

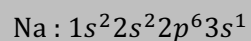
PCSI 2016/2017

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

PARTIE 1 : La levure chimique

L'élément sodium

1) Configuration électronique du sodium dans son état fondamental :



Le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est $n_{max} = 3$: le sodium est donc dans la troisième période de la classification.

Comme la configuration électronique se termine par $3s^1$ selon la règle de Klechkowski, le sodium est dans la première colonne du bloc s , qui est la première colonne du tableau périodique.

Le sodium est situé (période 3 ; colonne 1) dans la classification périodique.

Si on excepte l'hydrogène, les éléments de la première colonne du tableau périodique, dont fait partie le sodium, est la famille des

métaux alcalins.

2) Le **corps simple** sodium est un **métal**. Il est particulièrement malléable et se coupe facilement au couteau. Sa surface est souvent ternie ou blanchie par l'oxydation, mais lorsqu'on vient de le couper, on retrouve l'éclat brillant caractéristique des métaux. Comme tous les métaux il est bon conducteur électrique et thermique. De plus, c'est un excellent réducteur ; il réagit violemment avec l'eau, il faut donc le conserver dans une huile ou un solvant anhydre, pour le maintenir à l'abri de l'humidité. Lorsqu'on le manipule, il faut impérativement utiliser des **gants de protection**, car sa réaction avec l'humidité de la peau provoquerait de graves brûlures.

Ce corps simple n'est pas, bien entendu, présent dans la levure chimique ! Ce métal, synthétisé par des techniques d'électrolyse, ne se trouve qu'en laboratoire ou dans certaines industries. Au niveau microscopique, c'est un empilement d'atomes Na, liés par liaison métallique.

Dans la levure chimique, l'élément sodium est présent, mais sous forme d'ions Na^+ (question suivante).

3) Le sodium étant situé en première colonne du tableau périodique, il est très peu électronégatif. Comme, de plus, il ne possède qu'un seul électron de valence, les entités du sodium que l'on trouve généralement dans les corps composés sont

des cations Na^+ .

D'après la neutralité du solide ionique de formule NaHCO_3 , on détermine que l'anion associé au cation Na^+ a pour formule HCO_3^- :

L'ion bicarbonate est l'ion HCO_3^- .

D'après la neutralité du solide ionique de formule $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, on détermine que l'anion associé à deux

cations Na^+ a pour formule $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$:

L'ion pyrophosphate acide est l'ion $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

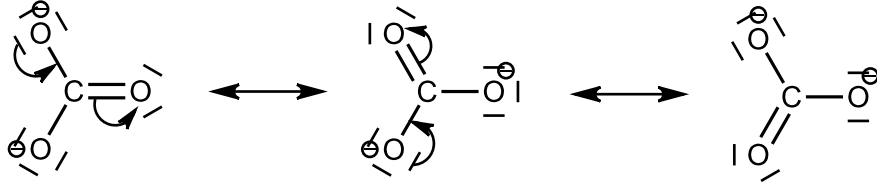
L'ion bicarbonate

4) Une espèce amphotère est une espèce qui est à la fois un **acide** (capable de **céder** un proton H^+) et une **base** (capable de **capturer** un proton H^+).

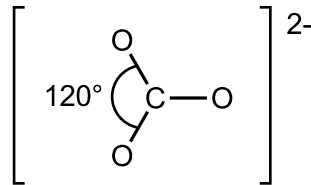
5) En retirant un ion H^+ à la formule HCO_3^- , on obtient la formule brute de sa base conjuguée : CO_3^{2-} .

La base conjuguée de l'ion bicarbonate est l'ion carbonate CO_3^{2-} .

Structure de Lewis :

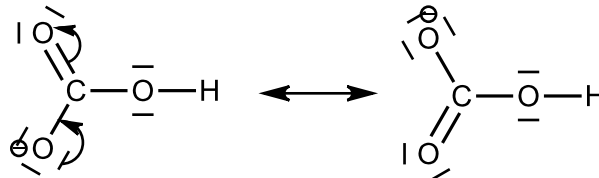


Le type VSEPR est AX_3E_0 . Il s'agit donc d'un **triangle équilatéral**, avec tous les angles $\widehat{\text{OCO}}$ mesurant exactement 120° et les **trois longueurs de liaison C-O étant rigoureusement égales**, en raison de l'équivalence stricte des trois liaisons C-O, montrée par les trois formules mésomères précédentes.



