

**Proposition de correction de la composition de chimie**  
**Agrégation externe de physique-chimie (option physique) – Session 2018**

**I. Propriété basique de l'aniline**

1. L'aniline étant basique, sa réaction avec l'eau conduit à la formation d'ion  $\text{HO}^-$  selon la réaction d'équation :  $\text{Ph-NH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{Ph-NH}_3^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$   $K^\circ = K_e/K_a = 10^{-9,4} = 4,0 \cdot 10^{-10}$

2.

	Toxique (par contact cutané, par ingestion, par inhalation)
	Corrosif (brûlures de la peau et lésions oculaires graves)
	Cancérogène ou tératogène (danger pour la santé, risque CMR (cancérogène, mutagène ou reprotoxique))
	Dangereux pour l'environnement

3. Il est nécessaire de travailler sous une hotte ou de porter un masque, en plus d'un équipement de protection individuel (EPI), c'est-à-dire des gants, des lunettes et une blouse.
4. Pour réaliser le suivi du titrage par pH-métrie, deux électrodes sont utiles :
- une électrode de verre qui est l'électrode de mesure/indicatrice/de travail, dont le potentiel dépend de la concentration en ion oxonium.
  - une électrode au calomel saturée (ou une électrode au chlorure d'argent) qui sert d'électrode de référence, dont le potentiel est fixe.
5. La réaction entre l'aniline, qui est basique, et l'acide chlorhydrique, qui est acide fort, est modélisée par l'équation de réaction suivante :
- $$\text{Ph-NH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Ph-NH}_3^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \quad K^\circ = 1/K_a = 10^{4,6} = 4,0 \cdot 10^4$$

N'étant au départ qu'en présence des réactifs et la réaction étant thermodynamiquement favorisée, on peut la supposer quantitative. Il reste à déterminer quelle espèce est le réactif limitant entre l'aniline et l'acide chlorhydrique.

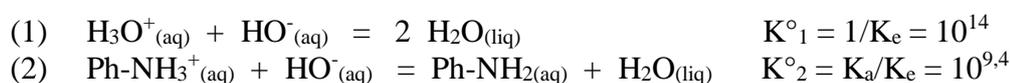
La courbe de la figure 3 présente deux sauts donc il y a au moins 2 monoacides en solution.

Il y a des ions anilinium  $\text{Ph-NH}_3^+$  qui proviennent de la réaction de l'aniline  $\text{Ph-NH}_2$  avec  $\text{HCl}$ .

Pour qu'il y ait un autre acide que  $\text{Ph-NH}_3^+$  en solution : l'acide chlorhydrique doit être introduit en excès donc il y a des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans  $S_1$ .

Il y a aussi des ions  $\text{Cl}^-$ .

6. Les équations des réactions de dosage possibles sont les suivantes :



L'acide le plus fort est dosé en premier. On peut également comparer les constantes thermodynamiques d'équilibre.

L'équation (1) correspond au premier domaine de la courbe, soit pour un volume de solution de soude versé compris entre 0 et 6 mL environ, et l'équation (2) correspond au second domaine, soit pour un volume de solution de soude versé entre 6 et 20 mL.

7. La quantité de solution de soude versée jusqu'à  $V_{e2}$  a permis de neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique et la totalité des ions anilinium formés à partir de l'aniline.

$$n_{\text{HO}^- \text{ versé de } 0 \text{ à } V_{e2}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ excès}} + n_{\text{anilinium}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ excès}} + n_{\text{aniline}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ consommé}} + n_{\text{aniline}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}}$$

$$C_2 \cdot V_{e2} = C_1 \cdot V_1 \Rightarrow V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{e2}}{C_1} = \frac{2,50 \cdot 10^{-1} * 20,0}{2,50 \cdot 10^{-1}} = 20,0 \text{ mL}$$

8. La quantité de solution de soude versée de  $V_{e1}$  à  $V_{e2}$  a servi à neutraliser la totalité des ions anilinium formés à partir de l'aniline

$$n_{\text{HO}^- \text{ versé de } V_{e1} \text{ à } V_{e2}} = n_{\text{anilinium dosée}} = n_{\text{aniline}} \Rightarrow C_2 \cdot (V_{e2} - V_{e1}) = C_0 \cdot V_0 = \frac{n}{V_{\text{fiolle}}} \cdot V_0 = \frac{m \cdot V_0}{M \cdot V_{\text{fiolle}}}$$

On utilise la valeur observée pour  $V_{e1} = 6,20$  mL et on détermine la masse réelle d'aniline dans  $S_0$  :

$$C_2 \cdot (V_{e2} - V_{e1}) = \frac{m \cdot V_0}{M \cdot V_{\text{fiolle}}} \Rightarrow m = \frac{C_2 \cdot (V_{e2} - V_{e1}) \cdot M \cdot V_{\text{fiolle}}}{V_0} = \frac{0,250 * (20,0 - 6,20) \cdot 10^{-3} * 93,14 * 100 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 3,213 \text{ g}$$

L'aniline s'est « probablement » légèrement dégradée car il n'y a pas de données pour réaliser un calcul d'erreur et ainsi savoir si la différence de masse observée est significative ( $\approx 1\%$ ).

9. Pour  $V = V_{e2}$ , on a une solution aqueuse contenant de l'aniline, espèce basique :

$$[\text{Ph-NH}_2] = \frac{n_{\text{aniline dosée}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_2 \cdot (V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V_1 + V_{\text{eau}} + V_{e2}} = \frac{2,50 \cdot 10^{-1} \cdot (20,0 - 6,20) \cdot 10^{-3}}{(10,0 + 20,0 + 70 + 20,0) \cdot 10^{-3}} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

En utilisant la méthode de la RP :

	mol.L <sup>-1</sup>	Ph-NH <sub>2</sub> (aq)	+ H <sub>2</sub> O(liq)	=	Ph-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (aq)	+ HO <sup>-</sup> (aq)	K° = K <sub>b</sub> = 10 <sup>-9,4</sup>
EI	0	2,9.10 <sup>-2</sup>	solvant		/	/	Q <sub>ri</sub> = 0 sens direct
Eint	x	2,9.10 <sup>-2</sup> - x	solvant		x	x	

$$\text{A l'équilibre : } Q_{r, \text{éq}} = K^\circ \Rightarrow \frac{x^2}{2,9 \cdot 10^{-2} - x} = 10^{-9,4}$$

Hypothèse : la RP est peu avancée et on considère que  $[\text{Ph-NH}_2] \approx 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$K^\circ = \frac{x^2}{2,9 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow x = \sqrt{2,9 \cdot 10^{-2} * K^\circ} = \sqrt{2,9 \cdot 10^{-2} * 10^{-9,4}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse :

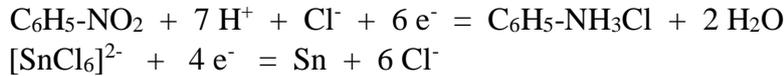
$$\frac{2,9 \cdot 10^{-2}}{x} = \frac{2,9 \cdot 10^{-2}}{3,4 \cdot 10^{-6}} \gg 10 \text{ donc l'avancement } x \text{ est bien négligeable devant } [\text{Ph-NH}_2]$$

$$[\text{HO}^-] = x = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\log 3,4 \cdot 10^{-6} = 5,5 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 5,5 = 8,5$$

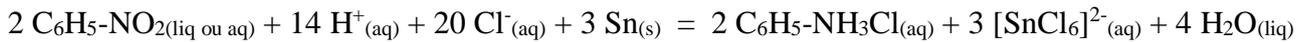
10. Le pH à la seconde équivalence est dans la zone de virage théorique de l'indicateur coloré ( $pK_a - 1$  ;  $pK_a + 1$ ). Le début du saut de pH est observé vers  $pH = 7$ , la fin du saut est observée vers  $pH = 10$ . Le volume de soude versé entre le début et la fin du saut étant très faible, on pourra détecter la seconde équivalence « à la goutte près » en présence de phénolphtaléine.
11. On peut proposer un titrage suivi par conductimétrie. La détection de la première équivalence à l'intersection de deux morceaux de droite sera plus précise que lors du titrage suivi par pH-métrie.

## II. Préparation de l'aniline par réduction du nitrobenzène

12. On écrit les deux  $\frac{1}{2}$  équations d'oxydo-réduction associées aux couples donnés dans l'énoncé.



D'où l'équation de la réaction modélisant la réduction du nitrobenzène par l'étain :



13. Détermination de la quantité d'étain Sn :

$$n_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} = \frac{45}{118,7} = 0,38 \text{ mol}$$

Détermination des quantités initiales d'ion  $\text{H}^+$  ou d'ion  $\text{Cl}^-$  :

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{0,37 * m_{\text{solution}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{0,37 * \rho_{\text{solution}} * V_{\text{solution}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{0,37 * 1,2 * 220}{1,01 + 35,45} = 2,7 \text{ mol}$$

	mol	$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 14 \text{H}^+ + 20 \text{Cl}^- + 3 \text{Sn} = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3\text{Cl} + 3 [\text{SnCl}_6]^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$				
EI	0	0,25	2,7	2,7	0,38	
Eint	$\xi$	$0,25 - 2\xi$	$2,7 - 14\xi$	$2,7 - 20\xi$	$0,38 - 3\xi$	$2\xi$
EF	0,125	0				0,25

Pour le nitrobenzène :  $\xi_{\text{max}} = 0,25/2 = 0,125 \text{ mol}$

Pour  $\text{Cl}^-$  :  $\xi_{\text{max}} = 2,7/20 = 0,135 \text{ mol}$

Pour l'étain :  $\xi_{\text{max}} = 0,38/3 = 0,127 \text{ mol}$

Le réactif limitant est le nitrobenzène, et  $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3\text{Cl}} = 2 * \xi_{\text{max}} = 2 * 0,125 = 0,25 \text{ mol}$

14. L'hydroxyde de sodium ajouté permet la formation d'aniline à partir du chlorure d'anilinium selon la réaction d'équation :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3\text{Cl}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2(\text{liq ou aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\text{Détermination de la quantité de NaOH : } n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{75}{40} = 1,9 \text{ mol}$$

$\Rightarrow$  le chlorure d'anilinium est totalement transformé en aniline.

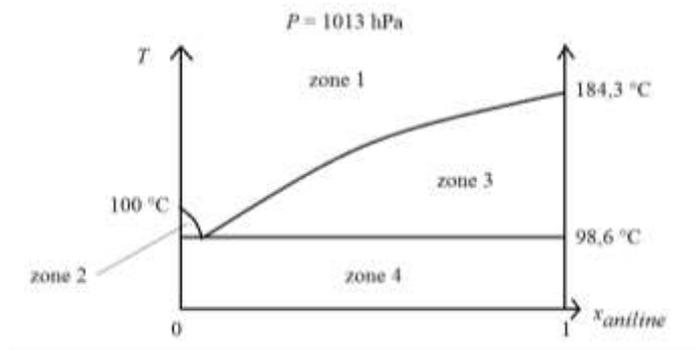
Il est à noter qu'une partie de la soude a également servi à neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique présent dans le milieu.

$$m_{\text{aniline}} = n_{\text{aniline}} \cdot M_{\text{aniline}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2} \cdot M_{\text{aniline}} = 0,25 \cdot 93,14 = 23 \text{ g}$$

15. Un montage d'entraînement à la vapeur comprend

- un système pour générer de la vapeur
- un ballon contenant le milieu réactionnel dans lequel arrive la vapeur d'eau, ballon surmonté d'une tête de colonne, d'un réfrigérant avec sa circulation d'eau et d'une allonge coudée
- un erlenmeyer pour la récupération du distillat

16.



Zone 1 : une phase vapeur qui renferme de l'eau et de l'aniline

Zone 2 : une phase vapeur qui renferme de l'eau et de l'aniline, et une phase liquide qui ne contient que de l'eau.

Zone 3 : une phase vapeur qui renferme de l'eau et de l'aniline, et une phase liquide qui ne contient que de l'aniline.

Zone 4 : deux phases liquides, une ne renfermant que de l'eau et l'autre ne renfermant que de l'aniline.

17. Système : {eau liquide, eau vapeur, aniline liquide, aniline vapeur}

X = 6 paramètres intensifs : P, T,  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}$ ,  $x_{\text{aniline}}^{\text{L}}$ ,  $x_{\text{aniline}}^{\text{V}}$

Y = 5 relations entre eux :  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} + x_{\text{aniline}}^{\text{V}} = 1$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} = 1$ ,  $x_{\text{aniline}}^{\text{L}} = 1$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \cdot P / (x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \cdot P^\circ)$$

$$\text{Ph-NH}_2(\text{liq}) = \text{Ph-NH}_2(\text{g}) \quad K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = x_{\text{aniline}}^{\text{V}} \cdot P / (x_{\text{aniline}}^{\text{L}} \cdot P^\circ)$$

$\nu = X - Y = 1$  or on a une contrainte : la pression est fixée à  $P = 1013 \text{ hPa}$

Donc il ne reste aucun degré de liberté : la température ne peut pas varier d'où le palier observé.

