

Devoir surveillé de chimie n°3

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes. De nombreuses questions sont également indépendantes à l'intérieur de chaque partie.

I) Quelques propriétés des alcools

Les alcools sont des composés organiques possédant le groupe caractéristique hydroxyle OH.

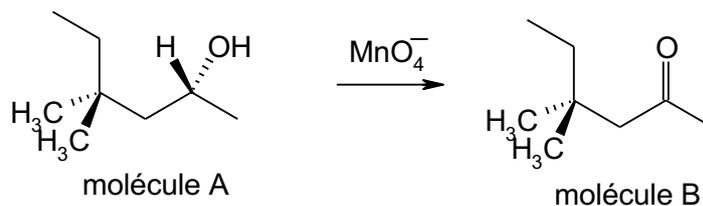
De très nombreux alcools existent à l'état naturel, le plus connu d'entre eux étant l'éthanol. On le trouve dans les boissons « alcoolisées » et il est bien connu pour ses effets déprimeurs pour le système nerveux central... s'il n'est pas consommé avec modération !

L'éthanol

- 1) Écrire la formule de Lewis développée de la molécule d'éthanol en faisant figurer tous les doublets. Écrire ensuite l'éthanol en formule semi-développée, puis en utilisant la notation topologique.
- 2) L'éthanol possède un moment dipolaire $\mu = 1,7$ D. En considérant, en première approximation, que la liaison C-O et la liaison O-H ont des moments dipolaires de même norme, estimer quelle est la valeur commune de ce moment dipolaire de liaison. Détailler le raisonnement.
- 3) L'éthanol est miscible à l'eau en toutes proportions, alors que son isomère, le méthoxyméthane, de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ est quasiment insoluble dans l'eau. Expliquer cette différence de comportement en identifiant et schématisant les principales forces intermoléculaires qui interviennent.

Oxydation des alcools

Les alcools primaires ou secondaires peuvent être oxydés par des oxydants minéraux divers. On peut citer le permanganate de potassium $\text{K}(\text{MnO}_4)$ en milieu aqueux acide, qui permet, par exemple, de réaliser la transformation :



- 4) Le manganèse (symbole Mn) a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence. Déterminer les coordonnées du manganèse dans la classification périodique des éléments.
- 5) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis, sachant que les longueurs de liaison Mn-O sont toutes égales.
- 6) Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la méthode VSEPR.

La permittivité relative de l'eau vaut : $\epsilon = 78$, et celle de l'éthanol vaut : $\epsilon' = 25$.

- 7) Rappeler la définition de la permittivité relative d'un solvant.
- 8) Écrire l'équation de dissolution du permanganate de potassium $\text{K}(\text{MnO}_4)$ dans l'eau ou dans l'éthanol. Dans quel solvant le permanganate de potassium $\text{K}(\text{MnO}_4)$ est-il a priori le plus soluble ?
- 9) Quelle fonction chimique (groupe caractéristique) apparaît dans la molécule B ? Donner le nom de B en nomenclature systématique.
- 10) L'éther est un solvant organique de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, de moment dipolaire 1,30 D, de permittivité relative 4,3. Expliquer pourquoi la molécule B est beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'eau. Cette propriété peut être mesurée par une grandeur appelée constante de partage P . Donner la définition de cette grandeur. P est-elle supérieure ou inférieure à 1 ?
- 11) À la fin de la transformation de A en B, on obtient dans un ballon une solution aqueuse de volume approximativement $V = 20$ mL contenant les restes de permanganate de potassium et d'acide sulfurique (ions K^+ , MnO_4^- , H^+ , HSO_4^-), ainsi que le soluté B. Proposer un mode opératoire pour extraire efficacement B de cette solution aqueuse, afin de le récupérer pur, après évaporation du solvant d'extraction.

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

Le protoxyde d'azote, de formule brute N_2O est aussi connu sous le nom de gaz hilarant. C'est un gaz aux nombreux usages : il est utilisé dans les cartouches pour siphon à chantilly, dans certains aérosols, dans les kits NOS qui augmentent la puissance des moteurs à combustion interne, ou encore en chirurgie comme agent antalgique et anesthésique. Mais, détourné de ces usages courants, il est parfois inhalé comme produit euphorisant, ce qui lui vaut une surveillance accrue par l'observatoire français des drogues et des toxicomanies. Cette pratique dangereuse et addictive, touchant souvent un public jeune et insouciant, est à proscrire absolument. Cette partie traite de quelques aspects de la chimie de cette molécule.

