

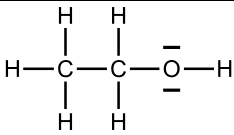
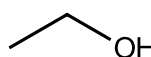
PCSI 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°3

I) Quelques propriétés des alcools

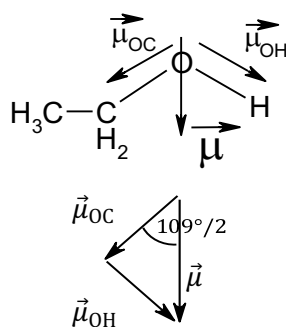
L'éthanol

1) Formules de l'éthanol :

	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	
développée	semi-développée	topologique

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 : $\vec{\mu} \approx \vec{\mu}_{\text{OC}} + \vec{\mu}_{\text{OH}}$.

Pour lier les normes de ces vecteurs, il faut 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 $\widehat{\text{COH}}$ voisin de 109° (légèrement inférieur).



Si on admet, pour simplifier, que $\|\vec{\mu}_{\text{OC}}\| = \|\vec{\mu}_{\text{OH}}\|$, alors cette addition vectorielle conduit à :

$$\mu = 2 \times \mu_{\text{OC}} \times \cos\left(\frac{109^\circ}{2}\right)$$

Le moment dipolaire d'une liaison OC ou OH se déduit donc du moment dipolaire de la molécule par :

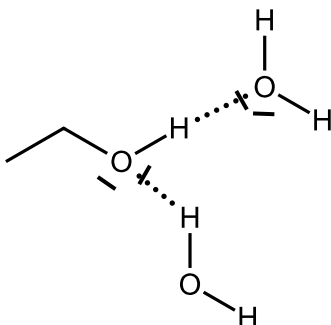
$$\mu_{\text{OC}} \approx \mu_{\text{OH}} \approx \frac{\mu}{2 \cos\left(\frac{109^\circ}{2}\right)} \approx 1,5 \text{ D}$$

3) Le méthoxyméthane et l'éthanol sont des molécules de moments dipolaires très proches, car **la géométrie autour de l'atome d'oxygène est la même** (géométrie coudée), voir question 2. Ces deux molécules sont donc capables d'interactions de van der Waals de type Keesom avec l'eau de même type, ce n'est donc pas cela qui les différencie.

En revanche, l'éthanol possède un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène, donc fortement

polarisé $+\delta$ et donc **donneur de liaisons hydrogène : l'éthanol est protogène.**

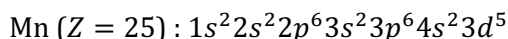
Il est également **protophile** par l'atome d'oxygène. Ainsi, le groupe OH est donneur et accepteur de liaisons hydrogène, et peut donc faire de multiples liaisons hydrogène avec l'eau : c'est un groupe **hydrophile** :



Le méthoxyméthane **n'est pas donneur de liaison hydrogène.** Il est uniquement protophile. Il possède également deux groupes méthyle hydrophobes. L'eau préfère ainsi rester associée par liaisons hydrogène avec elle-même que d'incorporer le méthoxyméthane.

Oxydation des alcools

4) Par application de la règle de Klechkowski, on trouve :



Les électrons de valence du manganèse sont les deux électrons $4s$ (OA de nombre quantique principal le plus élevé $n_{max} = 4$) et les cinq électrons $3d$ (OA incomplètes de n inférieur) :

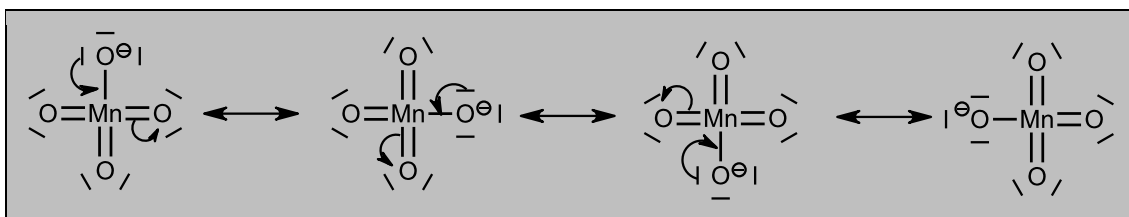
Le manganèse a 7 électrons de valence.

Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique étant $n_{max} = 4$, le manganèse est dans la 4^{ème} période de la classification.

Sa configuration se terminant par d^5 selon l'ordre de remplissage de Klechkowski, il est dans la 5^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s , il s'agit de la colonne n°7 du tableau périodique :

Mn est situé (ligne 4 ; colonne 7) dans la classification périodique des éléments.

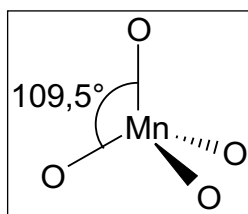
5) Pour rendre compte de l'équivalence des liaisons Mn-O, il faut écrire **quatre formules mésomères équivalentes** pour décrire l'ion permanganate selon Lewis :



N.B. Ces formules mésomères sont celles qui minimisent le nombre de charges formelles (une charge négative en tout), et qui font porter cette charge négative sur l'oxygène, plus électronégatif que le manganèse.

On utilise le fait que le manganèse peut être hypervalent, car situé dans la quatrième période du tableau périodique.

6) L'atome de manganèse possède quatre directions liantes autour de lui et aucun doublet non liant : le type VSEPR est donc AX_4E_0 . L'ion permanganate forme donc un **tétraèdre régulier** :



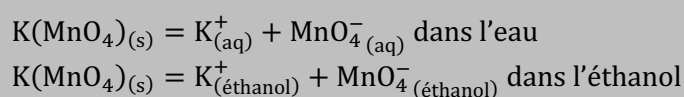
L'ion permanganate réel étant **l'hybride des quatre formules mésomères équivalentes**, on en déduit que les quatre liaisons Mn – O sont rigoureusement équivalentes, de même longueur de de même caractère répulsif. C'est pourquoi le tétraèdre est parfaitement **régulier**.

7) La permittivité relative est le rapport entre la permittivité du solvant et celle du vide :

$$\epsilon = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0}$$

C'est donc le facteur d'atténuation de la force de Coulomb dans ce solvant par rapport au vide.

8) $K(MnO_4)$ est un solide ionique (l'ion permanganate MnO_4^- a été étudié à la question précédente). Son équation de dissolution est donc :



Comme **la permittivité de l'eau est supérieure à celle de l'éthanol**, l'eau dissocie plus facilement les solides ioniques (anions et cations s'y attirent moins). On s'attend donc à une solubilité plus grande de $K(MnO_4)$ dans l'eau que dans l'éthanol.

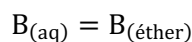
9) B contient la fonction **cétone**.

B est la 4,4-diméthylhexan-2-one.

10) B possède une **longue chaîne hydrophobe**, c'est-à-dire très défavorable à la dissolution dans l'eau (celle-ci préfère rester associée avec elle-même par liaisons hydrogène que d'incorporer la longue chaîne carbonée de B).

Ni B ni l'éther ne sont protogènes. Ce sont toutes deux des molécules polaires, qui possèdent des chaînes hydrophobes... On s'attend donc à des interactions B/B, éther/éther et B/éther très similaires (forces de van der Waals de type London, Keesom et Debye, pas de liaisons hydrogène) d'où leur bonne association.

B peut ainsi être extraite d'une solution aqueuse en la mettant en contact du solvant éther. La réaction d'extraction a pour équation :



Par définition, **la constante de partage P est la constante d'équilibre de cette réaction d'extraction**.

À l'équilibre de l'extraction, on a :

$$P = \frac{[B]_{éther}}{[B]_{eau}}$$

Comme B est beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'eau, sa concentration y sera beaucoup plus grande à l'équilibre, donc :

$$P \gg 1$$

11) On peut proposer le mode opératoire suivant pour isoler B :

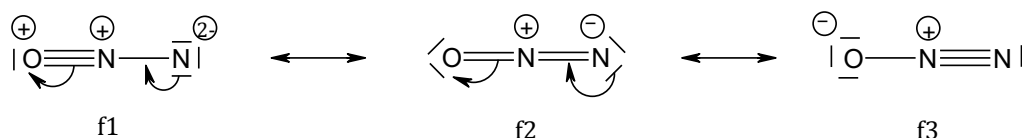
- Extraire deux fois la solution aqueuse avec 10 mL d'éther.
- Réunir les phases organiques.

