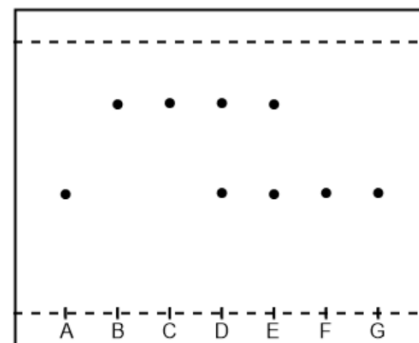


sécher à l'étuve. Déterminer le rendement de la synthèse. Déterminer le point de fusion du produit obtenu. L'éluant des CCM sera un mélange cyclohexane/acétone dans un rapport en volume 2/1.

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 : Benzonitrile, 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.

On a par définition :

$$C_S = \frac{n_{\text{HO}^-}}{V_{\text{Solution}}}$$

Or :

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}}$$

De plus, en notant ω la fraction massique en hydroxyde de sodium :

$$m_{\text{NaOH}} = \omega m_{\text{Solution}} = \omega d_{\text{Solution}} \rho_{\text{Eau}} V_{\text{Solution}}$$

On a donc finalement :

$$\begin{aligned} C_S &= \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} V_{\text{Solution}}} \\ &= \frac{\omega d_{\text{Solution}} \rho_{\text{Eau}}}{M_{\text{NaOH}}} \\ &= \frac{0,1 \times 1,10 \times 10^3}{40,0} \\ &= 2,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

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.

Outre la blouse et les lunettes à porter tout au long de la manipulation, il faut porter les gants pour :

- La soude à 10% car c'est une base corrosive à plus de 1 mol · L⁻¹.
- L'acide chlorhydrique car c'est un acide corrosif à plus de 1 mol · L⁻¹.
- L'éluant de la CCM car c'est un produit organique.

Il faut en particulier faire attention à l'étape d'acidification qui est une réaction exothermique. Il faut donc faire l'acidification lentement dans un bain eau-glace.

I.3 Préciser la verrerie à utiliser pour l'introduction des réactifs en le justifiant.

On calcule les quantités initiales de réactif :

Pour le benzonitrile :

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{d_B \rho_{\text{eau}} V_B}{M_B} = \frac{1,010 \times 1 \times 1,0}{103,12} = 9,8 \text{ mmol}$$

Pour les ions hydroxydes :

$$n_{\text{HO}^-} = C_S V_S = 2,75 \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 27,5 \text{ mmol}$$

On constate donc que le réactif limitant est le benzonitrile. Il faut donc l'introduire avec précision et donc avec une pipette jaugée de 1,0 mL. Pour la soude, elle est en excès, on peut l'introduire à l'éprouvette graduée.

I.4 Identifier le solvant de cette synthèse et préciser ses rôles.

Le solvant de cette synthèse est l'eau. Il permet de mettre en contact les réactifs en les dissolvant dans la même phase. Enfin, par son ébullition, il va permettre de réguler les hausses de températures dans le milieu réactionnel.

I.5 Identifier le montage utilisé et préciser son utilité.

Il s'agit d'un montage à reflux. Il permet de chauffer le milieu réactionnel en évitant les pertes du solvant liées à son évaporation.

I.6 Identifier la durée minimale permettant une réaction quantitative en le justifiant.

Au vu de la CCM, on constate qu'il reste encore du benzonitrile au bout de 30 min mais qu'il n'y en a plus au bout de 45 min. Il faut donc 45 min minimum pour une réaction quantitative.

I.7 Commenter la pureté du produit au vu des caractérisations.

La température de fusion mesurée est dans l'intervalle attendu ($122 \pm 2^\circ\text{C}$) pour l'acide benzoïque. La CCM montre que le brut réactionnel ne contient que de l'acide benzoïque. Ces deux caractérisations confirment que la synthèse a réussi et que l'acide benzoïque est pur.

I.8 Proposer une méthode de purification en la détaillant.

On peut proposer de recristalliser l'acide benzoïque. Pour cela, on le dissout dans un minimum de solvant à chaud avant de le laisser refroidir lentement. Le produit va alors recristalliser lentement sous forme pure.

I.9 Déterminer le rendement de la synthèse.

