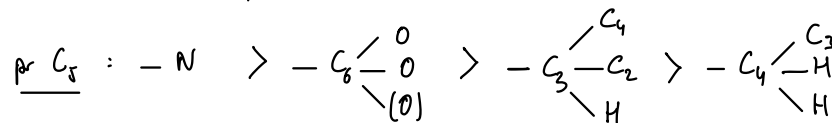
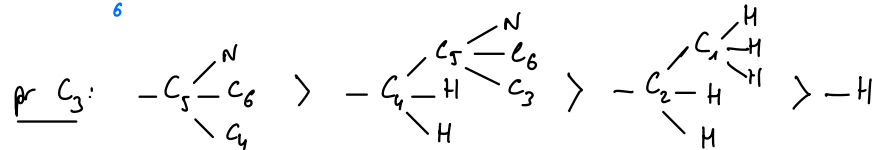
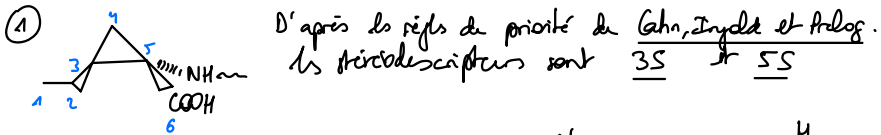
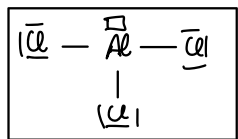


1 - SYNTHÈSE DE LA CORONATINE.



⚠ Pas de point attribué en l'absence d'un arbre de présence

② Nbre d'é de valence : $3 + 3 \times 7 = 24 \rightarrow 12$ doublets.

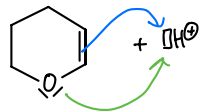


⚠ la seule obligation pour avoir le point

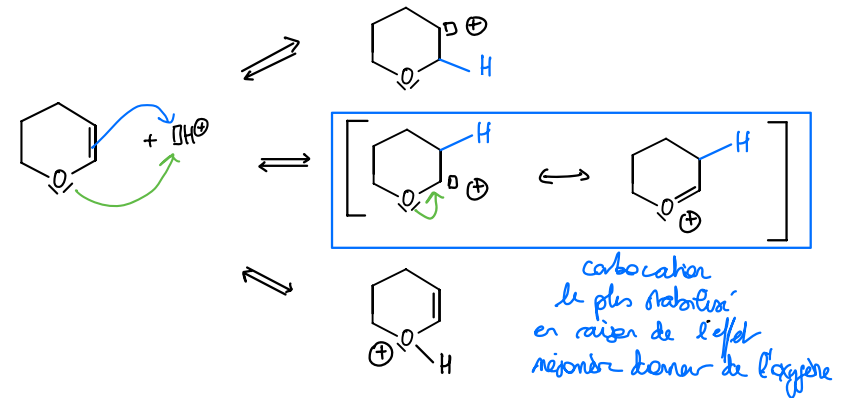
Rq schémas de Lewis avec charge négative sur Al et positive sur Cl non acceptés car trop peu représentatifs.

Ally sur un acide de Lewis.

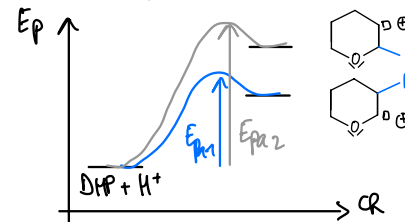
③ Le DHP présente 2 sites basiques susceptibles de fixer un proton:
* la double liaison C=C
* le doublet non liant de O



Produits de protonation envisageables :



④ Profil énergétique

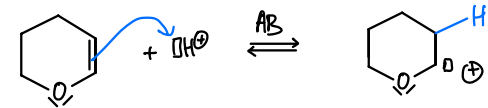


stabilisé par délocalisation électronique.

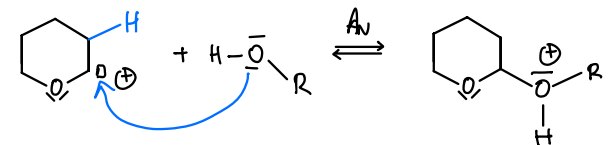
Le postulat de Hammond permet, par cette étape à état de transition tardif, de considérer que l'ordre de stabilité des carbocations est un bon indicateur de l'ordre énergétique des complexes activés associés.

Sous contrôle cinétique, le carbocation le + vite formé est le plus stable.

⑤ Formation du carbocation



Addition de l'alcool



(11) Chromatographie sur couche mince

fonctionne sur un principe de différenciation de vitesse de migration des espèces constituant un mélange.

la différenciation de vitesse est due au fait que chaque espèce établit des forces intermoléculaires propres avec

- la phase stationnaire
- la phase mobile

le fait de mélanger plusieurs solvants permet de moduler la polarité de la phase mobile pour mieux contrôler la vitesse de migration (et donc les rapports frontaux)

(12) la phase stationnaire est ici un gel de silice dont la surface est tapissée de groupes silanols ($\text{Si}-\text{OH}$) hydrophiles d'établir des liaisons hydrogène avec les espèces déposées.

L'alcool sera plus retenu que l'aldéhyde par la phase stationnaire

$$R_f(\text{alcool B}) < R_f(\text{aldéhyde C})$$

(13) Alcool : bande de vibration d'élongation de la liaison O-H vers 3300 cm^{-1} . consommation \Rightarrow intensité \downarrow

Aldéhyde bande de vibration d'élongation de la liaison C=O vers 1700 cm^{-1} . formation \Rightarrow intensité \uparrow

A Dire "bande O-H" or affreux : distinguez-vous en précisant "bande de vibration d'élongation".

