

Autour de l'ammoniac et de l'ion ammonium

A/ Etude de la synthèse industrielle de l'ammoniac : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$

A1. Paramètres intensifs : P, T, x_i soit $N = 5$ paramètres intensifs

Relations entre paramètres intensifs : $\sum x_i = 1$ $K^\circ = Q$ $x(\text{H}_2) = 3x(\text{N}_2)$ soit $R = 3$ relations

D'où la variance $v = N - R = 2$ On peut fixer arbitrairement deux paramètres intensifs.

A2. K° est une fonction décroissante de T .

Relation de Van'tHoff : $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ donc $\Delta_r H^\circ < 0$

A3. A température fixée, $x(\text{NH}_3)$ est une fonction croissante de P : la synthèse est favorisée par une élévation de pression.

$$\text{A4. } Q_r = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2 (n_{\text{tot}} P^\circ)^2}{n_{\text{N}_2} (n_{\text{H}_2})^3 P^2}$$

A5. A l'équilibre $Q_{r,i} = K^\circ(T)$

A6. Q_r est une fonction décroissante de P . Quand P croît à partir d'un état d'équilibre, $Q_r < K^\circ$

$$\Longrightarrow A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} > 0$$

D'après le critère d'évolution spontanée : $\Delta_d \xi > 0$, le système évolue dans le sens direct de la synthèse de NH_3 , en accord avec le document 1.

A7. L'introduction de gaz inertes à température et pression constantes diminue $x(\text{NH}_3)$: c'est donc défavorable à la synthèse de l'ammoniac.

A8. A T et P constantes, si n_{tot} croît, Q_r croît ; donc $Q_r > K^\circ$, et $A < 0$. Le système évolue dans le sens de la dissociation de NH_3 .

A9. Pour un temps de passage très grand, l'équilibre est établi : on vérifie que T est une fonction décroissante de T , en accord avec la variation de K° avec T .

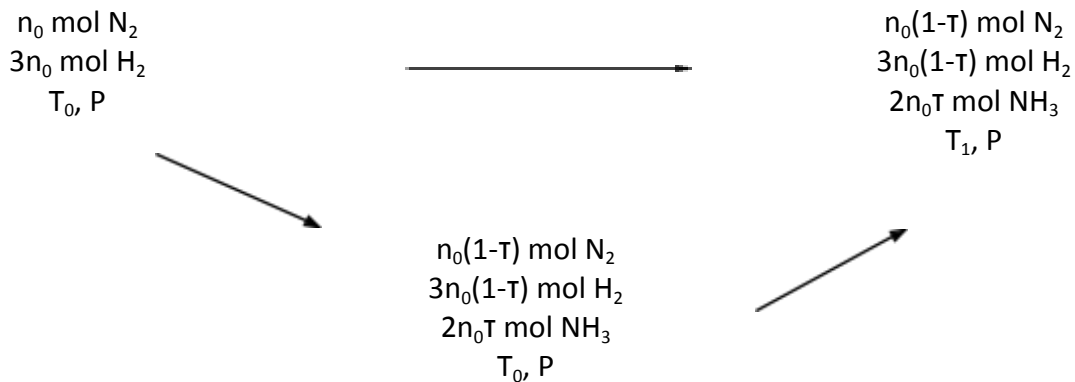
Pour un temps de passage court, l'équilibre n'est pas établi. Les variations de T sont un compromis entre cinétique (la vitesse est une fonction croissante de T), phénomène prépondérant à basse

température, et thermodynamique (K° est une fonction décroissante de T), phénomène prépondérant à haute température quand la vitesse devient suffisamment grande.

A10. $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$ sont des corps simples dans l'état standard de référence à la température T_0 : leur enthalpie standard de formation est donc nulle.

$$\Delta_r H^\circ_1 = 2\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A11.



$$\Delta H = 0 = n_0\tau\Delta_r H^\circ_1 + [n_0(1-\tau)C_p^\circ(N_2) + 3n_0(1-\tau)C_p^\circ(H_2) + 2n_0\tau C_p^\circ(NH_3)](T_1 - T_0)$$

$T_1 = 773 \text{ K}$ On lit sur la courbe $T \approx 770 \text{ K}$: accord vérifié.

