Centrale 1 :

I - 1) N_3H $\quad N_v = 5\times3+1 = 16 \Rightarrow$ 8 doublets à placer :

$$\left\{ \overset{\ominus}{\underset{1}{N}} = \overset{\oplus}{\underset{2}{N}} = \underset{3}{\overline{N}} - H \longleftrightarrow |\underset{1}{N} \equiv \overset{\oplus}{\underset{2}{N}} - \overset{\ominus}{\underset{3}{\overline{N}}} - H \right\}$$

Hybride de résonance : $|\underset{1}{N} \equiv \underset{2}{N} = \underset{3}{\underline{N}} - H$

liaison intermédiaire entre double et triple
$\Rightarrow \oplus$ courte.

$d_{N_1N_2} = 113$ pm ; $d_{N_2N_3} = 124$ pm

N_2 est de type $AX_2E_0 \Rightarrow$ linéaire $\Rightarrow$ angle à 180° $\theta(NNN) = 171°$
N_3 est —— AX_2E_1 ou $AX_2E_2 \Rightarrow$ coudé : angle entre 109° et 120°
$\Rightarrow \theta(NNH) = 109°$

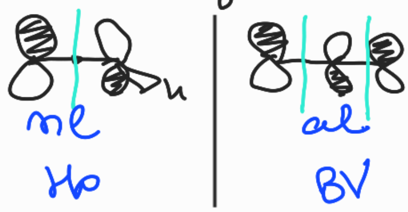
2) Réact° A/B : $HN_3 + HO^{\ominus} \rightarrow H_2O + N_3^{\ominus}$

$N_3^{\ominus}$

$$\left\{ |N \equiv \overset{\oplus}{N} - \overline{\underline{N}}|^{2\ominus} \longleftrightarrow \overset{\ominus}{N} = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N} \longleftrightarrow |\underline{N} - N \equiv N|^{\,2-\;\oplus} \right\}$$

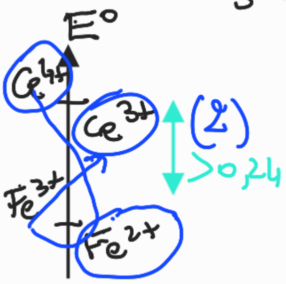
Symétrie $\Rightarrow$ longueurs équivalentes.

3)



4) HO de $N_3^{\ominus}$ = HO de HN_3

II.
$$HN_3 \rightarrow \frac{3}{2}N_2 + H^{\oplus} + 1e^-$$
$$Ce^{4+} + 1e^- \rightarrow Ce^{3+}$$
$$HN_3 + Ce^{4+} \rightarrow \frac{3}{2}N_2 + H^{\oplus} + Ce^{3+} \quad (1) \text{ totale}$$



$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$ quantitative car $\Delta E° > 0,24$ V

$\Rightarrow$ On titre l'excès de Ce^{4+}

$\Rightarrow$ dosage en retour.

$n_{Ce^{4+},0} = n_{HN_3,0} + n_{Fe^{2+}}|_{eq}$ càd $C_1V_1 = C_0V_0 + C_2V_2$

$\Rightarrow C_0 = \dfrac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_0} = \dfrac{0,01\times20 - 0,01\times15}{10} = $ **0,005 mol/L $= C_0$**

III.- <u>Réaction</u> : $N_3^{\ominus} + CH_3-\overline{Br}| \rightarrow N_3-CH_3 + |\overline{Br}|^{\ominus}$