(14) Préparation du magnésien: $\text{CH}_2=\text{CHBr} + \text{Mg(s)} = \text{CH}_2=\text{CHMgBr}$

(15) le réactif est particulièrement stabilisé par la conjugaison $\text{DNL}-\sigma-\pi$ mettant en jeu l'atome de brome et la double liaison $\text{C}=\text{C}$.

la préparation du magnésien s'effectue à reflux du solvant. Ainsi, le THF permet d'atteindre des températures + élevées, ce qui accélère la préparation du magnésien lorsque celle-ci s'avère difficile.

(16) obtenir un bon rendement \Rightarrow minimiser les réactions secondaires consommant le magnésien formé.

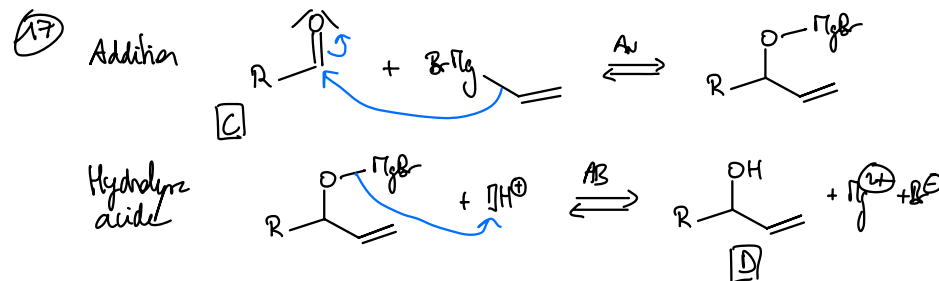
Magnésien \rightarrow = base \Rightarrow supprimer sources de protons labiles (milieu anhydre, verrerie sèche, atmosphère inerte, solvant rendu anhydre, garde à l'abri, ...)

\rightarrow = nucléophile \Rightarrow minimiser contact avec électrophiles

- ⊗ atmosphère inerte par exemple O_2
- ⊗ addition goutte à goutte du dérivé halogéné (minimiser 2^o ou 3^o réactif).

Travailler en sécurité \Rightarrow contrôler l'énergie libérée par cette transformation exothermique

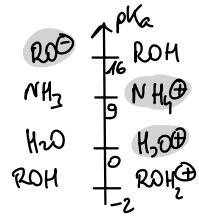
\Rightarrow introduction du dérivé halogéné goutte à goutte et prévoir à proximité d'un bain eau + glace pour réagir une tempête en cas d'emballement.



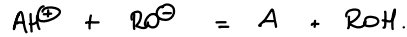
A) Abandonner l'écriture $\text{R}^{\ominus}\text{Mg}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ qui était utile dans un cours de PC5I d'introduction à la chimie organique mais qui s'avère peu représentative du magnésien en solvant peu dissociant comme Et_2O .

18) Les alcools sont des espèces chimiques amphotères : acide conjugué d'un alcoolate mais base conjuguée d'un oxonium.

L'acide retenu doit protoner l'alcoolate, sans protoner l'alcool ce qui risquerait de provoquer l'élimination d'eau.



NH₄⁺ et H₃O⁺ sont suffisamment acides pour protoner l'alcoolate (K^o ~ 10⁷ ou 10¹⁶ selon l'acide)



H₃O⁺ risquerait de protoner assez favorablement l'alcool (K^o = 10⁻²) contrairement à NH₄⁺ (K^o = 10⁻⁴)

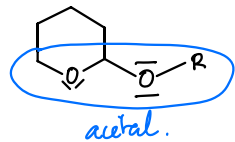


D'autre part, ici, l'utilisation d'un acide fort pourrait provoquer l'hydrolyse de l'acétal.

19) Formation d'un ester.

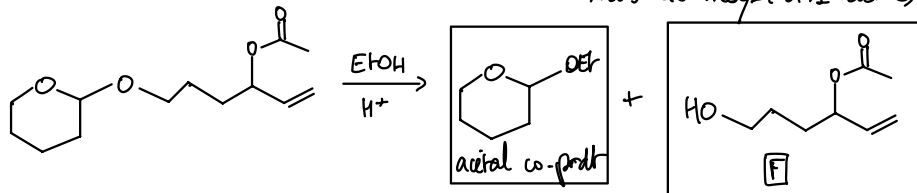
Le chlorure d'acyle est électrophile ⇒ l'alcool joue le rôle de nucléophile.

20) L'alcool a été protégé sous la forme d'un acétal.



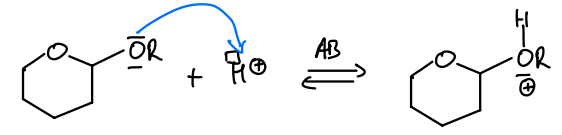
Les acetals réagissent en milieu acide (ex: leur hydrolyse est conduite en milieu aqueux acide).

21) Il se produit 1 alcoolysé de l'acétal (équivalent de l'hydrolyse mais au moyen d'un alcool)

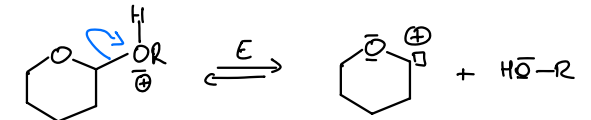


22) Par analogie avec l'hémi-hydrolyse d'un acétal.