18. Il faut entraîner 0,25 mol d'aniline. La phase vapeur a la composition de l'hétéroazéotrope.

$$x_{\text{aniline}} = \frac{n_{\text{aniline}}}{n_{\text{aniline}} + n_{\text{eau}}} \Rightarrow n_{\text{eau}} = n_{\text{aniline}} \frac{1 - x_{\text{aniline}}}{x_{\text{aniline}}} = 0,25 \cdot \frac{1 - 0,044}{0,044} = 5,4 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} \cdot M_{\text{eau}} = 5,4 \cdot (2 \cdot 1,01 + 16,00) = 98 \text{ g}$$

En plus de l'aniline, le distillat renfermera également 98 g d'eau. Il faut donc introduire une masse d'eau plus importante dans le ballon pour réaliser l'entraînement à la vapeur d'eau.

19. L'aniline possède un doublet non liant sur l'atome d'azote. Ce doublet peut former un complexe avec le magnésium présent dans le sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$ .
20. Avant l'équivalence, il reste de l'eau en solution donc le diiode est totalement consommé. La solution reste incolore.  
Après l'équivalence, le diiode est versé en excès et ne réagit plus. La solution prend la couleur de la solution titrante.
21. Le transfert de charges au niveau de l'électrode n'est pas un facteur cinétiquement limitant, pour un système rapide.  
Dès que le potentiel imposé à l'électrode de travail s'écarte de la valeur d'équilibre (assimilée à  $E_{\text{Nernst}}$ ) l'intensité du courant est mesurable.
22.  $E_A$  est situé sur la vague d'oxydation de l'eau. Le couple associé est  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  dont la  $\frac{1}{2}$  réaction d'oxydoréduction est la suivante  $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

On peut déterminer le potentiel de Nernst  $E_2$  associé au couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  :

$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{4} \log \frac{a^4(\text{H}^+_{\text{aq}}) \cdot a(\text{O}_{2,\text{g}})}{a^2(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot P(\text{O}_2)}{c^{04} \cdot P^\circ}$$

$$E_2 = E^\circ_2 - 0,06 \cdot \text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} = 1,23 - 0,06 \cdot 7 + 0 = 0,81 \text{ V}$$

$E_A$  correspond au potentiel de Nernst additionné de la surtension anodique à courant nul associée au couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  sur électrode de platine :

$$E_A = E_2 + \eta_a = 0,81 + 0,50 = 1,31 \text{ V}$$

Par un raisonnement analogue, on détermine  $E_C$  situé sur la vague de réduction de l'eau. Le couple associé est  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  :  $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a^2(\text{H}^+_{\text{aq}})}{a(\text{H}_{2,\text{gaz}})} = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot P^\circ}{c^{02} \cdot P(\text{H}_2)}$$

$$E_1 = E^\circ_1 - 0,06 \cdot \text{pH} - \frac{0,06}{2} \log \frac{P(\text{H}_2)}{P^\circ} = 0 - 0,06 \cdot 7 + 0 = -0,42 \text{ V}$$

$$E_C = E_1 + \eta_c = -0,42 - 0,09 = -0,51 \text{ V}$$

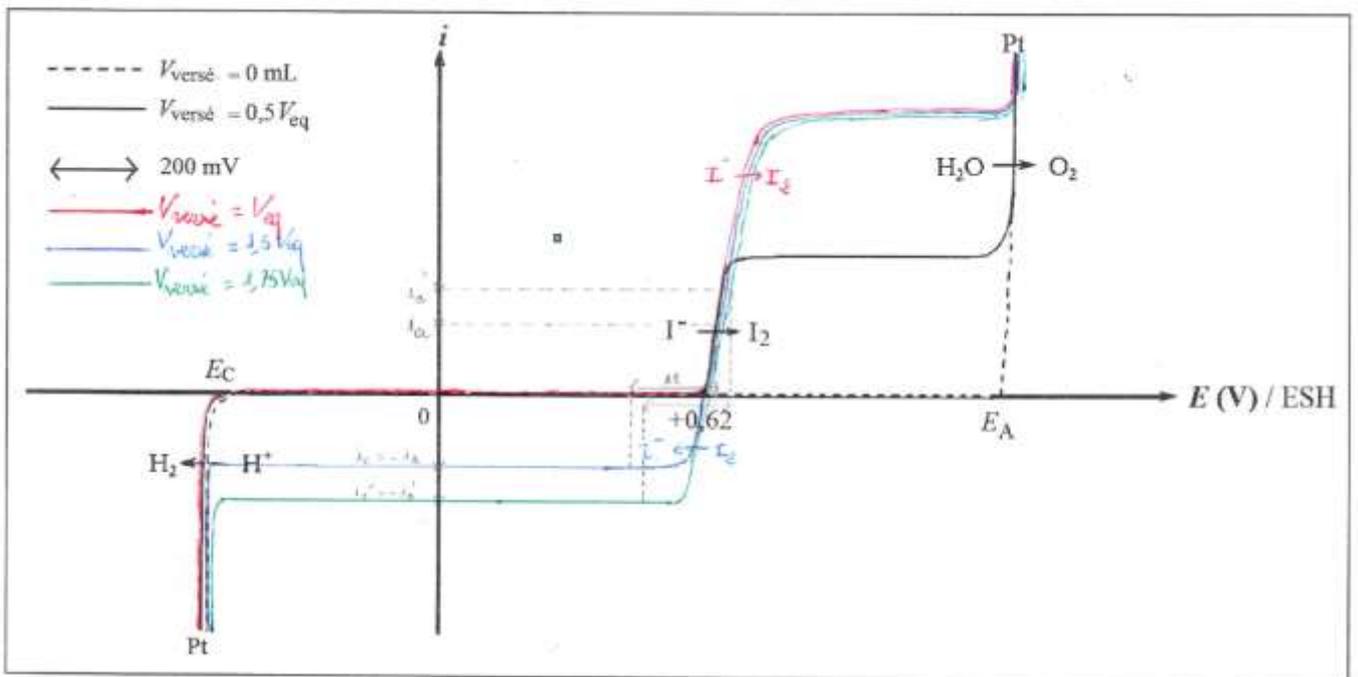
23. La diffusion des ions iodure  $\text{I}^-$  devient le facteur cinétiquement déterminant et limite la valeur du courant anodique.
24. Pour  $V = V_{\text{eq}}$ , on a, comme pour  $V = 0,5 V_{\text{eq}}$ , de l'eau et des ions iodure  $\text{I}^-$  comme espèces électro-actives. L'allure de la courbe  $i$ - $E$  est similaire à celle pour  $V = 0,5 V_{\text{eq}}$  sauf en ce qui concerne la hauteur du palier de diffusion : il y a deux fois plus d'ions  $\text{I}^-$  que pour  $V = 0,5 V_{\text{eq}}$ . Si on ne prend pas en compte une éventuelle dilution, on a un palier de diffusion deux fois plus élevé pour la vague d'oxydation des ions iodure.