A12. A $t = t_1$, $\tau = 0,3 = \tau_{\max}$: la réaction est terminée, mais le taux d'avancement est faible. En refroidissant le milieu réactionnel, cela permet d'augmenter le taux d'avancement maximal dans le second lit fluidisé.

A13. Population : 2 atomes/maille

$$\text{Compacité : } C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \text{ avec } r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

Coordinance = 8

Les sites octaédriques sont au centre des faces et au milieu des arêtes (ce ne sont pas des octaèdres réguliers). Il y a $6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} = 6$ sites octaédriques/maille.

$$\textbf{A14. } \rho = \frac{2M_{Fe}}{Na^3} \Rightarrow a = \left(\frac{2M_{Fe}}{N\rho} \right)^{1/3} = 2,867 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Ecart relatif inférieur à 0,7% par rapport à la valeur obtenue par diffraction des rayons X.

B/ Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion ammonium

B1.

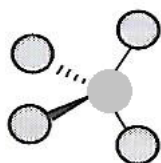
Orbitale	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	s	p_x	p_y	p_z
xy	S	S	A	S	S	S	S	A
yz	S	S	S	A	S	A	S	S

B2. L'intégrale de recouvrement entre ϕ_1 et p_y est nulle car p_y est antisymétrique par rapport à xOz.

De même ϕ_2 et s conduisent à une intégrale de recouvrement nulle. Ces orbitales ne peuvent interagir.

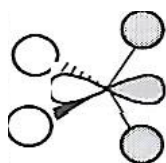
B3. Chaque orbitale ne peut interagir qu'avec une orbitale présentant les mêmes éléments de symétrie : les seules interactions à prendre en compte sont donc : ϕ_1 et s, ϕ_2 et p_y , ϕ_3 et p_z , ϕ_4 et p_x .

B4.



