration globale d'aluminium dissous égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

47. Déterminer les valeurs du  $pH$  telles que respectivement :

a. le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaisse :  $pH_1$

b. le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaisse :  $pH_2$

48. Exprimer la solubilité  $s$  de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$  dans le domaine  $[pH_1, pH_2]$

49. Déterminer la valeur du  $pH$  lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de la solubilité correspondante.

50. Établir les équations des segments de droite AB, BC et CD du diagramme potentiel- $pH$  de l'aluminium.

51. Le métal Al est-il plus ou moins réducteur en milieu acide ou en milieu basique ?

52. Détermination de la teneur totale en élément azote de l'engrais ammonitrate.

Le protocole expérimental suivant est réalisé : dans un ballon bicol, sont introduits 10 mL de la solution A d'ammonitrate, 5 g d'alliage de Dewarda et 200 mL d'eau distillée. Avec une ampoule de coulée, sous agitation, un volume de 25 mL d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium est versé. L'alliage réagit pendant 30 min à température ambiante, puis le mélange est porté à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min. L'ammoniac formé se dégage, grâce à un dispositif adapté, dans 50 mL d'une solution d'acide sulfurique à  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Enfin, le mélange est porté à ébullition pour récupérer tout l'ammoniac formé.

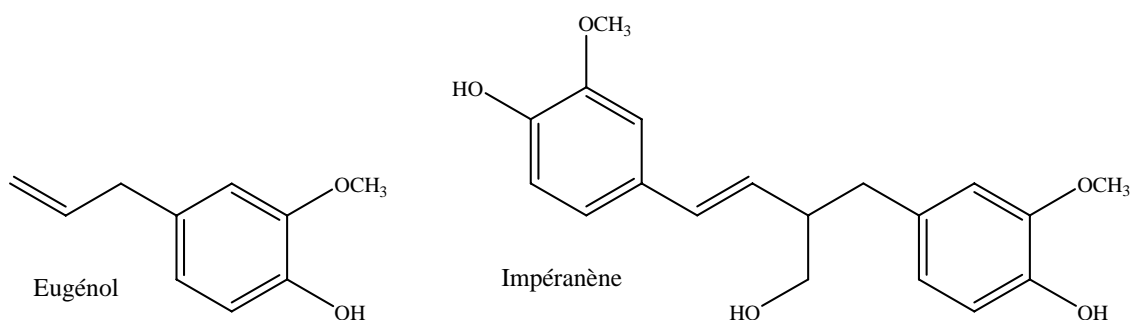
L'excès d'acide sulfurique est dosé en retour par la solution B d'hydroxyde de sodium de concentration exacte égale à  $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur de fin de réaction. Le volume de la solution B à l'équivalence est  $V_2 = 36,50 \text{ mL}$ , moyenne de plusieurs dosages concordants.

- a. Écrire l'équation de la réduction des ions nitrate en ammoniac par l'aluminium, en milieu basique. Qu'advient-il des ions ammonium dans ce milieu ?
- b. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'ammoniac.
- c. Écrire le bilan du dosage en terme d'ions  $\text{H}^+$  échangés entre l'acide et les deux bases.
- d. En déduire la quantité de matière d'ammoniac formé au cours de l'expérience précédente.
- e. En déduire le pourcentage de l'élément azote sous toutes ses formes dans l'ammonitrate étudié.

## Deuxième partie : chimie organique

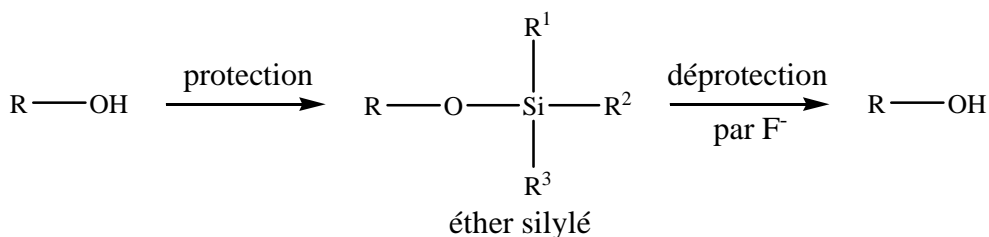
### I-

L'impéranène est un composé phénolique qui a été isolé en 1995 des rhizomes d'une plante *Imperata cylindrica* utilisée en médecine traditionnelle chinoise pour ses propriétés anti-inflammatoires et diurétiques. L'impéranène naturel a été isolé sous la forme d'un seul énantiomère dont la configuration absolue n'a pas été déterminée. En 2001 (*Organic Letters* 2001, 3, 3021), une équipe de chercheurs américains a réalisé la synthèse énantiosélective de chacun des deux énantiomères de l'impéranène à partir de l'eugénole, à l'aide d'une réaction d'alkylation stéréosélective comme étape clé.