Pour  $V > V_{eq}$ , on ne produit plus d'ion iodure et il n'y a pas d'autre espèce susceptible de s'oxyder donc la partie anodique de la courbe courant-potentiel n'est plus modifiée. Par contre,  $I_2$  est en excès et peut se réduire en ion iodure donc il apparait une vague cathodique due à la réduction du diiode.

Concernant la hauteur des paliers de diffusion pour la vague de réduction du diiode :

Pour  $V = 1,5 V_{eq}$ , la quantité de diiode est égale à la moitié de la quantité en ion iodure présente pour  $V = 0,5 V_{eq}$ , donc la hauteur du palier de diffusion de la vague de réduction du diiode est égale à la moitié de celle de la vague d'oxydation des ions iodure pour  $V = 0,5 V_{eq}$ .

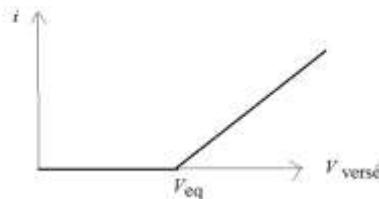
Pour  $V = 1,75 V_{eq}$ , la vague cathodique pour la réduction du diiode présente un palier de diffusion dont la hauteur est égale au 3/4 de celle de la vague d'oxydation des ions iodure pour  $V = 0,5 V_{eq}$ .



25. Il faut positionner la tension  $\Delta E = 200 \text{ mV}$  sur le faisceau de courbes obtenu à la question précédente.

Pour  $V < V_{eq}$ , l'intensité du courant  $i$  est nulle, la tension imposée est trop faible pour observer à la fois une oxydation et une réduction.

Pour  $V > V_{eq}$ , il est possible de positionner la tension imposée de façon à avoir un courant cathodique égal en valeur absolue au courant anodique et donc l'intensité du courant  $i$  augmente. L'intensité du courant est proportionnelle à la quantité de solution de diiode versée depuis l'équivalence, du moins au début.



26. Tant que l'échantillon dosé contient de l'eau, l'intensité du courant est nulle (situation où il n'y a que des ions iodure et de l'eau). Lorsque le milieu ne renferme plus d'eau susceptible de réagir avec le réactif de Karl Fischer, le diiode s'accumule alors en solution et l'intensité du courant augmente. Le volume à l'équivalence correspond au volume versé de réactif titrant au moment où l'intensité du courant  $i$  prend une valeur non nulle.

27. La première étape permet d'éliminer les traces d'eau contenues dans le milieu, en particulier dans le méthanol, traces qui pourraient fausser le titrage. Un volume de réactif de Karl Fischer (KF) égal à  $V_{pré} = 0,50$  mL est consommé pour réaliser le « séchage » du milieu.

La seconde étape permet d'étalonner le réactif de KF. Pour cela, on introduit une masse connue d'eau – 5 mg – si on considère une densité égale à 1 pour l'eau.

5  $\mu$ L d'eau (ou 5 mg) consomment  $V_{ét} - V_{pré} = 1,48 - 0,50 = 0,98$  mL de réactif de KF.

Ou encore, 1 mL de réactif de KF correspond à une masse d'eau de  $\frac{5}{0,98}$  mg.

Dans la 3<sup>ème</sup> étape, on réalise 5 titrages de la quantité résiduelle d'eau présente dans l'aniline.

Volume de réactif de KF	Masse d'eau titrée en mg	Pourcentage massique
$2,28 - 1,48 = 0,80$ mL	$\frac{5}{0,98} * 0,80$	$\frac{5}{0,98} * 0,80 * \frac{100}{125,3} = 3,257\%$
$3,04 - 2,28 = 0,76$ mL	$\frac{5}{0,98} * 0,76$	$\frac{5}{0,98} * 0,76 * \frac{100}{118,2} = 3,280\%$
$4,02 - 3,04 = 0,98$ mL	$\frac{5}{0,98} * 0,98$	$\frac{5}{0,98} * 0,98 * \frac{100}{148,9} = 3,358\%$
$5,06 - 4,02 = 1,04$ mL	$\frac{5}{0,98} * 1,04$	$\frac{5}{0,98} * 1,04 * \frac{100}{161,8} = 3,279\%$
$6,04 - 5,06 = 0,98$ mL	$\frac{5}{0,98} * 0,98$	$\frac{5}{0,98} * 0,98 * \frac{100}{156,4} = 3,197\%$

On réalise un calcul d'incertitude de type A sur les 5 titrages réalisés :

Valeur moyenne des pourcentages massiques obtenus pour les 5 titrages : 3,2742

Écart-type expérimental :  $\sigma = 0,0577$

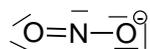
Incertitude-type :  $u = \sigma/5^{1/2} = 0,0258$

Incertitude élargie :  $U = t.u = 2,78 * 0,0258 = 0,0718$

Résultat du dosage avec un seuil de confiance à 95% : % eau =  $3,27 \pm 0,08$

### III. Réaction de diazotation de l'aniline pour l'obtention d'espèces colorées

28. Pour l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$ , il y a 9 doublets à positionner. Un schéma de Lewis possible est le suivant :



Pour l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , le schéma est le suivant :  $\langle \text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{H} \rangle$

29. L'acide nitreux intervient dans deux couples d'oxydoréduction et on peut envisager sa réaction de dismutation :





La réaction de dismutation est la suivante :



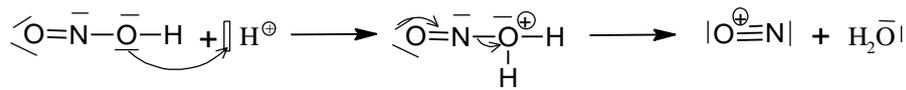
La combinaison linéaire permettant de déterminer la constante thermodynamique d'équilibre associée à la dismutation est :  $(5) = 2(3) - (4) \Rightarrow \Delta_r G^\circ_5 = 2 \Delta_r G^\circ_3 - \Delta_r G^\circ_4$

$$\Rightarrow -R.T.\ln K^\circ = -2F.E^\circ_3 + 2F.E^\circ_4 \Rightarrow R.T.\ln K^\circ = 2F.(E^\circ_3 - E^\circ_4)$$

$$\log K^\circ = 2(E^\circ_3 - E^\circ_4)/0,06 = 2*(0,98 - 0,94)/0,06 = 1,33 \Rightarrow K^\circ = 21$$

La réaction est légèrement en faveur des produits donc l'acide nitreux n'est pas stable. Il est préférable de le préparer juste avant son utilisation.