Ψ_1 : liante

Interaction entre
 ϕ_1 et s



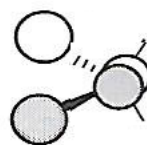
Ψ_2 : liante

Interaction entre
 ϕ_2 et p_y



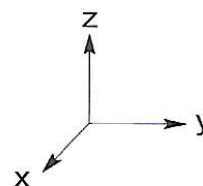
Ψ_3 : liante

Interaction entre
 ϕ_3 et p_z



Ψ_4 : liante

Interaction entre
 ϕ_4 et p_x

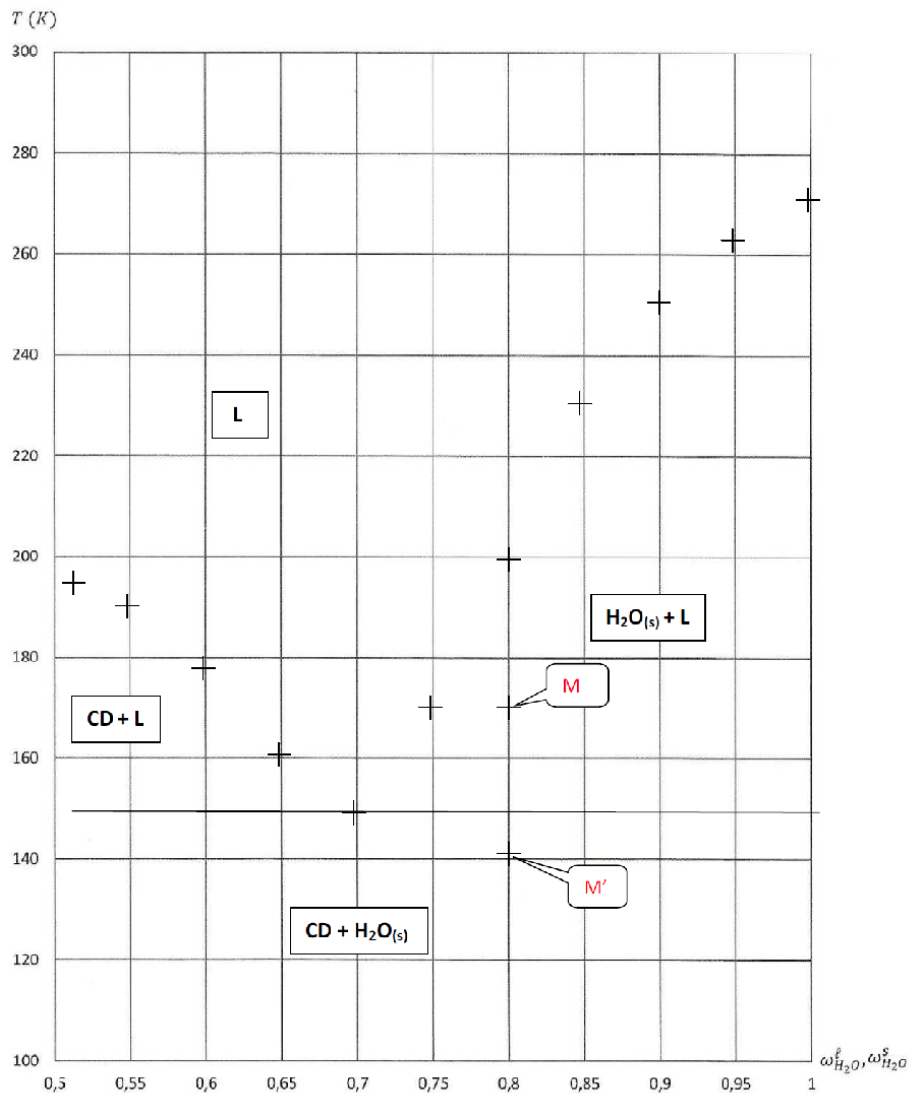


B5. N a 5 électrons de valence, chaque H a 1 électron de valence, l'espèce est chargée positivement : il y a donc 8 électrons, qui occupent les OM Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 , Ψ_4 .

L'indice de liaison est : $i = \frac{n-n^*}{2} = \frac{8-0}{2} = 4$. En accord avec les quatre liaisons simples N-H du schéma de Lewis.

C/ Etude du mélange eau-ammoniac

C1.



L représente un liquide homogène constitué d'eau et d'ammoniac.

CD représente le composé défini.

C2. Calculons la fraction molaire correspondante : $x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{NH_3}} = \frac{w_{H_2O}}{w_{H_2O} + w_{NH_3} * \frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}}}$

$$AN : x_{H_2O} = 0,51 / (0,51 + 0,49 * 18/17)$$

$$x_{H_2O} \approx 0,50$$

D'où la formule du composé défini CD : (H₂O, NH₃)

C3. Coordonnées de l'eutectique : E (w_{H₂O} = 0,70 ; T = 148 K)

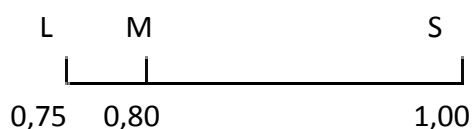
Calculons la variance sur la ligne triphasique :

- $N = 7$ paramètres intensifs indépendants : $P, T, x_{H_2O}^L, x_{NH_3}^L, x_{H_2O}^{CD}, x_{NH_3}^{CD}, x_{H_2O}^S$
- $R = 6$ relations entre eux : $x_{H_2O}^L + x_{NH_3}^L = 1, Q = K^\circ(T)$ pour $H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)},$
 $x_{H_2O}^S = 1, x_{H_2O}^{CD} = x_{NH_3}^{CD} = 0,50$ et $Q = K^\circ(T)$ pour la réaction chimique de formation du CD.

D'où la variance $\underline{v = 4 - 3 = 1}$. Or la pression est fixée à $P = 1,0$ bar, la température est donc fixée aussi, d'où le palier sur les courbes d'analyse thermique.

C4. Le point représentatif M se situe dans le domaine diphasé $H_2O_{(s)} + L$.

On applique le théorème des moments pour $w_{H_2O} = 0,80$.



On a $m^L * ML = m^S * MS$ d'où $m^L = m * \frac{MS}{LS}$ AN : $m^L = 10 * 0,20/0,25 = 8,0$ kg
 $m^L + m^S = m$ $m^S = m - m^L$ $m^S = m_{H_2O}^S = 10 - 8,0 = 2,0$ kg

Enfin : $m_{H_2O}^L = w_{H_2O}^L * m^L$ AN : $m_{H_2O}^L = 0,75 * 8,0 = 6,0$ kg
 $m_{NH_3}^L = m^L - m_{H_2O}^L$ $m_{NH_3}^L = 8,0 - 6,0 = 2,0$ kg

On a donc 6,0 kg d'eau liquide, 2,0 kg d'ammoniac liquide et 2,0 kg d'eau solide.