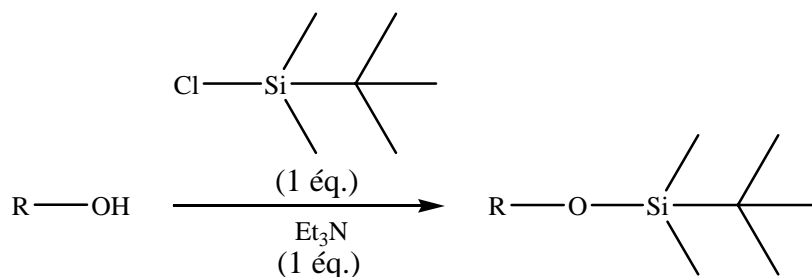


53. En synthèse totale, il est souvent nécessaire de protéger les groupes hydroxyle. Une protection classique consiste à transformer un alcool en éther silylé qui pourra ultérieurement être déprotégé sélectivement par l'action d'ions fluorure (en particulier par le fluorure de tétrabutylammonium).

Ces deux réactions (protection et déprotection) sont dues à la forte affinité du silicium pour l'oxygène et pour le fluor.



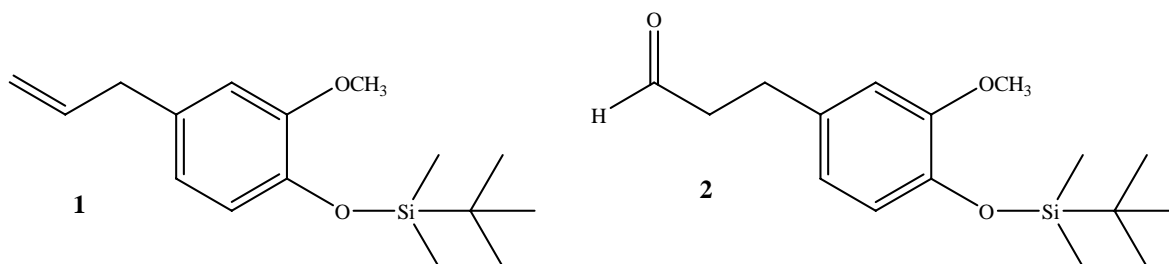
Le traitement d'un alcool ROH par le chlorure de tert-butyldiméthylsilyle (un équivalent), en présence de triéthylamine (un équivalent), dans le dichlorométhane, permet sa transformation en éther silylé.



(R = alkyle)

- Quelle est la polarisation de la liaison Si-Cl ?
- On rappelle que l'ion chlorure est un bon groupe partant. Quel est le type de réaction mis en jeu dans la formation de l'éther silylé ? Quel autre produit se forme au cours de la réaction ?
- Quel est le rôle de la triéthylamine ?
- On peut accélérer cette transformation par addition d'une quantité catalytique de 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (DMAP). Donner la formule de ce composé. L'atome d'azote intracyclique de la DMAP est-il plus ou moins basique que celui de la pyridine ?
- Proposer un mécanisme pour la réaction de déprotection d'un éther silylé par le fluorure de tétrabutylammonium. La présence d'eau dans le milieu ou une hydrolyse ultérieure permettent finalement d'isoler l'alcool.

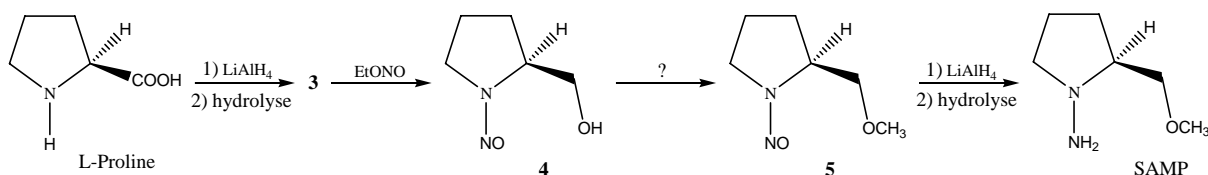
54. La synthèse de l'impéranène commence par la préparation de l'aldéhyde **2** à partir de l'eugénol silylé **1**.