30. Le mécanisme met en jeu une première étape de protonation de l'acide nitreux suivi d'un départ d'eau :

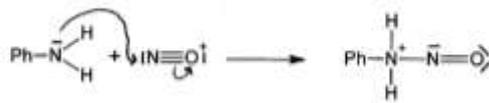


31. Pour l'ion nitrosonium, l'écriture de deux formes mésomères est possible :

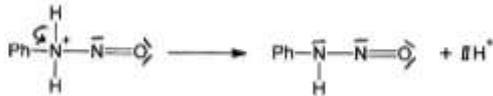


La présence d'une lacune électronique sur l'atome d'azote permet d'expliquer le caractère électrophile de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$ .

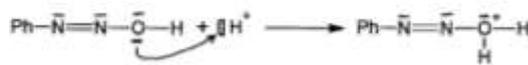
32. 1<sup>re</sup> étape



2<sup>e</sup> étape



4<sup>e</sup> étape



5<sup>e</sup> étape



33. La première étape du mécanisme est une addition nucléophile de l'aniline sur  $\text{NO}$ , on a globalement perdu une insaturation.

La seconde étape du mécanisme est une réaction acide-base.

La dernière étape du mécanisme est une élimination, on a globalement une insaturation supplémentaire.

34. L'eau est le solvant de la réaction, donc l'eau n'intervient pas dans la loi de vitesse. L'expression de la vitesse de disparition du chlorure de benzenediazonium est la suivante, pour une réaction d'ordre 1 :

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}]}{dt} = k \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}]$$

En intégrant l'équation différentielle, on obtient :  $\ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}]_0} = -k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl})}{n_0} = -k \cdot t$

A l'aide d'un tableau d'avancement, on peut écrire la relation entre la quantité initiale de chlorure de benzènediazonium et la quantité finale de diazote. On peut également déterminer la quantité de chlorure de benzènediazonium à un instant t en fonction de la quantité de diazote formé à l'instant t.

	mol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{N}_{2(\text{g})}$	
EI	0	$n_0$	/
Eint	x	$n_0 - x$	x
EF	$n_0$	0	$n_0$

$$\ln \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl})}{n_0} = -k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{n_0 - x}{n_0} = -k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{n_{\text{N}_2}(\text{final}) - n_{\text{N}_2}(t)}{n_{\text{N}_2}(\text{final})} = -k \cdot t$$

$$\text{N}_2 \text{ peut être assimilé à un gaz parfait } \Rightarrow \ln \frac{n_{\text{N}_2}(\text{final}) - n_{\text{N}_2}(t)}{n_{\text{N}_2}(\text{final})} = \ln \frac{V_{\text{N}_2}(\text{final}) - V_{\text{N}_2}(t)}{V_{\text{N}_2}(\text{final})} = -k \cdot t$$

35. On effectue la régression linéaire  $\ln \frac{V_{\text{N}_2}(\text{final}) - V_{\text{N}_2}(t)}{V_{\text{N}_2}(\text{final})} = f(t)$ .

Le coefficient de corrélation est  $r = -0,99993$ , on peut considérer que  $\ln \frac{V_{\text{N}_2}(\text{final}) - V_{\text{N}_2}(t)}{V_{\text{N}_2}(\text{final})} = f(t)$  est une droite. La réaction est bien d'ordre 1 par rapport à  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}$ .

Le coefficient directeur de la droite est égal à  $-0,588 \text{ h}^{-1}$ . Or d'après la précédente question, le coefficient directeur de la droite est aussi égal à  $-k$  donc  $k = 0,588 \text{ h}^{-1}$

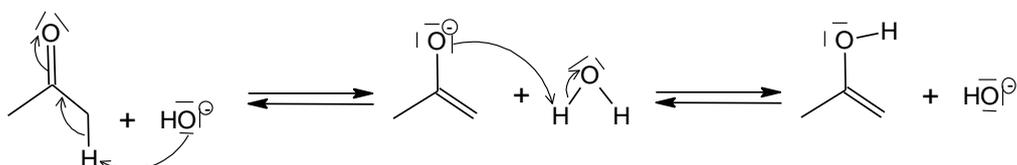
Pour  $t = t_{1/2}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}] = \frac{1}{2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl}]_0$  d'où  $t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0,588 = 1,18 \text{ h}$

36. A  $T_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $k_1 = 0,588 \text{ h}^{-1}$ . On cherche  $T_2$  qui permet d'avoir  $k_2 = 10 k_1$

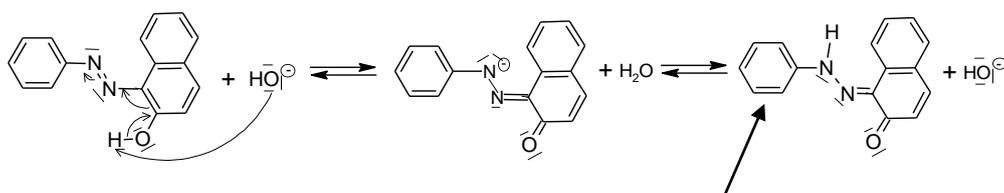
$$\left. \begin{array}{l} k_1 = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT_1}\right) \\ k_2 = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT_2}\right) \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \ln 10 = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \cdot \ln 10}{Ea}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{303} - \frac{8,31 \cdot \ln 10}{99100} = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \Rightarrow T_2 = 322 \text{ K} = 49 \text{ }^\circ\text{C}$$

37. La présence d'ion  $\text{HO}^-$  permet la déprotonation de la propanone pour former un ion énolate. La reprotonation de ce dernier conduit à la forme énol.



38. La déprotonation de la fonction phénol dans le jaune Soudan permet la formation d'un anion où la charge négative est située sur un des atomes d'azote.



Forme hydrazone du jaune Soudan

39. La bande à  $3391\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à l'élongation de la liaison N-H, la bande à  $1663\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à celle de la liaison C=O et la bande à  $1547\text{ cm}^{-1}$  à celle de la liaison N=C.