C5. Le point représentatif M' se situe dans le domaine diphasé $CD + H_2O_{(s)}$.

On a deux phases solides : le composé défini et l'eau solide.

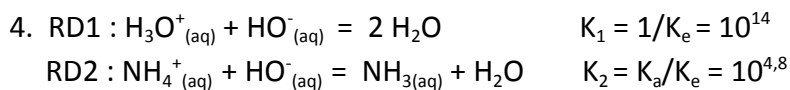
C6. 1. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium dans le Destop est au moins égale à $C = 200/40 = 5 \text{ mol.L}^{-1} \gg C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

De plus, le palier de Henderson sera élevé ($pH = pK_a = 9,2$), on ne distinguera pas le saut du dosage de l'hydroxyde de sodium qui précède de peu celui de l'ammoniac.

2. La phénolphthaléine reste incolore dans le barboteur : la fin de la distillation de l'ammoniac est validée (absence de thermomètre).

3. Les espèces acides qui seront dosées par la solution d'hydroxyde de sodium sont :

- les ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ restants.
- les ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ formés.



5. La deuxième équivalence est beaucoup plus marquée en conductimétrie qu'en pH-métrie.

6. Il y a conservation de la quantité de matière acide lors de la dissolution de l'ammoniac dans la solution d'acide chlorhydrique.

On a donc $C_3 \cdot V_{\text{éq2}} = C_2 \cdot V_2$ d'où $C_3 = C_2 \cdot V_2 / V_{\text{éq2}}$

$$\text{AN : } C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 100 / 20$$

$$\underline{C_3 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

7. Entre les deux équivalences, on dose les ions ammonium qui nous renseignent sur la concentration en ammoniac : $C_3 \cdot (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}}) = C_1 \cdot V_1$

$$\text{D'où : } V_{\text{éq1}} = V_{\text{éq2}} - C_1 \cdot V_1 / C_3$$

$$\text{AN : } V_{\text{éq1}} \approx 20 - 0,35 \cdot 10,0 / 2,5 \cdot 10^{-1}$$

$$\underline{V_{\text{éq1}} \approx 6 \text{ mL}} \text{ en accord avec le document 10.}$$

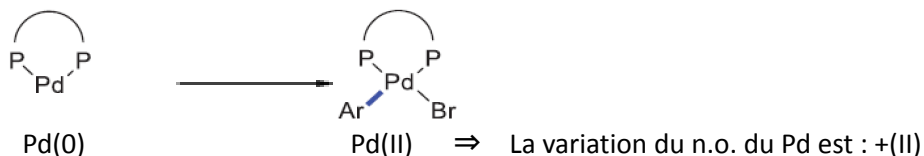
SECONDE PARTIE

ETUDE DE DEUX SYNTHESES ORGANIQUES

D / FORMATION DE LIAISONS CARBONE-AZOTE PAR CATALYSE AU PALLADIUM

D1. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ joue le rôle de : précurseur de catalyseur.

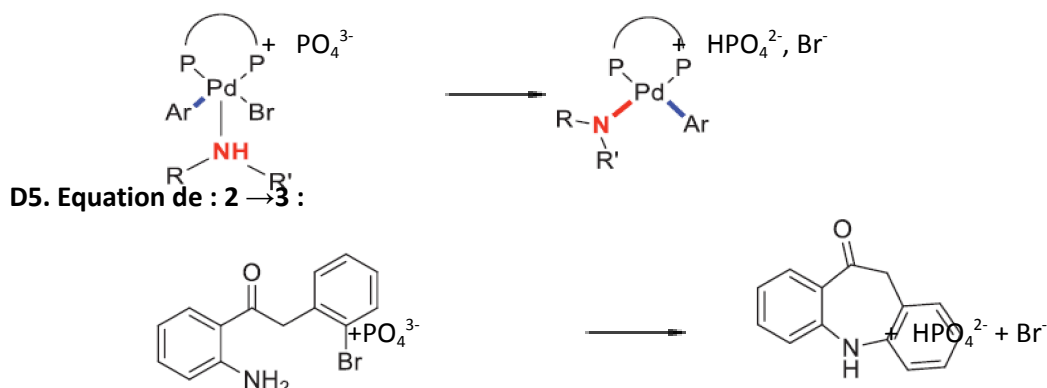
D2. Etape 1 :



