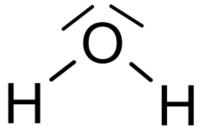
Devoir surveillé de Chimie – PCSI (40 points)
Correction

Exercice 1 : Etude structurale de l'eau (CCEM 2007) – 7 points

Données : 1 D = $1/3.10^{-29}$ C·m ; $e = 1{,}60.10^{-19}$ C

1. Représentation de Lewis de la molécule d'eau :

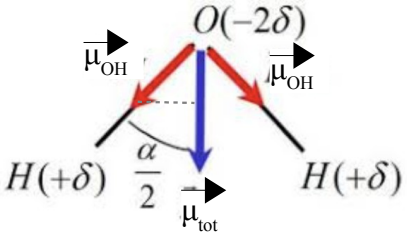


$P_V = (2 + 6) / 2 = 4$

Géométrie du type AX_2E_2 donc coudée avec $\alpha < 109{,}5°$

2. L'ange $\alpha = 104{,}45°$ est inférieur à l'angle du tétraèdre car l'atome d'oxygène possède 2 doublets non liants qui causent une répulsion électronique plus importante avec les électrons des liaisons OH. Par conséquent l'angle $\widehat{HOH}$ se resserre.

3. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène le moment dipolaire des liaison OH est orienté de O vers H. La somme des moments dipolaires des liaison donne un moment dipolaire non nul (le barycentre des charges positives et différents de celui des charges négatives). Par conséquent la molécule est polaire.



4. Dans le triangle on a : $\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\frac{\mu_{tot}}{2}}{\mu_{OH}}$ => $\mu_{OH} = \frac{\frac{\mu_{tot}}{2}}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\frac{1{,}85}{2}}{\cos\left(\frac{104{,}45}{2}\right)}$ = **1,51 D** = **$5{,}03.10^{-30}$ C·m**

5. $\mu_{OH} = \delta.e.d_{OH}$ => $\delta = \frac{\mu_{OH}}{e.d_{OH}} = \frac{5{,}03.10^{-30}}{1{,}60.10^{-19} * 100.10^{-12}} = 0{,}314$ = **31,4%**

Exercice 2 : Le manganèse – 5 points

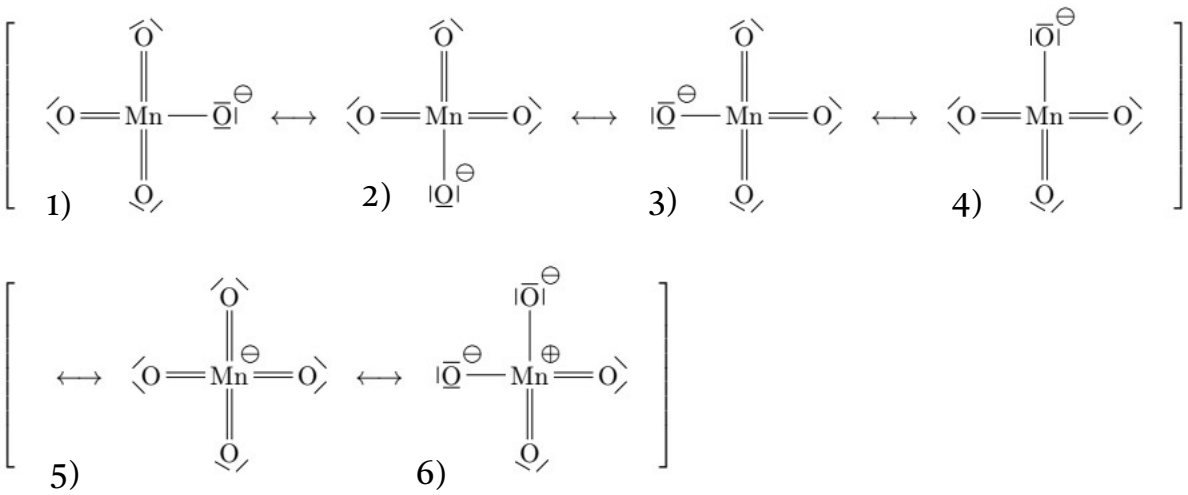
L'élément manganèse a pour numéro atomique Z = 25.

