

Les données sont regroupées en fin d'énoncé. Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données et toutes les réponses doivent être justifiées.

## I À propos des énamines

Le but de ce problème est d'étudier la structure, la réactivité et une voie de synthèse des énamines et de montrer leur intérêt en synthèse organique.

### I.A – Modélisation de structure

L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine, molécule dont la structure est  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$ .

**I.A.1)** Justifier le nom d'énamine donné aux molécules présentant le groupe fonctionnel caractéristique.

**I.A.2)** Quel est le nombre d'électrons délocalisés dans la molécule d'éthénamine ? Modéliser la délocalisation par l'écriture de formules mésomères.

**I.A.3)** Justifier qualitativement les propriétés nucléophiles d'une énamine. Pourquoi peut-on qualifier une énamine de nucléophile « ambident » ?

### I.B – Application à l'étude de la réactivité nucléophile

L'étude de la réactivité nucléophile des énamines est modélisée par l'étude de l'éthénamine. Les résultats obtenus seront généralisés dans la suite du problème à l'ensemble des énamines.

Les calculs en théorie de Hückel simple appliqués à la structure précédente, en utilisant les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  pour l'atome de carbone et  $\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$  et  $\beta_{\text{CN}} = 0,8\beta$  pour l'atome d'azote, conduisent aux résultats suivants

- énergies des orbitales moléculaires (OM)  $\pi$  de l'éthène :  $E_1 = \alpha + \beta$  et  $E_2 = \alpha - \beta$  ;
- énergies des OM  $\pi$  de l'éthénamine :  $E_A = \alpha + 1,9\beta$ ,  $E_B = \alpha + 0,7\beta$  et  $E_C = \alpha - 1,1\beta$  ;
- expressions  $\psi_i$  des OM  $\pi$  de l'éthénamine :

$$\psi_1 = 0,24\phi_1 + 0,47\phi_2 + 0,85\phi_3$$

$$\psi_2 = 0,72\phi_1 + 0,49\phi_2 - 0,48\phi_3$$

$$\psi_3 = 0,65\phi_1 - 0,73\phi_2 + 0,22\phi_3$$

où  $\phi_i$  représente l'orbitale atomique (OA) centrée sur l'atome  $i$  en utilisant la numérotation donnée **figure 1**.

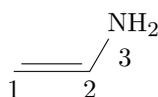


Figure 1

**I.B.1)** Donner une représentation conventionnelle de l'OM  $\psi_1$  tenant compte des valeurs et des signes relatifs des coefficients de la combinaison linéaire.

**I.B.2)** Attribuer à chaque OM  $\psi_i$  l'énergie  $E_X$  qui lui correspond, en justifiant simplement la réponse.

**I.B.3)** Quelles sont les orbitales HO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et BV (plus basse orbitale moléculaire vacante) de l'éthénamine ?

**I.B.4)** L'énergie de résonance d'une molécule conjuguée est définie comme la différence entre l'énergie de la plus stable des structures hypothétiques (en supposant les électrons localisés) et l'énergie de la molécule réelle. Exprimer l'énergie de résonance de l'éthénamine en fonction de  $\beta$ .

**I.B.5)** Quel est, sous contrôle orbitalaire, le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine ?

**I.B.6)** À partir des OM, il est possible de déterminer  $d_j$  la densité électronique  $\pi$  (exprimée en nombre d'électrons) de chaque atome  $j$  en utilisant l'expression  $d_j = \sum n_i c_{ij}^2$  où  $n_i$  représente le nombre d'électrons situés dans l'OM  $i$  et  $c_{ij}$  le coefficient de l'OA de l'atome  $j$  dans l'OM  $i$  (en effectuant la somme sur l'ensemble des OM occupées). Déterminer la densité électronique des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.

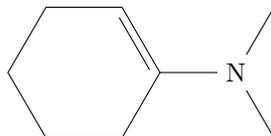
**I.B.7)** La charge nette  $q_j$  d'un atome  $j$  représente la différence entre le nombre d'électrons  $\pi$  apportés par cet atome dans la délocalisation et  $d_j$  la densité électronique  $\pi$  de cet atome engagé dans la molécule.