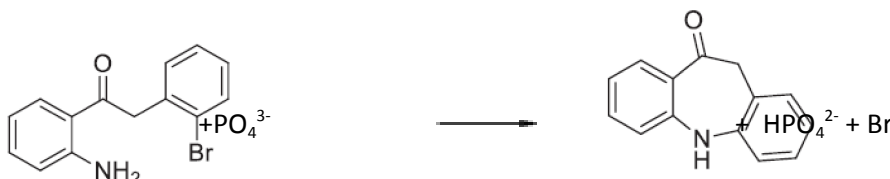
D3. Etape 1 : n.o. du métal augmente : Addition Oxydante (A.O.)

Etape 2 : n.o. du métal diminue : Elimination Réductrice (E.R.)

D4. Rôle de K_3PO_4 : base qui déprotonne l'amine et libère Br^- de la sphère de coordination :



D5. Equation de : 2 $\rightarrow$ 3 :



E / SYNTHESE TOTALE DE LA ($\pm$)-CULMORINE

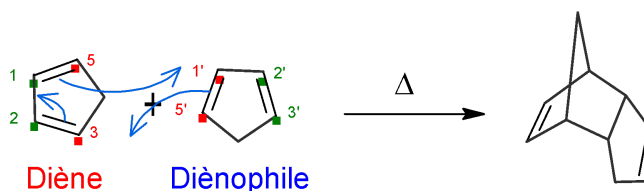
E1. Le symbole (-) signifie : lévogyre.

E2. Nombre d'atomes de carbone stéréogènes : 6

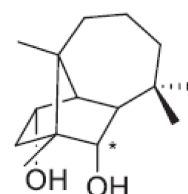
E3. Descripteur stéréochimique de C^* :

D'après les règles de C.I.P. : $\text{OH} > \text{C}_2 > \text{C}_1 > \text{H} \Rightarrow (S)$

E4. La dimérisation du cyclopentadiène correspond à : une réaction de Diels-Alder :



5 est le composé « *endo* »



E5. Autre diastéréoisomère : composé « *exo* » :

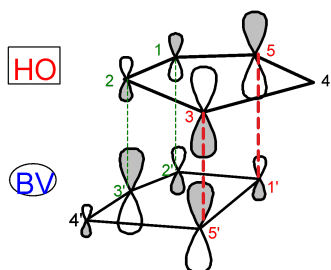


E6. Représentation schématisque des O.F. du cyclopentadiène :



E7. Justifier la stéréosélectivité observée :

Recouvrement « supra-supra » entre la HO d'un cyclopentadiène = diène (nucléophile) et la BV d'un autre cyclopentadiène = diénophile (électrophile) :



Recouvrement en phase entre les atomes de plus gros lobes :

3 et 5' Interactions principales -----
5 et 1'

La stéréosélectivité = formation majoritaire du composé « *endo* » s'explique par des :

2 et 3' Interactions *secondaires* -----
1 et 2' *stabilisantes*

E8. Conditions réactionnelles pour 6 → 7 :

- 1) mise en milieu basique (LDA, par exemple, cf tableau 1) et formation d'un ion énolate : réaction A/B
- 2) Substitution Nucléophile sur $\text{CH}_3\text{-I}$ (par exemple)

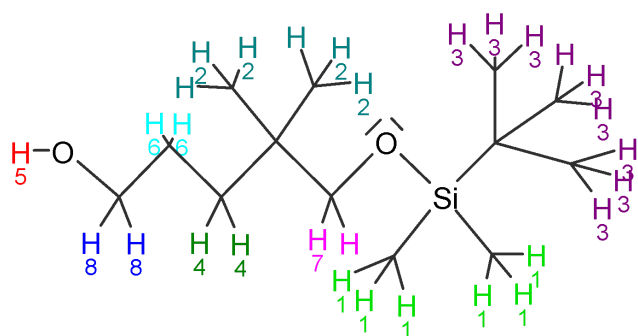
E9. Structure de 9 :



