



Année scolaire
2016/2017

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

PARTIE I : La levure chimique

Voici la composition figurant sur un sachet d'une levure chimique commerciale :

- pyrophosphate de sodium ;
- bicarbonate de sodium ;
- farine de froment.

Le bicarbonate de sodium, nom courant de l'hydrogénocarbonate de sodium, de formule NaHCO_3 , est l'**agent levant**.

Le pyrophosphate de sodium est appelé l'**auxiliaire acide** de la levure. Sa formule chimique est $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Une petite quantité de farine est ajoutée à la levure en raison du pouvoir **hygroscopique** de l'amidon.

L'élément sodium

- 1) Écrire la configuration électronique d'un atome de sodium ($Z = 11$) dans son état fondamental. Donner la position du sodium dans le tableau périodique en justifiant la réponse. À quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2) Décrire le corps simple sodium. Faut-il prendre des précautions particulières quand on le manipule ? Si oui, lesquelles et pourquoi ? Ce corps est-il présent dans la levure chimique ?..
- 3) De quelle entité du sodium s'agit-il dans les constituants de la levure ? En déduire la formule de l'ion bicarbonate et de l'anion présent dans $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (on appellera cet anion l'ion pyrophosphate acide).

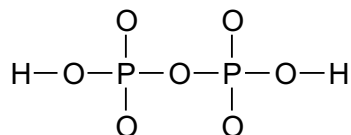
L'ion bicarbonate

- 4) L'ion bicarbonate est une espèce amphotère. Rappeler ce que cela signifie.
- 5) Quelle est la formule brute de la **base conjuguée** de l'ion bicarbonate et comment nomme-t-on cet ion ? L'écrire selon Lewis et déterminer sa géométrie par la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison et les angles.
- 6) Donner la ou les structures de Lewis de l'ion bicarbonate et déterminer sa géométrie par la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison et les angles.
- 7) Montrer que l'**acide conjugué** de l'ion bicarbonate n'est autre que la forme hydratée d'un oxyde moléculaire bien connu dont on donnera la formule. Déterminer si cet oxyde est polaire ou non. En déduire s'il est très soluble dans l'eau ou non.

L'ion pyrophosphate acide

- 8) L'élément phosphore est situé juste sous l'azote dans la classification périodique des éléments. En déduire la configuration électronique du phosphore, son numéro atomique et son nombre d'électrons de valence.

9) L'ion pyrophosphate acide possède l'enchaînement d'atomes suivant :



Écrire les différentes formules mésomères représentatives de cet ion.

Le principe de la levure chimique

- 10) Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui s'établit entre l'ion pyrophosphate acide et l'ion bicarbonate en solution aqueuse. Cette réaction est-elle très favorable thermodynamiquement ? Très défavorable ? Légèrement favorable ? Légèrement défavorable ?
- 11) Expliquer le principe de la levure chimique : pourquoi les gâteaux lèvent-ils ?
- 12) Pourquoi y a-t-il un peu de farine dans le sachet de levure chimique commercial ?

Données

$$pK_a(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}) = 6,7$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$$

PARTIE 2 : Alcools

Les alcools sont des composés organiques possédant le groupe caractéristique hydroxyle OH.

De très nombreux alcools existent à l'état naturel, le plus connu d'entre eux étant l'éthanol, de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. On le trouve dans les boissons « alcoolisées » et il est bien connu pour ses effets dépresseurs pour le système nerveux central... s'il n'est pas consommé avec modération !

L'éthanol

- 1) Écrire la formule de Lewis développée de la molécule d'éthanol.
- 2) Déterminer si l'éthanol est une molécule polaire ou non, en expliquant le raisonnement.

Le méthoxyméthane est un éther-oxyde de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$. C'est un isomère de fonction de l'éthanol.

On donne les températures d'ébullition de composés de masses molaires voisines ou identiques :

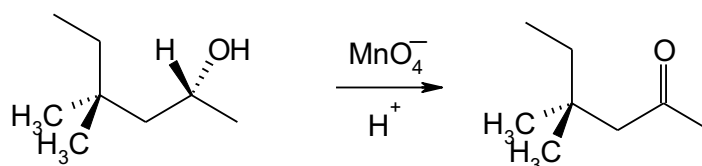
	propane	méthoxyméthane	éthanol
température d'ébullition	-42°C	-23°C	+78°C

- 3) Interpréter l'évolution des températures d'ébullition dans ce tableau.
- 4) Classer les différents composés du tableau vis-à-vis de leur solubilité dans l'eau.

Oxydation des alcools

Les alcools primaires ou secondaires peuvent être oxydés par des oxydants minéraux divers.