1. La configuration électronique de l'atome de manganèse est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$

2. Sa couche la plus grande est la couche 4 : il est donc période (ligne) 4.

Il possède 7 électrons de valence, il est donc colonne 7.

3. Les 6 formes mésomères possibles de l'ion permanganate MnO_4^- sont :



4. Les formes mésomères les plus représentatives sont les mésomères 1 à 4. Dans le mésomère 5 la charge négative est portée par l'atome de manganèse alors qu'il est moins électronégatif que l'atome d'oxygène et dans le mésomère 6 il y a une séparation de charges.

5. Les 4 liaisons Mn-O des formes mésomères les plus représentatives sont équivalentes car elles ont le même rôle sur l'ensemble de ces 4 mésomères.

Exercice 3 : Interactions physico-chimiques (Central Chimie PC 2013) – 5 points

1. Les composés de la colonne 17 sont plus électronégatifs que les composés de la colonne 14 par conséquent les molécules HF, HCℓ, HBr et HI ont un caractère plus polaire que les composés CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4. Par conséquent il existe des interactions attractives de Van der Waals de type Keesom pour les composés de la colonne 17 qui n'existent par pour ceux de la colonne 14. Par ailleurs les interactions de type London sont équivalentes car pour une même ligne (HCℓ et SiH_4 par exemple) ces molécules on globalement le même volume donc la même polarisabilité.

Pour conclure du fait de la présence des interactions de Keesom dans les composés de la colonne 17 en plus des interactions de London, leur cohésion est plus grande donc leur température d'ébullition plus élevée.

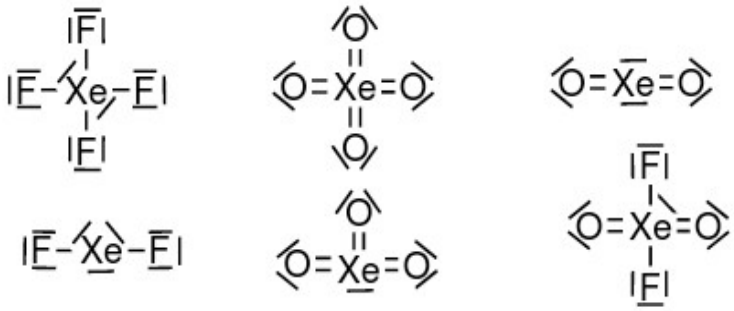
2. La température d'ébullition augmente de HCℓ à HI car le volume des molécules augmente de HCℓ à HI donc la molécule est plus polarisable ce qui augmente les interactions attractives de Van der Waals de type Debye mais surtout London et par conséquent engendre une élévation de la température d'ébullition.

3. HF a une température d'ébullition beaucoup plus grande que les autres composés de la colonne 17 car il est le seul à pouvoir établir des liaisons hydrogènes qui sont plus fortes que les interactions de Van der Waals. Ainsi la cohésion au sein des molécules de HF est plus grande.

Exercice 4 : Composés contenant des gaz nobles – 12 points

1. Xe et Kr ont 8 électrons de valence.

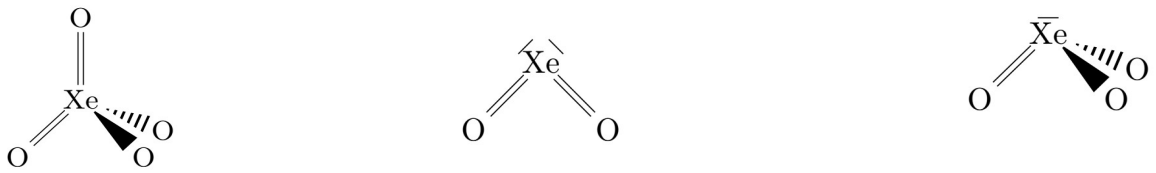
2. Schémas de Lewis (page suivante) des composés suivants du xénon Xe : XeF_4 ; XeO_4 ; XeO_2 ; XeF_2 ; XeO_3 ; XeO_2F_2