Activation électrophile de l'acétal par protonation



Élimination de l'alcool (carbocation stabilisé)

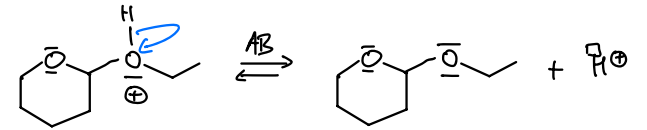


S_N1

Addition de l'éthanol

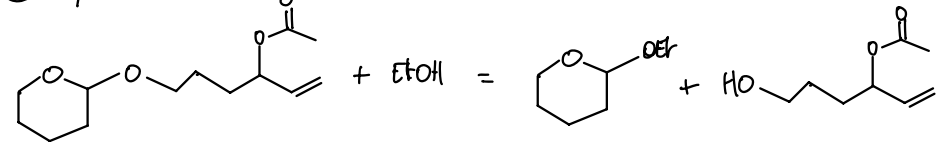


Déprotonation (régénération du catalyseur)



⚠ Pas de S_N2 avec les acetals : le site n'est pas assez accessible (trop encombré) et le carbocation est stabilisé par l'effet mésomère donneur de l'oxygène.

23) Equation de réaction :



Amélioration du rendement en mettant l'éthanol en grand excès (par exemple en l'utilisant comme solvant)

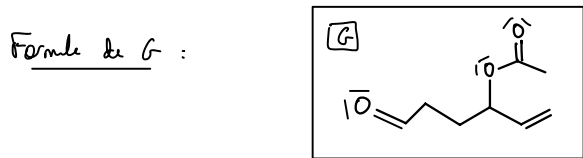
⚠ une équation de réaction n'est pas un simple schéma de transformation elle doit illustrer la conservation des atomes et de la charge.

Analysez la différence → question 21 : schéma de transfert
→ question 23 : équation de réaction.

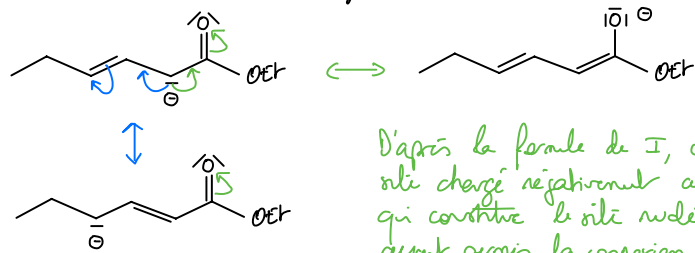
24) l'alcool primaire peut être oxydé en aldéhyde ou en acide carboxylique

L'indication d'une absence d'effet d'un apert de base sur la solubilité du produit tend à orienter vers la formation d'un aldéhyde.

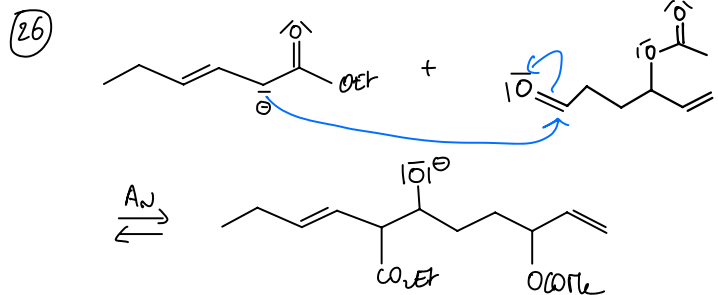
L'acide carboxylique aurait été déprotoné en carboxylate; cet ion est plus soluble en phase aqueuse que l'acide carboxylique neutre.



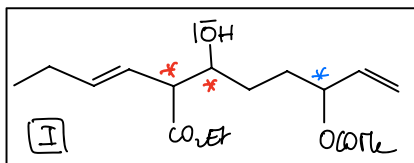
25) la déprotonation est favorable car la base conjuguée formée est stabilisée par délocalisation électronique



D'après la formule de I, c'est le site chargé négativement au centre qui constitue le site nucléophile devant permettre la connexion à l'aldéhyde



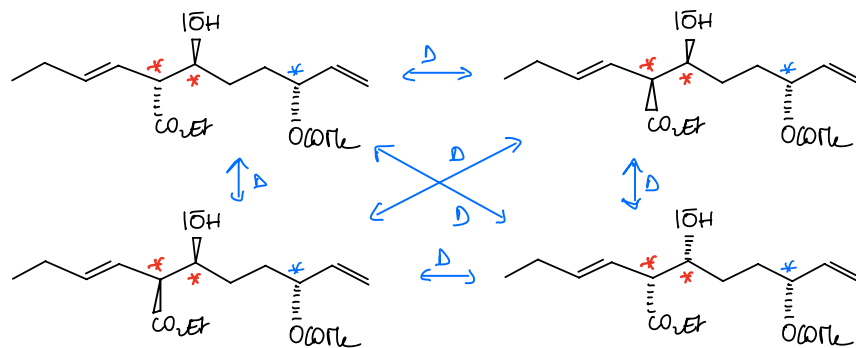
protonation par le solvant



3 atomes de carbone asymétriques sont présents dans la structure de I
 * les 2 C* identifiés en rouge sont créés à partir de 2 réactifs réactifs (carbone nucléophile et aldéhyde électrophile) localement plans. \Rightarrow pas d'approche favorisée.
 \Rightarrow 2 configurations possibles par chaque carbone asymétrique.