- Laver la phase organique avec 10 mL d'une solution aqueuse de NaHCO₃ pour neutraliser l'acidité.
- Laver la phase organique avec 10 mL d'eau distillée.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer sur plissé dans un ballon Büchi.
- Évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif.

II) Le protoxyde d'azote : un gaz prétendument « fun »

La molécule N₂O

1) Trois formules mésomères permettent de respecter la règle de l'octet sur tous les atomes :



2) La formule f1 fait apparaître 4 charges formelles (contre 2 pour f2 et f3), c'est-à-dire une forte séparation de charges, de plus dans le sens contraire de l'électronégativité, puisque l'atome O, le plus électronégatif, porte une charge formelle positive. f1 est donc la formule la moins représentative.

f2 et f3 ont le même nombre de charges formelles, mais f3 est plus représentative que f2 car la charge négative y est portée par O plutôt que par N, ce qui est conforme à la polarisation attendue par l'électronégativité.

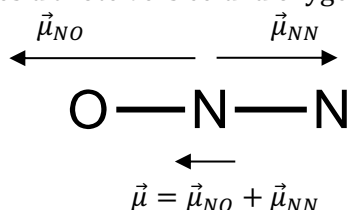
Dans l'ordre croissant de représentativité, on classe : f1 << f2 < f3

3) On détermine tout d'abord la géométrie de la molécule. L'atome d'azote central possède deux directions liantes et ne porte pas de doublet non liant : le type VSEPR est donc AX₂. La molécule est **linéaire**.

Si on raisonne sur l'hybride des formules f2 et f3 (la formule f1 étant de représentativité très faible), on en déduit :

- que l'atome N central porte une charge nettement positive ;
- que la charge négative est répartie sur les atomes O et N, mais majoritairement portée par O.

On peut donc prévoir que le moment dipolaire de liaison $\vec{\mu}_{NO}$ a probablement une norme plus grande que le moment dipolaire $\vec{\mu}_{NN}$. Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule étant la somme des deux vecteurs $\vec{\mu}_{NO}$ et $\vec{\mu}_{NN}$, de même direction mais de sens opposés, on prévoit une valeur relativement faible pour μ , mais non nulle et orienté des atomes d'azote vers celui d'oxygène :



Remarque : La valeur expérimentale du moment dipolaire de N₂O est $\mu = 0,16$ D.

Obtention de N₂O

4) Comme $K^\circ \gg 1$ et que le réactif est un corps condensé pur, on fait l'**hypothèse d'une réaction totale** et on réalise le bilan de matière correspondant (en moles) :

	NH ₄ NO ₃ (<i>ℓ</i>)	H ₂ O(<i>g</i>)	N ₂ O(<i>g</i>)
apporté	1,00	0	0
état final si réaction totale	0	2,00	1,00

Dans ce cadre, on trouve un état final constitué de 2,00 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et de 1,00 mol de $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$.
On a donc une quantité totale $n_{tot} = 3,00$ mol de gaz, d'où la pression dans l'enceinte :

$$p = \frac{n_{tot}RT}{V} = 12,96 \text{ bar}$$

On peut alors calculer les pressions partielles :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{tot}} \cdot p = \frac{2}{3}p = 8,64 \text{ bar}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{n_{tot}} = \frac{1}{3}p = 4,32 \text{ bar}$$

Pour valider l'hypothèse, on calcule le quotient réactionnel final, au moment où la rupture d'équilibre se produit :

$$Q_f = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{N}_2\text{O}}}{(p^\circ)^3} = 322$$

On a bien $Q_f < K^\circ$ ce qui **valide l'hypothèse** : la rupture d'équilibre s'est bien produite avant que l'état d'équilibre n'ait été atteint. On peut donc conclure :

L'état final contient uniquement une phase gazeuse, à la pression $p = 12,96$ bar, contenant 2,00 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et de 1,00 mol de $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$

5) On fait cette fois l'hypothèse que l'on a apporté une quantité de nitrate d'ammonium n_0' suffisante pour que l'état final soit un état d'équilibre. Le bilan en quantité de matière est donc :