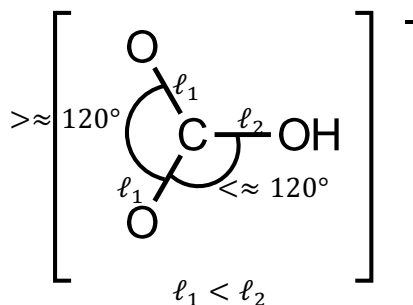
Les deux charges négatives sont réparties équitablement sur les trois atomes d'oxygène de l'ion.

6) L'ion bicarbonate étant l'acide conjugué de l'ion carbonate, on fixe un proton sur l'un des atomes d'oxygène, au choix, de celui-ci. Il ne reste alors que deux liaisons C-O équivalentes :



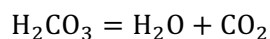
Le type VSEPR est AX_3E_0 , la géométrie est donc à nouveau triangulaire plane. Mais cette fois, le triangle n'est pas équilatéral, car il y a deux types de liaisons C-O :

- la liaison entre C et le groupe OH, qui est une vraie liaison simple ;
- les deux autres liaisons, qui sont équivalentes entre elles, comprises entre une liaison simple et une liaison double dans l'hybride des deux formules mésomères. Leur longueur est donc inférieure à celle de la liaison simple. Ces liaisons sont plus répulsives que la liaison simple, et forment donc entre elles un angle $\widehat{\text{OCO}}$ mesurant un peu plus de 120° .



7) En ajoutant un ion H^+ à la formule HCO_3^- , on obtient H_2CO_3 , qui est la formule de l'acide

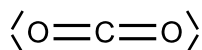
carbonique. Cette molécule est peu stable et tend à se dissocier en dioxyde de carbone et en eau selon la réaction :



H_2CO_3 est donc la forme hydratée

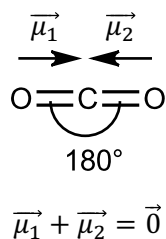
du dioxyde de carbone CO_2 .

La structure de Lewis est :



Le type VSEPR est donc AX_2E_0 : cette molécule est **linéaire**.

On en déduit que les deux vecteurs moment dipolaire de chaque liaison C – O sont opposés. Leur somme est donc nulle :



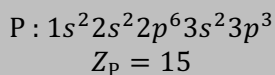
La molécule CO_2 est apolaire.

L'eau est un solvant polaire, protique et dissociant. Elle n'a donc que très peu d'affinité pour la molécule CO_2 apolaire. Le dioxyde de carbone est donc très peu soluble dans l'eau.

L'ion pyrophosphate acide

8) L'azote est le cinquième élément de la deuxième période de la classification. Son numéro atomique est $Z_N = 7$ et sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^3$.

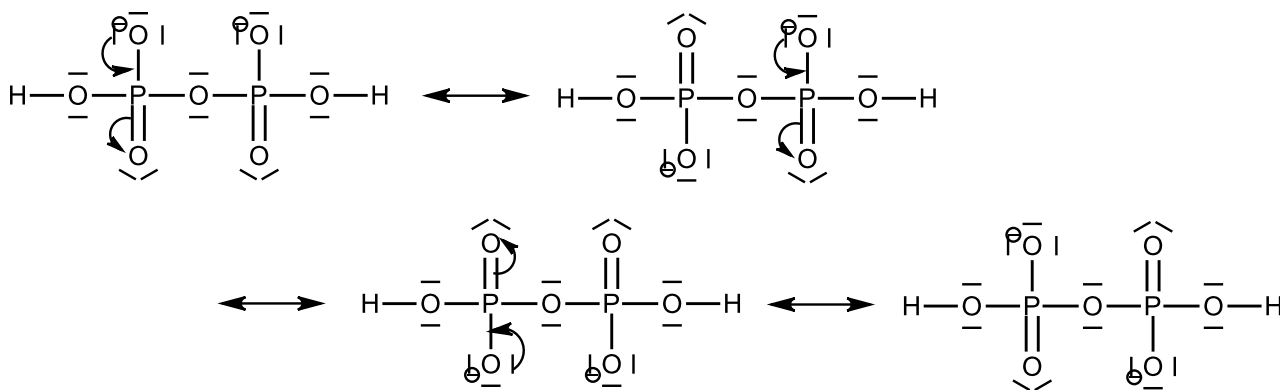
Le phosphore étant situé dans la même colonne à la période suivante, on en déduit que sa configuration électronique se termine par $3p^3$. En appliquant la règle de Klechkowski, on en déduit sa configuration électronique, puis son numéro atomique en comptant les électrons :



Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal le plus élevé, ici $3s$ et $3p$, car toutes les autres OA sont remplies.

