

## Devoir surveillé n°2

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

TOUTE RÉPONSE SANS AVOIR ÉCRIT LA QUESTION ASSOCIÉE DANS SON INTÉGRALITÉ NE SERA PAS CORRIGÉE.

### Données pour l'ensemble du DS :

— Quelques moments dipolaires de liaisons :

Liaison	C-O	C=O	C-Cl
$\mu_{AB}$ (D)	0,700	2,30	1,50

— Norme du moment dipolaire du phosgène :  $\mu_{\text{COCl}_2} = 1,17 \text{ D}$

—  $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

— Charge élémentaire :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

— Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

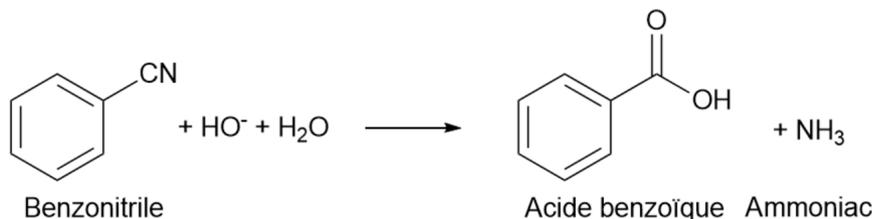
— Masse molaire du sulfure de plomb :  $M_{\text{PbS}} = 239,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

— Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

— Masse molaire de l'eau :  $M_{\text{Eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## I Hydrolyse du benzonitrile

On étudie l'hydrolyse du benzonitrile selon le schéma suivant :



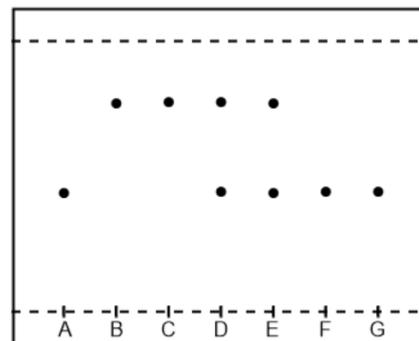
Le protocole de cette manipulation est donné ci-dessous :

Dans un ballon de 100 mL, introduire  $V = 1,0 \text{ mL}$  de benzonitrile et 10 mL de solution aqueuse de soude à 10 %. Porter le milieu réactionnel à reflux. Le milieu doit être homogène à l'issue de cette opération. Réaliser des CCM à intervalle de temps régulier afin de vérifier la fin de la réaction. Laisser ensuite refroidir le mélange réactionnel à l'air libre puis dans un bain d'eau froide. Transvaser le milieu réactionnel dans un bécher placé dans un mélange glace-eau. Y placer un barreau aimanté. Ajouter lentement sous agitation magnétique de l'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jusqu'à obtention d'un pH voisin de 1. Laisser précipiter. Essorer le solide sur Büchner. Laver le solide avec deux fois 10 mL d'eau glacée. Mettre le produit brut à

sécher à l'étuve. Déterminer le rendement de la synthèse. Déterminer le point de fusion du produit obtenu. L'éluant des CCM sera un mélange cyclohexane/acétone dans un rapport en volume 2/1.

On communique les résultats suivants :

- Masse de produit obtenu : 1,03 g
- Température de fusion du produit : 121 °C
- CCM ci-contre avec A : acide benzoïque pur, B : Benzoni-  
trile, C : mélange initial, D : brut réactionnel au bout de  
15 min, E : brut réactionnel au bout de 30 min, F : brut  
réactionnel au bout de 45 min, G : brut réactionnel au bout  
de 60 min.



Des données physico-chimiques sur les produits de cette synthèses sont disponibles à la fin du sujet.

- I.1 Déterminer la concentration de la soude à 10% en masse.
- I.2 Préciser les précautions de sécurité à mettre en œuvre au cours de cette synthèse et en les justifiant. Identifier éventuellement les étapes dangereuses s'il y en a.
- I.3 Préciser la verrerie à utiliser pour l'introduction des réactifs en le justifiant.
- I.4 Identifier le solvant de cette synthèse et préciser ses rôles.
- I.5 Identifier le montage utilisé et préciser son utilité.
- I.6 Identifier la durée minimale permettant une réaction quantitative en le justifiant.
- I.7 Commenter la pureté du produit au vu des caractérisations.
- I.8 Proposer une méthode de purification en la détaillant.
- I.9 Déterminer le rendement de la synthèse.

## II Etude des structures du monoxyde de carbone et du phosgène

Quelques caractéristiques sur les molécules de phosgène  $\text{COCl}_2$  et de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  :

Molécule	$\text{COCl}_2$	$\text{CO}$
Longueur de la liaison CO (pm)	118	112,8
Moment dipolaire (D)	1,17	0,109

### II.1 Etude du phosgène

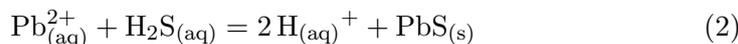
- II.1 Donner une représentation de Lewis pour le phosgène  $\text{COCl}_2$ . On précise que la molécule contient l'atome de carbone comme atome central.
- II.2 Indiquer le nom de la théorie permettant de prévoir la géométrie autour d'un atome et l'expliquer succinctement.
- II.3 Préciser la géométrie de cette molécule.
- II.4 Déterminer l'angle  $\widehat{\text{ClCCl}}$  réel.
- II.5 Commenter ce résultat au regard de la valeur théorique.

