

Année scolaire
2019/2020

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

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

Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.

Quelques données :

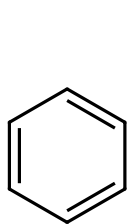
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Moment dipolaire de l'eau : $\mu = 1,8 \text{ D}$

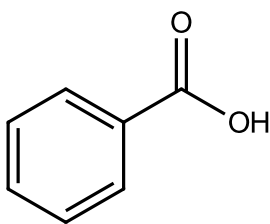
Permittivité relative de l'eau : $\epsilon = 79$

I) Extraction de l'acide benzoïque

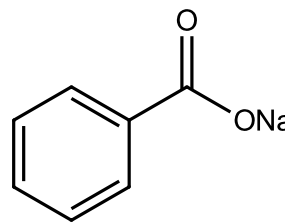
L'acide benzoïque (ou acide benzènegarboxylique), est un acide carboxylique dérivé du benzène.



benzène



acide benzoïque
E210



benzoate de sodium
E211

L'acide benzoïque est utilisé dans l'agroalimentaire en tant que conservateur, sous le code E210. Comme il est peu soluble dans l'eau, on utilise plus couramment des dérivés beaucoup plus solubles, notamment le benzoate de sodium, de code E211.

La masse molaire de l'acide benzoïque vaut : $M = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) Le benzène est un composé cyclique plan dont les six liaisons carbone-carbone possèdent exactement la même longueur (le cycle carboné est un hexagone régulier). Pourquoi la structure de Lewis écrite ci-dessus ne rend-elle pas compte correctement de cette propriété ? Quelle autre structure faut-il alors écrire ?
- 2) La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau pure à 20°C est particulièrement faible, puisqu'elle n'est que de $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Recenser les facteurs favorables et les facteurs défavorables à la dissolution dans l'eau de l'acide benzoïque.
- 3) Dans le benzoate de sodium, la plupart des liaisons entre atomes sont covalentes, sauf une qui est franchement ionique. Quelle est cette liaison ionique ? En déduire la structure de Lewis de l'ion appelé « benzoate ».
- 4) Dans l'ion benzoate, les deux longueurs de liaison carbone-oxygène sont rigoureusement égales. Comment la méthode de Lewis peut-elle rendre compte de cette propriété ?
- 5) Pourquoi le benzoate de sodium est-il beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque ? Entre autres, définir et utiliser la notion de permittivité relative pour répondre.

- 6) On introduit 100 mg d'acide benzoïque dans une fiole jaugée de 50 mL et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée en agitant régulièrement. Doit-on s'attendre à ce que la dissolution conduise à un état d'équilibre, ou bien se produira-t-il une rupture d'équilibre ? Déterminer la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide benzoïque dans la solution ainsi préparée.

Le contenu de la fiole jaugée est versé dans une ampoule à décanter de 150 mL. On souhaite extraire l'acide benzoïque contenu dans cette solution aqueuse en utilisant 50 mL de cyclohexane.

On donne la valeur du coefficient de partage de l'acide benzoïque de l'eau vers le cyclohexane :

$$P = 1,2$$

- 7) Rappeler le protocole pour réaliser l'extraction. Calculer son rendement théorique.
- 8) Afin d'améliorer le rendement, on propose de réaliser l'extraction en deux fois. Indiquer comment il faut procéder, et calculer le nouveau rendement théorique. Conclure.
- 9) Quel protocole doit-on suivre si on veut récupérer sous forme solide l'acide benzoïque maintenant dissous dans le cyclohexane ?

II) Quelques propriétés des 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. On le trouve dans les boissons « alcoolisées » et il est bien connu pour ses effets déprimeurs pour le système nerveux central... s'il n'est pas consommé avec modération !

L'éthanol

- 1) Écrire la formule de Lewis de la molécule d'éthanol.
- 2) L'éthanol possède un moment dipolaire $\mu = 1,7$ D. En déduire la valeur du moment dipolaire d'une liaison C-O et d'une liaison O-H en considérant, en première approximation, qu'ils sont égaux.
- 3) On donne les températures d'ébullition de composés de masses molaires voisines ou identiques :

	propane	méthoxyméthane	éthanol
température d'ébullition	-42°C	-23°C	$+78^{\circ}\text{C}$

Interpréter l'évolution des températures d'ébullition dans ce tableau, en précisant bien la nature des forces intermoléculaires qui interviennent (le méthoxyméthane est un éther-oxyde de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$).

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 :

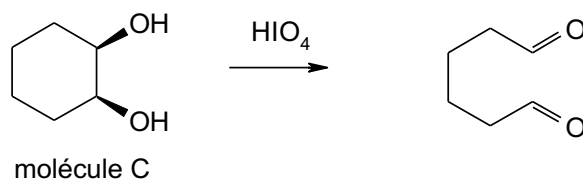


- 4) Le manganèse a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence.
- 5) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis, sachant que les longueurs de liaison Mn-O sont toutes égales.

6) Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la méthode VSEPR.

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 les diols en aldéhydes, en obtenant une coupure de la liaison carbone-carbone, on peut utiliser de l'acide periodique HIO_4 , c'est la réaction de Malaprade :



7) Écrire l'acide periodique HIO_4 selon Lewis.

Attention : l'atome d'iode central est lié aux quatre atomes d'oxygène, mais l'atome d'hydrogène est lié à l'un des atomes d'oxygène.

8) Comparer la géométrie de l'acide periodique à celle de l'ion permanganate.

Transformation d'un alcool en chloroalcane

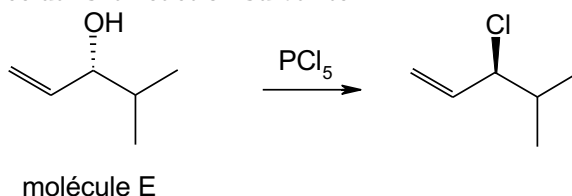
De nombreux corps composés du phosphore et du chlore sont connus : PCl_5 , PCl_4^- , PCl_3 ...

9) Montrer que PCl_5 et PCl_4^- ont tous deux une géométrie dérivée de la bipyramide à base triangulaire.

10) Dessiner la molécule PCl_5 et indiquer la mesure en degrés des angles $\widehat{\text{ClPCl}}$ sur le dessin. Montrer que cette molécule est apolaire.

11) 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.

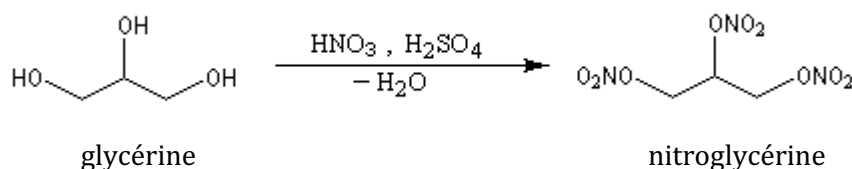
Le pentachlorure de phosphore PCl_5 permet de substituer la fonction alcool par un atome de chlore, ce qu'on peut mettre en évidence dans la réaction suivante :



La nitroglycérine

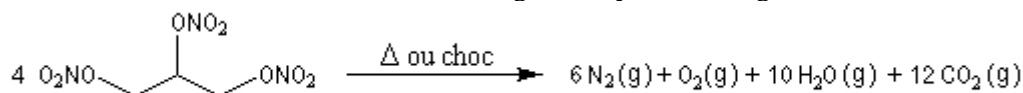
La nitroglycérine fut préparée pour la première fois en 1846 par le chimiste italien A. Sobrero. Ce composé est particulièrement instable et peut exploser sous l'action d'un choc. Le suédois Alfred Nobel découvrit en 1866 qu'on pouvait stabiliser la nitroglycérine en la mélangeant à un sable siliceux d'origine naturelle : le Kieselguhr.

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



12) Développer le groupe $\text{R} - \text{ONO}_2$ en utilisant la méthode de Lewis.

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 :



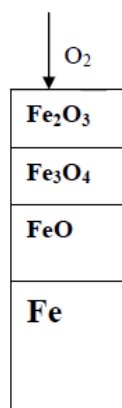
III) Le fer et ses ions

L'élément fer est l'élément de numéro atomique $Z = 26$. C'est l'un des éléments les plus importants sur terre ainsi que dans l'univers. Son omniprésence et ses propriétés remarquables sont ainsi responsables de l'importance qu'il peut jouer dans de nombreux processus biologiques. De plus, cet élément est abondamment exploité par l'homme, depuis que son extraction à partir de minerais est maîtrisée, c'est-à-dire depuis plus de 3000 ans. Cependant, son utilisation massive dans la société humaine remonte seulement à un peu plus de 200 ans avec la révolution industrielle, qui a accompagné de nombreux bouleversements de notre civilisation.

Ions courants du fer

Les deux ions du fer les plus fréquemment rencontrés sont l'ion Fe^{2+} et l'ion Fe^{3+} , que ce soit en solution aqueuse, sous forme libre ou complexée, ou bien dans différents minéraux.

- 1) Donner la configuration électronique d'un atome de fer isolé dans son état fondamental. En déduire la position de cet élément dans le tableau périodique en justifiant.
- 2) Le fer est un métal. Rappeler les propriétés principales des métaux.
- 3) Donner la configuration électronique et le nombre d'électrons célibataires que possèdent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} isolés.
- 4) Un morceau de fer est soumis à des tests de corrosion sèche, en le soumettant à un courant d'air sous une pression de 1 bar et à une température de l'ordre de 1200°C . Les formules des oxydes formés en surface du barreau sont indiquées sur le schéma ci-dessous :



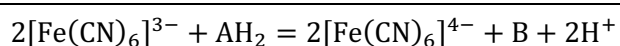
Déterminer les ions entrant dans la composition de chacun des oxydes mentionnés.