40. Le volume de la maille est le suivant :  $V = a.b.c.\sin \beta$

$$\rho = \frac{N.M}{V.N_A} \Rightarrow N = \frac{\rho.V.N_A}{M} = \frac{1294 * 582,8 * 1755 * 2493.10^{-36} * \sin 92,03^\circ * 6,02.10^{23}}{496,5.10^{-3}} = 3,998 \approx 4$$

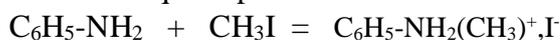
#### IV. Préparation et utilisation des sels d'ammonium

41.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$  est une amine primaire

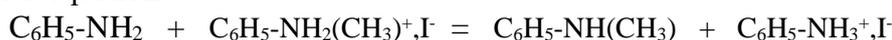
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH(CH}_3\text{)}$  est une amine secondaire

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+, \text{I}^-$  est un sel d'ammonium primaire

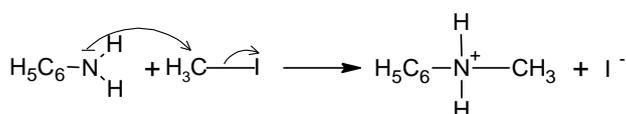
42. La première réaction qui se produit est une  $\text{S}_\text{N}2$  conduisant à un sel d'ammonium secondaire :



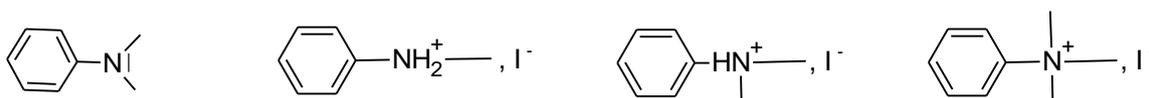
Ce sel d'ammonium secondaire est ensuite déprotonné par une base présente dans le milieu. Comme l'aniline est introduite en excès, cette molécule joue le rôle de base. On a donc une seconde réaction acide-base d'équation :



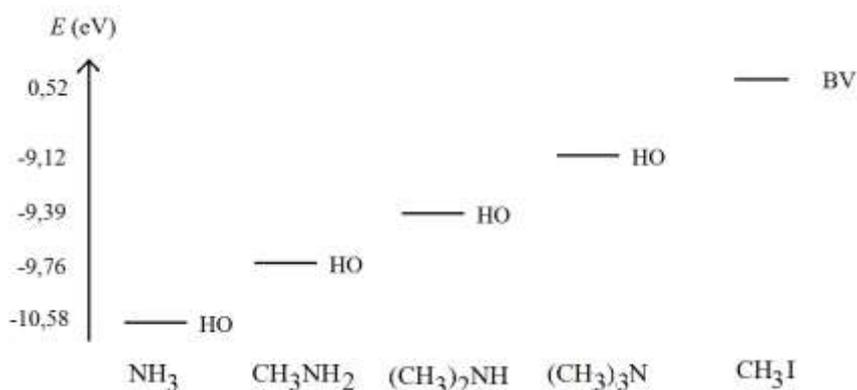
La première réaction est une  $\text{S}_\text{N}2$  car l'atome de carbone électrophile de  $\text{CH}_3\text{I}$  est peu encombré. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



43. Il peut se former une amine tertiaire et des sels d'ammonium secondaire, tertiaire et quaternaire.



44. L'amine joue le rôle du nucléophile. Dans l'interaction principale, elle met en jeu son orbitale la plus haute occupée HO. CH<sub>3</sub>I joue le rôle de l'électrophile donc il met en jeu son orbitale la plus basse vacante BV.



Plus la classe de l'amine est élevée, plus l'écart d'énergie entre sa HO et la BV de CH<sub>3</sub>I est faible, plus la réaction d'alkylation est rapide. Il est donc plus facile de préparer un sel d'ammonium quaternaire que n'importe quel composé de classe intermédiaire.

45. Règle de Klechkowski : les sous-couches sont remplies de sorte que la somme (n+l) soit strictement croissante. A (n+l) identique, la sous-couche de plus petit n est remplie en premier.

Principe de Pauli : dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un de ses quatre nombres quantiques parmi n, l, m<sub>l</sub> et m<sub>s</sub>.

46. Selon Klechkowski, on obtient pour Ru : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup>

Couche externe en 5s<sup>2</sup> donc Ru est situé dans la cinquième ligne du tableau périodique.

Ru : [gaz rare] 4d<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> donc Ru est situé dans la huitième colonne du tableau périodique.

47. Les électrons de valence sont ceux des sous couches de nombre quantique principal n le plus grand donc n = 6, soit l'électron de la sous-couche 6s.

Les électrons de valence sont aussi ceux des sous-couches avec n < 6 et non saturées donc ici 5d<sup>9</sup>.

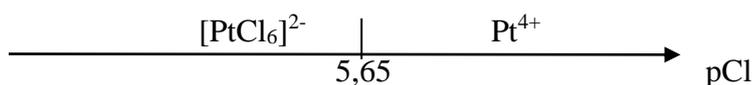
En tout, il y a 10 électrons de valence dans le platine.

48. Si l'élément est dans la même colonne que le platine, il a aussi 10 électrons de valence donc 2 électrons de valence supplémentaires par rapport au ruthénium (Z = 44) donc il s'agit du palladium (Z = 46).

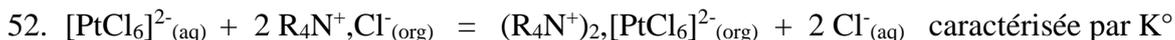
49. L'ion complexe est l'ion hexachloroplatinate (IV)

50. A la frontière sur le diagramme, [Pt<sup>4+</sup>] = [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>]

$$\beta_6 = \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}]}{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6} \Rightarrow [\text{Cl}^-]^6 = \frac{1}{\beta_6} \Rightarrow 6 \log[\text{Cl}^-] = -\log \beta_6 \Rightarrow \text{pCl} = \frac{\log \beta_6}{6} = 5,65$$



51. Sur la figure 10, plus  $K$  est grand, plus on a extrait d'ions platine de la phase aqueuse. Il est donc préférable de prendre un sel de chlorure d'ammonium quaternaire.



On part d'un état d'équilibre où  $K^\circ = Q_r$ . Si on augmente la concentration en acide chlorhydrique dans la phase aqueuse, la concentration en ion chlorure augmente alors  $Q_r$  augmente.

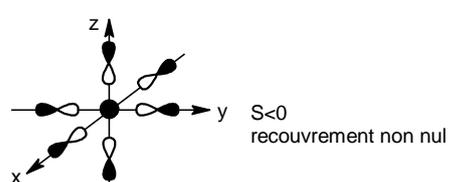
Si  $Q_r$  augmente alors  $Q_r > K^\circ$  donc l'affinité est négative et d'après le critère d'évolution  $\mathcal{A}.d\xi \geq 0$ , la variation de l'avancement  $d\xi$  doit être négative, donc on déplace l'équilibre d'extraction dans le sens indirect. On peut également raisonner sur le signe de l'enthalpie libre de réaction pour conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre.

