



Premier principe de la thermodynamique (PC)
Chimie orbitale (PC)
Titrages, Chimie organique et Spectroscopies (PCSI)

1. AUTOUR DU BORE

1. Atome de bore

- ① $Z=5$: $1s^2 2s^2 2p^1$.
- ② Au maximum, B peut perdre $3e^-$: $NO(B)_{max} = +III$.
B peut gagner $5e^-$ pour atteindre l'octet : $NO(B)_{min} = -V$.

③ 1) Z et N représentent le nombre de masses

2) $\pi_B = (\%^{10}B) \pi_{10B} + (\%^{11}B) \pi_{11B}$ (expression d'une moyenne)
* $(\%^{10}B) + (\%^{11}B) = 1$ (somme des pourcentages des 2 isotopes = 100%)

$\Rightarrow \begin{cases} (\%^{10}B) = 0,21 = 21\% \\ (\%^{11}B) = 79\% \end{cases}$

Oxydation = perte d' e^-

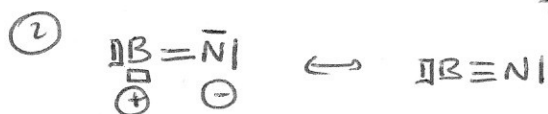
Nbre de masses = nbre de neutrons + protons.

2. Molécule de niture de bore

① B apporte $3e^-$ de valence et N en apporte 5. $\rightarrow 8e^-$

Configuration : $(2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_{2e})^2 (1\pi_{1y})^2$

Ordre de liaison : $IL = \frac{6-2}{2} = 2$.



\uparrow cette formule de Lewis est en accord avec IL.

③ BN^{2-} a $2e^-$ de valence supplémentaires qui peuplent l'orb liante (3σ).

$\Rightarrow IL(BN^{2-}) = \frac{8-2}{2} = 3$

$IL(BN^{2-}) > IL(BN)$: liaison BN plus courte dans BN^{2-}

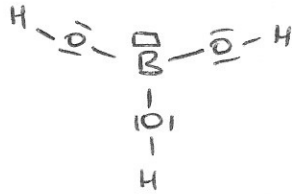
④ Configuration de B^{3+} : $(2s)^2 (2s^*)^2 (1\pi_x)^1 (1\pi_y)^1$

Présence d'é célibataires \Rightarrow moment magnétique non nul
 \Rightarrow Paramagnétique

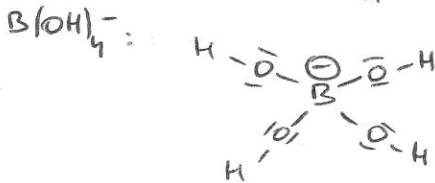
3. Propriétés acido-basiques.

① H_3BO_3 ($3+3+3 \times 6 = 24 e^-$ de valence \Rightarrow 12 doublets)

②



$\Rightarrow AX_3 \Rightarrow$ géométrie
triangulaire
plane.

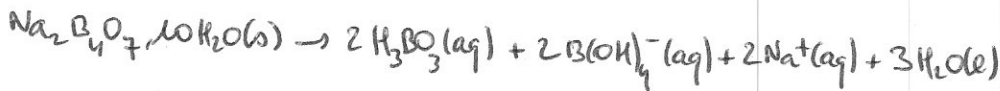


$\Rightarrow AX_4 \Rightarrow$ géométrie
tétraédrique.

③ 1) Conservation des atomes:

$$\begin{cases} B: & 4 = x + y \\ O: & 17 = 3x + 4y + t \\ H: & 20 = 3x + 4y + 2t \\ Na: & 2 = z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} t = 3 \\ y = 2 \\ x = 2 \\ z = 2 \end{cases}$$

Equation de réaction:



2) Une solution tampon se obtient en mélangeant 1 acide et sa base conjuguée dans des quantités proches.

Une telle solution présente la capacité à maintenir un pH quasi-constant malgré un ajout modéré d'un acide, d'une base ou de solvant (eau).

④ 12 g de borax correspond à 31,4 mmol.

\downarrow dissolution dans l'eau
(tableau d'avancement)

62,8 mmol de H_3BO_3
62,8 mmol de $B(OH)_4^-$.

18g d'acide borique correspond à 291 mmol.