Oxydation de la vitamine C par les complexes hexacyanoferrate (III)

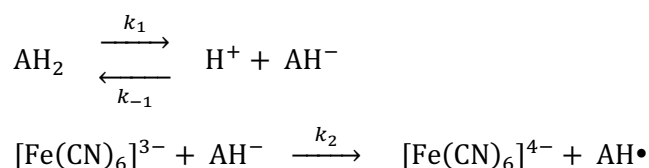
En présence d'un excès d'ions cyanure CN^- , les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent s'associer fortement à eux pour former des entités appelées complexes de coordination, de formules respectives $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

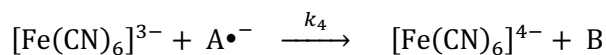
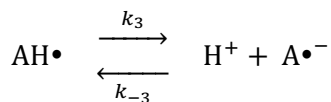
On étudie dans cette partie la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique AH_2 en milieu acide par le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

La réaction globale étudiée a pour équation :



Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :





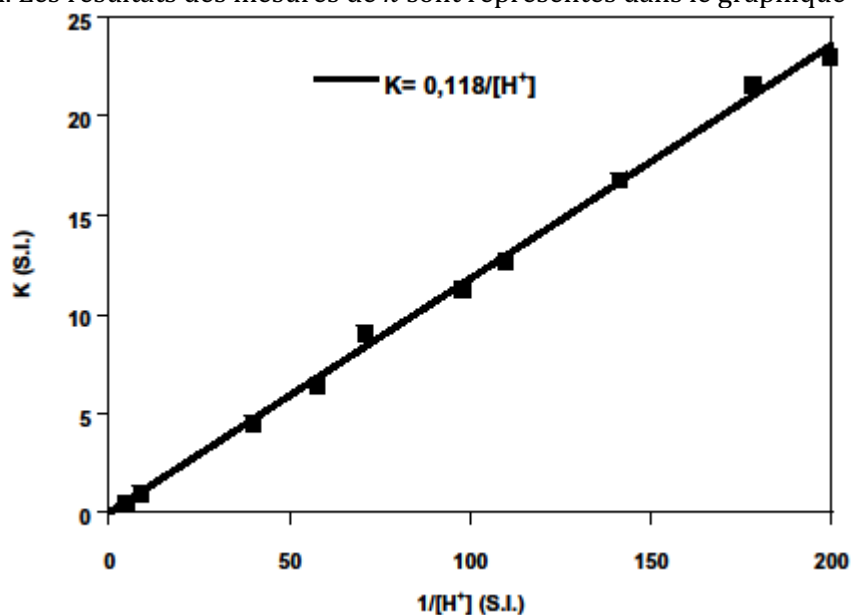
- 5) Les étapes renversables de constantes k_1 et k_{-1} sont beaucoup plus faciles que les autres étapes du mécanisme et suffisamment grandes, si bien qu'on peut considérer ce système de deux étapes comme étant à l'équilibre à chaque instant. En déduire l'expression de la constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]c^\circ}$ de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .
- 6) Énoncer en quoi consiste l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS, ou principe de Bodenstein).
- 7) Sachant que l'AEQS est ici applicable aux intermédiaires réactionnels radicalaires $\text{AH}\cdot$ et $\text{A}\cdot^-$, en déduire des relations entre les vitesses v_i des différentes étapes du mécanisme.
- 8) Exprimer alors la loi de vitesse v de la réaction globale d'oxydation de l'acide ascorbique, définie comme la vitesse de formation de B, en fonction notamment des concentrations des espèces $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, AH_2 et H^+ .
- 9) Diverses expériences ont conduit à une loi expérimentale du type $v = \kappa[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{AH}_2]$. Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de κ .

La constante k_2 a été déterminée à diverses températures. On reporte deux valeurs dans le tableau ci-dessous :

T/K	298	303
$k_2/(\text{unité S.I.})$	$10,0 \cdot 10^2$	$11,6 \cdot 10^2$

- 10) Quelle est l'unité de k_2 dans le système international S.I. ?
- 11) Quelle loi, dont on précisera l'expression générale et la valeur des grandeurs caractéristiques, relie la constante de vitesse k_2 et la température ?

L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante $T = 298 \text{ K}$ dans diverses solutions tampon. Les résultats des mesures de κ sont représentés dans le graphique ci-dessous :



- 12) Déduire de ces expériences la valeur de la constante d'acidité K_a de l'acide ascorbique.