- Déterminer la charge nette des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.
- En déduire le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine lorsque la réaction est soumise à un contrôle de charge. Comparer le résultat à celui qui est obtenu lors d'un contrôle orbitalaire.

### I.C – Synthèse d'énamines

Les énamines sont obtenues par condensation d'une amine secondaire sur un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone).

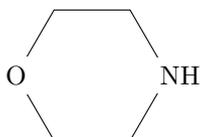
**I.C.1)** L'énamine B est obtenue par réaction entre la diméthylamine (ou N-méthylméthanamine) et la cyclohexanone ; sa formule topologique est représentée **figure 2**.



**Figure 2** Formule topologique de l'énamine B

- Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'énamine B.
- Sachant que la réaction précédente est catalysée par les acides de Brønsted, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de l'énamine B dans ces conditions.

**I.C.2)** L'énamine C (4-(1-cyclohexényl)morpholine) est synthétisée à partir de cyclohexanone et de morpholine dont la formule est donnée **figure 3**.

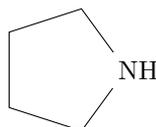


**Figure 3** Formule topologique de la morpholine

La préparation s'effectue selon le mode opératoire suivant : une solution préparée par dissolution dans 300 mL de toluène (ou méthylbenzène) de 147 g de cyclohexanone, de 157 g de morpholine et de 2 g d'acide paratoluènesulfonique est chauffée pendant 2 heures dans un ballon surmonté par un tube décanteur de Dean et Stark. Après distillation azéotropique, extraction et purification, 200 g d'énamine C sont isolés.

- Déterminer le rendement de la synthèse de l'énamine C.
- Sachant que les coordonnées de l'hétéroazéotrope sont 0,54 (exprimée en fraction molaire en eau) et 84°C sous une pression de 1 bar, tracer l'allure du diagramme binaire isobare eau-toluène, en supposant que ces espèces sont totalement non miscibles à l'état liquide. Compléter le diagramme avec la nature des phases présentes dans les différents domaines.
- Quel est l'intérêt de la distillation azéotropique dans le cadre de la synthèse de l'énamine C ?
- Calculer le volume minimal  $v$  de toluène ( $v$  exprimé en mL) nécessaire à l'obtention de 200 g d'énamine après distillation azéotropique.
- Proposer des conditions opératoires permettant de régénérer la cyclohexanone à partir de l'énamine C.

**I.C.3)** Si on fait réagir la 2-méthylcyclohexanone et la pyrrolidine (cf **figure 4**) en catalyse acide, deux énamines D et D' sont a priori susceptibles de se former. Expérimentalement, on constate que seule l'énamine D présentant la double liaison la moins substituée se forme. Donner les structures topologiques des énamines D et D', commenter le résultat obtenu et proposer une interprétation.



**Figure 4** Formule topologique de la pyrrolidine

## I.D – Intérêt des énamines en synthèse organique

L'intérêt des énamines en synthèse est illustré sur les deux exemples suivants.

### I.D.1) Alkylation des composés carbonylés

On souhaite préparer le 2-méthylpropanal à partir du propanal.

*Première méthode.* Le propanal est placé en milieu basique, puis on ajoute un équivalent de bromométhane. Malheureusement, on n'obtient pas le 2-méthylpropanal attendu mais un composé E de formule brute  $C_6H_{12}O_2$ . Ce produit E est d'ailleurs aussi obtenu sans addition de bromométhane.

a) Donner le mécanisme de la formation et la structure du produit E, ainsi que son nom en nomenclature officielle.

*Seconde méthode.* On fait d'abord réagir le propanal en présence de pyrrolidine en catalyse acide. L'énamine obtenue est alors opposée à un équivalent de bromométhane. On obtient alors un composé ionisé F (il s'agit d'un bromure d'iminium) dont l'hydrolyse en milieu acide conduit au 2-méthylpropanal.

b) Donner la structure de l'énamine formée par action de la pyrrolidine sur le propanal.

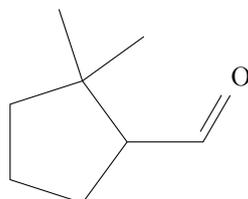
c) En prenant en compte la réactivité des énamines, proposer une structure pour le bromure d'iminium F. Quelle est la nature de la réaction se produisant sur le bromométhane ?

d) Montrer, à l'aide d'un mécanisme, que l'hydrolyse de F conduit bien au 2-méthylpropanal.