Le médicament se tel que $[H_3BO_3] = 0,354 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 $[B(OH)_4^-] = 0,0628 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_A + \log \frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} = 8,4}$$

En cas de problème, une équation de conservation de la charge peut aussi être écrite car une équation de réaction vérifie 1 double conservation

\swarrow atomes \searrow charge.

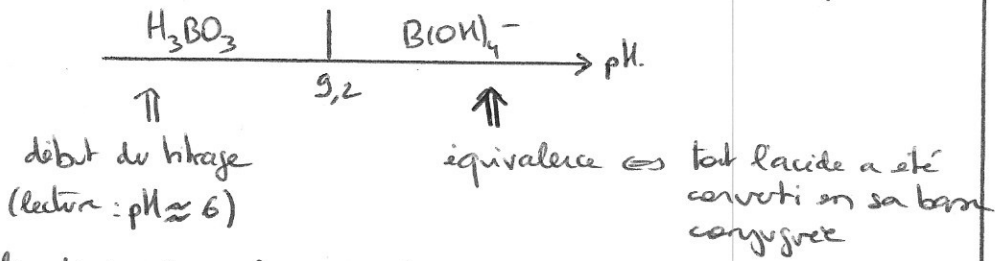
$$12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 12 \text{ g} \cdot L^{-1}$$

Δ Borax contient 10 molécules d'eau: il faut les compter dans la masse molaire.

$$M_{\text{borax}} = 381 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4- Titrage de l'acide borique avec ou sans glycérol.

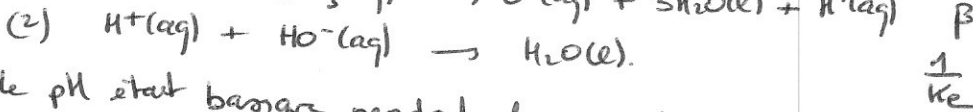
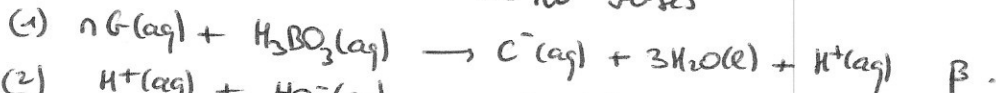
① L'acide borique est 1 acide très faible (pK_A du couple = 9,2).



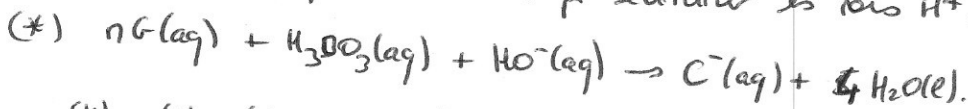
A la demi-équivalence, $\text{pH} \approx \text{pK}_A$ (moitié de l'acide restant, l'autre moitié est convertie en base).

\Rightarrow Saut nécessairement très faible car $\text{pH}_{\text{max}} = 12$ (pH de la solution de soude dans la burette: $[\text{HO}^-] = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

② 2 réactions se déroulent: la formation du complexe et la R° acide-base en présence des HO^- versés



Le pH était basique pendant la majorité du titrage, il est pertinent de supposer que H^+ est en quantité faible, et donc de combiner les eq° (1) et (2) pour éliminer les ions H^+ .

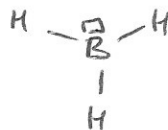


(*) = (1) + (2) \rightarrow
$$K_{(*)}^0 = K_{(1)}^0 \cdot K_{(2)}^0 = \frac{\beta}{K_e}$$

5- Structure du diborane

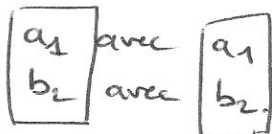
① BH_3 : 6e⁻ de valence

\Rightarrow lacune électronique
 \Rightarrow instabilité importante



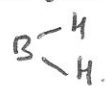
② 1) par rapport au plan (σ_{O_2}), a_1 est symétrique
 b_2 est anti-symétrique.