Proposer une séquence réactionnelle permettant de transformer **1** en **2**. Indiquer les réactifs nécessaires pour réaliser ces transformations.

55. L'étape clé d'induction asymétrique est réalisée selon la méthode d'Enders par alkylation diastéréosélective d'hydrazone chirale préparée à l'aide de la (*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine (notée SAMP) ou de son énantiomère de configuration *R* (noté RAMP) comme auxiliaire chiral.

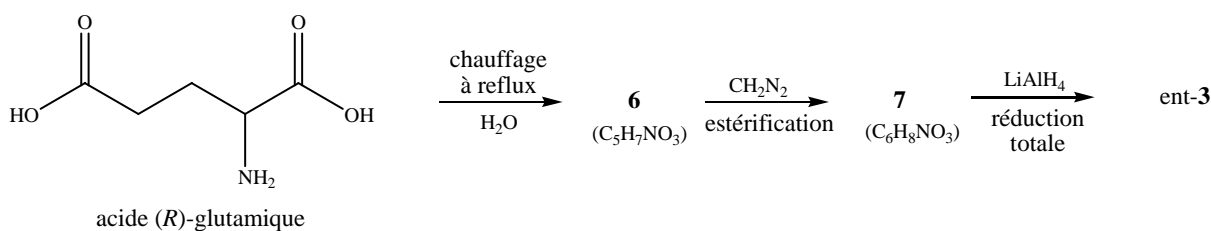
La (*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine (SAMP) est préparée en 4 étapes avec un rendement global de 50% à partir d'un acide aminé naturel, la L-proline. La réduction de la fonction acide de la L-proline par  $\text{LiAlH}_4$  (réaction analogue à celle d'un ester) fournit l'aminoalcool **3** qui est nitrosé par le nitrite d'éthyle  $\text{EtONO}$  pour fournir la nitrosamine **4**. La méthylation de **4** conduit à **5** dont la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  permet l'accès à la SAMP.



Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de la L-proline ?

- Justifier votre réponse.
- Représenter la formule semi-développée tridimensionnelle de **3**.
- Donner le schéma de Lewis de EtONO.

