

PCSI option PC 2020/2021

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6 (partie 1)

L'ozone

I) Le corps pur et la molécule

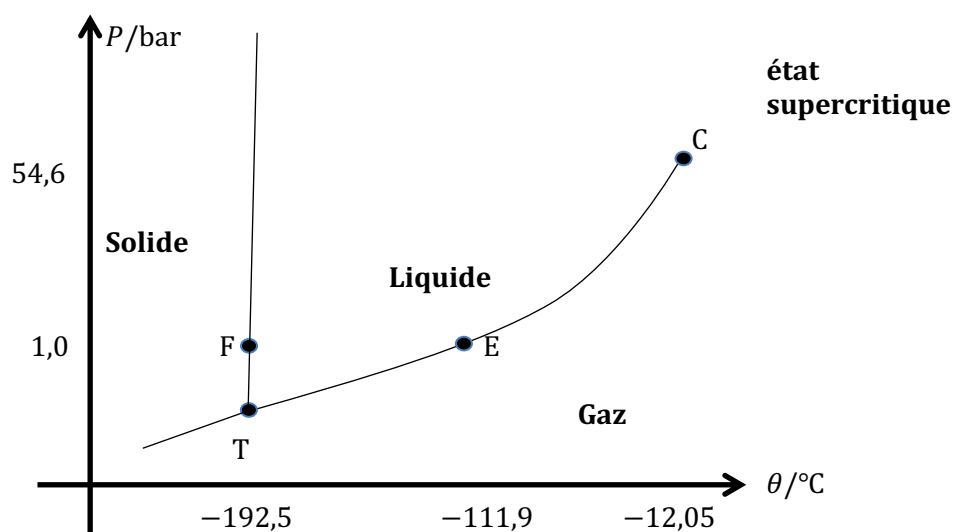
1) Points particuliers mentionnés dans le texte :

E ($-111,9^{\circ}\text{C}$; 1,0 bar) : point d'ébullition/liquéfaction ;

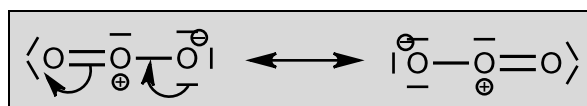
F ($-192,5^{\circ}\text{C}$; 1,0 bar) : point de fusion/solidification ;

C ($-12,05^{\circ}\text{C}$; 54,6 bar) : point critique.

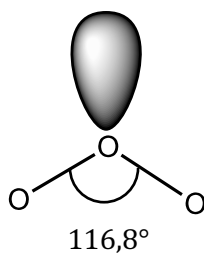
Les coordonnées du point triple T ne sont pas données dans le texte, mais comme la frontière solide/liquide est toujours quasiment verticale dans un diagramme de phases (θ, p), on peut prévoir que son abscisse est voisine de $-192,5^{\circ}\text{C}$.



2) Les deux longueurs de liaison de la molécule d'ozone sont égales. Pour en rendre compte, il faut écrire deux formules mésomères de Lewis équivalentes :

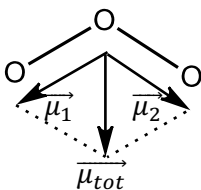


Pour prévoir la géométrie de la molécule, on utilise la théorie VSEPR. La molécule est de type AX_2E_1 , c'est-à-dire qu'elle dérive de la géométrie trigonale plane, avec des angles de 120° . L'une des trois directions autour de l'atome O central est occupée par un doublet non liant, plus répulsif que les doublets de liaisons. La molécule est donc **coudée**, avec un angle mesurant **un peu moins de 120°** :



3) D'après les structures de Lewis, on voit que l'atome d'oxygène central est porteur d'une charge positive, et que la charge négative se répartit sur les deux atomes périphériques. Par conséquent, chaque liaison O – O est polarisée. En réalité, la séparation de charges n'est pas aussi importante ; on peut modéliser chaque liaison comme un dipôle, avec une séparation partielle de charges δe à la distance de liaison $\ell = 127,8$ pm. Le moment dipolaire de liaison est alors $\mu_1 = \delta e \ell$.