\Rightarrow combinaison



fragment de gauche

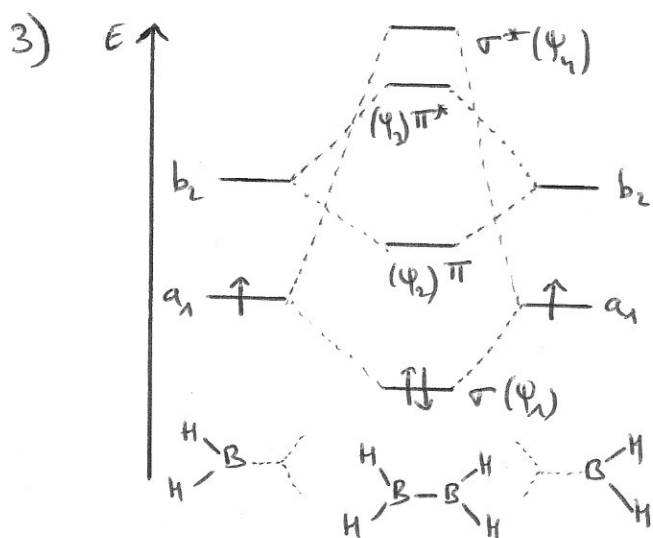
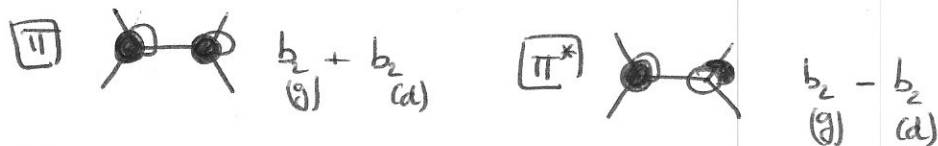
fragment de droite



2) Interaction a_1 avec a_1 Symétrie σ
 orl liante \rightarrow orl anti-liante



Interaction b_2 avec b_2 Symétrie π
 orl liante \rightarrow orl anti-liante



4) Configuration électronique : σ^2

③ 1) σ_{H_2} (liant) : $\sigma_{H_2}^*$ (anti-liant) : } représentées dans la géométrie du fragment H_2 avant à former B_2H_6

B_2H_6 possède $12e^-$ de valence, mais seule une partie du diagramme d'Orl a ici été construite, d'où la présence de seulement $2e^-$ de valence.

on aurait pu se contenter de représenter $O-O$ et $O-\bullet$ par cette question.

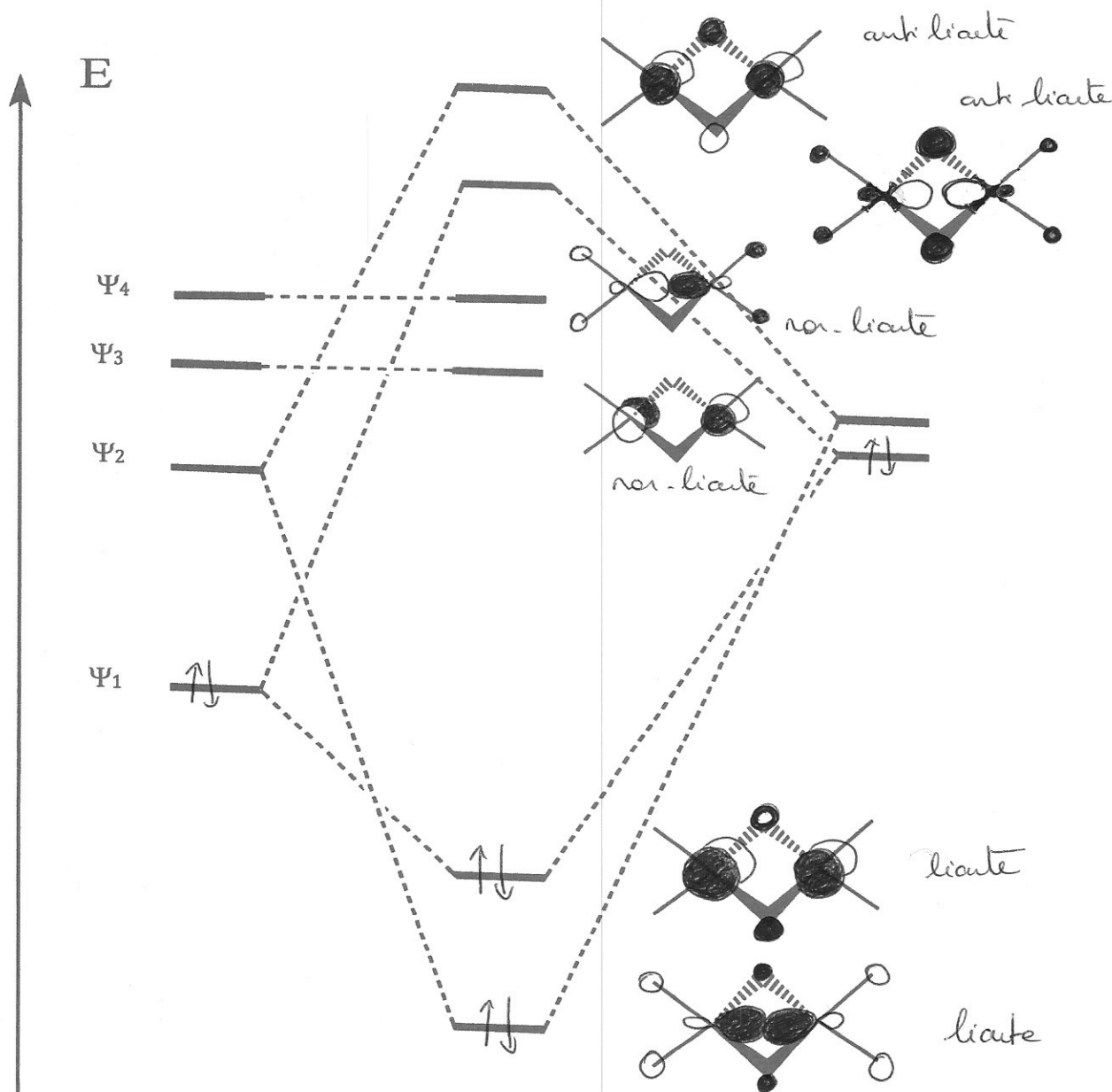
2) Par combiner 2 orbitals, celles-ci doivent partager les mêmes propriétés de symétrie.