E10. Structure de 10 :



E11. Attribution des signaux aux protons du composé 10 :

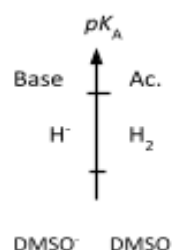
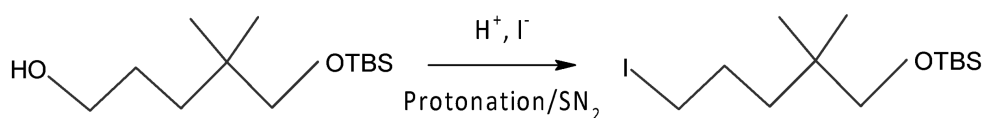


2 H₈ (triplet) couplent avec 2 H₆

2 H₆ (multiplet) couplent avec 2 H₆ et 2 H₄

2 H₄ couplent avec 2 H₆

E12. Voie de synthèse 10 → 11 :



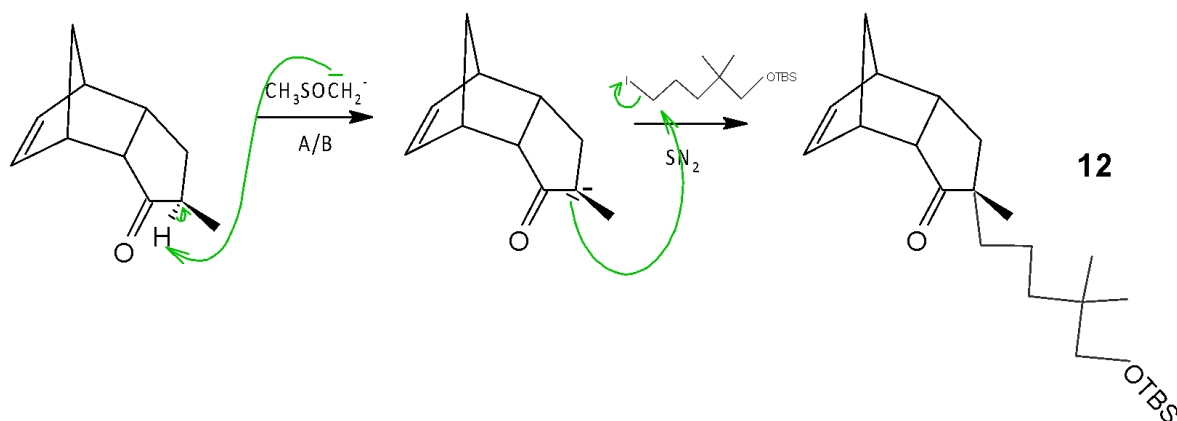
E13. Formation d'un dégagement gazeux :



E14. Rôle de la solution aqueuse saturée de Na⁺Cl⁻ :

Il s'agit d'une étape de relargage : le chlorure de sodium modifie l'équilibre de partage (déshydrate la phase organique) et diminue la solubilité des composés organiques dans l'eau.

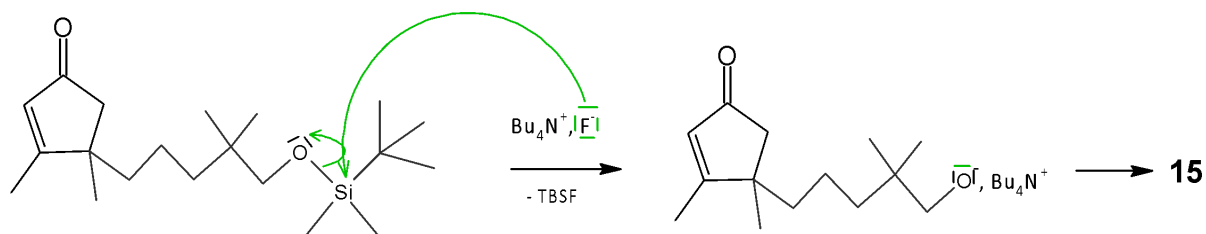
E15. Structure et mécanisme de formation de 12 :



E16. Nommer 12 → 13 : Rétro-Diels-Alder.