Comme la molécule est coudée, la somme des deux vecteurs moments dipolaires de liaison n'est pas nulle : **la molécule est donc polaire.**



D'après la somme vectorielle, on établit la relation :

$$\mu_{tot} = 2 \times \mu_1 \cos\left(\frac{116,8^\circ}{2}\right) = 2\mu_1 \cos 58,4^\circ$$

On en déduit :

$$\mu_{tot} = 2\delta e \ell \cos 58,4^\circ$$

Finalement, la séparation de charges vaut :

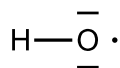
$$\delta = \frac{\mu_{tot}}{2e\ell \cos 58,4^\circ} = 0,0831 \approx 8\%$$

N.B. Pour l'application numérique, la charge élémentaire étant en coulombs et la longueur de liaison en mètres, ne pas oublier de convertir le moment dipolaire $\mu_{tot} = 0,534$ D en C·m grâce à la définition du debye rappelée dans l'énoncé.

Le pourcentage de caractère ionique d'une liaison O – O dans l'ozone est d'environ 8%.

II) Traitement de l'eau par l'ozone

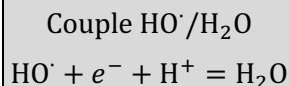
4) La structure de Lewis du radical hydroxyle est :



Le doublet de liaison étant formellement attribué à l'oxygène, plus électronégatif que l'hydrogène, on compte 7 électrons pour O, donc :

$$\text{Dans HO}^\cdot, n. o. (\text{O}) = -\text{I}$$

Le réducteur correspondant possède donc nécessairement $n. o. (\text{O}) = -\text{II}$, qui est le nombre d'oxydation minimal de l'oxygène. Il s'agit donc naturellement de l'eau H_2O .



5) Pour tous les composés organiques du tableau fourni, on constate que les constantes cinétiques de dégradation sont beaucoup plus élevées (8 à 10 ordres de grandeur) avec HO^\cdot qu'avec l'ozone :

$k_{HO\cdot} \gg k_{O_3}$. Comme il est très probable que la concentration des oxydants soit facteur cinétique, il faut donc générer la concentration la plus élevée possible de radicaux $HO\cdot$ à partir de l'ozone par la première étape du mécanisme, c'est-à-dire en **éclairant de l'eau ozonifiée par un rayonnement UV à la longueur d'onde 253,7 nm**. La vitesse de dégradation des oxydants sera ainsi nettement augmentée.

6) Si une réaction de dégradation admet un ordre, alors sa loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_{Ox} \times \prod_i [R_i]^{\alpha_i}$$

... où $[R_i]$ désignent les concentrations des réactifs R_i de la réaction, à savoir a priori l'oxydant concerné et le composé organique, et α_i les ordres partiels correspondants.

Par analyse dimensionnelle, comme une vitesse de réaction en solution est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et que les constantes k_{Ox} sont en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, on en déduit :

$$\sum_i \alpha_i = 2$$

Les réactions de dégradation sont d'ordre global 2.

7) On écrit tout d'abord la définition de la vitesse de disparition de O_3 et on l'exprime par combinaison des vitesses du mécanisme :

$$v = -\frac{d[O_3]}{dt} = -(-v_1 - v_2 - v_3) = v_1 + v_2 + v_3$$

On procède de même pour la vitesse de formation des intermédiaires réactionnels $HO\cdot$ et $HO_2\cdot$ (*rappel* : comme le demande l'énoncé, on ignore l'étape (4)) :

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_5$$

$$\frac{d[HO_2\cdot]}{dt} = v_2 - v_3$$

Or $HO\cdot$ et $HO_2\cdot$ sont des intermédiaires réactionnels radicalaires, a priori très instables et à courte durée de vie. On peut donc leur appliquer **l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)**, c'est-à-dire qu'à l'issue d'une courte durée d'induction, leur concentration reste très faible par rapport à celle des réactifs et produits, ils sont donc produits et consommés sensiblement à la même vitesse.