ψ_2 et σ_{H_2}
 ψ_2 et $\sigma_{H_2}^*$ } 2 combinaisons à 2 orbitals.

ψ_3 et ψ_4 , seuls dans leur groupe de symétrie, donnent des Orl non-liants.

Suivi sur le diagramme "Annexe".

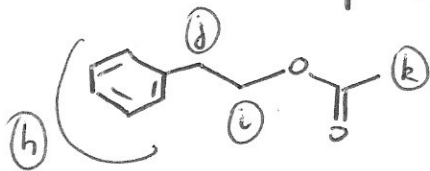
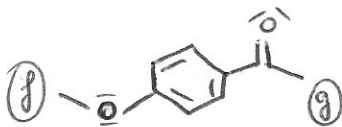
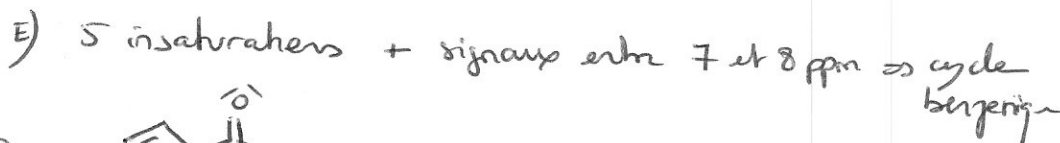
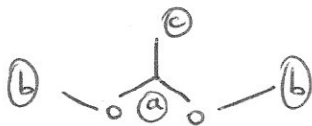
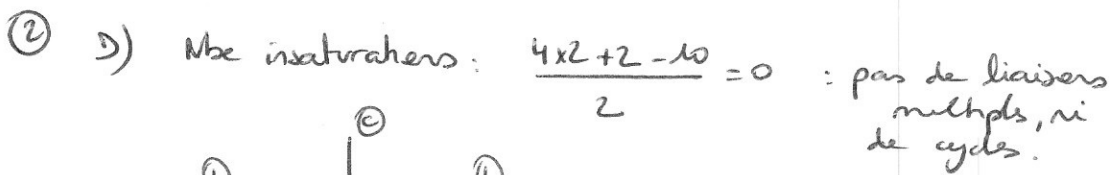
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	σ_{H_2}	$\sigma^*_{H_2}$
$/(\gamma Oz)$	S	S	S	S	S	S
$/(\alpha Oz)$	S	A	A	S	S	A
$/(\alpha Oy)$	S	S	A	A	S	S



↳ 2 orbit occupés décrivent la partie centrale.

l'ort la + basse montre un caractère liant fort entre les 2 atomes de bore. La seconde ort remplie montre également un fort caractère liant entre le bore et le hydrogène.