### I.D.2) Synthèse d'une allomone

Une allomone est une substance naturelle produite par un organisme (plante ou animal) susceptible d'interagir avec un être vivant pour donner à l'espèce émettrice des effets bénéfiques (la pollinisation des plantes constitue un exemple bien connu de l'effet d'une allomone). Le but de cette partie est d'étudier la synthèse de la polyzonimine qui est une allomone de défense d'un millipède.

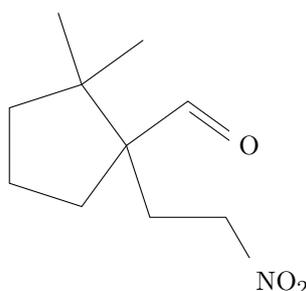
On forme l'énamine G par réaction de la morpholine sur le 2,2-diméthylcyclopentanecarbaldéhyde (cf **figure 5**).



**Figure 5** Formule topologique du 2,2-diméthylcyclopentanecarbaldéhyde

a) Donner la structure de l'énamine G.

On fait réagir l'énamine G avec le nitroéthène de structure  $CH_2=CH-NO_2$ . Après réaction, extraction et hydrolyse, on isole le composé H dont la structure est donnée **figure 6**.



**Figure 6** Formule topologique du composé H

b) Donner le schéma de Lewis du nitroéthène qui satisfasse aux règles de stabilité maximale.

c) Montrer à l'aide de l'écriture d'une autre formule mésomère du nitroéthène que l'un des atomes de carbone constitue un site électrophile.

d) En comparant les effets électroniques des groupes  $NH_2$  et  $NO_2$  (que l'on indiquera), comparer qualitativement le niveau des orbitales frontières de l'éthénamine et du nitroéthène. Comparer alors qualitativement le pouvoir électrophile et nucléophile de l'éthénamine et du nitroéthène.

e) Dans le cadre d'un contrôle frontalier, quel type de réaction peut-on envisager entre l'énamine G et le nitroéthène ? Proposer une structure pour le composé formé par la réaction entre l'énamine et le nitroéthène. Montrer que l'hydrolyse de ce composé conduit bien au produit H.

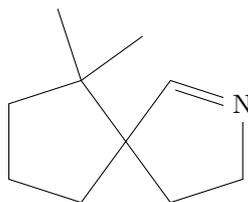
On protège le groupe carbonyle de H, puis on transforme le groupe nitro  $NO_2$  en groupe amino  $NH_2$  par action de l'étain (Sn) en milieu acide puis neutralisation du milieu.

f) Rappeler les conditions opératoires usuellement utilisées pour protéger le groupe carbonyle et donner la structure du composé I obtenu après protection du groupe carbonyle de H.

g) Donner la structure du composé J obtenu après réduction et neutralisation.

h) Sachant que l'étain est oxydé à son degré d'oxydation maximal, donner l'équation de la réaction d'oxydo-réduction (avant neutralisation). Il est recommandé d'utiliser une écriture simplifiée du composé H.

On hydrolyse J en milieu acide, ce qui permet de régénérer le groupe carbonyle et de réaliser une réaction intramoléculaire conduisant à l'allomone recherchée K, représentée **figure 7**.



**Figure 7** Formule topologique du composé K

i) Expliquer la nature des réactions ayant lieu après la déprotection et proposer un mécanisme réactionnel.

j) Combien de stéréoisomères de configuration présente l'allomone obtenue ?