Sous-produit : cyclopentadiène

E17. Structure et mécanisme de formation de 15 : déprotection de la fonction alcool :

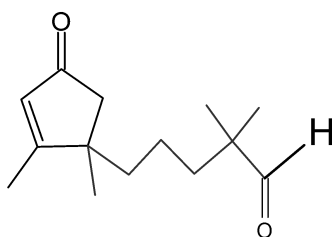


E18. I.R. : 1728 cm^{-1} : vibration de liaison C=O

3000 cm^{-1} : absence de bande de vibration de liaison OH

RMN : 9,48 ppm : 1 H aldéhydique

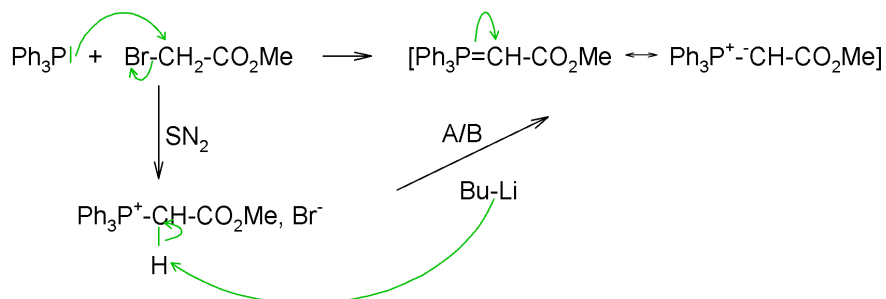
Structure de 16 :



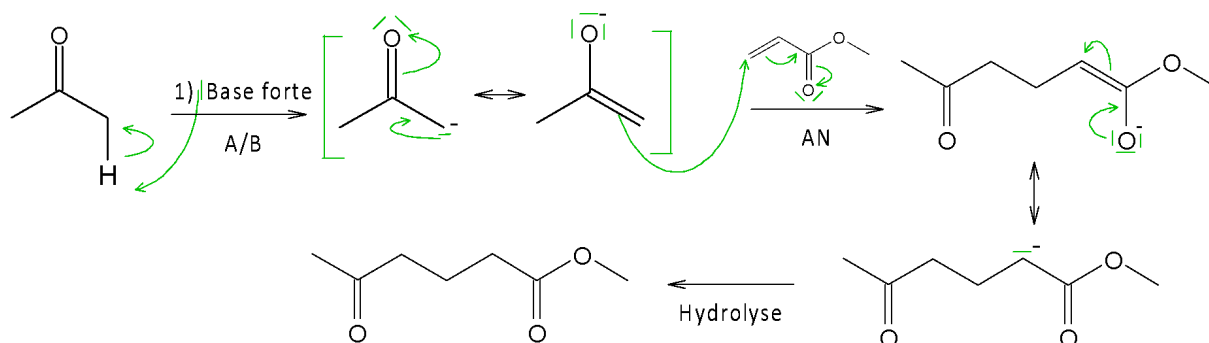
E19. 16 $\rightarrow$ 18 : Réaction de Wittig

Sous-produit : O=PPh_3 (oxyde de triphénylphosphine)

E20 : Méthode de préparation de 17 :



E21 : Mécanisme de la réaction du schéma 8 : sous contrôle de charges :