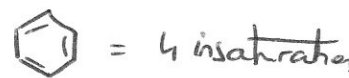
2 - SPECTROSCOPIES.



La 2^{de} molécule aurait donné un grand ds singlets.

La 2^{de} molécule aurait donné 6 signaux (car 6 types de H). Ici, seulement 3 car la molécule est symétrique.

L'autre molécule aurait donné 4 signaux.

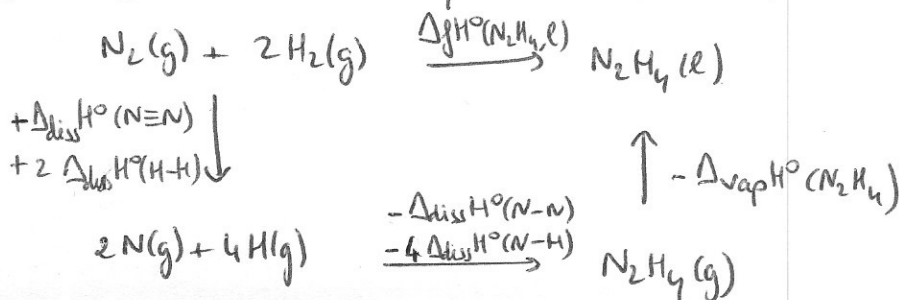


mais intégration ds H aromatiques = 4 \Rightarrow 2 substituants.

3 - PROPULSION DES FUSEES.

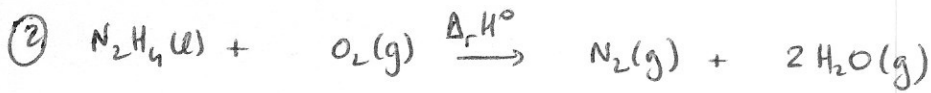
A) Combustion par le dioxygène.

① $\Delta_f H^\circ(N_2H_4, l)$ associé à l'équation de réaction:



Loi de Hess: $\Delta_f H^\circ(N_2H_4, l) = \Delta_{diss} H^\circ(N \equiv N) + 2 \Delta_{diss} H^\circ(H-H) - \Delta_{diss} H^\circ(N-N) - 4 \Delta_{diss} H^\circ(N-H) - \Delta_{vap} H^\circ(N_2H_4) = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

A) Enthalpie de dissociation de liaisons définie à l'état gazeux. \Rightarrow changement d'état à prévoir pour N_2H_4 .



(a) $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ car $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2(\text{g})$ sont les états de référence des éléments O et N.

(b) loi de Hess :

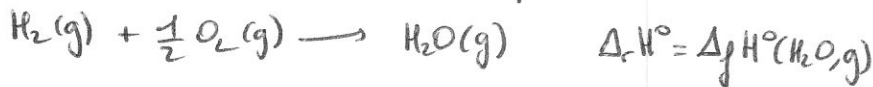
$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) = -660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 1 L d'hydrazine représente 1 kg, soit 31 mol

$$\text{l'énergie libérée est } Q = \Delta_r H^\circ \cdot (\sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i) \Rightarrow \boxed{|Q| = 21 \text{ MJ}}$$

\uparrow \uparrow
 31 mol 0

(4) La combustion de $\text{H}_2(\text{g})$ est associée à l'équation de réaction :



$$1 \text{ L de } \text{H}_2(\text{g}) \text{ représente } n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 0,040 \text{ mol}$$

$$\text{Energie libérée : } \boxed{Q = 14 \text{ kJ}}$$

L'hydrazine permet de libérer, lors de sa combustion, beaucoup plus d'énergie afin d'accélérer des gaz et propulser un appareil.

