

# PCSI 2016/2017 option PC

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

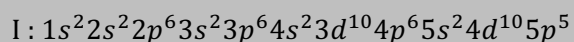
### PARTIE I : Autour des dérivés halogénés

#### Quelques aspects de la chimie des halogènes

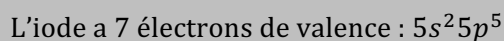
1) La famille des halogènes regroupe les éléments de la colonne n°17 de la classification périodique, qui est la 5<sup>ème</sup> colonne du bloc p. Leur configuration électronique fondamentale se termine donc par ... $p^5$  dans l'ordre de remplissage de Klechkowski.

Par ailleurs, le premier halogène, le fluor, est dans la deuxième période du tableau. Comme l'iode est le quatrième halogène, on en déduit qu'il appartient à la cinquième période. Son nombre quantique principal le plus élevé est donc  $n_{max} = 5$ .

On en déduit la configuration électronique de l'iode en remplissant les orbitales atomiques (OA) dans l'ordre de la règle de Klechkowski, jusqu'à la première fin en  $p^5$  contenant des OA de  $n = 5$  :



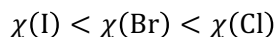
Les électrons de valence d'un atome sont ceux des OA de nombre quantique principal  $n$  le plus élevé (ici  $n = 5$ ) et ceux d'éventuelles OA incomplètes de  $n$  inférieur. Pour l'iode, toutes les OA internes sont complètes, les électrons de valence sont donc ceux de  $5s$  et de  $5p$  :



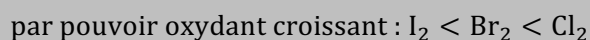
2) Colonne des halogènes :

$n = 2$	fluor (F)
$n = 3$	chlore (Cl)
$n = 4$	brome (Br)
$n = 5$	iode (I)

L'électronégativité  $\chi$  croît de bas en haut dans une même colonne, donc :



L'électronégativité traduit l'affinité des atomes pour les électrons dans les liaisons chimiques. Le pouvoir oxydant d'un corps étant sa capacité à capter des électrons, on peut proposer une corrélation entre le pouvoir oxydant des corps simples dihalogènes et l'électronégativité des éléments. Ainsi :



3) Cette question porte sur un TP classique du programme. Le tableau fourni rappelle les différentes espèces chimiques à mettre en présence, et leurs couleurs, qui permettent de les identifier visuellement. Les espèces constituent les couples Ox/Red suivants en solution aqueuse :  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ;  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . En mettant en présence l'oxydant d'un couple avec le réducteur d'un autre, on peut déterminer, selon qu'une réaction se produit ou non, quel est le meilleur oxydant des deux couples.

Le protocole est le suivant :

- Préparer six tubes à essais : deux contenant une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}_{(aq)}^+$  et  $\text{Cl}_{(aq)}^-$ ), deux contenant une solution de bromure de potassium ( $\text{K}_{(aq)}^+$  et  $\text{Br}_{(aq)}^-$ ) et deux contenant une solution

d'iodure de potassium ( $K_{(aq)}^+$  et  $I_{(aq)}^-$ ).

- Sous la hotte et avec des gants de protection, introduire quelques gouttes de solution aqueuse de dihalogène ( $Cl_{2(aq)}$  ou  $Br_{2(aq)}$  ou  $I_{2(aq)}$ ) dans les tubes précédents, de telle sorte que chaque halogénure  $X^-$  soit mis en présence des deux autres dihalogènes  $X'_2$ , selon le tableau suivant :

	$Cl_{(aq)}^-$	$Br_{(aq)}^-$	$I_{(aq)}^-$
$Cl_{2(aq)}$		tube 3	tube 5
$Br_{2(aq)}$	tube 1		tube 6
$I_{2(aq)}$	tube 2	tube 4	

- Agiter avec précaution chaque tube, observer la couleur et conclure

Les résultats sont les suivants : le tube 1 est orange et le tube 2 brun, qui sont les couleurs des dihalogènes que l'on a apportés. Ceci montre que ni  $Br_2$  ni  $I_2$  n'ont oxydé  $Cl^-$ .