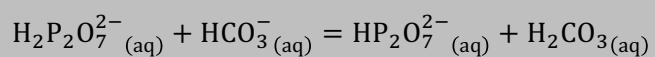
Le phosphore possède 5 électrons de valence, les électrons $3s^2 3p^3$.

9) On peut écrire 4 formules mésomères représentatives équivalentes :

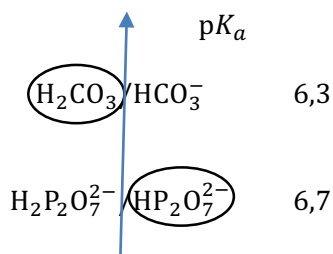


Le principe de la levure chimique

10) La réaction acido-basique entre $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ et HCO_3^- en solution aqueuse a pour équation :



En plaçant les couples sur une échelle de $\text{p}K_a$, on s'aperçoit que l'acide le plus fort est H_2CO_3 et la base la plus forte est $\text{HP}_2\text{O}_7^{2-}$ (espèces entourées) :



La réaction est donc dans le sens défavorable (sa constante d'équilibre est $K^\circ < 1$). Mais comme les deux $\text{p}K_a$ sont très proches, la réaction n'est que

légèrement défavorable.

La constante d'équilibre n'est que légèrement inférieure à 1 ($K^\circ = 10^{6,3-6,7} = 10^{-0,4} = 0,4$).

11) Lorsque la levure est incorporée dans une pâte à gâteau, les sels ioniques NaHCO_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ se dissolvent dans l'eau qu'elle contient (apportée par l'ajout d'eau, de lait, d'œufs...). La réaction écrite à la question précédente peut alors commencer, ce qui correspond à la formation d'acide carbonique H_2CO_3 .

Or on a rappelé question 8 que H_2CO_3 était la forme hydratée du dioxyde de carbone, et que ce dernier était très peu soluble dans l'eau. Il va donc y avoir libération de gaz CO_2 selon la réaction : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{CO}_2(\text{g})$. Cette réaction sera d'autant plus avancée que l'eau s'évapore pendant la cuisson du gâteau, ce qui déplacera progressivement l'équilibre peu favorable de la réaction acido-basique.

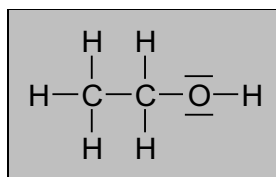
Le gâteau lève par libération progressive de bulles de CO_2 dans la pâte lors de la cuisson.

12) La farine exerce un effet **hygroscopique**, c'est-à-dire qu'elle absorbe l'humidité éventuelle qui pourrait pénétrer dans le sachet. Ceci évite ainsi que les sels s'hydratent et que la réaction acido-basique commence dans le sachet avant son utilisation.

PARTIE 2 : Alcools

L'éthanol

1) Formule de Lewis de l'éthanol :

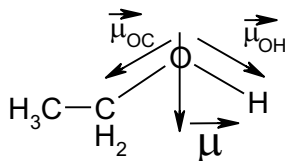


2) L'oxygène étant d'électronégativité assez nettement supérieure à celle du carbone et de l'hydrogène qui, eux, sont d'électronégativités voisines, seules les liaisons O – C et O – H sont nettement polarisées dans cette molécule.

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de l'éthanol est donc sensiblement la somme vectorielle des moments

dipolaires de ces deux liaisons : $\vec{\mu} \approx \vec{\mu}_{OC} + \vec{\mu}_{OH}$.

Il faut donc déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène par la méthode VSEPR. Le type VSEPR est AX_2E_2 : on prévoit donc une géométrie coudée, avec un angle \widehat{COH} voisin de 109° (légèrement inférieur).