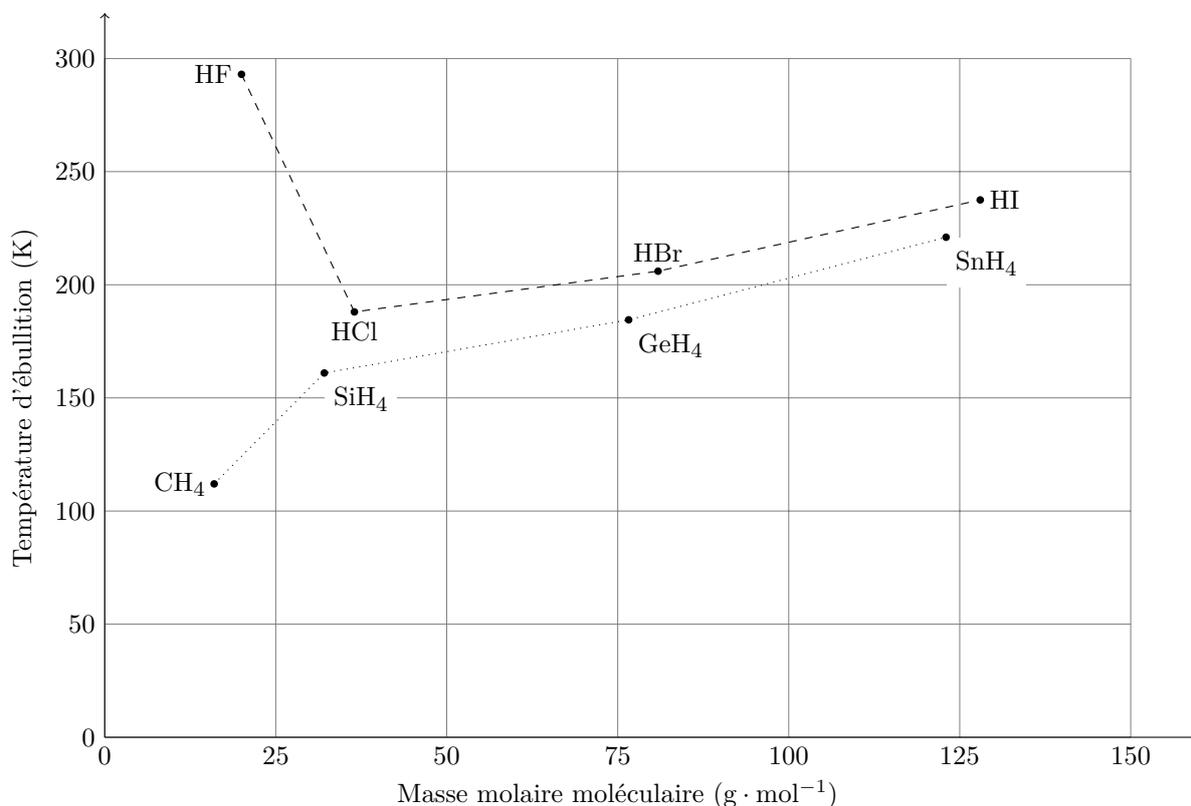
## II Interactions physico-chimiques

Dans cette partie, seront abordées différents types d'interactions physico-chimiques, illustrées à travers l'étude de la structure et des propriétés physico-chimiques d'édifices covalents, moléculaires, ioniques et métalliques.

### II.A – Les interactions faibles

#### II.A.1) Températures de changement d'état

La **figure 8** représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.



**Figure 8** Températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 à 17

a) Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 ?

b) Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?

c) Interpréter l'« anomalie apparente » observée pour HF.

## II.A.2) Polymères du fluorure d'hydrogène

Des expériences de diffraction électronique et des calculs quantiques mettent en évidence le fait que le fluorure d'hydrogène HF peut s'associer en polymères  $(\text{HF})_n$ . À l'état solide le fluorure d'hydrogène se présente notamment sous forme de longues chaînes en « zig-zag ». À l'état gazeux on observe principalement les formes suivantes : le monomère HF, le dimère  $(\text{HF})_2$  et l'hexamère  $(\text{HF})_6$ .

a) Justifier l'existence de structures polymériques  $(\text{HF})_n$ , issues de l'association de plusieurs molécules de fluorure d'hydrogène.

b) Proposer une représentation schématique du dimère  $(\text{HF})_2$ , l'angle HFH étant voisin de  $120^\circ$ .

L'étude structurale de l'hexamère  $(\text{HF})_6$  a mis en évidence une structure cyclique, qui peut être représentée de façon analogue à un cyclohexane en conformation chaise, dans lequel les atomes de fluor occupent les sommets du cycle et les enchaînements FHF sont linéaires.

c) Proposer une représentation schématique de l'hexamère.

d) Dans cette structure, deux longueurs de liaison HF ont été observées, respectivement égales à 92 pm et 161 pm. Faire apparaître ces deux longueurs sur le schéma précédent, en justifiant brièvement.