On a par définition :

$$r = \frac{n_{AB}}{n_B} = \frac{m_{AB}}{n_B M_{AB}} = \frac{1,03}{9,8 \cdot 10^{-3} \times 122,12} = 0,86$$

C'est un bon rendement.

II Etude des structures du monoxyde de carbone et du phosgène

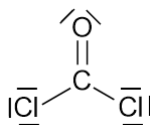
Quelques caractéristiques sur les molécules de phosgène COCl_2 et de monoxyde de carbone CO :

Molécule	COCl_2	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 COCl_2 . On précise que la molécule contient l'atome de carbone comme atome central.

On peut proposer :



II.2 Indiquer le nom de la théorie permettant de prévoir la géométrie autour d'un atome et l'expliquer succinctement.

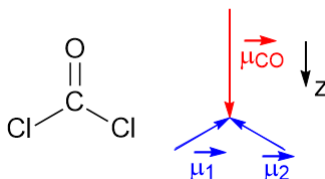
Il s'agit de la théorie *Valence Shell Electronic Pair Repulsion* (VSEPR). Elle consiste à déduire la géométrie à partir de la répulsion des paires d'électrons de valence, liantes ou non, associées à l'atome étudié. Cette répulsion entraîne alors un éloignement de ces paires d'électron. La théorie s'applique donc à étudier le polyèdre mathématique permettant l'éloignement maximal des paires d'électron et à en déduire la géométrie.

II.3 Préciser la géométrie de cette molécule.

L'atome de carbone central est du type AX_3 . La géométrie est donc triangulaire et l'angle $\widehat{ClCCl}$ vaut 120° .

II.4 Déterminer l'angle $\widehat{ClCCl}$ réel.

On commence par comprendre la situation physique à l'aide du schéma suivant :



On notera α l'angle $\widehat{ClCCl}$. Dans le repère défini de la figure, par compensation liée à la symétrie, on peut déduire :

$$\vec{\mu}_{tot} = \mu_{tot} \vec{u}_z$$

De plus, par définition :

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_{CO} + \vec{\mu}_{CCl_1} + \vec{\mu}_{CCl_2}$$

On a grâce au produit scalaire :

$$\begin{aligned} \mu_{tot} &= \vec{\mu}_{tot} \cdot \vec{u}_z \\ &= (\vec{\mu}_{CO} + \vec{\mu}_{CCl_1} + \vec{\mu}_{CCl_2}) \cdot \vec{u}_z \\ &= \vec{\mu}_{CO} \cdot \vec{u}_z + \vec{\mu}_{CCl_1} \cdot \vec{u}_z + \vec{\mu}_{CCl_2} \cdot \vec{u}_z \end{aligned}$$

Considérons les différents produits scalaires. $\vec{\mu}_{CO}$ est colinéaire à z donc :

$$\vec{\mu}_{CO} \cdot \vec{u}_z = \mu_{CO}$$

Les deux moments dipolaires $\vec{\mu}_{CCl_1}$ et $\vec{\mu}_{CCl_2}$ ont la même composante selon l'axe z , avec lequel ils font un angle $\frac{\alpha}{2}$. Au vu du repère placé, ces vecteurs ont une composante négative selon z . On a donc la même projection :

$$\vec{\mu}_{CCl_1} \cdot \vec{u}_z = -\vec{\mu}_{CCl_2} \cdot \vec{u}_z = -\mu_{CCl} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

On peut donc en déduire finalement :

$$\mu_{tot} = \mu_{CO} - 2\mu_{C-Cl}\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

Et donc :

$$\alpha = 2\arccos\left(\frac{\mu_{CO} - \mu_{tot}}{2\mu_{C-Cl}}\right)$$

L'application numérique donne :

$$\alpha = 136^\circ$$

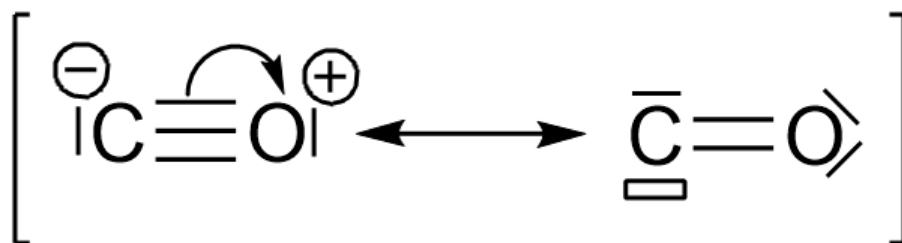
II.5 Commenter ce résultat au regard de la valeur théorique.