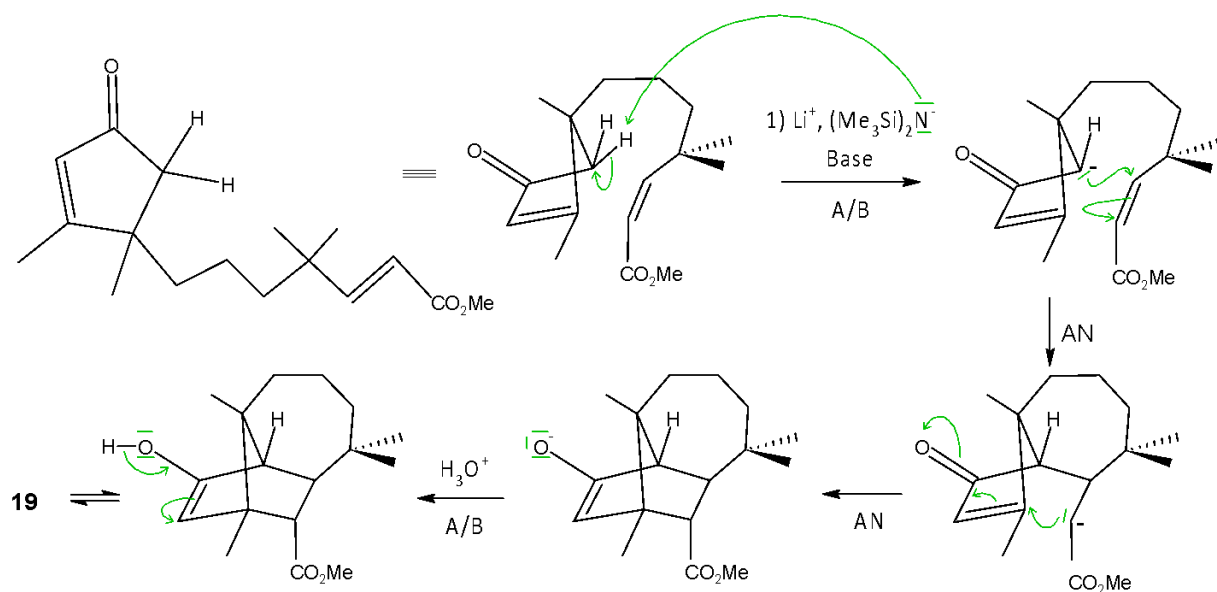


Interprétation de la régiosélectivité : sous contrôle orbitalaire :

L'ion énoate joue le rôle de **Nucléophile**, il réagit par sa **HO** (ψ_3 d'énergie $\alpha + 0,41 \beta$, 6 e^- à placer) et l'acrylate de méthyle joue le rôle d'**Electrophile**, il réagit par sa **BV** (ψ_5 d'énergie $\alpha - 0,44 \beta$, 8 e^- à placer).

L'interaction se produit entre les atomes de plus gros coefficients : C_3 dans la **HO** de l'ion énolate et C_1 dans la **BV** de l'acrylate de méthyle.

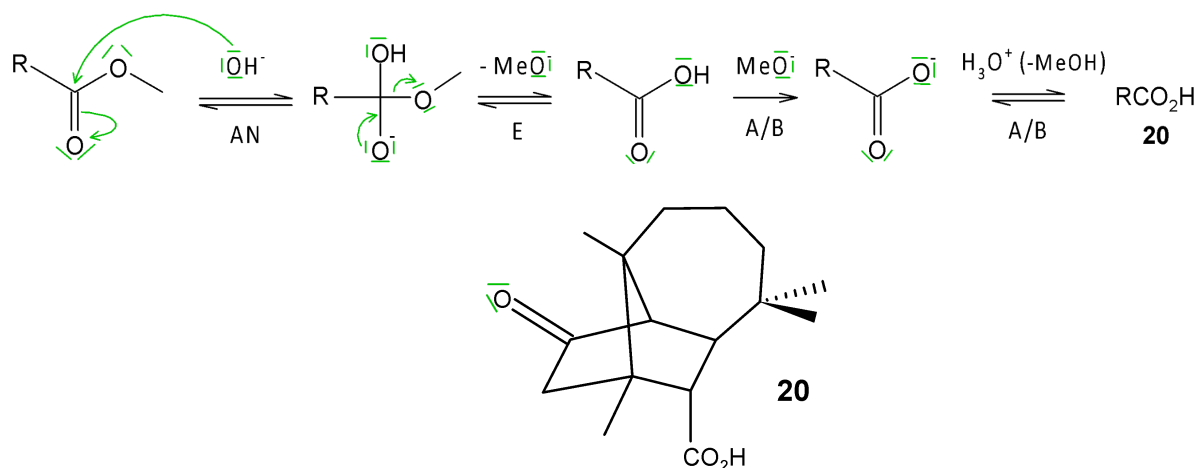
E22 : Mécanisme de 18→19 : réaction intramoléculaire :



E23 :

Mécanisme de formation et structure de 20 : saponification :

On symbolise 19 selon : R-COOMe



E24 : Réactif pour 21→4 : réduction d'une cétone en alcool :

1) NaBH_4 , EtOH

2) H_2O , H^+