

CHIMIE Partie I

Exercice I-

1. Azote : $1s^2 2s^2 2p^3$

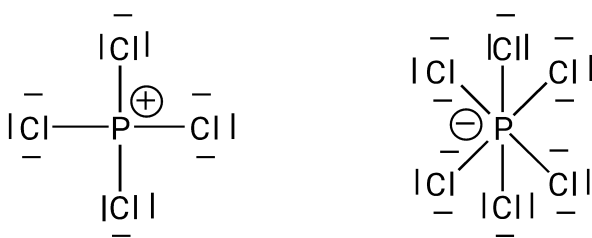
Phosphore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

2. NH_3 et PH_3 : géométrie AX_3E tétraédrique, le doublet libre plus diffus occupe une place plus importante que les liaisons.

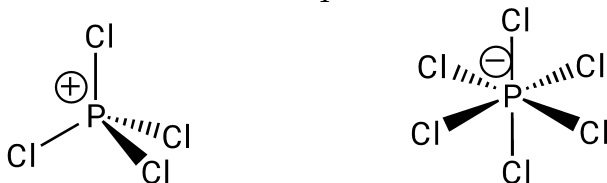
Dans la phosphine, le doublet libre est plus volumineux (couche $n=3$) que celui de l'ammoniac, donc l'angle HPH est plus petit que HNH .

3. NCl_5 n'existe pas, l'azote appartient à la deuxième période du tableau périodique et ne peut pas être hypervalent.

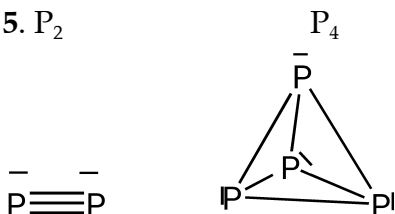
4.a.



4.b. PCl_4^+ est tétraédrique, PCl_6^- est octaédrique.



5. P_2



Exercice II -

1. a) $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$

- On néglige l'autoprotolyse de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = h$.
- La dissociation de l'acide est faible : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0$.

1

On a alors $K_A = h^2$, soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c_0)$

A.N. $\text{pH} = 3,4$

Les hypothèses sont vérifiées ($\text{pH} < 6,5$ et domaine de l'acide).

1.b) À $v=v_E$, $n(\text{CH}_3\text{COOH})=n(\text{HO}^-)$, soit $10^{-2} \times 50 = 10^{-1} \times v_E$.

A.N. $v_E=5 \text{ mL}$

1.c) Pour $v=v_E$, la solution contient CH_3COO^- , à la concentration $c'_0 = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_E}$.
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \quad K_B =$

$$\frac{K_e}{K_A} = \frac{[\text{HO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]c^0}$$

- On néglige l'autoprotolyse de l'eau : $[\text{HO}^-]=[\text{CH}_3\text{COOH}]$.
- La dissociation de CH_3COO^- est faible : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=c'_0$.

$$\text{Soit } K_B = \frac{[\text{HO}^-]^2}{c'_0 c^0} = \frac{K_e}{K_A} \text{ et } \text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{HO}^-].$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - 2(\text{p}K_e - \text{p}K_A + \text{p}c'_0) = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_A - \text{p}c'_0)$$

A.N. $\text{pH}=8,4$

Les hypothèses sont vérifiées ($\text{pH}>7,5$ et domaine de la base).

$$2.a) 0 < v < v_E : [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_0 V_0 - cv}{V_0 + v} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{cv}{V_0 + v}$$

$$\text{soit } \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{cv}{c_0 V_0 - cv}$$

2.b) $v > v_E$: HO^- impose son pH.

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{cv - c_0 V_0}{v - V_0}$$

2.c)

$v(\text{mL})$	0	2,5	4,5	5	5,5	7,5
pH	3,4	4,8	5,7	8,4	10,9	11,6

3.a) Posons $y = 10^{\text{pH} \times v}$

$$\text{Pour } v < v_E, y = 10^{\text{p}K_A + \log \frac{cv}{c_0 V_0 - cv}} = K_A \times \frac{c_0 V_0 - cv}{cv} \quad *v = \frac{K_A}{c} \times (c_0 V_0 - cv)$$

y en fonction de v est une droite de pente $-K_A$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{K_A}{c} \times c_0 V_0$.

Elle coupe l'axe des abscisses en $v=v_E$, car $v = \frac{c_0 V_0}{c}$.

On lit donc v_E sur l'axe des abscisses.

3.b) Équation de la droite :

$$y(v=3)=3 \times 10^{-8,7}=5,99 \cdot 10^{-9}.$$

$$y(v=11)=11 \cdot 10^{-9,9}=1,38 \cdot 10^{-9}.$$

$$y \square v \square 11 \square y \square v \square 3 \square$$

$$\text{Pente : } a = \frac{11 \square 3}{\square} = -0,58 \cdot 10^{-9}.$$

$$\text{Ordonnée à l'origine : } b = 7,73 \cdot 10^{-9}.$$

$$y = -0,58 \cdot 10^{-9} \times v + 7,73 \cdot 10^{-9}.$$

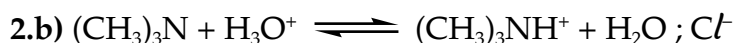
On a alors $y=0$ pour $v=v_e$, soit $v_e=13,3$ mL.

De plus $a=-K_A$, soit $pK_A=9,2$.

Exercice III –

1. La première est une amine primaire, la deuxième une amine secondaire et la troisième une amine tertiaire.

2.a) Une base au sens de BRØNSTED est une espèce capable de capter un ion H^+ .



2.c) L'ion ammonium est tétraédrique.

2.d) Si les quatre radicaux sont différents, l'atome d'azote central est asymétrique, la molécule est chirale et a donc une activité optique non nulle.

3.a) La masse de carbone dans la molécule vaut $m(C)=12 \times n$ et la masse molaire $M=12 \times n + (2 \times n + 3) \times 1 + 14$.

$$\text{Le pourcentage est donc : } \frac{12 \square n}{14 \square n \square 17} \square \frac{71,3}{100}.$$

On obtient donc $n=6$.

3.b) L'action de HCl fournit une molécule chirale, donc les trois groupes fixés sur l'azote sont tous les trois différents les uns des autres et différents de H.

L'action de CH_3I fournit une molécule achirale, donc l'un des substituants de l'azote est un méthyle.

3.c) La formule de A est donc la suivante : $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_8)$, ce qui correspond aux deux structures suivantes :