La valeur attendue est de 120° . La valeur obtenue s'en rapproche mais marque une certaine différence. Cette différence est peut être liée au fait que dans le modèle appliqué, la théorie VSEPR, tous les doublets, liants ou non, se repoussent de manière similaire. Ce modèle ne prend donc pas en compte la différence entre une liaison simple et une liaison double, ce qui peut poser problème dans la situation présente.

II.2 Etude du monoxyde de carbone

II.6 Donner des formes mésomères pour le monoxyde de carbone CO. Préciser, en le justifiant, la ou les formes les plus représentatives.

On propose :



La deuxième forme ne permet pas à l'oxygène de respecter la règle de l'octet donc elle est moins représentative.

II.7 Le sens du moment dipolaire est inversé par rapport à ce qui est attendu. Représenter ce moment dipolaire et commenter ce sens.

Au vu de l'électronégativité, il est attendu que le moment dipolaire soit orienté selon $\overrightarrow{OC}$. Cependant, avec l'indication de l'énoncé, on change ce sens et on propose :



Cela est cohérent avec la forme mésomère la plus représentative et c'est ce qui justifie cette inversion étonnante.

II.8 Déterminer la charge partielle réelle portée par le carbone et l'oxygène ainsi que le pourcentage d'ionocité de la liaison CO. Commenter.

On a dans le cas du moment dipolaire d'une liaison :

$$\mu_{CO} = \delta eCO$$

On peut donc en déduire :

$$q_{\text{CO}} = \delta e = \frac{\mu_{\text{CO}}}{\text{CO}}$$

L'application numérique donne, en prenant en compte les conversions :

$$q_{\text{CO}} = \frac{0,109 \times 3,3356 \cdot 10^{-30}}{112,8 \cdot 10^{-12}} = 3,22 \cdot 10^{-21} \text{ C}$$

On peut en déduire le pourcentage d'ionité :

$$\delta = \frac{q_{\text{CO}}}{e} = 2,01 \cdot 10^{-2}$$

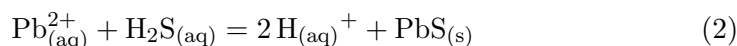
La liaison est donc finalement peu ionique. Malgré le non respect de la règle de l'octet, la forme mésomère la moins représentative participe donc significativement à comprendre la molécule de monoxyde de carbone.

II.9 Comparer la longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone et le phosgène. Commenter.

La liaison dans le phosgène est légèrement plus grande que celle dans le monoxyde de carbone. C'est lié au fait que la liaison dans le monoxyde de carbone possède une forme mésomère avec une liaison triple ce qui lui confère finalement des propriétés intermédiaires entre une liaison double et triple.

III Détermination d'une constante de réaction

On étudie la réduction du sulfure d'antimoine solide Sb_2S_3 par le dihydrogène gazeux H_2 . Il se forme de l'antimoine solide Sb et du sulfure de dihydrogène gazeux H_2S . 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°C , 0,010 mol de Sb_2S_3 et 0,010 mol de 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 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 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.

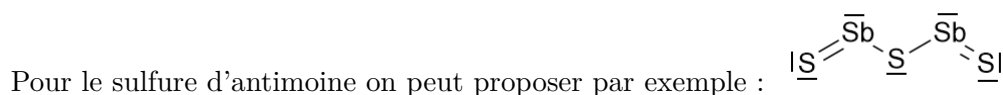
La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$. Ses électrons de valence sont donc ceux des couches 5s et 5p.

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

La dernière couche remplie de l'antimoine est la couche 5 donc il est dans la 5e période. Sa dernière couche en cours de remplissage est la $5p^3$ donc il est dans la 3e colonne du bloc p soit la 15e colonne de la classification périodique.

III.3 Proposer une formule de Lewis pour l'antimoine et le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 .

Pour l'antimoine, il possède 5 électrons de valence. On a donc : $\cdot \bar{\text{Sb}} \cdot$



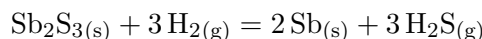
III.4 Déterminer la géométrie autour des atomes d'antimoine dans le sulfure d'antimoine.