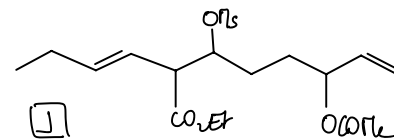
* 1 C* identifié en bleu dont la configuration n'est pas modifiée.

\Rightarrow Formation de 4 stéréoisomères de configuration :

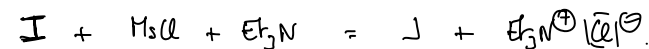


Tous les stéréoisomères sont diastéréoisomères deux à deux

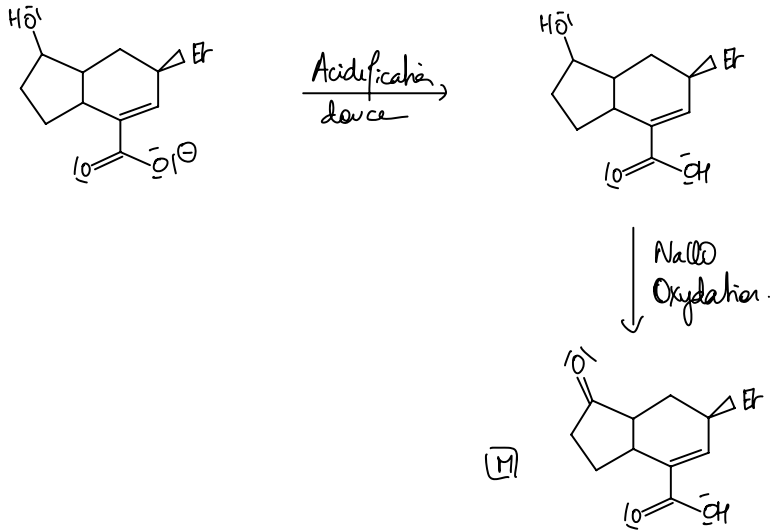
27) J appartient à la famille des esters sulfoniques



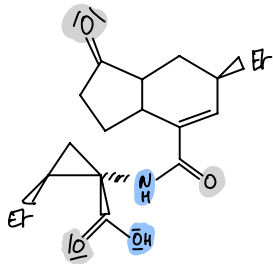
l'équation de la réaction modélisant la formation de J est



Et_3N agit comme base pour empêcher l'ion chlorure Cl^- de récupérer le proton : on évite ainsi la formation de HCl toxique.

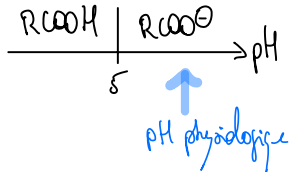


33

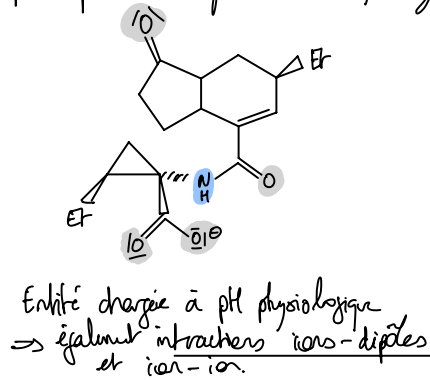


Donneur de LH (blue)
Accepteur de LH (grey)

34 En se référant à des valeurs typiques de pKa pour des corps ac. carbox/carboxylate



Les acides sont bien moins basiques que les amines
pKa > 14 ⇒ restent protonés en milieu biologique



2. AUTOUR DU CALCIUM.

35 la dissolution du carbonate de calcium libère l'ion carbonate CO_3^{2-} dans l'eau. Cet ion basique peut réagir avec des acides du milieu, ce qui tend à déplacer l'équilibre de dissolution dans le sens direct.

36 selon la valeur du pH imposé, l'ion CO_3^{2-} peut être encore sous forme CO_3^{2-} ou protonée en HCO_3^- ou $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$.

$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]$$

$$= [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

relations de GW.
en posant $h = [\text{H}^+]/c^0$

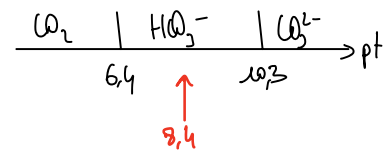
$$\Delta = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} (c^0)^2 \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

or si CaCO_3 existe, alors $K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{(c^0)^2}$ avec $[\text{Ca}^{2+}] = \Delta$

$$\Delta^2 = (c^0)^2 K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$\Delta = c^0 K_s^{1/2} \sqrt{1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}}}$$

37



HCO_3^- largement majoritaire à ce pH.
 $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{CO}_2]$.

$$\Delta = c^0 \left(\frac{K_s h}{K_{a2}} \right)^{1/2}$$

$$\Delta = \left(\frac{10^{-8.3} \times 10^{-8.4}}{10^{-10.4}} \right)^{1/2}$$

$$\Delta = 7.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

AN pΔ = 3,15

38) Equilibre de dissolution de $\text{CO}_2(\text{g})$



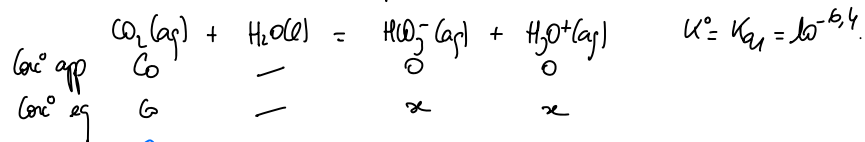
Si P_{CO_2} maintenue constante, alors à T fixée, $[\text{CO}_2] = \text{cte}$.

$$[\text{CO}_2] = c^\circ \frac{K_1^\circ P_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = 10^{-15} \times 0,10 = 10^{-16}$$

$$[\text{CO}_2] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le dioxyde de carbone étant impliqué en tant qu'acide dans le couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$, sa mise en solution induit le échange de proton avec l'eau.

