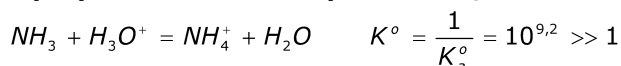


AUTOUR DE L'AMMONIAQUE**I-Structure :**I-1 N : $1s^2 2s^2 2p^3$

I-2 et I-3

Molécule	Structure de Lewis	VSEPR
NH ₃		AX ₃ E : gg : tétraédrique gp : pyramide à base triangle
HNO ₂		AX ₂ E : gg : triangle plan gp : coudée à 120 °
HNO ₃		AX ₃ : gg = gp : triangle plan

I-4 Le phosphore possède des OA 3d accessibles alors que les OA 2d n'existent pas (promotion de valence).

II-Les propriétés acido-basiques de NH₃ :

II-1

II-2 Comme on travaille en s'affranchissant du paramètre de dilution, il suffit d'étudier l'évolution des quantités de matières des différents ions en solution pour prévoir l'allure de la courbe de dosage conductimétrique. (+ signifie augmente et - signifie diminue).

	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	σ'
avant l'équivalence	0	+	+(apport burette)	+
après l'équivalence	+(excès)	0	+	++

La conductivité corrigée ne fait que croître (+) mais la pente de la deuxième partie de courbe sera plus importante de par la présence des ions de l'eau qui sont beaucoup plus conducteurs que tous les autres ions.

$$\frac{n(H_3O^+)}{1} = \frac{n(NH_3)}{1}$$

II-3 On lit V_{éq} = 9 mL or à l'équivalence on a : d'où : CaVa = CbVb soit Cb = 9.10⁻² mol.L⁻¹.

III- Les propriétés complexantes de NH₃ avec les ions cuivre (II)

III-1. Les constantes globales de complexation ont pour expression :

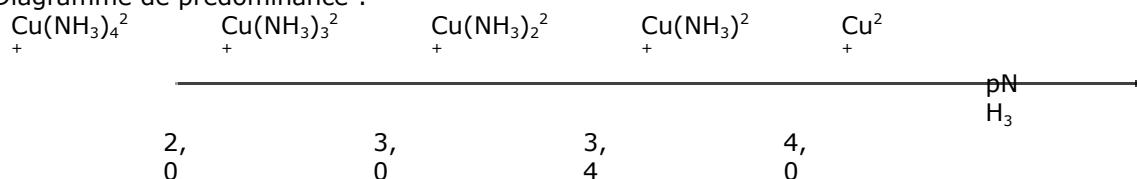
$$\beta_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]}; \beta_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]^2}; \beta_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]^3}; \beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]^4}$$

$$K_{d1} = \frac{[Cu^{2+}].[NH_3]}{[Cu(NH_3)^{2+}]} = \frac{1}{\beta_1}; K_{d2} = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}].[NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}]} = \frac{\beta_1}{\beta_2}; K_{d3} = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}].[NH_3]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}]} = \frac{\beta_2}{\beta_3}$$

$$K_{d4} = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}].[NH_3]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = \frac{\beta_3}{\beta_4}; K_{d1}K_{d2}K_{d3}K_{d4} = \frac{1}{\beta_4}$$

Alors : $pK_{d1} = 4,2; pK_{d2} = 7,6 - 4,2 = 3,4; pK_{d3} = 10,6 - 7,6 = 3,0; pK_{d4} = 12,6 - 10,6 = 2,0$

III-2. Diagramme de prédominance :



III-3-1- La quantité de NH_3 introduite est très grande devant celle en ion Cu^{2+} . Alors le pNH_3 sera proche de 0. Ainsi, d'après le diagramme de prédominance, c'est $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ qui est majoritaire.

La réaction est $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. (constante $\beta_4 \gg 1$).

III-3-2- On effectue un bilan de matière en remarquant que Cu^{2+} est minoritaire.

$$\begin{array}{lcl} \text{éi} & \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 & \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \\ & c_1 v_1 & c_0 v_0 \quad / \\ \text{éq} & \varepsilon & c_0 v_0 - 4 c_1 v_1 \quad c_1 v_1 \end{array}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{c_1 v_1}{v_0 + v_1} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{40} = \underline{\underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

Alors :

$$[\text{NH}_3] = \frac{c_0 v_0 - 4 c_1 v_1}{v_0 + v_1} = \frac{20 \times 1 - 4 \times 20 \cdot 10^{-2}}{20 + 20} = \underline{\underline{0,480 \text{ mol.L}^{-1}}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} = \underline{\underline{2,37 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

. La concentration en Cu^{2+} est bien négligeable devant celle en NH_3 . La réaction pouvait bien être considérée comme totale.

III-4-1- Potentiel de Nernst :
$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{e^\circ}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$U_{AB} = V_A - V_B = \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_A}{[\text{Cu}^{2+}]_B} = - \frac{0,06}{2} \log \frac{2,37 \cdot 10^{-14}}{0,01} = \underline{\underline{0,349V}}$$

Alors :

Remarque : il manque la valeur de $(RT/F) \ln 10$ dans l'énoncé.

III-4-2- On en déduit que le pôle + est A et le pôle - est B.

Schéma simplifié : (+) Cu | CuSO_4 , c_1 || CuSO_4 , c_1 , NH_3 , c_2 | Cu (-)

III-4-3- Les électrons arrivent au pôle +, donc ils y sont consommés. Le pôle + est la cathode, et le pôle - est l'anode.

À l'anode : $\text{Cu} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{e}^-$ À la cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Si on laisse la pile débiter, la réaction est : $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

III-4-3- Le pont salin sert à assurer la circulation électrique : les porteurs de charge étant des ions.

IV- De l'ammoniac à l'acide nitrique

IV-1- Enthalpie de réaction :
$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_3} = 2 \times (-46,21) = \underline{\underline{-92,42 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

IV-2- On utilise la loi de Kirch'off

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{770} = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_r C_p^\circ (T - T_0)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 2C_p^\circ(\text{NH}_3) - 3C_p^\circ(\text{H}_2) - C_p^\circ(\text{N}_2) = 2 \times 28,05 - 3 \times 28,91 - 29,63 = \underline{\underline{-60,26 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}}$$

$$\Delta_r H^\circ_{770} = -92,42 - 60,26 \cdot 10^{-3} (770 - 298) = \underline{\underline{-120,9 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

IV-3- $2 \text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$

IV-4-1- La réaction a peu de chances de se dérouler en une seule étape car elle serait de molécularité 3. C'est très rare.

IV-4-2- Cette réaction est une réaction par stade car les actés élémentaires se déroulent toujours dans le même ordre (pas de maillon).

IV-4-3-
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$
 . La première étape est un équilibre :

$$k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Alors : . C'est un ordre global égal à 3.