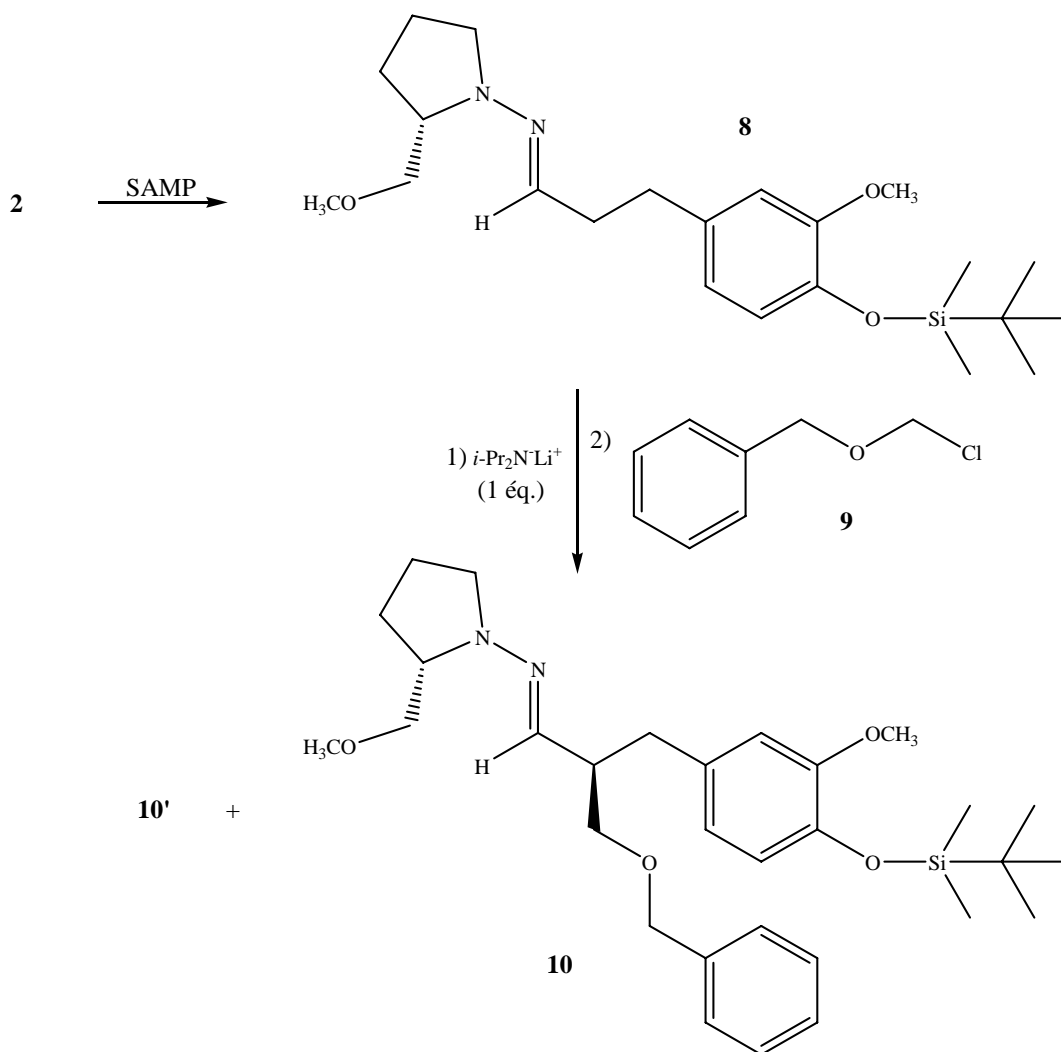
L'énantiomère de la L-proline n'étant pas naturel, son coût est élevé. Aussi la synthèse de la RAMP est-elle réalisée à partir d'un autre composé issu du réservoir chiral, l'acide glutamique de configuration absolue *R*. Le chauffage de celui-ci, dans l'eau, permet une réaction de cyclisation qui conduit à la formation du produit **6** de formule brute  $C_5H_7NO_3$  qui présente, entre autres, en infra-rouge deux bandes intenses à  $1668 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1722 \text{ cm}^{-1}$ . L'estérification de **6** par le diazométhane conduit à **7** qui est complètement réduit par  $\text{LiAlH}_4$  pour donner l'énantiomère du composé **3** noté ent-**3** qui est transformé en RAMP par une séquence réactionnelle analogue à celle présentée au schéma pour passer de **3** à la SAMP.



- Donner une représentation de Cram de l'acide (*R*)-glutamique.
- Donner la structure de **6** en la justifiant à l'aide des données infra-rouge.
- Spécifier les sites électrophiles et nucléophiles engagés dans la réaction de formation de **6**.
- Représenter le schéma de Lewis de la molécule de diazométhane.
- Donner la structure de **7**. Quels sont les groupes caractéristiques présents dans celui-ci ?
- En quels groupes sont-ils réduits par l'action de  $\text{LiAlH}_4$  ?

56. Le traitement de l'aldéhyde **2** par la SAMP, à température ambiante fournit l'hydrazone **8** qui est traitée par un équivalent de diisopropylamidure de lithium à froid puis par le benzyloxyméthane **9**.

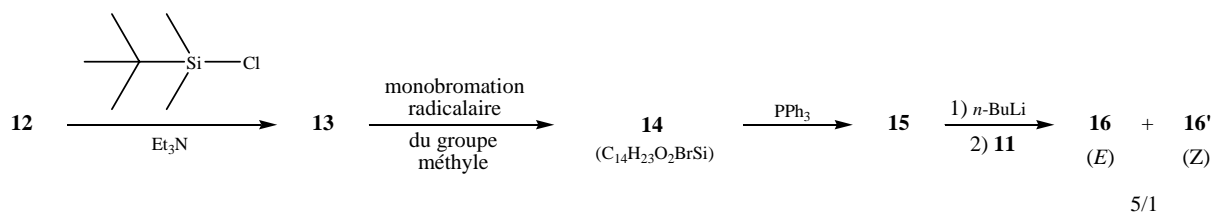
Cette réaction conduit avec un très bon rendement et une excellente diastéréosélectivité au composé **10** accompagné d'un autre diastéréoisomère **10'** séparable par chromatographie (proportions  $10/10' = 95/5$ ).