3. XeO_4 : AX_4E_0 est tétraèdrique avec un angle de 109,5°

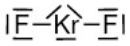
XeO_2 : AX_2E_2 est coudée avec un angle inférieur à 109,5°

XeO_3 : AX_3E_1 est une pyramide à base triangulaire avec un angle inférieur à 109,5°

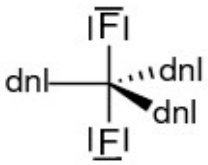


4. XeO_4 est apolaire car le barycentre des charges positives et celui des charges négatives sont confondus, alors que XeO_2 et XeO_3 sont polaires (leurs barycentres ne sont pas confondus).

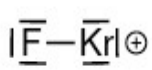
5. Schéma de Lewis de KrF_2 :

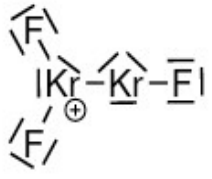


6. La seule représentation qui permet une interaction faible entre les doublets non liants est la première car c'est dans cette géométrie que les doublets non liants sont le plus loin les uns des autres et donc que leur répulsion est la plus minime.



7. Représentation de Lewis de KrF^+ et $Kr_2F_3^+$

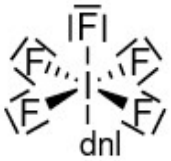




8. L'équation ajustée de la réaction est : $I_2 + 5KrF_2 \rightarrow 5Kr + 2IF_5$

9. Schéma de Lewis de la molécule IF_5.

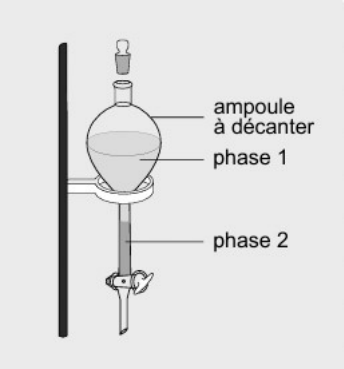
10. Représentation en projection de Cram d'une pyramide à base carrée :



Exercice 5 : Extraction liquide-liquide – 6 points

1. Il faut choisir un solvant non miscible avec l'eau et dans lequel l'acide benzoïque est plus soluble que dans l'eau. On peut choisir le dichlorométhane ou l'éthanoate d'éthyle mais ce dernier étant inflammable on préférera prendre le dichlorométhane.

2. La densité du dichlorométhane étant supérieure à celle de l'eau la phase organique (phase 2) sera en dessous et la phase aqueuse (phase 1) au-dessus dans l'ampoule à décanter.



3. *Exemple de résolution :*

- On commence par déterminer la quantité de matière n_0 d'acide benzoïque introduite au début de l'extraction :

$n_0 = C_0 \times V_0$ | A.N : $n_0 = 1{,}0.10^{-2} \times 0{,}040 = 4{,}0.10^{-4}$ mol

- On exploite le résultat du titrage pour déterminer la concentration en acide benzoïque de la phase aqueuse $[C_6H_5COOH]_{aq}$ à la fin de l'extraction. La réaction support du titrage est :

$$C_6H_5COOH + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$$

A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques donc :

$[C_6H_5COOH]_{aq} \times V_1 = C_B \times V_{béq} \Rightarrow [C_6H_5COOH]_{aq} = C_B \times V_{béq} / V_1 =$

A.N : $[C_6H_5COOH]_{aq} = 5{,}0.10^{-3} \times 3{,}9 / 20 =$ **$\underline{9{,}8.10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}}$**

