

Devoir surveillé de Chimie – PCSI (40 points)

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

Consignes : Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées et les principaux résultats doivent être encadrés ou soulignés.

Le sujet est constitué de 6 exercices indépendants répartis sur 5 pages

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

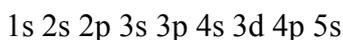
Données : $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$; $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

1. Donner une représentation de Lewis de la molécule d'eau respectant sa géométrie. Justifier votre réponse en explicitant rapidement quelques paramètres (nombre de paires de valence, géométrie en théorie VSEPR).
2. Expliquer la valeur numérique de l'angle $\alpha = 104,45^\circ$ entre les liaisons O-H.
3. L'eau est-elle une molécule polaire ? Justifier par représentation des différents moments dipolaires.
4. Le moment dipolaire permanent de la molécule d'eau vaut $\mu = 1,85 \text{ D}$. Déterminer le moment dipolaire μ_{OH} des liaisons O-H en debye et en $\text{C} \cdot \text{m}$.
5. Calculer le pourcentage d'ionicté des liaisons O-H de longueur 100 pm. Conclure.

Exercice 2 : Le manganèse – 5 points

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

1. Donner la configuration électronique de l'atome de manganèse. On rappelle l'ordre de Klechkowski :



2. En déduire sa position, ligne et colonne dans la classification périodique. Justifier.

Pour la suite de l'exercice on supposera que le manganèse est colonne 7.

3. Proposer un schéma de Lewis de 6 formes mésomères de l'ion permanganate MnO_4^- (le manganèse est au centre).

Une des formes mésomères doit avoir une charge formelle positive sur l'atome de manganèse et une autre forme mésomère doit avoir une charge formelle négative sur l'atome de manganèse.

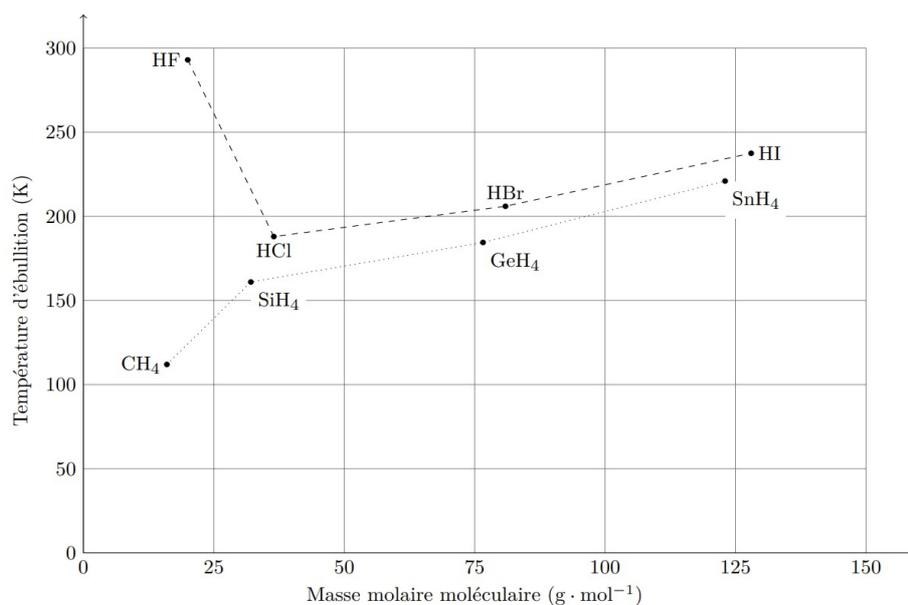
4. Préciser, en argumentant, quelles sont les formes mésomères les plus représentatives de l'ion permanganate.
5. Les 4 liaisons Mn-O des formes mésomères les plus représentatives sont-elles équivalentes ou ont-elles des longueurs différentes ? Justifier.

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

La figure ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.

Le but de l'exercice est l'étude des interactions intermoléculaires.

Toutes les réponses aux questions suivantes doivent être rédigées. Une argumentation développée est attendue.



1. Pourquoi la température d'ébullition de HBr est-elle plus grande que celle de GeH₄ ?
2. Pourquoi la température d'ébullition augmente de HCl à HI ?
3. Interpréter l'« anomalie apparente » observée pour HF.

Exercice 4 : Composés contenant des gaz nobles – 12 points

C'est en 1962 que le premier composé de xénon XePtF₆ a été obtenu, prouvant que les gaz nobles ne sont pas toujours chimiquement inerte. Depuis, tout une gamme de composés contenant Xe ou Kr et des atomes particulièrement électronégatifs (surtout F et O) ont été isolés.

1. Xe et Kr sont situés dans la colonne 18 de la classification périodique. Préciser leur nombre d'électrons de valence.
2. Donner les schémas de Lewis des composés suivants du xénon Xe :
XeF₄ ; XeO₄ ; XeO₂ ; XeF₂ ; XeO₃ ; XeO₂F₂
3. Indiquer la géométrie en théorie VSEPR des molécules XeO₄ ; XeO₂ ; XeO₃ et préciser la valeur des angles.