On déduit donc des deux relations précédentes le système :

$$\begin{cases} 2v_1 + v_3 \approx v_2 + 2v_5 \\ v_2 \approx v_3 \end{cases}$$

On en tire immédiatement :

$$v_1 \approx v_5$$

On peut alors exprimer ces deux vitesses selon la loi de Van't Hoff (ordre = moléularité car il s'agit d'actes élémentaires) :

$$k_1 [O_3][H_2O] = k_5 [HO\cdot]^2$$

D'où la concentration de $HO\cdot$:

$$[HO\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [O_3][H_2O]}$$

On peut alors conclure :

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = v_1 + 2v_2$$

$$v = k_1[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}] + 2k_2[\text{O}_3] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$v = v_1 + 2v_2 = k_1[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}] + 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{O}_3]^3 [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

8) Si $v_1 \ll v_2$ alors le premier terme de la somme précédente est négligeable et on peut écrire :

$$v = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{O}_3]^3 [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

De plus, l'eau étant le solvant, sa concentration est largement supérieure à celle des autres réactifs et peut être considérée comme quasiment constante lors du mécanisme. On est donc en situation de dégénérescence de l'ordre. La loi de vitesse apparente est donc :

$$v = k_{app} \cdot [\text{O}_3]^2$$

avec $k_{app} = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{H}_2\text{O}]^2}$

III) Oxydation du fer dans l'eau par l'ozone

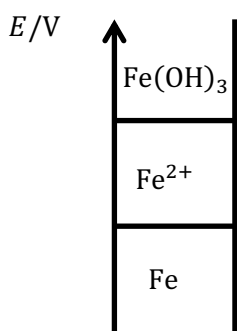
On note $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

Tracé et utilisation du diagramme de stabilité de l'élément fer en solution aqueuse à pH = 7,0

9) On détermine le nombre d'oxydation des trois espèces que l'on rencontre à ce pH :

Fe (fer métallique solide) : *n. o.* (Fe) = 0
 ions Fe^{2+} dissous : *n. o.* (Fe) = +II
 précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$: *n. o.* (Fe) = +III

Lorsque le potentiel croît, les différentes espèces sont stables successivement dans l'ordre croissant de leur nombre d'oxydation. On en déduit l'allure du diagramme de stabilité du fer :



Frontière entre Fe^{2+} et Fe : frontière **d'existence** du fer métallique

La formule de Nernst est applicable pour la demi-équation électronique $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ lorsque le fer est présent. On obtient alors :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}$$

À la frontière d'existence, la solution devient limpide. La concentration de l'ion Fe^{2+} est alors égale à la concentration de tracé. On trouve donc :

$$E_{fr1} = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^{\circ}} = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log 1,0 \cdot 10^{-3} = -0,54 \text{ V}$$

Frontière entre Fe(OH)₃ et Fe²⁺ : frontière **d'existence** du précipité

La formule de Nernst est applicable pour la demi-équation électronique fournie dans l'énoncé lorsque le précipité Fe(OH)₃ est présent. On obtient alors :

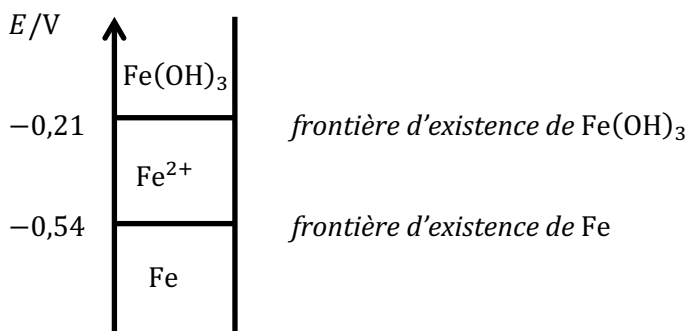
$$E = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}](c^{\circ})^2}$$

À la frontière d'existence, la solution devient limpide. La concentration de l'ion Fe²⁺ est alors égale à la concentration de tracé. On trouve donc :

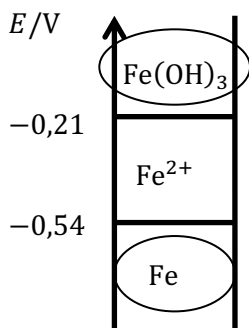
$$E_{fr2} = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{[H^+]^3}{C_{tra}(c^{\circ})^2} = E^{\circ}_2 - 3e^{\circ} \cdot \text{pH} + e^{\circ} \log \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$E_{fr2} = -0,21 \text{ V}$$

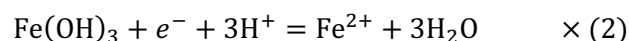
D'où le digramme complet demandé :



10) On constate que les espèces apportées sont dans des domaines d'existence disjoints :



Par conséquent, ces espèces sont incompatibles et doivent réagir de manière **quantitative** l'une avec l'autre pour conduire à l'espèce de nombre d'oxydation intermédiaire : Fe²⁺. C'est une réaction de **médiamutation**.



