

Chimie de l'azote : l'ammoniac

I- Structure :

I-1 Préciser la structure électronique fondamentale de l'azote ${}^{14}_7\text{N}$ ($Z=7$).

I-2 Ecrire les structures de Lewis de NH_3 , HNO_2 , HNO_3 et NO_3^- (l'azote est au centre). Préciser, lorsqu'elles existent, les charges formelles portées par les atomes.

I-3 En utilisant la théorie de la V.S.E.P.R, indiquer la géométrie de NH_3 , HNO_2 , HNO_3 et NO_3^- .

I-4 Le phosphore appartient à la même colonne que l'azote et peut conduire à la molécule PF_5 . Pourquoi l'analogue n'existe-t-il pas dans la chimie de l'azote ?

I-5 Donner la formule de Lewis de l'ion cyanure CN^- ?

I-6 l'ion CN^- est un ligand qui se lie par l'atome de carbone (et non l'azote) à de nombreux cations de métaux de transition pour donner des complexes. Expliquer.

I-7 Définir l'affinité électronique d'un atome A.

I-8 Les affinités électronique A_N de l'azote et A_P du phosphore sont respectivement égales à $-0,21$ eV et $+0,71$ eV. Que peut-on dire de la stabilité de anions N^- et P^- ?

II- Propriétés acido-basique :

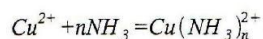
On dose un volume $V_b = 10$ mL d'une solution d'ammoniaque de $\text{pKa}=9,2$ de concentration C_b inconnue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_a égale à $0,10$ mol.L $^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution acide V_a égale à 9 mL.

II-1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Montrer que la réaction est quasiment totale.

II-1 En déduire la concentration initiale C_b de la solution d'ammoniaque.

III- Propriétés complexantes de NH_3 avec les ions du cuivre Cu^{2+} :

On définit les constantes de formation globale de complexation, β_n , comme les constantes d'équilibre des réactions :

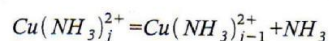


Les tables donnent :

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
$\log(\beta_n)$	4,2	7,6	10,6	12,6

III-1 Ecrire les expressions de β_n .

Ecrire les expressions des constantes de dissociations successives K_{d_j} , $j = 1..4$.



En déduire une relation entre les constantes de dissociations successives K_{d_j} et les constantes de formation globale de complexation β_n .

En déduire les valeurs numériques de $pK_{d_j} = -\log(K_{d_j})$

III-2 En déduire le diagramme de prédominance des espèces contenant l'élément Cu en fonction de $p\text{NH}_3 = -\log(\text{NH}_3)$.

III-3

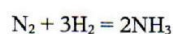
On considère un bécher de 50 mL contenant un mélange de 20 mL d'une solution d'ammoniaque 1 mol/L et de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), CuSO_4 , de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

III-3-1 Expliquez pourquoi $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est majoritaire. Ecrire la réaction globale.

III-3-2 Quelles sont les concentrations de $[\text{NH}_3]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$ à l'équilibre.

IV- De l'ammoniac à l'acide nitrique

Industriellement, la synthèse de l'ammoniac se fait selon l'équilibre suivant :



On donne :

Corps pur	Etat	$\Delta_f H$ (en kJ.mole^{-1}) à 298 K	C_p (en $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
H_2	gaz	-	28,91
N_2	gaz	-	29,63
NH_3	gaz	-46,21	28,05

IV-1 Compléter le tableau de données ci-dessus. Calculer l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$ à 298 K.

IV-2 Calculer l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$ à 770 K. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

IV-3 L'ammoniac peut ensuite en présence du dioxygène O_2 s'oxyder en monoxyde d'azote NO et vapeur d'eau H_2O .

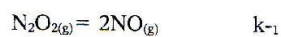
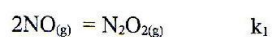
Ecrire l'équation bilan de la réaction .

IV-4 Le monoxyde s'oxyde ensuite selon : $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$

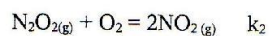
IV-4 -1 En se fondant sur la notion de molécularité, justifier le fait que cette réaction n'ait pas lieu en une seule étape selon $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$

Le mécanisme proposé est le suivant :

Equilibre rapide :



Réaction lente



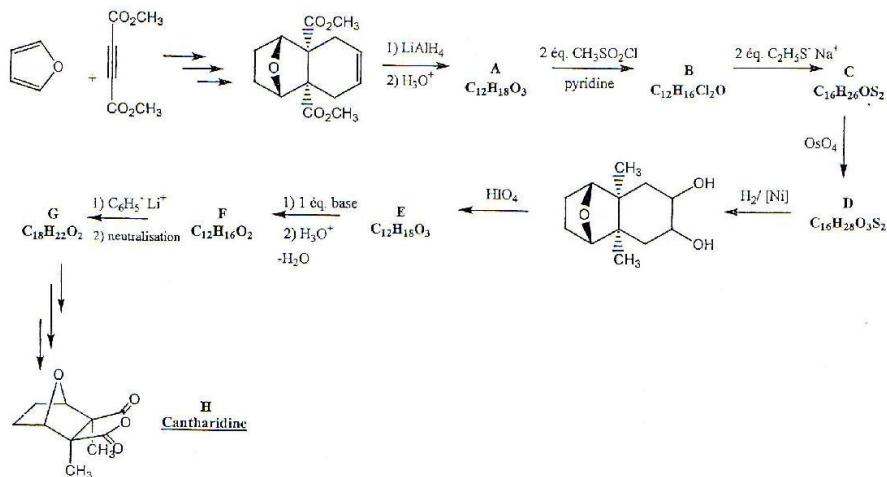
La vitesse de la réaction est définie par la relation : $v = \frac{1}{2} \frac{[NO_2]}{dt}$ où $[NO_2]$ est la concentration de NO_2 .

IV-4-2 Le mécanisme est-il par stade ou en chaîne ? Justifier.

IV-4-3 Calculer la vitesse en fonction de $k_1, k_{-1}, k_2, [NO]$ et $[O_2]$. Quel est l'ordre global de la réaction ?

Question 3 : (10 points)

La cantharidine **H** isolée pour la première fois en 1810 est une substance produite par plusieurs insectes qui l'utilisent comme moyen de défense afin de préserver leurs oeufs des prédateurs. La première synthèse décrite par Stork en 1951 est présentée ci-dessous :



- 1) Donner les formules semi-développées des molécules A à G.
- 2) Quel est le type de réaction mis en jeu au cours du passage de B en C ?
- 3) Détailler le mécanisme de formation de F.

Données complémentaires :

- Une analyse en I.R. du composé A montre aucune bande d'absorption à 1735 et 1725 cm^{-1} .
- Le réactif $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ joue le même rôle que SOCl_2 .
- OsO_4 est un réactif qui agit comme le KMnO_4 dilué à froid.
- Le composé E présente une forte bande à 1725 cm^{-1} en I.R. et réagit vivement avec le réactif de Tollens et à la liqueur de Fehling.