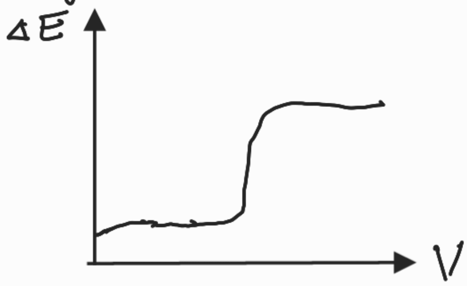
<u>titrage</u> : $Br^{\ominus} + Ag^{\oplus} \longrightarrow \underset{\downarrow}{\underline{AgBr}}$ $\quad K = \frac{1}{K_S} \gg 1$

type de titrage : potentiométrie | conductimétrique

Potentiométrie

électrodes : Ag + Ref

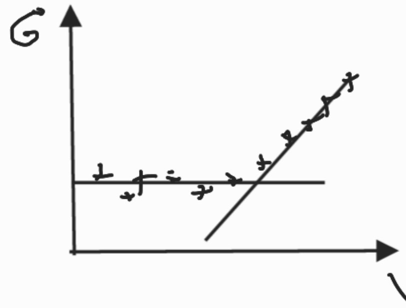
Ajout de $Ag^{\oplus}$: oxydat $\Rightarrow E_N \nearrow$



Conductimétrique

Av eq : $Br^{\ominus} \searrow$ $\quad NO_3^{\ominus} \nearrow$ $_{PAV \simeq \emptyset}$

Ap eq : $Ag^{+} \nearrow$ $\quad NO_3^{\ominus} \nearrow$ $_{PAP > 0}$



2) dégénérescence de l'ordre p/r au réactif en excès $BrCH_3$

$\Rightarrow$ accès que à l'ordre de $N_3^{\ominus}$.

en effet $[N_3^{\ominus}]_t \simeq [N_3^{\ominus}]_0 = C$

$\Rightarrow v = k[BrCH_3]_t^q [N_3^{\ominus}]_t^r \simeq k[BrCH_3]^q C^r$

soit $\mathbf{v = k_{app}[BrCH_3]_t}$ **avec** $\mathbf{k_{app} = k C^r}$

3) Méthode intégrale : on suppose $\mathbf{q = 1}$ (cohérent avec la S_N2...)

$$v = -\frac{d[BrCH_3]}{dt} = k[BrCH_3] \Rightarrow \ln[BrCH_3] = \ln[BrCH_3]_0 - k_{app} t$$

On suppose qu'à 25h la réact° est terminée càd $[BrCH_3]_{25} \simeq$ nulle

et $[Br^{\ominus}]_{25} \simeq [BrCH_3]_0$

alors $[BrCH_3]_t = [BrCH_3]_0 - [Br^-]_t$

$$= \frac{[Ag^+](V_{eq\,25} - V_{eq\,t})}{V_0}$$

$$\Rightarrow \ln(V_{eq25} - V_{eq}) = \ln V_{eq25} - k_{app} t$$

$\Rightarrow$ regression linéaire $\mathbf{\ln(V_{eq\,25} - V_{eq}) = f(t)}$

grâce à Python on trouve $\ln(V_{eq25} - V_{eq}) = 3 - 4{,}39.10^{-3}\,t$

$\Rightarrow$ $\mathbf{k_{app} = 4{,}39.10^{-3}\ min^{-1} = 7{,}32.10^{-5}\ s^{-1}}$ **et** $\mathbf{q = 1}$

(remarque : le tracé permet de voir que les points sont très alignés)

4) $k_{app} = k \times C^{n} \Rightarrow \ln k_{app} = \ln k + n \ln C$

$\Rightarrow$ on trace $\ln k_{app} = f(\ln C)$ en ajoutant les pts de la question 3).

On trouve $\ln k_{app} = -7{,}66 + 0{,}80 \times \ln C$.

$\Rightarrow n = 0{,}80 \Rightarrow$ on prend $n = 1$

On refait 1 regression linéaire finale avec $k_{app} = f(C)$

$\Rightarrow$ on trouve bien 1 droite et $k_{app} = 1{,}34 \cdot 10^{-5} + 6{,}10 \cdot 10^{-4}\, C$

$\Rightarrow$ **$k = 6{,}10 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ et $n = 1$**