Tableau d'avancement chimique



↑ maintenue de pique P_{CO_2} maintenue constante.

Ann. , à l'équilibre chimique, $\frac{x^2}{[\text{CO}_2]c^\circ} = K_{a1}$

$$\Rightarrow h = x = c^\circ \sqrt{K_{a1} \frac{[\text{CO}_2]}{c^\circ}}$$

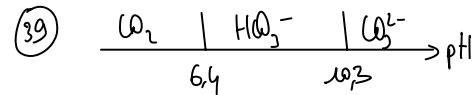
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} - \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{c^\circ}\right))$$

AN: $\text{pH} = \frac{1}{2} (6,4 - \log(3,2 \cdot 10^{-3})) \Rightarrow \text{pH} = 4,4$

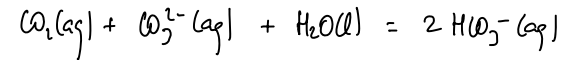
Validation de la réaction choisie pour établir la composition à l'équilibre :

* L'acidité de HCO_3^- a été négligée : OK car à ce pH, $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ (même si HCO_3^- est largement majoritaire devant $\text{CO}_2(\text{aq})$)

* L'autoprotolyse de l'eau n'a pas été considérée : OK car $\text{pH} < 6,5$.

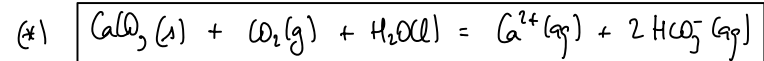


CO_2 et CO_3^{2-} sont incompatibles ; ils réagissent en tant qu'acide et base par conséquent à HCO_3^- .

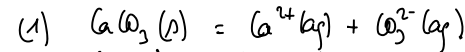


Cela tend à déplacer l'équilibre de dissolution du calcaire du sens direct.

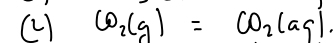
Réaction modélisant l'attaque des dioxyde de carbone gazeux sur le calcaire :



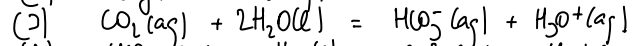
40) la réaction (*) et la combinaison linéaire des réactions ci-dessous :



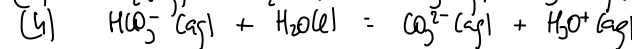
$$K_{(1)}^\circ = K_S$$



$$K_{(2)}^\circ = K_1$$



$$K_{(3)}^\circ = K_{a1}$$



$$K_{(4)}^\circ = K_{a2}$$

$$(*) = (1) + (2) + (3) - (4)$$

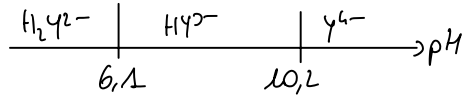
Loi de Hess $K_*^\circ = K_{(1)}^\circ K_{(2)}^\circ K_{(3)}^\circ \times \frac{1}{K_{(4)}^\circ}$

$$K_*^\circ = \frac{K_S K_1 K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-8,3 - 1,5 - 6,4 + 10,4}$$

$$K_*^\circ = 10^{-5,8}$$

41) L'augmentation de la pression partielle en CO_2 de l'atmosphère terrestre a des conséquences sur les formations calcaires sous-marines, en particulier sur les corallaires des coraux.

42) Diagramme de prédominance de l'EDTA.

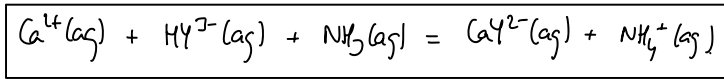


Au pH imposé par la solution tampon, on peut supposer que l'EDTA est correctement modélisée par l'espèce HY^{3-} .

Le complexe formé est CaY^{2-} .

Enfin, les espèces chimiques formant la solution tampon (NH_3 et NH_4^+) empêchant l'accumulation de protons libérés par la formation du complexe CaY^{2-} à partir de Ca^{2+} et HY^{3-} .

La RP support du titrage est alors :



44) l'équivalence du titrage conduit à la relation.

$$n_{\text{Ca}^{2+}} \text{ à titrer} = n_{\text{HY}^{3-}} \text{ réel à l'équivalence}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] V_{\text{essai}} = C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{essai}}}$$

$$\text{donc } \frac{K_3 K_1 K_{a1}}{K_{a2}} = 4 \left(\frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}}{C^{\circ} V_{\text{essai}}} \right)^3 \times \left(\frac{P^{\circ}}{P_{\text{Ca}^{2+}}} \right)$$

$$\left(\frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}}{C^{\circ} V_{\text{essai}}} \right)^3 = \frac{K_3 K_1 K_{a1}}{4 K_{a2}} \times \frac{P_{\text{Ca}^{2+}}}{P^{\circ}}$$

$$\log \left(\frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}}{C^{\circ} V_{\text{essai}}} \right) = \frac{1}{3} (\text{p}K_{a2} - \text{p}K_3 - \text{p}K_1 - \text{p}K_{a1} - \log 4) + \frac{1}{3} \log \left(\frac{P_{\text{Ca}^{2+}}}{P^{\circ}} \right)$$

Le tracé de $\log \left(\frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{eq}}}{C^{\circ} V_{\text{essai}}} \right) = f \left(\log \left(\frac{P_{\text{Ca}^{2+}}}{P^{\circ}} \right) \right)$ est censé être affine ou le modèle proposé est valide.

$$\times \text{ Coef directeur} = \frac{1}{3}$$

$$\times \text{ Ordonnée à l'origine} : \frac{1}{3} (\text{p}K_{a2} - \text{p}K_3 - \text{p}K_1 - \text{p}K_{a1} - \log 4)$$

↳ accès à $\text{p}K_3$.