On trouve donc un moment dipolaire résultant assez élevé, comparable à celui de l'eau (eau : 1,8 D ; éthanol : 1,7 D), à peu près bissecteur de l'angle \widehat{COH} :

L'éthanol est une molécule polaire.

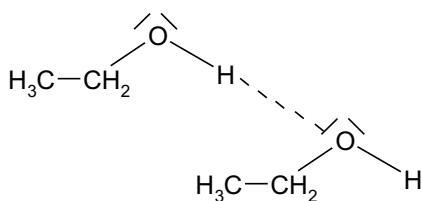
3) Le propane ne comporte que des liaisons C – H et C – C, très peu polarisées. Le propane est une molécule presque apolaire.

Ainsi, entre les molécules de propane n'interviennent quasiment que des **forces de van der Waals de type London** (moment dipolaire instantané – moment dipolaire induit).

Le méthoxyméthane et l'éthanol sont des molécules de tailles comparables au propane, donc de polarisabilités a priori proches de celle du propane. Les forces de London sont donc probablement comparables à celles qui existent dans le propane. Cependant, ces deux molécules **sont assez fortement polarisées** (le méthoxyméthane possède un moment dipolaire comparable à celui de l'éthanol, car sa géométrie autour de l'oxygène est également coudée). Ainsi, entre molécules de méthoxyméthane (et entre molécules d'éthanol), il s'établit, en plus des forces de London, des forces de **van der Waals de type Keesom et Debye** (moment dipolaire permanent – moment dipolaire permanent – moment dipolaire induit). C'est pourquoi ces deux corps ont des températures d'ébullition plus élevées que le propane.

L'éthanol possède, de plus, un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène, donc fortement polarisé $+\delta$ et donc capable de former des **liaisons hydrogène**. L'éthanol est une molécule **protogène** (et protophile).

Les liaisons hydrogène étant des forces intermoléculaires très intenses, cela explique que l'éthanol ait une température d'ébullition beaucoup plus élevée que le méthoxyméthane.

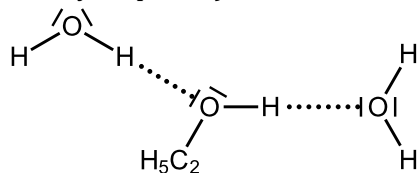


4) L'eau est un solvant polaire et protique (protogène).

Elle n'a donc aucune affinité pour le propane, qui est quasiment apolaire et n'est ni protogène ni protophile.

Le méthoxyméthane possède un moment dipolaire comparable à celui de l'eau ; il est en outre protophile car il possède un doublet non liant sur l'atome d'oxygène ; il a donc une certaine affinité pour l'eau. Cependant, la solubilité reste limitée, car le méthoxyméthane n'est pas protogène (ne possède pas de groupe OH).

L'éthanol est quant à lui **polaire, protophile et protogène** : il ressemble ainsi beaucoup à l'eau, avec laquelle il pourra établir de très nombreuses liaisons hydrogène. En outre, la chaîne carbonée (groupe éthyle, partie hydrophobe), est assez courte : l'éthanol et l'eau sont miscibles en toutes proportions.



En conclusion :

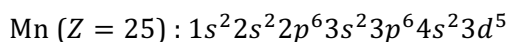
Solubilité dans l'eau : propane < méthoxyméthane < éthanol

Oxydation des alcools

5) En nomenclature systématique,

le réactif se nomme le 4,4-diméthylhexan-2-ol ;
le produit se nomme la 4,4-diméthylhexan-2-one

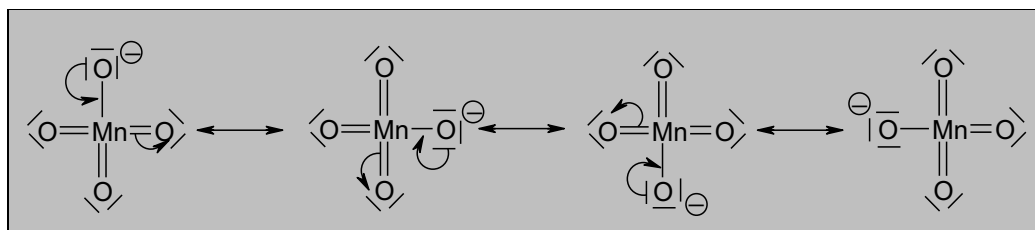
6) Configuration électronique du manganèse :



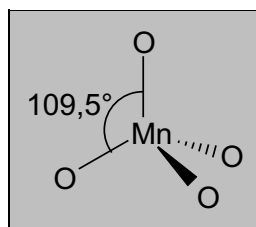
Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal le plus élevé, $n_{max} = 4$, soit les deux électrons de l'OA 4s, ainsi que les 5 électrons des OA 3d qui sont incomplètes :

Le manganèse possède 7 électrons de valence : $4s^2 3d^5$.