Le tube 3 prend une couleur orange, ce qui montre qu'il s'est formé  $Br_2$ , selon la réaction :

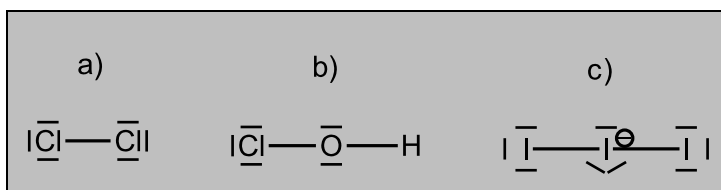
$Cl_2 + 2Br^- = Br_2 + 2Cl^-$ . **Le dichlore est donc plus oxydant que le dibrome.**

Le tube 4 est brun, le diiode apporté reste inchangé et n'a pu oxyder  $Br^-$ .

Enfin, le tube 5 et le tube 6 deviennent tous les deux d'un brun intense, ce qui montre que du diiode s'est formé, selon :  $Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$  et  $Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$ . **Le dichlore et le dibrome sont donc plus oxydants que le diiode.**

Ces expériences ont donc bien permis de mettre en évidence expérimentalement le classement des dihalogènes par pouvoir oxydant croissant établi à la question précédente.

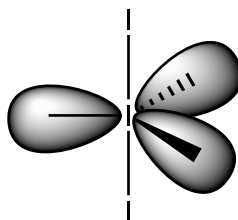
4) Structures de Lewis :



5) D'après la structure de Lewis de  $I_3^-$ , il y a 5 directions autour de l'atome central : 2 liaisons et 3 doublets non liants. Le type VSPER est  $AX_2E_3$ . La structure est donc dérivée de la **bipyramide à base triangulaire**.

Ceci correspond bien à une géométrie linéaire pour l'ion, les deux atomes d'iode périphériques se plaçant sur les liaisons axiales de la bipyramide et se retrouvant ainsi alignés.

Les doublets non liants, plus répulsifs, occupent les positions équatoriales :



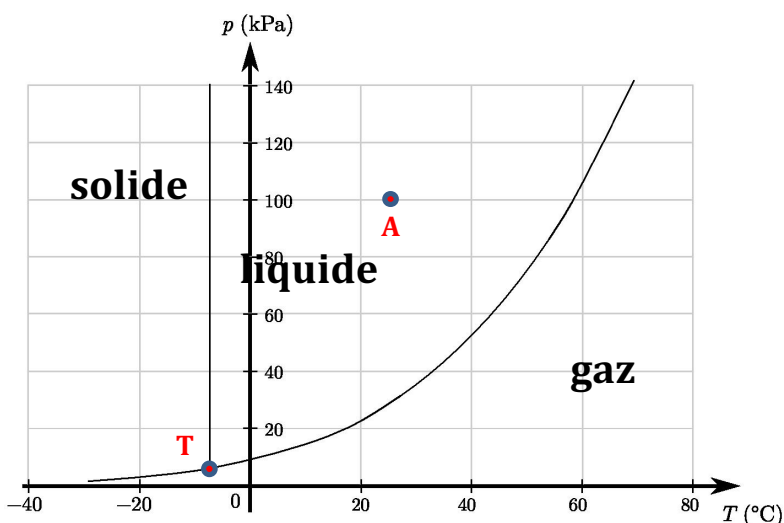
6) Les rayons atomiques augmentent lorsqu'on parcourt de haut en bas une colonne du tableau périodique. Ainsi :  $R(Cl) < R(Br) < R(I)$ . On en déduit une **polarisabilité croissante** des molécules dans le même ordre :  $\alpha(Cl_2) < \alpha(Br_2) < \alpha(I_2)$ .