Acronyme ESPE non valide au niveau de la notation.

on reconnaît l'ég° de R° de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

B- Propulsion des fusées actuelles.



$$\textcircled{2} \text{Mélange stoechiométrique : } \frac{n_1}{1} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{5/4} = \frac{4}{5} n_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{mélange}} &= m_{\text{MMH}} + m_{\text{N}_2\text{O}_4} \\ &= n_1 \cdot M_{\text{MMH}} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad \left. \begin{array}{l} \text{max} = n \cdot M \\ \text{proportions stoech} \end{array} \right\} \\ &= 46 n_1 + 92 n_{\text{N}_2\text{O}_4} \end{aligned}$$

$$m_{\text{mélange}} = n_1 \left(46 + \frac{5}{4} \times 92 \right)$$

$$\Rightarrow \text{ds } 1 \text{ g de mélange, il y a } \boxed{n_1 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \text{ de MMH.}$$

(3) La conversion totale de MMH fournit $\left(\frac{9}{4} + 1 + 3\right) \times n_1$ mol de gaz

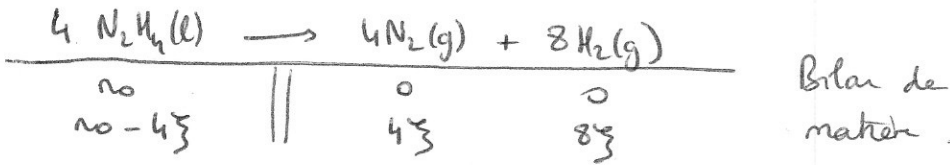
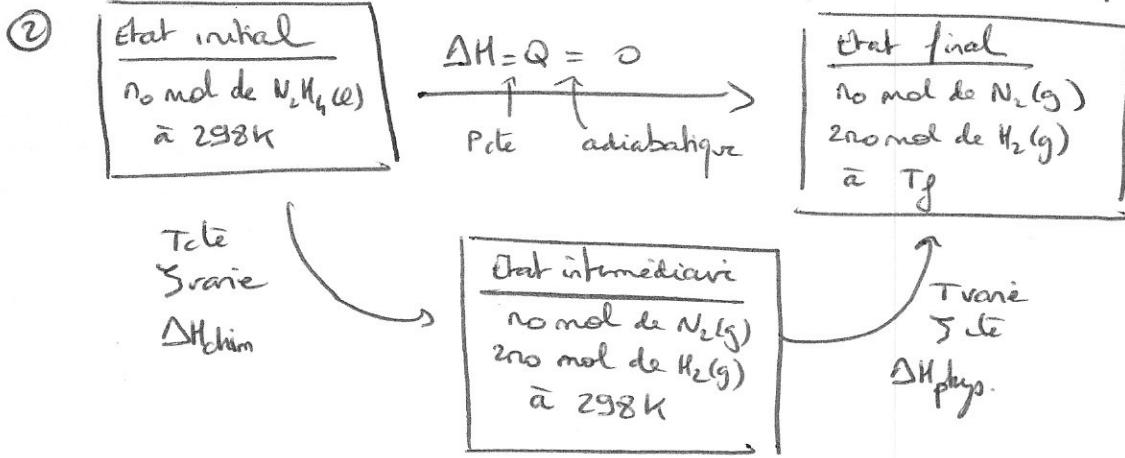
$$n_{\text{gaz}} = 6,25 n_1 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Cette combustion démultiplie la quantité de gaz produite ce qui permet la propulsion (le gaz a besoin de place).

C. ruse en orbite des satellites.

① $\Delta_r H^\circ = -144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \Rightarrow$ décomposition exothermique

\Rightarrow vite pr accélérer les gaz produits et mieux propulser la fusée.



si transformation totale, $4 \xi_f = n_0 \Rightarrow \xi_f = \frac{n_0}{4}$.

$$\Delta H = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = \frac{n_0}{4} \Delta_r H^\circ + [n_0 C_{pm}(N_2) + 2n_0 C_{pm}(H_2)](T_f - 298)$$

$$T_f = \frac{-1/4 \Delta_r H^\circ}{C_{pm}(N_2) + 2 C_{pm}(H_2)} + 298 = 429 \text{ K.}$$

Δ conversion kJ \rightarrow J.

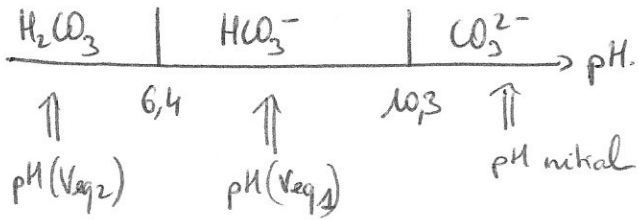
③ (a) 1,0L d'hydrazine représente 34 mol (cf A3).