Tracé : Nuage de points raisonnablement amonable à 1 droite

⇒ Réalisation d'une régression linéaire (pour info : voir code python et graphiques + latex)

⇒ Résidus sans tendance ⇒ identification expressions littérale et numérique.

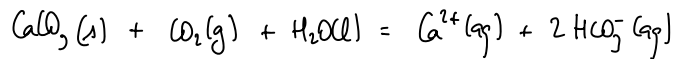
$$\left| \begin{array}{l} \text{Coefficient directeur} = \frac{1}{3} : \text{ok.} \\ \text{Ordonnée à l'origine} = -2,16. \end{array} \right.$$

$$\text{donc } \text{p}K_3 = \text{p}K_{a2} - \text{p}K_1 - \text{p}K_{a1} - \log 4 - 3 \text{ ord. orig.} = 10,4 - 1,5 - 6,4 - \log 4 + 3 \times 2,16$$

$$\boxed{\text{p}K_3 = 8,4}$$

Bon accord même si température différente.

43) L'expérience décrite est correctement modélisée par la réaction écrite à la question 39.



Un tableau d'avancement s'écrit :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$2\text{HCO}_3^-(\text{aq})$
qt. apportées	no	n	—	o	o
qt. à l'eq	no - x	n - x	—	x	2x

↳ maintenance de car P_{CO_2} maintenance de.

À l'équilibre chimique

$$K_*^{\circ} = Q_r \quad \left. \begin{array}{l} a_{\text{CaCO}_3} = 1 \\ a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \end{array} \right\}$$

$$K_*^{\circ} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{(C^{\circ})^3 (P_{\text{CO}_2} / P^{\circ})}$$

$$\text{or } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \Rightarrow K_*^{\circ} = \frac{K_3 K_1 K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{4 [\text{Ca}^{2+}]^3}{(C^{\circ})^3 (P_{\text{CO}_2} / P^{\circ})}$$

```

#IMPORTATION BIBLIOTHEQUES
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#DONNES EXPERIMENTALES
#( P -> PCO2 en bar , CEDTA -> en mmol/L , Veq et Vessai en mL)

P = np.array([0.00039 , 0.01 , 0.04 , 0.07 , 0.1 , 0.13 , 0.15 , 0.18])
CEDTA = np.array([1.0 , 1.0 , 1.0 , 3.0 , 3.0 , 3.0 , 3.0 , 3.0])
Veq = np.array([5.1 , 15.0 , 23.8 , 9.6 , 10.8 , 11.8 , 12.3 , 13.1])
Vessai = 10

#DEFINITION DES ABCISSES ET ORDONNEES
X = np.log10(P)
Y = np.log10(CEDTA*1e-3*Veq/Vessai)

#REGRESSION LINEAIRE
p = np.polyfit(X,Y, 1)

print('Coefficient directeur : a = ', p[0])
print("Ordonnée à l'origine : b = ", p[1])

#CALCUL DES RESIDUS
res = Y - np.polyval(p,X)

#TRACES
plt.figure(figsize=(5,10), dpi=100)

plt.subplot(211)
plt.plot(X,Y,'o',ms=6,label = 'points expérimentaux')
plt.plot(X, np.polyval(p,X), label = 'modèle')
plt.ylabel('ln(k)')
plt.xlabel('1/T')
plt.legend()
plt.grid()
plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)

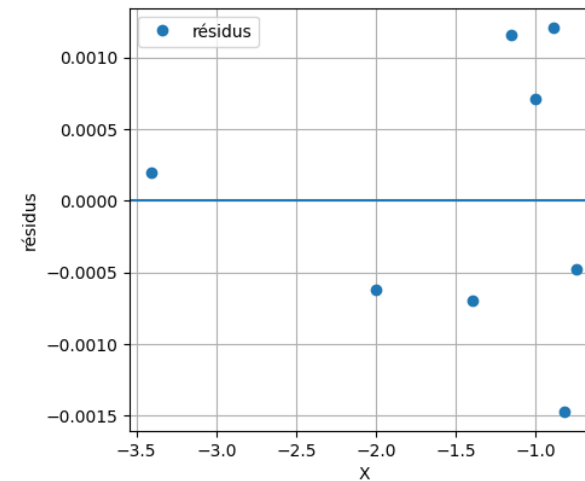
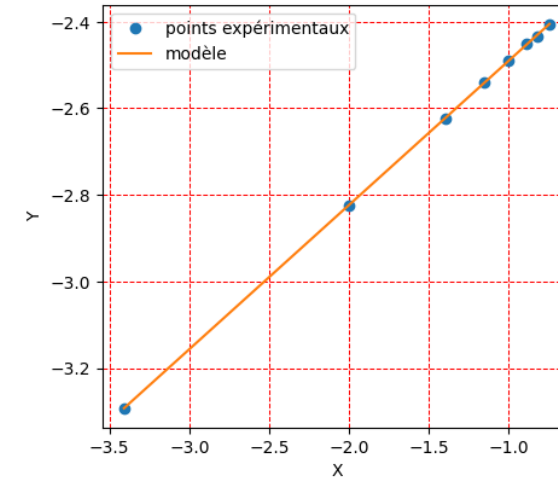
plt.subplot(212)
plt.plot(X,res,'o',label = 'résidus')
plt.axhline()
plt.xlabel('1/T')
plt.ylabel('résidus')
plt.legend()
plt.grid()

plt.show()