7) Les quatre liaisons Mn-O étant de même longueur, elles sont équivalentes. Pour en rendre compte, il est nécessaire d'écrire quatre formules mésomères équivalentes :



8) L'atome de manganèse est lié à quatre atomes et ne porte aucun doublet non liant : le type VSEPR est donc AX_4E_0 . L'ion permanganate forme donc un **tétraèdre régulier** :

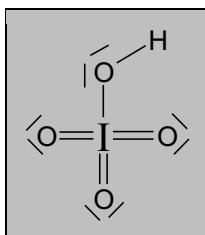


L'ion permanganate réel étant l'hybride des quatre formules mésomères équivalentes, on en déduit que les quatre liaisons Mn – O ont exactement le même caractère répulsif : le tétraèdre est parfaitement régulier et les quatre angles $\widehat{\text{OMnO}}$ mesurent $109,5^\circ$.

9) Le produit de cette réaction (nommé hexanedial) comporte

deux fonctions aldéhyde.

10) Acide periodique :



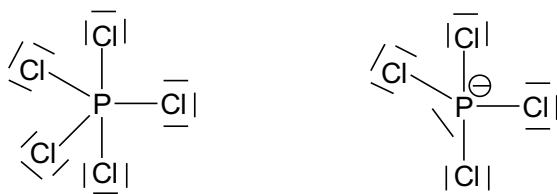
N.B. Cette molécule est l'acide conjugué de l'ion periodate IO_4^- , où la charge négative est répartie sur les quatre atomes d'oxygène. C'est pourquoi cette base capte un ion H^+ sur l'un des atomes d'oxygène. Dans HIO_4 , l'atome d'hydrogène est donc lié à un atome d'oxygène et non pas à l'atome d'iode.

Transformation d'un alcool en chloroalcane

11) En nomenclature systématique, le produit se nomme :

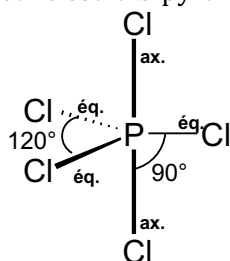
3-chloro-4-méthylpent-1-ène

12) On écrit la structure de Lewis de ces deux composés :



Dans les deux cas, le phosphore est entouré de cinq doublets (liants ou non liants) : PCl₅ est de type VSEPR AX₅E₀ et PCl₄⁻ est de type AX₄E₁. Les deux composés dérivent donc d'une même géométrie de base, celle de polyèdre de coordination $n = 5$, la **bipyramide à base triangulaire**.

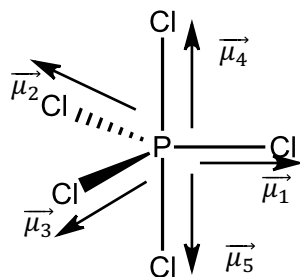
13) PCl₅, de type VSEPR AX₅E₀, la géométrie est la bipyramide à base triangulaire :



La molécule possède trois liaisons **équatoriales** (éq.) faisant entre elles des angles de 120°, et deux liaisons **axiales** (ax.) faisant un angle de 90° avec les liaisons équatoriales.

14) Les trois atomes de chlore du plan équatorial forment un triangle équilatéral de centre l'atome de phosphore. Les trois vecteurs moment dipolaire des liaisons équatoriales s'annulent donc entre eux : $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 = \vec{0}$.