- Quelle est l'action du diisopropylamide de lithium sur l'hydrazone **8** ? Représenter l'intermédiaire formé lors de la réaction du diisopropylamide de lithium avec **8** et justifier sa stabilité relative.
- Donner le mécanisme de la réaction de cet intermédiaire avec **9** conduisant à **10** et **10'** (sans expliquer la stéréochimie).
- Représenter **10'** en précisant sa stéréochimie. Expliquer pourquoi **10** et **10'** sont séparables par chromatographie.

57. L'ozonolyse de **10** permet la coupure oxydante de la double liaison C=N et conduit à **5** qui peut être recyclé en SAMP et à l'aldéhyde **11**. Donner la structure de **11** et la configuration absolue de son atome de carbone asymétrique en justifiant votre réponse.

58. Pour accéder au squelette de l'impéranène, l'aldéhyde **11** va être soumis à une réaction de Wittig. Le sel de phosphonium nécessaire **15** a été préparé en trois étapes à partir du 2-méthoxy-4-méthylphénol **12**. Le passage de **13** à **14** est une monobromation radicalaire en position benzylique, c'est-à-dire sur le groupe méthyle présent en position 4 du substrat de départ. Le couplage de l'aldéhyde **11** et de **15** en présence de *n*-butyllithium conduit au mélange des alcènes **16** et **16'** respectivement de configurations E et Z en proportions 5/1.

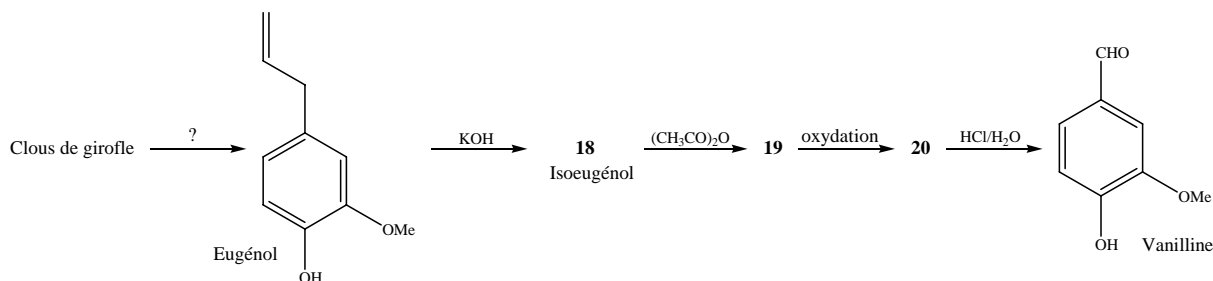


Donner les structures de **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **16'**.

59. La débenzylation de **16** (passage de  $\text{ROCH}_2\text{Ph}$  à  $\text{ROH}$ ) suivie d'un traitement par le fluorure de tétrabutylammonium conduit à un énantiomère **17** de l'impéranène. Donner sa structure et la configuration absolue de son atome de carbone asymétrique en justifiant votre réponse. Ce n'est pas l'énantiomère naturel. Quelle donnée physique a pu permettre aux chercheurs de s'en apercevoir ? Comment ont-ils pu préparer l'énantiomère naturel de l'impéranène ?

## II-

Le composé **12** peut être préparé en une étape à partir de la vanilline, composé qui donne son odeur caractéristique à la vanille. La vanilline existe à l'état naturel sous forme de glucovanilline dans la gousse du vanillier. Elle peut être préparée au laboratoire par hémisynthèse à partir de l'eugénol qui est lui-même un constituant de plusieurs huiles essentielles, selon le schéma réactionnel ci-après.



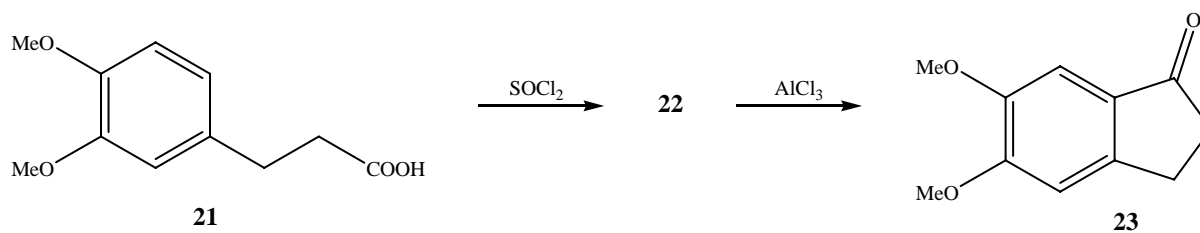
60. La première étape de la synthèse consiste à extraire l'eugénol des clous de girofle concassés. Quelle est la méthode de choix à utiliser pour extraire des huiles essentielles de substances naturelles ? Expliquer succinctement le principe de cette méthode.