- On en déduit la quantité de matière d'acide benzoïque en phase aqueuse $n_{A,aq}$ puis en phase organique $n_{A,org}$:

$n_{A,aq} = [C_6H_5COOH]_{aq} \times V_0$ | $n_{A,org} = n_0 - n_{A,aq}$

A.N : $n_{A,aq} = 9{,}8.10^{-4} \times 0{,}040 = 3{,}9.10^{-5}$ mol | A.N : $n_{A,org} = 4{,}0.10^{-4} - 3{,}9.10^{-5} = 3{,}6.10^{-4}$ mol

- On en déduit la concentration en acide benzoïque de la phase organique qui a un volume de V = 10,0 mL :

$[C_6H_5COOH]_{org} = n_{A,org} / V$ | A.N : $[C_6H_5COOH]_{org} = 3{,}6.10^{-4} / 0{,}010 =$ **$\underline{3{,}6.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}}$**

- On peut alors déterminer la constante de partage : $K = \dfrac{[C_6H_5COOH]_{org}}{[C_6H_5COOH]_{aq}} = \dfrac{3{,}6.10^{-2}}{9{,}8.10^{-4}} =$ **37**

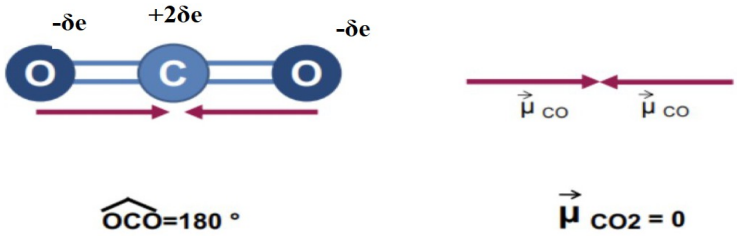
Exercice 6 : solubilité de différents gaz – 5 points

1. La solubilité la plus importante est rencontrée lorsque la molécule établit les interactions attractives les plus importantes avec le solvant : l'eau dans cette étude. Les 3 molécules présentées sont apolaires et aprotiques (χ_C ؛ χ_S) alors que l'eau est polaire protique donc seules des interactions de Van der Waals de type London et Debye s'exercent or plus la molécule est volumineuse C_2H_6 > CH_4S > H_2 plus elle est polarisable et plus ces interactions sont grandes. Par conséquent C_2H_6 est plus soluble que CH_4S qui est plus soluble que H_2.

2. Attention ces deux molécules n'ont pas la même géométrie !

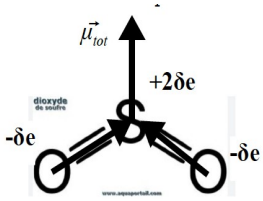
ظ Pour CO_2 : Pv = (4 + 2 π 6) / 2 = 8 géométrie du type AX_2E_0 donc molécule linéaire soit :

Comme $\chi_C < \chi_O$ la liaison C=O sont polarisées mais du fait de sa géométrie le moment dipolaire de la molécule est nul : **CO_2 est apolaire et donc peu soluble dans l'eau solvant polaire car il s'exerce entre eux seulement des interactions de Van der Waals de London.**



ظ SO_2 : Pv = (6 + 6 π 2) / 2 = 9 géométrie du type AX_2E_2 donc molécule coudée (tétraèdrique avec 2 doublets non liants

Comme $\chi_S < \chi_O$ les liaisons S=O sont polarisées et du fait de sa géométrie le moment dipolaire de la molécule est non nul : **SO_2 est polaire donc soluble dans l'eau solvant polaire car il s'exerce entre eux des interactions de Van der Waals de type Keesom, Debye et London.**



3. L'ammoniaque NH_3 a une solubilité beaucoup plus importante dans l'eau car cette molécule est non seulement polaire donc des interactions de Van der Waals de type Keesom, Debye et London s'exercent mais elle peut aussi créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui sont encore plus fortes.