Les molécules de dihalogènes étant apolaires, seules les forces de **van der Waals** de type **London** interviennent. Or ces forces sont **d'autant plus intenses que les molécules sont polarisables**. Ainsi :

- les molécules  $Cl_2$  sont les moins liées entre elles, d'où l'état gazeux à température ambiante ;
- les molécules  $Br_2$  sont davantage liées les unes aux autres par forces de van der Waals, ce qui à température ambiante conduit à maintenir le dibrome dans l'état condensé liquide ;

- enfin,  $I_2$  étant la molécule la plus grosse et la plus polarisable, les forces de London y sont les plus intenses. Le diiode est alors un solide cristallisé à température ambiante.

7) Diagramme de phases :



Le point triple  $T$  ( $-7^\circ\text{C}$ ;  $0,07 \text{ bar}$ ) est le point pour lequel **les trois états physiques solide, liquide et gazeux coexistent en équilibre**.

8) On place sur le diagramme précédent le point figurant les conditions usuelles du laboratoire, soit  $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$  et  $p \approx 1 \text{ bar} = 10^2 \text{ kPa}$  (point A).

On se rend compte que ce point est dans le domaine du **liquide**. Ce diagramme de phases est donc celui du seul dihalogène liquide dans ces conditions : le dibrome.

Le diagramme de phases fourni est celui du dibrome.

### Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

9) On calcule la concentration apportée en ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  dans la solution 1, dans laquelle on a introduit  $V_1 = 3,0 \text{ mL}$  de solution commerciale dans un volume total de  $V_S = 30,0 \text{ mL}$  :

$$[\text{ClO}^-]_{0,1} = \frac{C_1 V_1}{V_S} = 0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration initiale en colorant est, quant à elle, de  $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On a donc un **très large excès d'ion hypochlorite** :  $[\text{ClO}^-]_{0,1} \gg [\text{E127}]_0$  avec un facteur supérieur à  $10^4$  ! On en déduit que la concentration en ions hypochlorite ne peut varier que de manière négligeable. On peut donc écrire qu'à tout instant :  $[\text{ClO}^-] \approx [\text{ClO}^-]_{0,1} \approx \text{Cte}$ .

On remarque que cette situation se retrouve dans toutes les solutions préparées, qui possèdent une concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_{0,i}$  encore supérieure.

On est donc pour toutes les solutions en situation de **dégénérescence de l'ordre**. La loi de vitesse  $v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$  peut se réécrire :

$$v = k_{app} [\text{E127}]^\alpha, \text{ avec } k_{app} = k [\text{ClO}^-]_{0,i}^\beta$$

10) Par définition de la vitesse de réaction, à partir de la dérivée temporelle de la concentration en érythrosine, on a :

$$v = - \frac{d[\text{E127}]}{dt}$$

Dans l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 1$ , la relation précédente s'écrit :

$$v = k_{app} [\text{E127}]$$

On en déduit l'équation différentielle suivie par la concentration de l'érythrosine B au cours du temps :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{app}[\text{E127}]$$

Pour résoudre cette équation, on peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]} = -k_{app}dt$$

On intègre alors entre l'instant  $t = 0$ , où la concentration initiale du colorant est  $[\text{E127}]_0$ , et un instant ultérieur quelconque :

$$\int_{[\text{E127}]_0}^{[\text{E127}]} \frac{d[\text{E127}]'}{[\text{E127}]'} = -k_{app} \int_0^t dt'$$

$$\ln[\text{E127}] - \ln[\text{E127}]_0 = -k_{app}t$$

Cette solution peut s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(\frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$$

**11)** Par définition de la vitesse de réaction, à partir de la dérivée temporelle de la concentration en érythrosine, on a :

$$v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt}$$

Dans l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 2$ , la relation précédente s'écrit :

$$v = k_{app}[\text{E127}]^2$$

On en déduit l'équation différentielle suivie par la concentration de l'érythrosine B au cours du temps :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{app}[\text{E127}]^2$$

Pour résoudre cette équation, on peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]^2} = -k_{app}dt$$