11) D'après la stœchiométrie et les quantités apportées, le réactif limitant est ici Fe(OH)₃. Comme il s'agit d'un corps condensé pur et que la réaction est très favorable (existence incompatible des deux solides d'après le diagramme), la réaction va évoluer jusqu'à sa **disparition totale**. Il se produira donc une rupture d'équilibre.

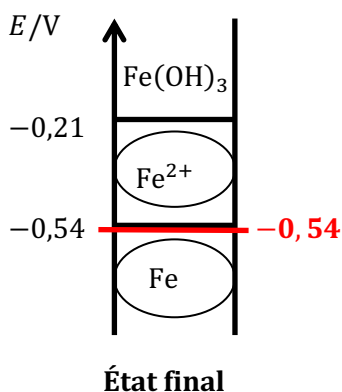
On réalise un tableau d'avancement pour déterminer les quantités de chaque réactant dans cet état final (quantités de matière en moles) :

	Fe	Fe(OH) ₃	H ⁺	Fe ²⁺	H ₂ O
état initial	5,0 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻⁴		0	
état final	2,5 · 10 ⁻⁴	0	tamponné	7,5 · 10 ⁻⁴	grand excès

Dans l'état final, on a donc :
 $[Fe^{2+}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et présence de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol de fer métallique.

Fe(OH)₃ étant absent, la loi de Nernst n'est applicable que sur le couple Fe²⁺/Fe, ce qui permet de calculer le potentiel :

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{c^{\circ}} = -0,54 \text{ V}$$



Action de l'ozone sur le fer (II) pour dépolluer les eaux

12) L'ozone O₃ et le dioxygène O₂ sont tous deux des corps simples de l'oxygène. Cet élément se trouve donc au nombre d'oxydation zéro dans ces deux espèces.

Comme il n'y a pas d'autre produit de réduction de l'ozone dans l'équation fournie, le réducteur associé ne peut être que le solvant, l'eau, où *n. o.* (O) = -II.

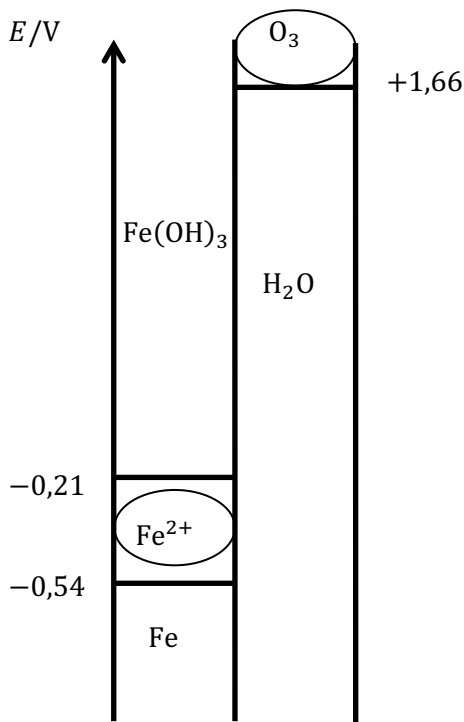
Le couple mettant en jeu l'ozone est O₃/H₂O.
 La demi-équation associée est : O₃ + 2e⁻ + 2H⁺ = H₂O + O₂

13) On écrit la loi de Nernst associée à la demi-équation précédente, en présence d'eau :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} \cdot \frac{[H^+]^2}{(c^{\circ})^2} \right)$$

En prenant une pression de 1 bar pour l'ozone à sa frontière de stabilité (ainsi que pour le dioxygène), on trouve :

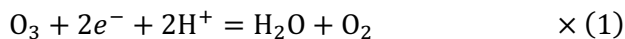
$$E_{fr} = E^{\circ'} - e^{\circ} \cdot \text{pH} = +1,66 \text{ V}$$



On constate que O_3 et Fe^{2+} sont dans des **domaines disjoints**, et même éloignés de près de 2 volts ! On en déduit que la réaction entre ces deux espèces (d'équation : $2Fe^{2+} + O_3 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + O_2 + 4H^+$) est **extrêmement favorable**.