### II.2 Etude du monoxyde de carbone

- II.6 Donner des formes mésomères pour le monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Préciser, en le justifiant, la ou les formes les plus représentatives.
- II.7 Le sens du moment dipolaire est inversé par rapport à ce qui est attendu. Représenter ce moment dipolaire et commenter ce sens.
- II.8 Déterminer la charge partielle réelle portée par le carbone et l'oxygène ainsi que le pourcentage d'ionicté de la liaison  $\text{CO}$ . Commenter.
- II.9 Comparer la longueur de la liaison  $\text{CO}$  dans le monoxyde de carbone et le phosgène. Commenter.

### III Détermination d'une constante de réaction

On étudie la réduction du sulfure d'antimoine solide  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par le dihydrogène gazeux  $\text{H}_2$ . Il se forme de l'antimoine solide  $\text{Sb}$  et du sulfure de dihydrogène gazeux  $\text{H}_2\text{S}$ . Il s'agit d'une réaction que l'on suppose équilibrée et que l'on notera réaction (1). Afin de déterminer la constante de la réaction (1), on introduit dans un récipient de volume égal à 2,5 L, initialement vide, sous la température de  $440^\circ\text{C}$ , 0,010 mol de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et 0,010 mol de  $\text{H}_2$ . Une fois l'équilibre atteint, on récupère le sulfure de dihydrogène et on le dissout entièrement dans l'eau. On ajoute un excès d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Ce dernier réagit avec le sulfure d'hydrogène selon la réaction, appelée réaction (2) :



La réaction (2) est considérée comme quantitative. On obtient à la fin 1,029 g de  $\text{PbS}$ .

#### III.1 Etude des réactifs et produits

L'antimoine a pour numéro atomique  $Z=51$ .

III.1 Déterminer la configuration électronique de l'antimoine et préciser ses électrons de valence.

III.2 Déterminer la position de l'antimoine dans la classification périodique.

III.3 Proposer une formule de Lewis pour l'antimoine et le sulfure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

III.4 Déterminer la géométrie autour des atomes d'antimoine dans le sulfure d'antimoine.

#### III.2 Détermination de la constante de la réaction (1)

III.5 Écrire l'équation de la réaction (1). On choisira les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

III.6 Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction (1).

III.7 Déterminer l'état final de la réaction (2) en fonction de l'avancement de la réaction 1.

III.8 En déduire la composition du réacteur à l'état final de la réaction 1.

III.9 En déduire la valeur de la constante thermodynamique de la réaction 1.

#### III.3 Déplacement de l'équilibre de la réaction (1)

III.10 On peut montrer que pour la réaction (1) :

$$\frac{d(\ln(K_1^o))}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

avec  $\Delta_r H^o = 121,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En déduire si la réaction (1) est endothermique ou exothermique.

III.11 Préciser l'influence de l'augmentation du volume du réacteur sur l'équilibre (1).

III.12 Préciser l'influence de l'augmentation de la température sur l'équilibre (1).

III.13 Préciser le sens de déplacement de l'équilibre (1) si l'enceinte est initialement non vide mais contient de l'air.

### IV Données physico-chimiques

<p><b>Benzonitrile</b>            H302, H312            Liquide transparent à l'odeur d'amande amère  <math>M = 103,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>      <math>d = 1,010</math>  <math>T_f = -13 \text{ }^\circ\text{C}</math>      <math>T_E = 190 \text{ }^\circ\text{C}</math></p>	
<p><b>Acide benzoïque</b>            H315 H318 H372            Solide blanc à l'odeur caractéristique  <math>M = 122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>  <math>T_F = 122 \text{ }^\circ\text{C}</math>            Solubilité dans l'eau <math>3,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}</math> à <math>25^\circ\text{C}</math></p>	
<p><b>Solution d'hydroxyde de sodium à 10%</b>            H314            Solution incolore et inodore  <math>M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>  <math>d = 1,11</math></p>	
<p><b>Acide chlorhydrique ( 5 mol · L<sup>-1</sup> )</b>            H314, H335            Liquide incolore à jaune clair à l'odeur piquante  <math>M = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>      <math>d = 1,19</math>  <math>T_f = -30 \text{ }^\circ\text{C}</math></p>	 
<p><b>Propanone (Acétone)</b>            H225, H319, H336, EUH066            Liquide incolore et volatile  <math>M = 58,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>      <math>d = 0,783</math>  <math>T_f = -94,6 \text{ }^\circ\text{C}</math>      <math>T_E = 56,1 \text{ }^\circ\text{C}</math></p>	 
<p><b>Cyclohexane</b>            H225, H304, H315, H336, H410            Liquide incolore, volatil d'odeur âcre.  <math>M = 84,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>      <math>d = 0,78</math>  <math>T_f = 7 \text{ }^\circ\text{C}</math>      <math>T_E = 81 \text{ }^\circ\text{C}</math></p>	   

FIN DE L'ÉNONCÉ