La densité du fluorure d'hydrogène gazeux par rapport à l'air a été mesurée, sous 1 bar, à différentes températures. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous.

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	22	36	48	62	70
$d$	1,97	1,09	0,750	0,694	0,691

e) En négligeant la présence du dimère dans la phase gazeuse, exprimer la fraction molaire du monomère HF en phase gazeuse en fonction de  $d$  et de la masse molaire du fluorure d'hydrogène  $M_{\text{HF}}$ . La calculer pour toutes les valeurs de températures indiquées.

f) Justifier qualitativement l'évolution de la densité  $d$  lorsque la température augmente.

g) Déterminer, aux différentes températures de l'expérience, la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction de dissociation de l'hexamère d'équation (1).



h) On se place dans l'approximation d'Ellingham. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction de dissociation de l'hexamère.

i) En déduire la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène dans l'hexamère  $(\text{HF})_6$ .

## II.B – La liaison ionique

### II.B.1) Les ions halogénure

a) Donner la position relative des éléments chlore et fluor dans la classification périodique. Comparer qualitativement l'électronégativité des atomes de chlore et de fluor.

b) Attribuer à chaque anion (chlorure et fluorure) le rayon  $R^-$  qui lui correspond (136 et 181 pm). Affecter à chaque anion la polarisabilité  $\alpha$  qui lui correspond ( $13 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  et  $46 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ) en justifiant simplement la réponse.

### II.B.2) La liaison ionique : structures modèles de type A-B

a) Représenter la maille conventionnelle du chlorure de césium CsCl. Rappeler la coordinence des ions dans une structure de type chlorure de césium CsCl. Montrer que, dans le cadre d'un modèle ionique, un composé AB de stœchiométrie 1-1 adoptera une structure de type CsCl si le rapport des rayons ioniques vérifie une condition que l'on déterminera précisément.

b) Représenter la maille conventionnelle du chlorure de sodium NaCl. Déterminer l'intervalle dans lequel doit être compris le rapport des rayons ioniques pour une structure de type NaCl.

c) En supposant la structure ionique, représenter la maille conventionnelle d'une structure de type blende. Donner la coordinence des ions et l'intervalle du rapport des rayons des ions pour qu'un composé de stœchiométrie 1-1 adopte une structure de type blende.

### II.B.3) Les limites du modèle : structure cristalline des halogénures d'ammonium

a) Déterminer la géométrie de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ . Comparer qualitativement les angles de liaison dans les édifices ammoniac et ammonium.

b) Le chlorure d'ammonium cristallise dans une structure de type CsCl de paramètre de maille  $a = 380 \text{ pm}$ . En adoptant pour le rayon des ions ammonium la valeur de 148 pm, montrer que le contact a lieu entre les anions et les cations. Le rapport des rayons ioniques dans la structure du chlorure d'ammonium est-il en accord avec la condition déterminée précédemment ?

c) Quel est, du chlorure ou du fluorure d'ammonium, le cristal qui présente le caractère ionique le plus marqué ? Justifier.

d) *Étude de la structure du fluorure d'ammonium*

- En comparant les rayons des ions en présence dans le fluorure d'ammonium, quelle différence peut-on envisager par rapport aux structures étudiées précédemment ?
- Calculer le rapport  $R^-/R^+$  pour le fluorure d'ammonium. Quelle structure peut-on en déduire pour le fluorure d'ammonium ?
- En fait, le fluorure d'ammonium présente une structure dans laquelle la coordinence des ions est 4-4. Proposer une interprétation.
- Citer un cristal qui adopte le même type de structure et qui met en jeu le même type d'interactions.

**II.B.4) Interactions solvant-soluté : dissolution des halogénures d'ammonium**

a) Le chlorure d'ammonium et le fluorure d'ammonium sont très solubles dans l'eau (solubilité supérieure à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à température ambiante). Quel est, du chlorure ou du fluorure d'ammonium, le cristal qui présente la solubilité la plus élevée ? Justifier la réponse à partir de la nature des interactions dans le cristal et des interactions solvant-soluté.

b) Déterminer le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et celui d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**II.C – La liaison métallique**

Comme les autres métaux, le nickel pur est caractérisé par une conductivité électrique relativement élevée :  $\sigma = 14,3 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Décrire qualitativement la nature de l'interaction permettant d'interpréter la conductivité élevée des métaux.