On intègre alors entre l'instant  $t = 0$ , où la concentration initiale du colorant est  $[\text{E127}]_0$ , et un instant ultérieur quelconque :

$$\int_{[\text{E127}]_0}^{[\text{E127}]} \frac{d[\text{E127}]'}{[\text{E127}]'^2} = -k_{app} \int_0^t dt'$$

$$-\frac{1}{[\text{E127}]} - \left(-\frac{1}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app}t$$

Cette solution peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{[\text{E127}]} = \frac{1}{[\text{E127}]_0} + k_{app} \cdot t$$

**12)** Le premier graphe consiste à tester si la loi modèle  $\ln\left(\frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$ , caractéristique de l'ordre  $\alpha = 1$ , établie à la question 10, est suivie par les résultats expérimentaux.

On constate que les points sont tous très proches de la droite de régression linéaire, sont disposés sans

courbure apparente, et que le coefficient de corrélation est très bon ( $R^2 = 0,9992$ ). De plus, il y a une vingtaine de points, le résultat est donc statistiquement fiable.

Le deuxième graphe consiste à tester si la loi modèle  $\frac{1}{[E127]} = \frac{1}{[E127]_0} + k_{app} \cdot t$ , caractéristique de l'ordre  $\alpha = 2$ , établie à la question 11, est suivie par les résultats expérimentaux. On constate que, dans ce cas, les points sont moins bien alignés que sur le graphe précédent, que le coefficient de corrélation est bien moins bon ( $R^2 = 0,9827$ ), et surtout que les points sont disposés avec une **très nette courbure**. Cette disposition organisée ne peut être due au hasard : la loi modèle n'est pas correctement suivie.

En conclusion : l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 1$  est correctement validée, et celle d'un ordre  $\alpha = 2$  est rejetée.

La réaction est très probablement d'ordre  $\alpha = 1$ .

Par identification avec la loi modèle, le coefficient directeur de la droite de régression du premier graphe est assimilable à  $-k_{app}$  :

Pour la solution 1, on mesure :  $k_{app} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

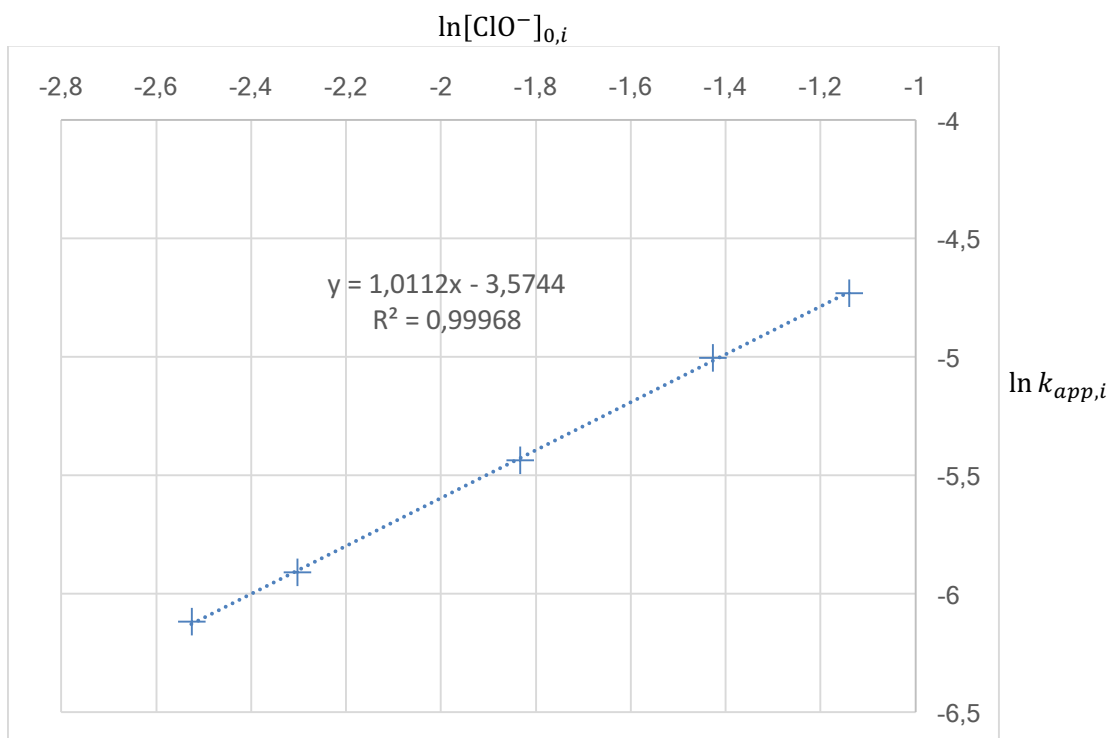
**13)** Selon la relation établie à la question 9,  $k_{app}$  dépend de la concentration initiale en ions hypochlorite selon :