	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_2\text{O}_{(g)}$
apporté	n_0'	0	0
état final si équilibre	$n_0' - \xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$	ξ_{eq}

On calcule alors l'avancement ξ_{eq} en appliquant la loi de Guldberg et Waage :

On exprime : $p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\xi_{eq}RT}{V}$ et $p_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\xi_{eq}RT}{V}$ donc :

$$K^\circ = Q_{eq} = 4\xi_{eq}^3 \times \frac{R^3 T^3}{V^3 (p^\circ)^3}$$

On en déduit :

$$\xi_{eq} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ V^3 (p^\circ)^3}{4R^3 T^3}} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ}{4}} \times \frac{Vp^\circ}{RT} = 3,1 \cdot 10^{+19} \text{ mol}$$

Pour que cet état d'équilibre soit atteint, il faut donc apporter une quantité de nitrate d'ammonium telle que $n_0' > \xi_{eq}$:

$$n_0' > 3,1 \cdot 10^{+19} \text{ mol}$$

Ce résultat est bien entendu inatteignable en pratique. On ne pourrait même pas faire tenir une quantité aussi importante dans l'enceinte !

6) Pour une réaction exothermique, K° diminue quand la température augmente. Si on souhaite que la valeur de K° soit plus faible :

il faut se placer à une température plus élevée que 520 K.

7) L'expression générale du quotient réactionnel dans une situation d'équilibre est donnée par la relation de Guldberg et Waage :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{N}_2\text{O}}}{(p^\circ)^3}$$

À partir d'un état d'équilibre où la relation précédente est valide, on effectue une perturbation. On exprime alors le quotient réactionnel de manière telle qu'on puisse déterminer l'effet de notre perturbation sur la valeur de Q .

a) On exprime le quotient réactionnel en fonction de la valeur que l'on va modifier ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) et du volume et de la température qui sont constants. Pour cela, on exprime les pressions partielles par la loi des gaz parfaits, $p_i = \frac{n_i RT}{V}$. On obtient :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{N}_2\text{O}} R^3 T^3}{V^3 p^\circ}$$

Ainsi, si on part d'un état d'équilibre où $Q = K^\circ$, si on augmente $n_{\text{H}_2\text{O}}$ en maintenant $n_{\text{N}_2\text{O}}$, V et T constants, alors Q va augmenter. On aura alors $Q > K^\circ$: **le système va donc évoluer spontanément dans le sens indirect** pour retrouver l'équilibre.

b) On exprime le quotient réactionnel en fonction de la valeur que l'on va modifier (n_{tot} car on injecte un gaz inerte) et de la pression car elle est constante. Pour cela, on utilise l'expression $p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot p$ pour les pressions partielles et on obtient :

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{N}_2\text{O}}}{n_{tot}^3} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^3$$

Ainsi, si on part d'un état d'équilibre où $Q = K^\circ$, si on augmente n_{tot} en injectant de l'argon à $n_{\text{H}_2\text{O}}$, $n_{\text{N}_2\text{O}}$, p et T constantes, alors Q va diminuer. On aura alors $Q < K^\circ$: **le système va donc évoluer spontanément dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre.

Aspect cinétique de la décomposition de N_2O

8) On réalise un tableau d'avancement :

	$\text{N}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_2_{(g)}$	$\text{O}_2_{(g)}$
apporté à $t = 0$	n_1	0	0
à l'instant t	$n_1 - \xi(t)$	$\xi(t)$	$\frac{1}{2}\xi(t)$

D'après la notation de l'énoncé, on a une quantité : $n(t) = n_1 - \xi(t)$ de N_2O à l'instant t .

D'où : $\xi(t) = n_1 - n(t)$.