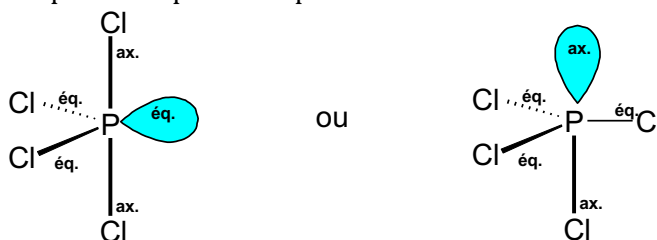
Les vecteurs moment dipolaires des liaisons axiales étant opposés, ils s'annulent également entre eux : $\vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$.



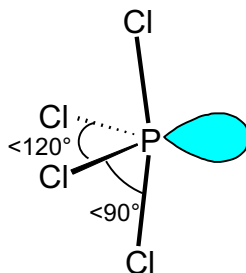
Finalement :

$\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$: la molécule est apolaire.

15) Pour PCl₄⁻, le type VSEPR est AX₄E₁, c'est-à-dire que par rapport à PCl₅, il s'agit de remplacer un atome de chlore par un doublet non liant. Comme il y a deux types de liaison dans une bipyramide à base triangulaire, il y a deux positions possibles pour le doublet non liant : en équatorial ou en axial.

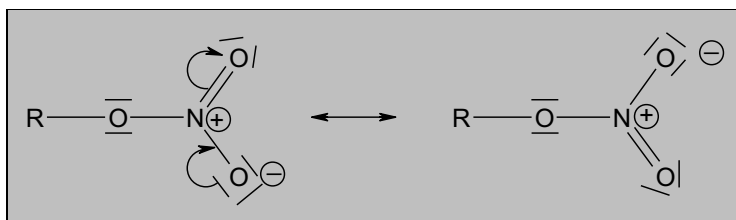


16) En position équatoriale, le doublet non liant, le plus répulsif, subit **deux répulsions à 90°** (avec les doublets liants axiaux), alors qu'en position axiale, il en subit **trois** (avec les doublets liants équatoriaux). La situation la plus stable pour le doublet non liant est donc la position équatoriale. L'ion PCl_4^- adopte donc une géométrie de tétraèdre non régulier. À noter que l'angle ClPCl entre liaisons équatoriales est légèrement inférieur à 120° et entre équatoriale et axiale légèrement inférieur à 90° en raison de la plus forte répulsivité du doublet non liant opposé :



Une fin explosive !..

17) Il faut écrire deux formules mésomères ; les deux liaisons N – O terminales sont équivalentes dans le groupe nitrooxy :



18) Quelques éléments de réponse pour cette petite résolution de problème (pour la rédaction, créer les variables nécessaires...).

- On lit dans le texte que la dynamite est constituée à 75% de nitroglycérine ; un bâton de 100 g contient donc $m = 75$ g de nitroglycérine ;

- On en déduit la quantité de matière. Pour cela, il faut retrouver la masse molaire de la nitroglycérine. Sa formule brute est $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$, donc $M = 227 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (on pouvait discuter comment on retrouve la masse molaire de chaque élément, à partir de la composition du noyau qui, pour C, N et O comportent autant de neutrons que de protons...).

La quantité de nitroglycérine est donc $n = \frac{m}{M} \approx 0,3 \text{ mol}$.

- On fait ensuite le bilan de matière de la réaction de décomposition (*remarque : il y avait une erreur d'énoncé dans le sujet d'origine ; la nitroglycérine a un nombre stœchiométrique de 4*) ; la réaction est très favorable et rigoureusement totale, car la nitroglycérine est un corps condensé pur. Il y a donc libération de $n_{\text{gaz}} = \frac{6+1+10+12}{4} n = \frac{29n}{4} \approx 2$ moles de gaz.

- On estime ensuite le volume qu'occuperait ce gaz dans les conditions normales de température ($T \approx 300 \text{ K}$) et de pression ($p \approx 10^5 \text{ Pa}$), en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$V = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{p} \approx \frac{2 \times 8 \times 300}{10^5} \approx 0,05 \text{ m}^3 = 50 \text{ L}$$

- Et on conclut : ce volume est sous-estimé, car la réaction étant très exothermique, la température est probablement beaucoup plus élevée. Le volume réel est plutôt de l'ordre de 100 ou 200 litres.

Un petit bâton de dynamite libère donc quasi instantanément un volume de gaz beaucoup plus grand que lui-même. Cette expansion brutale du gaz est à l'origine de l'explosion.