$\xi_f = \frac{n_0}{4} \Rightarrow \Delta H_0 = 1,12 \text{ MJ}$ libérée par litre

\Rightarrow il faut donc choisir 2,15 L d'hydrazine décomposée.

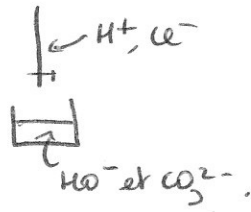
4 - DOSAGE D'UNE SOUDE CARBONATEE.

①

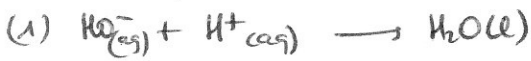


Initialement, la soude carbonatée contient $\left\{ \begin{array}{l} HO^- \\ CO_3^{2-} \end{array} \right.$

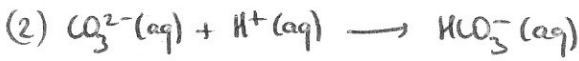
H₂O et 1 acide fort \Rightarrow mettre H⁺.



② a) $0 < V < V_{eq1}$: HO^- et CO_3^{2-} dosés

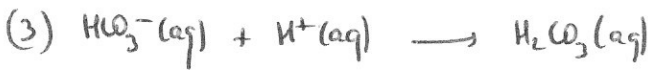


$K_1^o = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$



$K_2^o = 10^{pK_{A2}-0} = 10^{10,3}$

b) $V_{eq1} < V < V_{eq2}$: HCO_3^- dosé



$K_3^o = 10^{pK_{A1}-0} = 10^{6,4}$

Tous st très favorables.

de 0 à V_{eq1} , CO_3^{2-} transformé en HCO_3^- d'après le diagramme de prédominance

③ Equivalence 1:

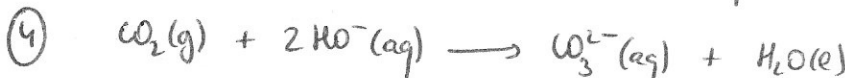
$$n_{H^+_{rest}} = n_{H^+_{pr}}^{dosé} + n_{H^+_{pr}}^{dosé}$$

$$\boxed{n_{H^+}(0 \text{ à } V_{eq1}) = n_{HO^-} + n_{CO_3^{2-}}}$$

Equivalence 2:

$$\boxed{n_{H^+_{rest}}(V_{eq1} \text{ à } V_{eq2}) = n_{HCO_3^-} = n_{CO_3^{2-}} \text{ init}}$$

HCO_3^- formé par transform^o de CO_3^{2-} par équation de réaction (2)



n
 $n - \xi$

$$\boxed{n_0 - 2\xi}$$

$$\boxed{\xi}$$

\hookrightarrow q^t de HO^- qui a été dosée.

\hookrightarrow q^t de CO_3^{2-} titré.

avant le titrage, CO_2 a réagi avec HO^- . la situation finale de ce système est titré ici: elle constitue le contenu du béc^her avant le titrage. ($V=0$).

$n_{H^+}(0 \text{ à } V_{eq1}) = n_{HO^-} + n_{CO_3^{2-}} = (n_0 - 2\xi) + (\xi) = n_0 - \xi$

$n_{H^+}(V_{eq1} \text{ à } V_{eq2}) = n_{CO_3^{2-}} = \xi$

$n_{H^+}(0 \text{ à } V_{eq2}) = n_{H^+}(0 \text{ à } V_{eq1}) + n_{H^+}(V_{eq1} \text{ à } V_{eq2})$
 $= n_0 - \xi + \xi = n_0$

qt initiale de HO^- dans la soude : $n_0 = C_{\text{acide}} V_{\text{aq}_2}$

$$n_0 = 0,30 \times 10^{-3}$$

$$n_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Cette quantité de soude était dans 30 ml de solution.

$$\left[\text{HO}^- \right]_{\text{avant}}^{\text{carbonat}} = \frac{n_0}{V_0} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

⑤ la phénolphtaléine permet de repérer le 1^{er} saut, le rouge de méthyle permet de repérer le second.