Comme Fe^{2+} est un soluté et O_3 un gaz dans un mélange de gaz, la réaction ne peut pas conduire à une rupture d'équilibre. Elle sera donc **quasi totale** dans l'état final, où il ne pourra subsister que des traces infimes du réactif limitant, en principe l'ion Fe^{2+} , que l'on souhaitait éliminer en apportant un léger excès d'ozone.

La réaction est obtenue par la combinaison des deux demi-équations électroniques :



Dans un système à l'équilibre, avec présence du solide $Fe(OH)_3$, il y a unicité du potentiel de Nernst, ce qui s'écrit :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} \cdot \frac{[H^+]^2}{(c^{\circ})^2} \right) = E^{\circ_2} + e^{\circ} \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}](c^{\circ})^2}$$

On en déduit :

$$E^{\circ'} - E^{\circ_2} = \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{[H^+]^6}{[Fe^{2+}]^2 (c^{\circ})^4} \cdot \frac{p_{O_2}}{p_{O_3}} \cdot \frac{(c^{\circ})^2}{[H^+]^2} \right) = \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{p_{O_2} [H^+]^4}{p_{O_3} [Fe^{2+}]^2 (c^{\circ})^2} = \frac{e^{\circ}}{2} \log K^{\circ}$$

D'où la valeur de la constante d'équilibre :

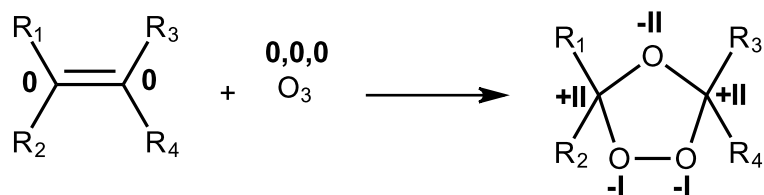
$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{e^{\circ}}(E^{\circ'} - E^{\circ_2})} \approx 2 \cdot 10^{+40}$$

14) L'intérêt du procédé est de transformer l'espèce dissoute Fe^{2+} en un précipité $Fe(OH)_3$, que l'on peut ensuite facilement éliminer par **filtration**.

IV) Coupure oxydante des alcènes

15) On détermine les nombres d'oxydation des atomes :

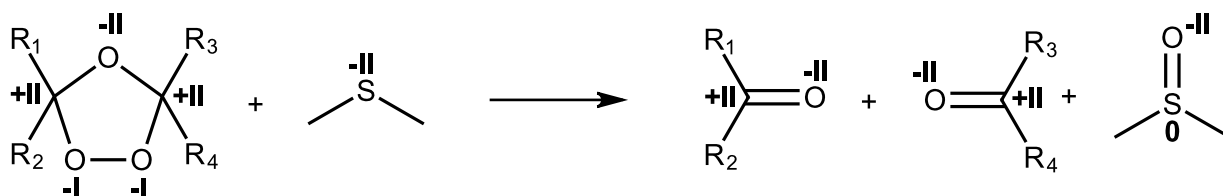
Pour l'étape E1 :



Ainsi, les deux atomes de carbone de la fonction alcène voient leur nombre d'oxydation augmenter :

Dans E1, l'alcène est **oxydé** en ozonure.

Pour l'étape E2 :



Ici, les atomes de carbone ne changent pas de nombre d'oxydation, mais ce sont deux atomes d'oxygène de l'ozonure qui voient leur nombre d'oxydation baisser :

Dans E2, l'ozonure est **réduit** en cétones.

Le but de cette ozonolyse est de transformer un alcène en deux cétones. Les atomes de carbone fonctionnels passent du nombre d'oxydation zéro à +II :

L'ozonolyse est une oxydation (nommée *coupure oxydante*).

16) On aboutit à la même coupure oxydante grâce à la **réaction de Lemieux-Johnson**, qui est plus utilisée au laboratoire que l'ozonolyse.

Il s'agit de dissoudre l'alcène, **deux équivalents de NaIO₄**, et une **quantité catalytique de OsO₄**, dans un solvant organique (THF par exemple) mélangé à de l'eau.