61. L'eugénol est ensuite isomérisé en isoeugénol **18** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) par réaction avec de la potasse suivi d'un traitement classique. Le spectre de RMN du proton du composé **18** ne fait apparaître que deux hydrogènes éthyléniques. Donner la structure de **18**. Pourquoi cette isomérisation est-elle favorisée ?

62. L'isoeugénol **18** est transformé en **19** par traitement avec de l'anhydride éthanoïque  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . La coupure oxydante de la double liaison de **19** permet d'obtenir l'aldéhyde **20** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) qui, soumis à l'action d'acide chlorhydrique aqueux, à chaud, permet d'obtenir la vanilline. Donner les structures de **19** et **20**.

63. Pourquoi a-t-on transformé **18** en **19** avant de réaliser la réaction d'oxydation ultérieure ?

64. L'acide carboxylique **21** obtenu facilement à partir de la vanilline est un intermédiaire de synthèse pour la préparation de divers antagonistes des récepteurs de la dopamine D<sub>3</sub>. Le traitement de **21** par le chlorure de thionyle permet de préparer **22** qui conduit, en présence d'AlCl<sub>3</sub>, à l'indanone **23**.



Donner la structure de **22** et expliquer sa transformation en **23**. Quelle est le nom de la réaction mise en jeu lors du passage de **22** à **23** ?

## Annexe ( I )

Elément	H	N	O	Al	S	Cr
Numéro atomique Z	1	7	8	13	16	24
Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	1	14	16			

➤ Potentiels standard d'oxydoréduction à  $pH = 0$  et 298 K

Couples	Potentiels (en V)
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	0,77 (en milieu acide sulfurique)
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	1,33
$NO_3^- / NO$	0,96
$O_2 / H_2O$	1,23
$Al^{3+} / Al_{(s)}$	- 1,66
$NO_3^- / NH_3$	- 0,12 (à $pH = 14$ )
$Hg_2Cl_{2(s)} / Hg_{(l)}$	0,27
$AgCl_{(s)} / Ag_{(s)}$	0,22
$NO_3^- / HNO_2$	$E_1^\circ = 0,94$
$HNO_2 / NO$	$E_3^\circ = 0,99$
$Cu^{2+} / Cu$	$E_6^\circ = 0,34$

➤ Quelques données thermodynamiques à 298 K

$NH_4^+ / NH_3$	$pK_a = 9,2$
$Ag(OH)_{3(s)}$	$pK_s = 32,0$
$[Al(OH)_4]^-$	$\log \beta_4 = 34$
$HNO_2 / NO_2^-$	$pK_a = 3,3$
$Ag(NH_3)_2^+$	$K_F = 2,5.10^7$

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
NO <sub>(g)</sub>	90,3	198,7	-
O <sub>2(g)</sub>	0	205,0	-
NO <sub>2(g)</sub>	33,2	240,0	-
N <sub>2(g)</sub>	0	191,61	29,12
NH <sub>3(g)</sub>	- 46,11	192,45	35,06
H <sub>2(g)</sub>	0	130,68	28,82

➤  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298 K, et  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

➤ Zones de virages des quelques indicateurs colorés :