```

Coefficient directeur : a = 0.3331205140944418

Ordonnée à l'origine : b = -2.1570426867562924



(45) Pour que le volume équivalent ne devienne pas trop faible, ce qui entraînerait une valeur élevée de l'incertitude - type relative, la concentration d'EDTA n'est abaissée par les expériences mettant en jeu une portion plus faible en CO_2 .

(46) La solution contient avant addition d'hydroxyde de sodium: NH_4^+ , Cl^- et H_2O

L'introduction d'hydroxyde de sodium, base forte, conduit à réduire la quantité d'ammonium (acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) et augmenter celle de l'ammoniac NH_3 .

L'électroneutralité conduit à dire que les charges des cations compensent celles des anions à l'équilibre:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-]$$

où les concentrations affichées sont celles à l'équilibre chimique, une fois que le système a relâché suite à l'ajout d'hydroxyde de sodium.

La concentration ajoutée d'hydroxyde de sodium C_b s'identifie à celle de l'ion sodium, celui-ci ne prenant pas part aux équilibres acido-basiques.

$$C_b = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] - [\text{NH}_4^+] - [\text{H}^+]$$

$$C_b = \frac{K_e}{h} - h + [\text{Cl}^-] - [\text{NH}_4^+]$$

L'ajout d'hydroxyde de sodium n'a pas modifié la concentration de l'ion chlorure.

$$C_{\text{tot}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{init}} + [\text{NH}_3]_{\text{init}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{init}} = [\text{Cl}^-]_{\text{init}}$$

D'autre part, par conservation de l'azote,

$$C_{\text{tot}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$$

$$C_{\text{tot}} = [\text{NH}_4^+] \left(1 + \frac{K_a}{h}\right) \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{C_{\text{tot}}}{1 + K_a/h}$$

Par conséquent,
$$C_b = \frac{K_e}{h} - h + C_{\text{tot}} - C_{\text{tot}} \frac{1}{1 + K_a/h}$$

$$C_b = \frac{K_e}{h} + C_{\text{tot}} \frac{K_a}{h + K_a} - h$$

point du terme $[\text{HO}^-]$ correspond aux contributions des espèces conjuguées NH_3 et NH_4^+ . point du terme $[\text{H}^+]$

Par dérivation, on accède au pouvoir tampon:

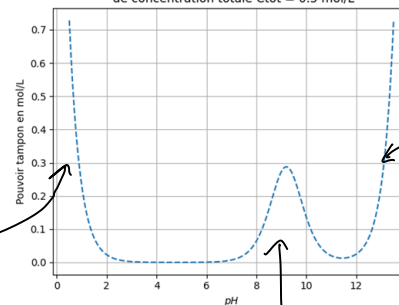
$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = \frac{dC_b}{dh} \times \left(\frac{dh}{d\text{pH}}\right) = \left(-\frac{K_e}{h^2} - C_{\text{tot}} \frac{K_a}{(h + K_a)^2} - 1\right) \times \left(-\frac{1}{h \cdot \ln(10)}\right)$$

$$\text{pH} = -\frac{\ln(h)}{\ln(10)} \Rightarrow \frac{d\text{pH}}{dh} = -\frac{1}{h \cdot \ln(10)}$$

$$\beta = \ln(10) \cdot \left(h + C_{\text{tot}} \frac{K_a h}{(K_a + h)^2} + \frac{K_e}{h}\right)$$

(47)

Pouvoir tampon d'une solution tampon ammoniacale de concentration totale $C_{\text{tot}} = 0.5 \text{ mol/L}$



pouvoir tampon élevé pour des solutions très acides. l'ajout modéré d'une base forte modifie peu la concentration de l'ion H^+ , donc le pH.

pouvoir tampon élevé pour des solutions très basiques. l'ajout d'une base forte en qt modérée modifie peu $[\text{HO}^-]$ donc le pH.

pouvoir tampon lié à la co-présence des 2 espèces d'un couple acide-base. l'acide du couple empêche l'accumulation de HO^- , donc limite la variation de pH.