On peut citer le permanganate de potassium K^+ , MnO_4^- en milieu aqueux acide, qui permet, par exemple, de transformer un alcool secondaire en cétone, selon le schéma :



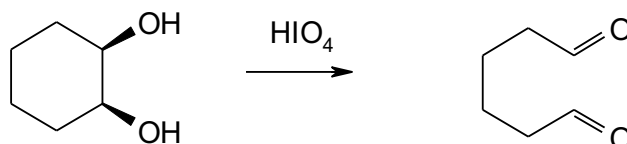
- 5) Nommer le réactif et le produit de cette réaction en nomenclature systématique.

- 6) Le manganèse (symbole Mn) a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence.
- 7) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis. On rappelle que toutes les liaisons Mn-O ont la même longueur dans cet ion.
- 8) Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la méthode VSEPR. Préciser les mesures des angles $\widehat{\text{OMnO}}$.

L'ion permanganate est un oxydant efficace, mais il est peu sélectif.

On connaît de très nombreux autres oxydants des alcools adaptés à la transformation souhaitée.

Par exemple, pour oxyder un diol en obtenant une coupure de la liaison carbone-carbone, on peut utiliser de l'acide periodique HIO_4 , c'est la réaction de Malaprade, schématisée par :

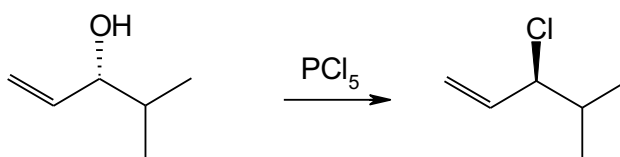


- 9) Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans le produit de cette réaction ?
- 10) Écrire l'acide periodique HIO_4 selon Lewis.

Transformation d'un alcool en chloroalcane

De nombreux corps composés du phosphore et du chlore sont connus : PCl_5 , PCl_4^- , PCl_3 ...

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 permet de substituer la fonction alcool par un atome de chlore. Lorsque l'atome portant la fonction alcool est asymétrique, il se produit une inversion de configuration, ce qu'on peut mettre en évidence dans la réaction suivante :

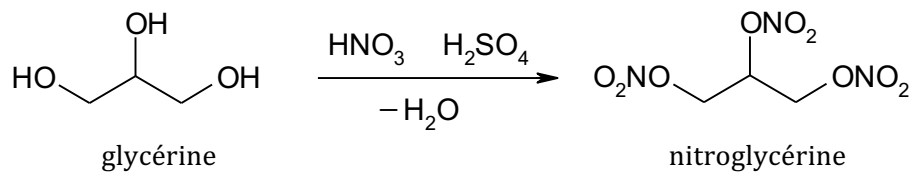


- 11) Nommer le produit de cette réaction en nomenclature systématique (rappel : le chlore, en tant que substituant, est désigné par : « chloro »)
- 12) Montrer que PCl_5 et PCl_4^- ont tous deux une géométrie *dérivée* de la bipyramide à base triangulaire.
- 13) Dessiner la molécule PCl_5 et indiquer la valeur en degrés des angles $\widehat{\text{ClPCl}}$ sur le dessin.
- 14) La molécule PCl_5 est-elle polaire ?
- 15) En fonction de la position du doublet non liant dans la bipyramide, montrer que l'on peut a priori envisager deux stéréo-isomères de l'ion PCl_4^- . Les dessiner.
- 16) Le stéréo-isomère le plus stable parmi les deux précédents est celui où le doublet non liant est situé en position équatoriale : quel est ce stéréo-isomère ? Proposer une interprétation pour la plus grande stabilité de cet isomère.

Une fin explosive !..

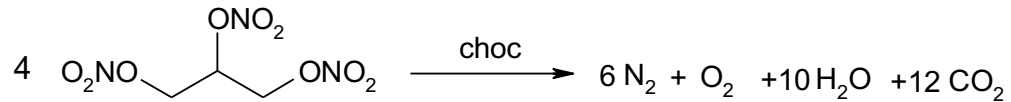
La nitroglycérine fut préparée pour la première fois en 1846 par le chimiste italien A. Sobrero. Ce composé est particulièrement instable et peut exploser sous l'action d'un choc. Le suédois A. Nobel découvrit en 1866 qu'on pouvait stabiliser la nitroglycérine en la mélangeant à du kieselguhr, une roche sédimentaire siliceuse, d'origine organique et fossile. Cette découverte donna naissance à la dynamite, qui est composée de 75% de nitroglycérine et de 25% de kieselguhr.

La nitroglycérine est obtenue par action d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique sur un alcool, nommé couramment glycérine :



- 17)** Développer le groupe nitro R – ONO₂ en utilisant la méthode de Lewis (« R » désigne le reste de la molécule).

Comme pour la plupart des explosifs, la dangerosité de la nitroglycérine vient du fait que sa décomposition brutale entraîne la libération d'une grande quantité de gaz...



- 18)** Estimer l'ordre de grandeur du volume gazeux libéré lors de l'explosion d'un bâton de dynamite de 100g, en explicitant les hypothèses choisies et commenter le résultat obtenu.