Chaque atome d'antimoine est du type AX_2E_2 . On raisonne donc sur un tétraèdre mais seulement deux sommets sont occupés. La géométrie est donc coudée.

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.

L'équation de la réaction 1 est :



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

On travaille en avancement molaire ξ car la réaction fait intervenir des gaz. On précise de plus la colonne $n_{\text{tot},\text{gaz}}$.

	$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	=	$2 \text{Sb}(\text{s})$	+	$3 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$n_{\text{tot},\text{gaz}}$
EI	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o$		$n_{\text{H}_2}^o$		0		0	$n_{\text{H}_2}^o$
En cours : ξ_1	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o - \xi_1$		$n_{\text{H}_2}^o - 3\xi_1$		$2\xi_1$		$3\xi_1$	$n_{\text{H}_2}^o$
EF : $\xi_{f,1}$	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o - \xi_{f,1}$		$n_{\text{H}_2}^o - 3\xi_{f,1}$		$2\xi_{f,1}$		$3\xi_{f,1}$	$n_{\text{H}_2}^o$

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

La quantité de sulfure d'hydrogène qui réagit dans la réaction 2 est celle qui provient de la réaction 1 suite à la dissolution totale dans l'eau. On a donc :

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^{o'} = 3\xi_{f,1}$$

Dressons le tableau d'avancement de la réaction (2) :

	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	+	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	=	$\text{PbS}(\text{s})$	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$
EI	$n_{\text{H}_2\text{S}}^o$				0		0
En cours : ξ_2	$3\xi_{f,1} - \xi_2$		Excès		ξ_2		$2\xi_2$
EF : $\xi_{\text{max},2}$	$3\xi_{f,1} - \xi_{\text{max},2}$				$\xi_{\text{max},2}$		$2\xi_{\text{max},2}$

Comme les ions Pb^{2+} sont en excès, c'est nécessairement le sulfure d'hydrogène qui est limitant. On a donc pour l'état d'avancement maximal :

$$3\xi_{f,1} = \xi_{\text{max},2}$$

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

On sait que la réaction (2) a produit une masse $m_{\text{PbS}} = 1,029 \text{ g}$ de PbS. On a donc :

$$n_{\text{max},\text{PbS}} = \xi_{\text{max},2} = \frac{m_{\text{PbS}}}{M_{\text{PbS}}} = 4,3 \text{ mmol}$$

On a donc :

$$\xi_{f,1} = 1,4 \text{ mmol}$$

On en déduit donc l'état final de la réaction 1 :

Espèce	Sb ₂ S ₃	H ₂	Sb	H ₂ S
n (mmol)	8,6	5,8	2,8	4,3

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

L'état final de la réaction 1 est un état d'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,eq}$$

On a, en utilisant successivement la définition du quotient de réaction, l'expression des pressions partielles, la loi des gaz parfaits et le tableau d'avancement :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{Sb}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{S}}^3}{a_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \times a_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^3}{P_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{(3\xi_{f,1})^3}{(n_{\text{H}_2}^o - 3\xi_{f,1})^3} \end{aligned}$$

Et donc :

$$\begin{aligned} K^o &= \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3} \\ &= 0,43 \end{aligned}$$

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.

On rappelle que la fonction $\ln$ est une fonction croissante sur son ensemble de définition. La dérivée de la fonction $T \mapsto \ln(K(T))$ est positive donc cette fonction est croissante en fonction de la température. Comme le logarithme est croissant, la fonction $T \mapsto K(T)$ est également croissante. Donc la réaction est endothermique.

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

Le quotient de la réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3}$$

Il ne dépend donc pas du volume. Ce dernier n'a donc aucune influence sur l'équilibre.

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

On a précisé que K_1^o est une fonction croissante de T. Ainsi augmenter T augmente K donc augmente le rendement.

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

Les deux pressions partielles $P_{\text{H}_2\text{S}}$ et P_{H_2} vont être modifiées du même facteur. Ainsi le quotient de réaction ne va pas changer et donc l'équilibre ne sera pas déplacé.

IV Données physico-chimiques

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

FIN DE L'ÉNONCÉ