D'après la loi des gaz parfaits, la pression dans l'enceinte vaut :

$$p(t) = \frac{n_{tot} RT}{V} = \frac{\left(n_1 + \frac{\xi(t)}{2}\right) RT}{V} = \frac{\left(\frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)\right) RT}{V} = \frac{3n_1 RT}{2V} - \frac{RT}{2V}n(t)$$

Or à l'instant initial, la pression valait $p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$, d'où la relation demandée :

$$p(t) - \frac{3}{2}p_1 = -\frac{RT}{2V}n(t)$$

9) En dérivant la relation précédente, on obtient :

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{RT}{2V} \frac{dn(t)}{dt}$$

Par conséquent :

$$v(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn(t)}{dt} = \frac{2}{RT} \frac{dp(t)}{dt}$$

$$v(t) = \frac{2}{RT} \frac{dp(t)}{dt}$$

10) La réaction étant d'ordre 1 d'après l'énoncé, on a :

$$v(t) = k \frac{n(t)}{V}$$

En égalant avec la relation de la question précédente, on obtient :

$$k \frac{n(t)}{V} = \frac{2}{RT} \frac{dp(t)}{dt}$$

Or, d'après la question 8, la quantité de matière est liée à la pression par :

$$n(t) = \frac{2V}{RT} \left(\frac{3}{2} p_1 - p(t) \right)$$

Donc :

$$\frac{2k}{RT} \left(\frac{3}{2} p_1 - p(t) \right) = \frac{2}{RT} \frac{dp(t)}{dt}$$

$$\frac{3}{2} k p_1 - k p(t) = \frac{dp(t)}{dt}$$

D'où l'équation différentielle demandée :

$$\frac{dp(t)}{dt} + k \cdot p(t) = \frac{3}{2} k \cdot p_1$$

11) On isole l'exponentielle et on la linéarise en passant au ln :

$$p(t) - \frac{3}{2} p_1 = -\frac{p_1}{2} \exp(-kt)$$

$$\exp(-kt) = \left(3 - 2 \frac{p(t)}{p_1} \right)$$

$$-kt = \ln \left(3 - 2 \frac{p(t)}{p_1} \right)$$

Cette expression montre bien que

la grandeur $\ln \left(3 - 2 \frac{p(t)}{p_1} \right)$ est proportionnelle au temps t avec le coefficient de proportionnalité $-k$.

12) On calcule le coefficient de proportionnalité k_i pour chaque point i du tableau de valeurs en effectuant : $k_i = - \left(\ln \left(3 - 2 \left(\frac{p(t)}{p_1} \right)_i \right) \right) / t_i$.

Les valeurs obtenues sont :

t_i/s	10	25	45	65	90
k_i	0,011205	0,010872	0,011131	0,010912	0,011047

On calcule alors la moyenne et l'écart-type des résultats trouvés :

$$k_{moy} = 0,0110332 \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 1,414 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Comme il y a 5 valeurs dans l'échantillon, l'incertitude sur la moyenne s'évalue par :

$$u(k_{moy}) = \frac{u(k)}{\sqrt{5}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

D'où :

$$k = (0,011033 \pm 0,000065) \text{ s}^{-1}$$

13) Le temps de demi-réaction τ est la **durée pour que la quantité initiale de N_2O soit divisée par 2**.

Ainsi, à $p(\tau)$, on a : $n(\tau) = \frac{n_1}{2}$. En injectant dans la relation de la question 8, on trouve :

$$p(\tau) - \frac{3}{2}p_1 = -\frac{RT}{4V}n_1 = -\frac{p_1}{4}$$

$$p(\tau) = \frac{5}{4}p_1$$

Donc, grâce à la relation de la question 11, on déduit :

$$-k\tau = \ln\left(3 - \frac{5}{2}\right) = -\ln 2$$

D'où :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = 62,8 \text{ s}$$

Cette valeur est indépendante de la quantité apporté n_1 (réaction d'ordre 1), mais dépendante de la température car k dépend de la température.

14) La **loi d'Arrhenius** permet d'exprimer la constante cinétique en fonction de la température :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

$$k' = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

... où \mathcal{A} est le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation.

En divisant ces deux expressions :

$$\frac{k}{k'} = \frac{\tau'}{\tau} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Donc :

$$\text{À } T_2 = 1200 \text{ K :}$$
$$\tau' = \tau \times \left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) = 1,7 \text{ ms}$$

15) À cette température, plus de la moitié de N_2O se décompose en 1,7 ms. Cela fait donc augmenter la pression brutalement, ce qui augmente la puissance à laquelle le piston est repoussé et donc la puissance du moteur.