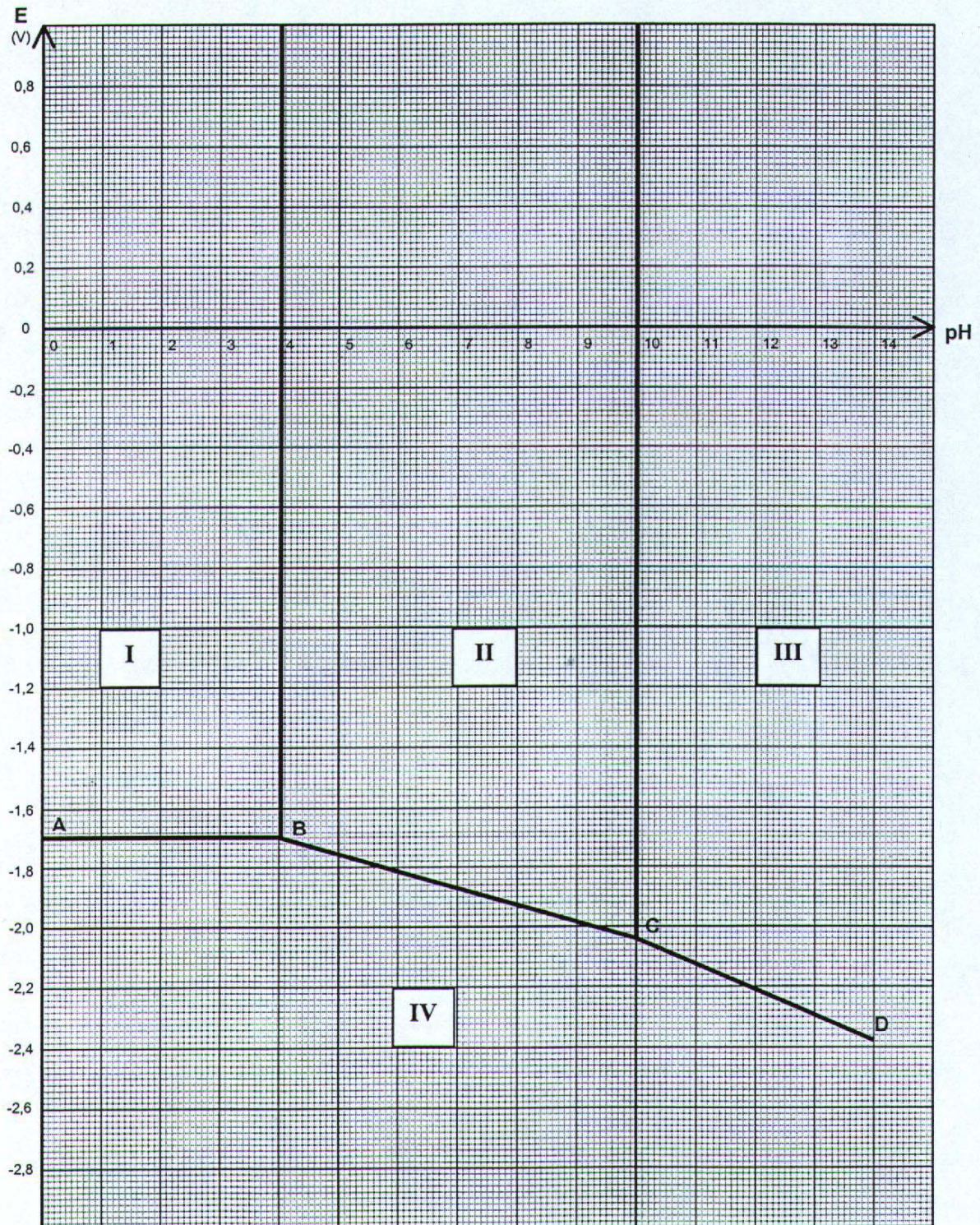
- ↔ phénolphtaléine : 8,3-10,0
- ↔ bleu de bromothymol : 6,0-7,3
- ↔ rouge de méthyle : 4,2-6,3
- ↔ hélianthine : 3,4-4,4

➤ Composition de l'air : 80% de N<sub>2</sub> et 20% d'O<sub>2</sub>.

## Annexe (II)

Diagramme potentiel- $pH$  de l'aluminium

Pour une concentration totale en aluminium dissous égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



## Annexe (III)

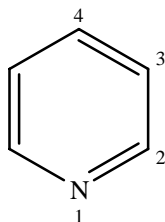
➤ Electronégativités de quelques atomes (échelle de Pauling)

C	Si	O	Cl
2,5	1,8	3,5	3,0

➤ Propriétés acido-basiques

	$pK_a$
ROH/RO <sup>-</sup>	16-18
Et <sub>3</sub> HN <sup>+</sup> /Et <sub>3</sub> N	11

➤ Formule de la pyridine



➤ Nombres d'onde (en cm<sup>-1</sup>) de vibration de quelques groupements C=O

cétone	1725-1705
aldéhyde	1740-1720
acide carboxylique	1725-1700
ester	1750-1730
amide	1700-1630
anhydride	1850-1800