(48) Dans la zone intermédiaire, les termes h et $\frac{K_a}{h}$ sont négligeables.

$$\Rightarrow \beta \approx \ln(10) C_{\text{tot}} \frac{K_a h}{(K_a + h)^2}$$

Revenir au point maximal si $\frac{d\beta}{dh} = 0$.

$$\frac{d\beta}{dh} = \ln(10) \frac{K_a C_{\text{tot}} (K_a^2 - h^2)}{(K_a + h)^2} \Rightarrow \frac{d\beta}{dh} = 0 \text{ qd } h = K_a \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$$

$$\text{alors } \beta_{\text{max}} (h = K_a) = \frac{C_{\text{tot}} \cdot \ln(10)}{4}$$

(49) Si $\beta = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par unité de pH alors $C_{\text{tot}} = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

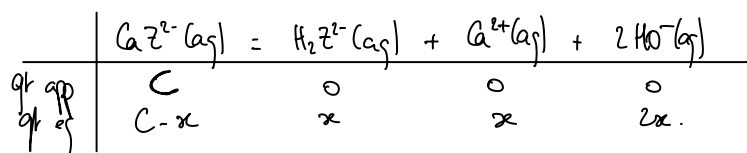
Pour avoir $\text{pH} = 9,2$, on doit avoir des concentrations égales en ammonium NH_4^+ et ammoniac NH_3 .

$$\text{avec } [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Protocole

- * Introduire 0,26 mol de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans une fiole jaugée de 1L.
- * Dissoudre le solide avec, par exemple, 500 ml d'eau.
- * Introduire 0,13 mol d'hydroxyde de sodium dans la fiole jaugée. Agiter (et laisser la température redescendre).
- * Ajuster le volume à 1L avec de l'eau permittée.

(50) la réaction modélisant la dissolution et le tableau d'avancement sont:



A l'équilibre chimique, $K^{\circ} = Q_r = \frac{4x^4}{(C-x)(C^{\circ})^2}$

La constante d'équilibre vaut $K^{\circ} = \frac{1}{2,6 \cdot 10^{20}} = 3,8 \cdot 10^{-21}$

Hypothèse la transformation est peu avancée $C-x \approx C$.

$$\Rightarrow \frac{4x^4}{C} = K^{\circ} \Rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

hypothèse validée: $x \ll C$.

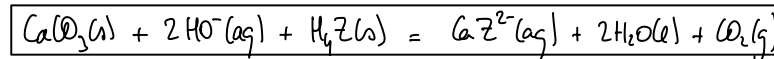
Conclusion $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{HO}^{-}]}{C^{\circ}}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{2x}{C^{\circ}}\right) \Rightarrow \text{pH} = 8,5$

Valeur cohérente avec le choix d'une réaction faisant intervenir H_2Z^{2-} prédominant.

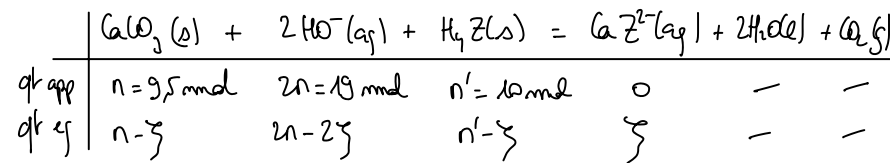
$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{résiduel}} = x = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(51) L'ion hydroxyde sert d'abord à déprotoner H_4Z en H_2Z^{2-} (2 équivalents de HO^{-} par 1 équivalent de H_4Z).

Le carbonate de calcium est la source d'ions calcium. L'ion carbonate libéré par la dissolution est incompatible avec H_2Z^{2-} \Rightarrow ils réagissent ensemble \Rightarrow déplacement de l'équilibre de dissolution



(52) En dressant le tableau d'avancement:



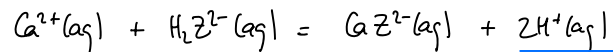
CaCO_3 et HO^{-} sont limitants.

À l'état final,

$$\begin{aligned} n_{\text{CaZ}^{2-}} &= 9,5 \text{ mmol} \\ n_{\text{H}_2\text{Z}^{2-}} &= 0,5 \text{ mmol} \end{aligned}$$

L'hydroxyde ajouté ensuite sert a priori à déprotoner H_4Z .

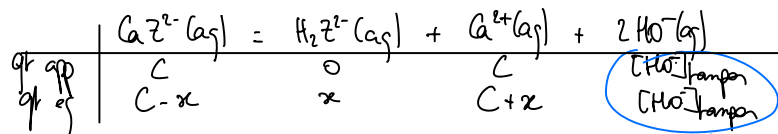
53) Le ligand H_2Z^{2-} est présent. L'introduction d'ion Ca^{2+} entraîne la formation de nouveaux entités du complexe CaZ^{2-} .



↳ responsable de l'acidification.

Ceci se poursuit tant que l'excès de H_2Z^{2-} n'a pas été totalement consommé. La solution ainsi obtenue se répartit constituée uniquement du complexe CaZ^{2-} .

54) Comme cela a été envisagé à la question 50, la transformation se modérise par la réaction.



concentration fixe en milieu tamponé.

$$[H^+] = 10^{-6,8} \text{ mol.l}^{-1}$$

A l'équilibre chimique,

$$K^0 = K_r = \frac{x(C+x)[H^+]^2}{(C-x)(C^0)^2}$$

Comme précédemment, en négligeant la transformation peu avancée.

$$K^0 = \frac{x[H^+]^2}{(C^0)^2} \Rightarrow x = (C^0)^2 \frac{K^0}{[H^+]^2} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

La présence de l'ion Ca^{2+} limite encore plus l'avancement volumique par rapport au calcul mené à la question 51. L'hypothèse est valide ($x \ll C$).

55) Cette solution agit comme une solution tampon en limitant les variations de la concentration $[Ca^{2+}]$.

Un ajout (modéré) d'ion calcium entraîne un déplacement d'équilibre en sens inverse (formation du complexe) et réabaisse $[Ca^{2+}]$.

Inversement, une consommation d'ion Ca^{2+} entraîne à l'inverse la formation d'ion Ca^{2+} .