53.

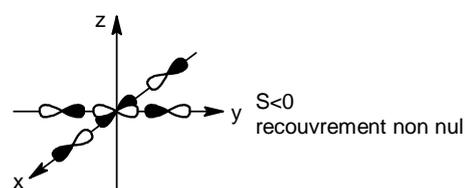
Orbitale	6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5d <sub>z<sup>2</sup></sub>	5d <sub>yz</sub>	5d <sub>xy</sub>	5d <sub>xz</sub>
xOy	S	S	S	A	S	S	A	S	A
xOz	S	S	A	S	S	S	A	A	S
yOz	S	A	S	S	S	S	S	A	A
Orbitale	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$			
xOy	S	S	S	S	A	S			
xOz	S	S	S	A	S	S			
yOz	S	S	S	S	S	A			

54. Le groupe de 6 orbitales est l'ensemble des orbitales qui sont symétriques par rapport à chacun des 3 plans xOy, xOz et yOz, ensemble noté groupe « SSS ». Ce groupe contient les orbitales 6s ; 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> ; 5d<sub>z<sup>2</sup></sub>,  $\Psi_1$  ;  $\Psi_2$  et  $\Psi_3$ .

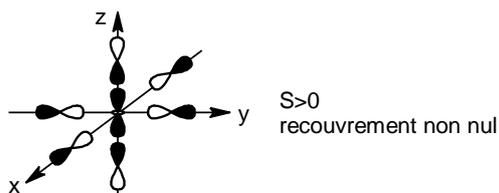
Les interactions entre la 6s et la  $\Psi_1$ , entre la 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> et  $\Psi_2$  et entre la 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> et la  $\Psi_3$  conduisent à des recouvrements non nuls.



interaction entre la 6s et la  $\Psi_1$



interaction entre la 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> et  $\Psi_2$



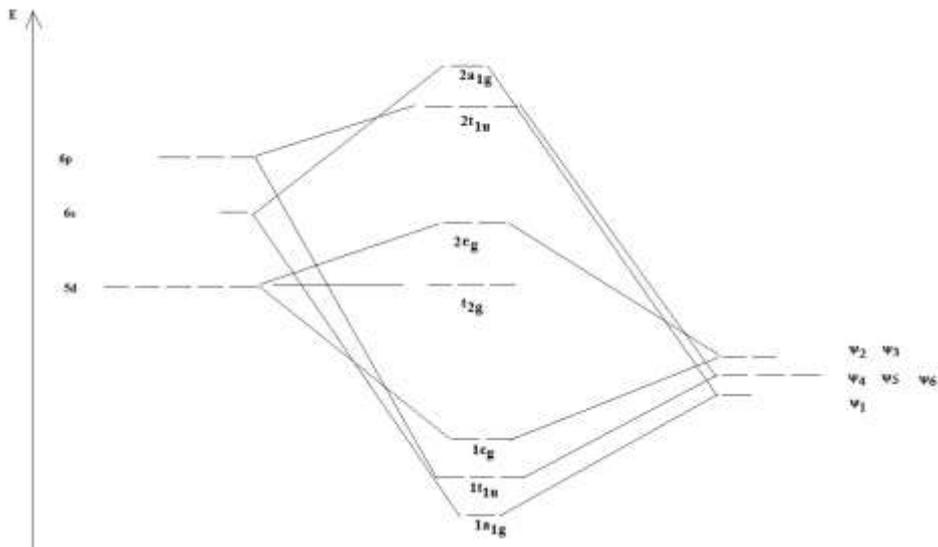
interaction entre la 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> et la  $\Psi_3$

55. Pour conduire à des recouvrements non nuls, les orbitales des deux fragments doivent avoir les mêmes propriétés de symétrie par rapport aux 3 plans xOy, xOz et yOz. On distingue alors le

- groupe « SSA » avec une interaction à 2 orbitales : 6p<sub>x</sub> et  $\Psi_6$
- groupe « SAS » avec une interaction à 2 orbitales : 6p<sub>y</sub> et  $\Psi_4$
- groupe « ASS » avec une interaction à 2 orbitales : 6p<sub>z</sub> et  $\Psi_5$

Les orbitales atomiques  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$  et  $5d_{yz}$  n'interagissent avec aucune orbitale du fragment  $Cl_6$ .

56.

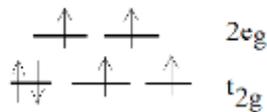


57. Le niveau  $t_{2g}$  correspond aux orbitales atomiques  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$  et  $5d_{yz}$  qui n'interagissent avec aucune orbitale du fragment  $Cl_6$  donc les orbitales moléculaires du niveau  $t_{2g}$  ont un caractère non liant.

58. Les orbitales du bloc d sont celles du niveau  $t_{2g}$ , non liantes donc identiques aux orbitales atomiques de la sous-couche 5d du platine. Il y a aussi les orbitales du niveau  $2e_g$ , qui sont plus proches en énergie du niveau 5d (que celles du niveau  $1e_g$ ) et dont la contribution principale provient des orbitales atomiques 5d du platine.

59.  $Pt^{4+} : [Xe] 4f^{14} 5d^6 6s^0$

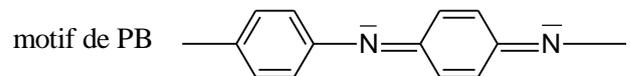
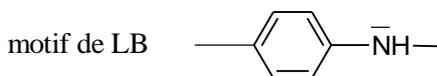
60. En ne considérant que la contribution du ligand, on anticipe un complexe en champ faible avec le remplissage suivant du bloc d :



L'existence d'électrons célibataires confère au complexe des propriétés paramagnétiques.

## V. Polymère de l'aniline

61. Les motifs des deux polymères de l'aniline sont les suivants :



62. Le polymère qui n'absorbe pas, ou presque pas, dans le visible est incolore (ou jaune pâle) donc la courbe 2 correspond à la forme LB sur la figure 14.

La forme PB étant violette, la couleur absorbée par cette forme est la couleur complémentaire au violet, soit le jaune. De même, la forme EB étant bleue, la couleur absorbée par cette forme est l'orange, couleur caractérisée par une longueur d'onde plus grande que celle associée au jaune.

La courbe 1 présentant un maximum d'absorption à une plus grande longueur d'onde que celui présent dans la courbe 3, on peut attribuer la courbe 1 à la forme EB. Par conséquent, la courbe 3 est celle correspondant à la forme PB.