**II.C.1) Nickelage chimique à l'hypophosphite**

Le dépôt dit « chimique » de nickel sur un métal peut se faire soit par transfert d'électrons entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et le métal à recouvrir (procédé par déplacement) soit par réduction chimique (l'agent réducteur se trouve alors dans la solution elle-même). Le procédé par déplacement ne conduit qu'à un dépôt de faible épaisseur et son utilisation est donc restreinte à la préparation de certains substrats, afin de favoriser l'adhérence de dépôts ou de revêtements ultérieurs. Le dépôt obtenu par réduction chimique peut atteindre une épaisseur importante. On s'intéresse ici au dépôt de nickel/phosphore, obtenu par réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par les ions hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ .

On donne, sur le document réponse (à rendre avec la copie), le diagramme potentiel-pH du phosphore, établi pour les espèces acido-basiques relatives aux acides hypophosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , phosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_3$  et phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pour une concentration de tracé égale à  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À la frontière entre deux espèces dissoutes, on prendra comme convention l'égalité des concentrations des deux espèces.

- Attribuer les différents domaines de stabilité aux espèces correspondantes, en justifiant le raisonnement.
- Calculer la pente du segment désigné par (a) sur le diagramme.
- Superposer à ce diagramme les frontières relatives au couple Ni(II)/Ni (sous toutes ses formes), avec une concentration de tracé égale à  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- En déduire le domaine de pH pour lequel la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par les ions hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  est possible.
- Quels devraient être les produits formés par la réaction précédente ? Écrire la ou les équations des réactions attendues.
- Expérimentalement, le processus de nickelage est réalisé à  $\text{pH} = 4,4$ . Dans le bain de dépôt, aucune espèce du phosphore (V) n'est observée. D'autre part, on constate que la vitesse du dépôt de nickel augmente avec le pH. Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec la prévision précédente ? Sinon proposer une interprétation et écrire l'équation de la réaction en accord avec les résultats observés. Cette équation sera notée (2).
- Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction d'équation (2).
- Une réaction de réduction parasite provoque une diminution sensible de la quantité d'ion hypophosphite dans le milieu. Écrire l'équation de cette réaction parasite.
- Prévoir l'évolution du pH du bain de dépôt.
- Le nickelage chimique est parfois réalisé en milieu ammoniacal. Discuter des avantages et inconvénients de ce choix expérimental.
- On considère un bain chimique de nickelage permettant d'obtenir une vitesse de dépôt égale à  $19 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . En supposant la vitesse de dépôt constante et le dépôt homogène et de masse volumique  $\rho = 7,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , calculer la masse de nickel déposée en une journée à la surface d'une pièce d'aire  $10 \text{ dm}^2$ .

### II.C.2) Frittage du nickel

Les matériaux frittés à base de nickel ont des applications commerciales importantes grâce à leur résistance à la corrosion et à leurs propriétés mécaniques à basse et haute température. Le frittage est un procédé pyrométallurgique qui consiste, par chauffage d'une poudre (sans toutefois la mener jusqu'à la fusion), à souder les grains entre eux, assurant ainsi la cohésion de la pièce obtenue.

Le choix de l'atmosphère dans laquelle le frittage est réalisé se fait de sorte à éviter toute oxydation (dans le cas d'un métal ou d'un alliage) ou réduction (dans le cas d'un oxyde ou carbonate). Le frittage du nickel et de ses alliages est réalisé dans une atmosphère contenant les gaz  $\text{CO}_{(g)}$ ,  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_{2(g)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .

a) Quelles espèces présentes dans l'atmosphère de frittage sont susceptibles d'oxyder le nickel ? Écrire les équations des réactions correspondantes, ramenées à 1 mole de nickel, et établir l'expression de l'enthalpie libre standard associée à ces réactions. L'oxyde de nickel susceptible de se former est solide et la formation de carbone  $\text{C}_{(s)}$  n'est pas envisagée.