$$k_{app,i} = k \cdot [\text{ClO}^-]_{0,i}^\beta$$

On dispose ici de 5 couples de valeurs ( $[\text{ClO}^-]_{0,i}; k_{app,i}$ ) pour vérifier si cette loi est suivie et déterminer ses paramètres  $k$  et  $\beta$ . Pour cela, **on linéarise la loi** en passant au logarithme :

$$\ln k_{app,i} = \ln k + \beta \cdot \ln[\text{ClO}^-]_{0,i}$$

On place les 5 points ( $\ln[\text{ClO}^-]_{0,i}; \ln k_{app,i}$ ) sur le graphe suivant :



**Vérification de la loi affine de  $\ln k_{app,i}$  en fonction de  $\ln[\text{ClO}^-]_{0,i}$**

On constate que les points sont très bien alignés, quasiment tous sur la droite de régression, avec un excellent coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,9997$ . Même s'il n'y a que 5 points, on peut donc considérer

le résultat comme fiable, et en déduire, par identification avec la loi modèle :

Coefficient directeur :  $1,01 \approx \beta$ . On peut donc postuler que  $\beta = 1$ , cet ordre entier étant très fréquent.

Ordonnée à l'origine :  $-3,57 \approx \ln k$ . On en déduit :  $k \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

En conclusion de cette étude cinétique :

La décoloration de l'érythrosine par les ions hypochlorite est une réaction :  
- d'ordre global  $\alpha + \beta = 2$  ;  
- d'ordres partiels  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$  par rapport à chacun des réactifs ;  
- de constante cinétique  $k \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  à 298 K.

### Optimisation du procédé Deacon

**14)** Si on considère les gaz comme parfaits, le quotient réactionnel s'écrit en fonction des pressions partielles  $p_i$  de chaque gaz dans le mélange gazeux :

$$Q = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

... où  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  exactement désigne la pression standard.

Or, dans un mélange de gaz parfaits, la pression partielle de chaque gaz est sa fraction molaire multipliée par la pression totale, soit :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p$$

L'expression demandée du quotient réactionnel est donc :

$$Q = \frac{n_3^2 \cdot n_4^2 \cdot n_{\text{tot}} \cdot p^\circ}{n_1^4 \cdot n_2 \cdot p}$$

**15)** La réaction ne mettant en jeu que des gaz en mélange, **elle ne peut pas conduire à une rupture d'équilibre**, c'est-à-dire qu'**aucun constituant gazeux ne peut disparaître totalement**. En effet, le système évolue spontanément de telle sorte que  $Q$  se rapproche de  $K^\circ$  ; or si l'une des quantités de matière de gaz venait à s'annuler,  $Q$  vaudrait 0 ou tendrait vers  $+\infty$ , ce qui est impossible sans passer par la valeur de  $K^\circ$ .

Ainsi, on est sûr qu'en attendant suffisamment longtemps, on atteindra un état d'équilibre, où  $Q = K^\circ$ . La catalyseur a pour rôle **d'accélérer la réalisation de cet équilibre**, sans le modifier.