63. La bande d'absorption correspond à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  commune à tous les spectres.
64. En A, on a le potentiel le plus faible donc la forme la plus réduite du PANi soit LB incolore ou jaune pâle. Ensuite lorsque le potentiel augmente, on a successivement les formes EB puis PB qui sont de plus en plus oxydées. La couleur passe par le bleu puis par le violet. Pour la vague de réduction, le changement de couleur observé est inversé.
65. Pour un isolant et un semi-conducteur : la bande de conduction BC est au-dessus de la bande de valence BV. Dans les deux cas, la BV est saturée et la BC est vacante à 0 K. Pour un isolant électrique, le gap (ou la bande interdite) entre la BC et la BV est très grand. Il est plus petit pour un semi-conducteur.

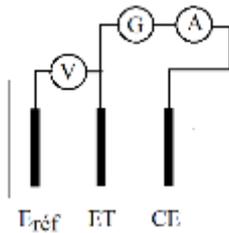
Pour un conducteur : on peut avoir comme schéma une BV saturée en dessous d'une BC partiellement remplie (comme pour Na par exemple : BV = bande 2p, BC = bande 3s) ou le chevauchement d'une BV saturée et d'une BC vacante (comme pour Mg par exemple : BV = bande 3s, BC = bande 3p).

66. Ge :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$     Ga :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$     As :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

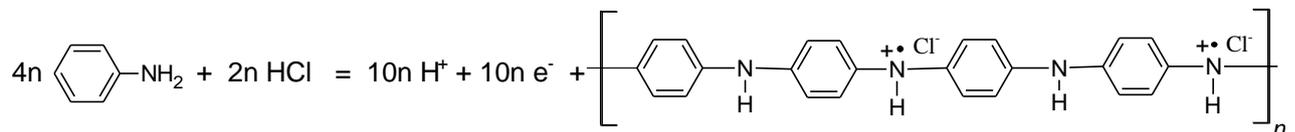
Dopage de type n : on remplace par exemple quelques atomes de germanium Ge par des atomes d'arsenic As dans la structure cristalline du germanium. Il y a un excès d'électrons, particules chargées négativement, d'où on observe un dopage de type n, n pour négatif. Il apparaît un niveau d'énergie (dû aux OA de As occupées par les électrons supplémentaires) dans le gap, situé en dessous de la BC. L'énergie nécessaire pour obtenir un mouvement d'électrons est plus faible donc le germanium ainsi modifié est plus conducteur d'où le terme de dopage.

Dopage de type p : on remplace par exemple quelques atomes de germanium par des atomes de gallium Ga dans la structure cristalline du germanium. Il y a un défaut d'électrons dans la BV ou apparition de trous d'où on observe un dopage de type p, p pour positif. Il apparaît un niveau d'énergie (dû aux OA de Ga vacantes) dans le gap, situé au-dessus de la BV. L'énergie nécessaire pour obtenir un mouvement d'électrons est plus faible donc le germanium ainsi modifié est plus conducteur d'où le terme de dopage.

67. Il y a un défaut d'électrons au niveau des atomes d'azote donc il s'agit d'un dopage de type p.
68. La forme EB (bleue) n'est pas dopée donc le gap à franchir par les électrons est plus grand que dans la forme ES (verte) dopée. La longueur d'onde absorbée par la forme EB est donc plus petite que celle absorbée par la forme ES. Une molécule bleue absorbe donc bien une longueur d'onde plus petite qu'une molécule verte. Les observations sont donc compatibles avec le fait que la forme ES soit dopée.
69. L'électrode de référence ne doit pas être parcourue par un courant. Il est donc nécessaire d'utiliser une contre-électrode CE.  
L'électrode ET correspond à l'électrode de travail et l'électrode  $E_{\text{réf}}$  correspond à l'électrode de référence.



70. La réaction d'oxydation de l'aniline en présence d'acide chlorhydrique, et conduisant à la forme ES du polyaniline dont la formule est donnée figure 16, est la suivante :



71. On peut définir le rendement faradique de la synthèse par le rapport entre la masse obtenue de polymère et la masse théorique (ou attendue) de polymère :  $\text{rendement} = \frac{m_{\text{ES}}}{m_{\text{ES théorique}}} * 100$

$$m_{\text{ES théorique}} = n_{\text{ES}} \cdot M_{\text{ES}}$$

La formule brute de la partie entre crochet dans la figure 16 est  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4$ , ce qui correspond à une masse molaire  $M_{\text{motif}} = 435,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\text{D'après l'équation de la question 70 : } n_{\text{ES}} = \frac{n_{e^-}}{10 \cdot n} \Rightarrow m_{\text{ES théorique}} = n_{\text{ES}} \cdot M_{\text{ES}} = \frac{n_{e^-}}{10 \cdot n} \cdot n \cdot M_{\text{motif}} = \frac{n_{e^-} \cdot M_{\text{motif}}}{10}$$

La quantité d'électrons est liée à l'intensité du courant utilisé lors de la synthèse :

$$I \cdot \Delta t = n_{e^-} \cdot F \Rightarrow n_{e^-} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta t}{F}$$

$$m_{\text{ES théorique}} = \frac{n_{e^-} \cdot M_{\text{motif}}}{10} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta t \cdot M_{\text{motif}}}{10 \cdot F} = \frac{j \cdot S \cdot \Delta t \cdot M_{\text{motif}}}{10 N_A \cdot e} = \frac{46 * 22 \cdot 10^{-4} * 3600 * 435,38}{10 * 6,02 \cdot 10^{23} * 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,165 \text{ g} = 165 \text{ mg}$$

$$\text{Calcul du rendement : } \text{rendement} = \frac{m_{\text{ES}}}{m_{\text{ES théorique}}} * 100 = \frac{96}{165} * 100 = 58\%$$

72. Que ce soit sur une fibre naturelle (coton) ou une fibre synthétique (polyester), le dépôt d'un film de PANi rend le textile conducteur.

La conductivité augmente avec la température T, on retrouve une caractéristique des semi-conducteurs.

La conductivité dépend du contre ion utilisé :  $\sigma_{\text{Br}} > \sigma_{\text{Cl}} > \sigma_{\text{F}}$ . L'atome de brome Br étant plus gros que l'atome de chlore Cl ou que celui de fluor F, la taille du nuage électronique favorise la mobilité des électrons de valence.

73. L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est une base. Elle réagira avec l'acide chlorhydrique contenu dans la forme dopée du PANi. On observera un passage de la forme ES à la forme EB du polyaniline en présence d'ammoniac.

Cela se traduira par un changement de couleur ou par une diminution de la conductivité du film sensible.