On donnera une représentation spatiale en projection de Cram des molécules XeO_4 et XeO_3 .

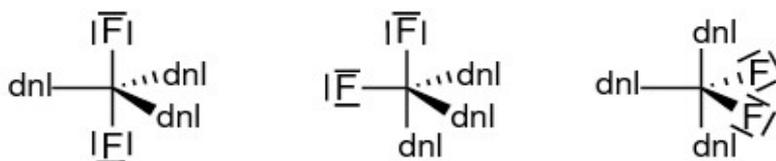
4. En déduire rapidement si ces molécules sont polaires. *Aucune construction de moments dipolaires n'est demandée.*

Données : Electronegativités : $\chi_{\text{Xe}} = 2,6$; $\chi_{\text{O}} = 3,5$;

Sous irradiation micro-onde, le krypton Kr réagit avec le difluor F_2 pour donner KrF_2 .

5. Donner le schéma de Lewis de KrF_2 .

La molécule de KrF_2 a pour modèle VSEPR AX_2E_3 . Sa figure de répulsion est donc une bipyramide à base triangulaire ce qui donne trois possibilités de représentations, comme indiquée ci-dessous :



Kr est au centre de la bipyramide à base triangulaire et « dnl » représente un doublet non liant.

6. Une seule de ces représentations permet une interaction faible entre les doublets non liants, justifier laquelle et la recopier.

7. En présence d'un puissant acide de Lewis, KrF_2 donne les cations KrF^+ et Kr_2F_3^+ . Proposer un schéma de Lewis pour ces ions.

En présence du diiode I_2 , KrF_2 donne du krypton et le composé IF_5 .

8. Ecrire l'équation ajustée de la réaction.

9. Donner le schéma de Lewis de la molécule IF_5 .

10. Sachant que le polyèdre de répulsion en théorie VSEPR de cette molécule est une pyramide à base carrée, proposer une représentation en projection de Cram de cette molécule.

Exercice 5 : Extraction liquide-liquide – 6 points

L'acide benzoïque est un solide blanc qui fond à 122°C . On veut extraire l'acide benzoïque d'une boisson aqueuse à l'aide d'un solvant.

On dispose de trois solvants : le dichlorométhane, l'éthanol et l'éthanoate d'éthyle dont les propriétés physico-chimiques sont détaillées dans le tableau page suivante.

Solvant	Eau	Dichlorométhane	Ethanol	Ethanoate d'éthyle
---------	-----	-----------------	---------	--------------------

Solubilité de l'acide benzoïque	faible	grande	grande	grande
Densité	1	1,33	0,79	0,92
Miscibilité avec l'eau		Non miscible	Miscible	Non miscible
Danger		irritant	inflammable	inflammable
Pictogrammes de sécurité				

1. Quel solvant faut-il choisir pour réaliser l'extraction de l'acide benzoïque de la boisson aqueuse. Justifier.

Le protocole de l'extraction liquide-liquide est donné ci-dessous.

Méthode de l'extraction :

- Dans une ampoule à décanter, on introduit un volume $V_0 = 40,0$ mL d'une solution aqueuse S_0 d'acide benzoïque de concentration en soluté apporté $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹.
- On ajoute un volume $V = 10,0$ mL de dichlorométhane. On bouche l'ampoule, on l'agite et on la retourne (on ouvre le robinet pour dégazer) et cela plusieurs fois. On repose l'ampoule sur son support ; on retire le bouchon.
- On recueille un volume $V_0 = 40$ mL de la phase aqueuse. On prélève un volume $V_1 = 20,0$ mL de l'acide benzoïque que l'on dose par une solution de soude de concentration $C_B = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Le volume de soude ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{b\acute{e}q} = 3,9$ mL.

L'équation support de ce titrage est $C_6H_5COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l)$

2. Réaliser un schéma de l'ampoule à décanter lors de l'extraction et justifier les positions respectives des phases aqueuse et organique.

3. Par analyse de l'ensemble des données, déterminer la valeur du coefficient de partage

$$K = \frac{[C_6H_5COOH]_{org}}{[C_6H_5COOH]_{aq}}$$

Tout raisonnement même non abouti sera valorisé.

Exercice 6 : solubilité de différents gaz – 5 points

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à 20°C, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sous la pression atmosphérique.

Gaz	H_2	CH_4S	C_2H_6
s	$8,0\cdot 10^{-4}$	$1,5\cdot 10^{-3}$	$2,0\cdot 10^{-3}$

1. Comment peut-on interpréter l'évolution constatée ? *Une réponse argumentée et détaillée est attendue.*

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de deux gaz triatomiques dans l'eau à 20°C, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sous la pression atmosphérique.

Gaz	CO_2	SO_2
s	$3,8\cdot 10^{-2}$	1,77

2. Comment peut-on interpréter l'importante différence observée ? *Une réponse argumentée et détaillée est attendue.*

3. Cette même solubilité s dans l'eau est égale à $31,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le cas de l'ammoniaque NH_3 . Comment expliquer une valeur aussi importante de la solubilité comparée aux valeurs précédemment rencontrées dans l'exercice ?