**16)** Si l'équilibre est initialement établi, alors, d'après la loi de l'équilibre chimique :

$$Q = K^\circ$$

**17)** D'après la relation établie à la question 14, si on augmente la pression  $p$  et que les quantités de matière sont constantes,  **$Q$  va diminuer**.

Comme on avait initialement équilibre,  $Q$  va devenir **inférieur à  $K^\circ$** .

La réaction va donc évoluer dans le sens direct pour retrouver l'équilibre.  
Une augmentation de pression favorise la formation du dichlore.

**18)** La question précédente suggère qu'on a intérêt à travailler à pression élevée pour favoriser la formation du dichlore. Cependant, le gain en rendement qu'on peut en attendre est probablement insuffisant par rapport aux inconvénients engendrés : coût énergétique, augmentation des risques (explosion, fuites...).

19) Si on ajoute du diazote, qui est un gaz inerte, ne figurant pas dans l'équation de la réaction, la valeur de  $n_{tot}$  augmente. D'après la relation établie à la question 14, à pression et autres quantités de matière constantes, cela entraîne une **augmentation de  $Q$** .

Comme on avait initialement équilibre,  $Q$  va devenir **supérieur à  $K^\circ$** .

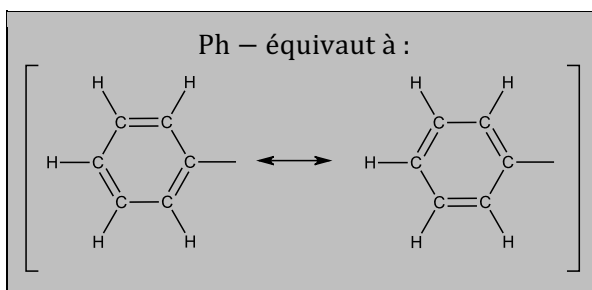
La réaction va donc évoluer dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre.  
Un ajout de diazote défavorise la formation du dichlore.

20) La question précédente suggère qu'on n'a pas intérêt à travailler en présence de diazote. Cependant, l'emploi de dioxygène pur plutôt que d'air est beaucoup plus coûteux, et sans doute non rentable dans le cas présent, malgré l'augmentation du rendement attendue.

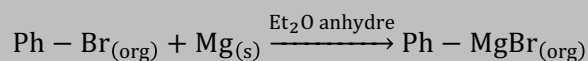
## PARTIE II : Synthèse magnésienne

### Préparation de l'organomagnésien Ph – MgBr

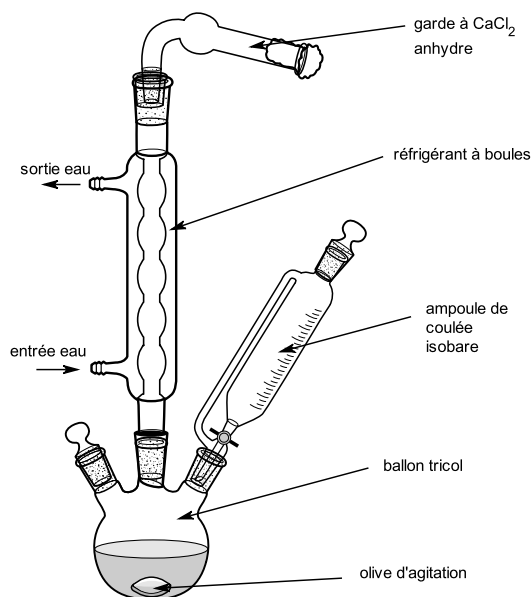
1) Le groupe phényle est le groupe dérivé du benzène, de formule brute  $C_6H_5$ , que l'on peut écrire par deux formules mésomères équivalentes :



2) La synthèse de Ph – MgBr se réalise en mettant en présence du **magnésium métallique** en copeaux et du **bromobenzène Ph – Br** dissous dans un éther anhydre, par exemple l'éther de diéthyلة  $Et_2O$ . L'équation de la réaction est:



3) - En utilisant de la verrerie préalablement séchée à l'étuve, on construit un montage à reflux sur un ballon tricol, muni d'une ampoule de coulée isobare, et on adapte une garde à  $CaCl_2$  anhydre en haut du réfrigérant pour éviter toute entrée d'humidité dans le montage (l'eau détruit les organomagnésiens) :

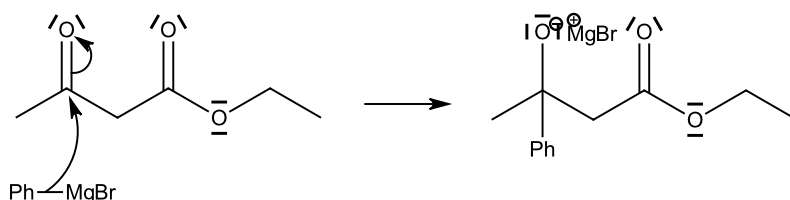


**Montage de synthèse d'un organomagnésien**

- On réalise une solution de bromobenzène dans de l'éther anhydre et on l'introduit dans l'ampoule de coulée.
- On pile des copeaux de magnésium dans un mortier, pour activer le métal, c'est-à-dire décaper sa couche de passivation et le réduire en petits morceaux pour augmenter sa surface réactive.
- On introduit le magnésium activé dans la tricol, et on le surmonte immédiatement de quelques millilitres de solution.
- On attend le démarrage de la réaction, qui se manifeste par un léger trouble et un début d'ébullition. Si la réaction ne démarre pas seule, on peut chauffer quelques instants avec un bain marie, agiter par intermittence, voire ajouter un petit cristal d'iode qui décape la surface du magnésium.
- Lorsque la réaction a démarré, on met en place un goutte à goutte à partir de l'ampoule de coulée, pour maintenir un reflux doux et régulier.
- Lorsque l'ampoule de coulée est vide, on peut parfaire la synthèse en portant le milieu réactionnel au reflux pendant un quart d'heure avec un bain marie.

### Réaction entre Ph – MgBr et l'acétoacétate d'éthyle A

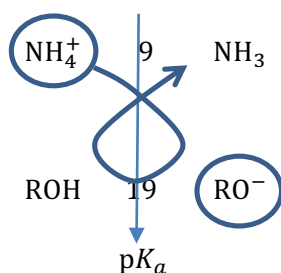
- 4) « La réaction entre Ph – MgBr et A est sous contrôle **cinétique**. Comme la fonction cétone est plus **électrophile** que la fonction ester, c'est avec elle que l'organomagnésien réagit majoritairement. »
- 5) D'après la phrase précédente, l'addition nucléophile se réalise plus rapidement sur la fonction cétone.



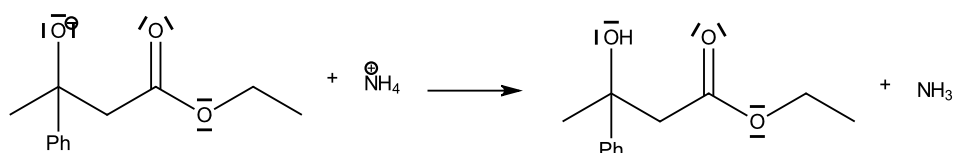
- 6) Une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  contient les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$  dissous. L'ion  $\text{NH}_4^+$  (ion **ammonium**) est l'acide conjugué de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ; le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est voisin de 9.

La synthèse précédente a produit un ion **alcoolate**  $\text{R} - \text{O}^-$ , qui est la base conjuguée d'un alcool ; le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{ROH}/\text{RO}^-$  est voisin de 19 (pour un alcool tertiaire).

L'hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium conduit donc à la protonation de l'alcoolate précédemment formé :



L'équation de la réaction est :



D'où le produit final majoritaire de la synthèse :