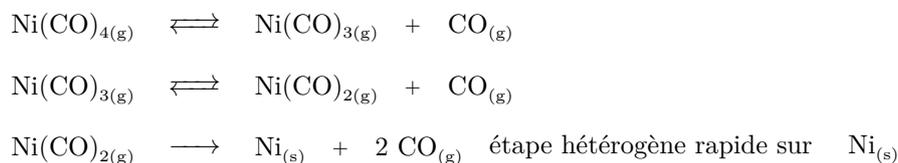
b) À  $1000^\circ\text{C}$ , à quelle condition sur les rapports  $\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}$  et  $\frac{p(\text{CO})}{P(\text{CO}_2)}$  peut-on éviter l'oxydation du nickel lors de l'opération de frittage ?

### II.C.3) Décomposition du nickeltétracarbonyle

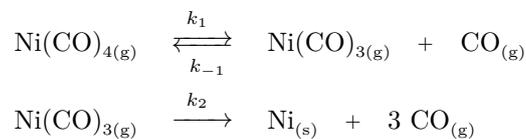
L'étude cinétique de la décomposition du nickeltétracarbonyle  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en phase gazeuse selon la réaction d'équation



a conduit A.B. Callear, en 1961, à proposer pour cette réaction de décomposition le mécanisme suivant :



La décomposition de l'intermédiaire  $\text{Ni}(\text{CO})_{2(g)}$  est telle que l'étude cinétique peut se ramener à l'étude du mécanisme simplifié suivant :



a) En supposant que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce  $\text{Ni}(\text{CO})_{3(g)}$ , établir l'expression de la vitesse de disparition de  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$  et l'exprimer en fonction de  $c$ ,  $c_0$  et des constantes de vitesses des actes élémentaires.  $c_0$  et  $c$  désignent respectivement les concentrations en nickeltétracarbonyle à la date  $t = 0$  et à la date  $t$ .

L'étude expérimentale menée par Day, Pearson et Basolo en 1968 en suivant la concentration de  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$  par spectrométrie infrarouge ne permet pas d'établir les valeurs des constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires, mais elle permet de comparer l'ordre de grandeur des termes  $k_{-1}[\text{CO}]$  et  $k_2$ .

b) Dans l'hypothèse où  $k_{-1}[\text{CO}] \gg k_2$ , intégrer la loi de vitesse.

c) Même question si  $k_{-1}[\text{CO}] \ll k_2$ .

d) Le tracé de  $\ln \frac{c}{c_0} = f(t)$  ne conduit pas à une droite mais le tracé de  $\ln \frac{c}{c_0} - \frac{c}{c_0} = f(t)$  donne une droite. Conclure.

# Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Masse molaire de l'air :  $29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau à 298 K :  $pK_e = 14,0$

Densité du toluène : 0,87

Produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel (II),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  :  $pK_s = 13,8$

Constante globale de formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  :  $\log \beta = 7,8$

## Extrait du tableau périodique des éléments

	H	C	N	O	F	Na	Si	Cl	Ni	Ge	Br	Sn	I	Cs
Numéro atomique	1	6	7	8	9	11	14	17	28	32	35	50	53	55
Masse molaire atomique ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,01	12,0	14,0	16,0	19,0	23,0	28,1	35,5	58,7	72,6	79,9	119	127	133

## Températures d'ébullition sous 1,00 bar

	eau	toluène	fluorure d'hydrogène
$T_{\text{eb}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	108	19,5

## Constantes d'acidité à 298 K

	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{HF} / \text{F}^-$	$\text{H}_3\text{PO}_2 / \text{H}_2\text{PO}_2^-$	$\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_2\text{PO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{HPO}_3^{2-}$
$pK_A$	9,2	3,2	1,0	2,2	6,7
	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$		
$pK_A$	2,1	7,2	12,4		

## Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH 0

	$\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
$E^{\circ}$ (V)	-0,50	-0,28	-0,25	0,00	1,23

## Enthalpies libres standard de réaction à 298 K

	$2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)}$	$2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_r G^{\circ}(T)$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$-479,4 + 189 \times 10^{-3}T$	$-483,6 + 88,8 \times 10^{-3}T$	$-566,0 + 173 \times 10^{-3}T$

• • • FIN • • •