Dans toute cette partie, les gaz seront supposés parfaits.

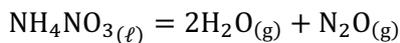
On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La molécule N_2O

- 1) Sachant que l'atome central est un atome d'azote, écrire les trois formules mésomères que l'on peut envisager pour la molécule N_2O en respectant la règle de l'octet sur tous les atomes.
- 2) Classer ces trois formules par ordre croissant de représentativité de la molécule réelle.
- 3) Déterminer si le protoxyde d'azote est une molécule polaire et, si c'est le cas, placer le vecteur moment dipolaire (direction et sens) à côté d'un dessin de la molécule.

Obtention de N₂O

Le protoxyde d'azote est préparé par décomposition du nitrate d'ammonium fondu à 520 K, selon la réaction (R) d'équation :

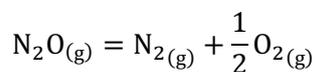


La constante d'équilibre de cette réaction à 520 K vaut : $K^\circ = 1 \cdot 10^{+61}$.

- 4) On introduit dans un enceinte thermostatée à $T = 520$ K, de volume $V = 10,0$ L, initialement vide, une quantité $n_0 = 1,00$ mol de nitrate d'ammonium liquide. Déterminer l'état final du système (quantité de chaque réactant, pression qui règne dans l'enceinte) à l'issue de la transformation.
- 5) Quelle quantité n_0' de nitrate d'ammonium faudrait-il en théorie apporter initialement dans l'enceinte pour que l'état final soit un état d'équilibre chimique ? Commenter ce résultat.
- 6) On souhaite maintenant se placer dans une situation d'équilibre pour la réaction (R). Étant donné le résultat de la question précédente, on constate que, pour y arriver, il faut modifier la température, afin que la valeur de K° soit plus faible qu'à 520 K. Sachant que la réaction (R) est exothermique, faut-il augmenter ou diminuer la température du thermostat ?
- 7) On suppose qu'on a trouvé des conditions expérimentales telles que la réaction (R) se trouve dans un état d'équilibre dans l'enceinte. Par un raisonnement basé sur le quotient réactionnel, déterminer dans quel sens l'équilibre se déplacera :
 - a) si on injecte dans l'enceinte de la vapeur d'eau à température et volume constants.
 - b) si on injecte dans l'enceinte de l'argon (gaz inerte) à température et pression constantes.

Aspect cinétique de la décomposition de N₂O

Soit la réaction de décomposition de N₂O suivante :



On sait que cette réaction est d'ordre cinétique 1 ; on note k la constante cinétique à la température $T_1 = 873$ K.

Afin de déterminer la valeur de la constante k , on réalise un suivi cinétique en suivant le protocole suivant :

- à l'instant initial $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté à $T_1 = 873$ K, de volume constant V préalablement vidé une quantité de matière n_1 de protoxyde d'azote. On note la pression initiale p_1 sur un manomètre relié à l'enceinte.
- on suit alors l'évolution de la réaction en mesurant la pression $p(t)$ dans l'enceinte grâce au manomètre à différents instants t .
- on reporte les résultats sous la forme du tableau de valeurs ci-dessous :

t/s	10	25	45	65	90
$\frac{p(t)}{p_1}$	1,053	1,119	1,197	1,254	1,315

- 8) On note $n(t)$ la quantité de matière de N₂O restant dans l'enceinte à l'instant t . En s'appuyant sur un bilan de matière clairement posé, établir qu'à chaque instant t , la pression $p(t)$ dans l'enceinte est liée à la quantité $n(t)$ par la relation :

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

9) En déduire l'expression liant la vitesse volumique de la réaction $v(t) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn(t)}{dt}$ à la dérivée $\frac{dp(t)}{dt}$.

10) Établir alors l'équation différentielle vérifiée par $p(t)$. On la mettra sous la forme :

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

L'équation différentielle ci-dessus est une équation différentielle du premier ordre avec second membre constant. Sa solution est la suivante :

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

- 11) En déduire que la constante cinétique cherchée est l'opposé du coefficient de proportionnalité entre la grandeur $\ln\left(3 - \frac{2p}{p_1}\right)$ et le temps.
- 12) Utiliser alors les résultats du tableau de valeurs pour déterminer la meilleure valeur possible de k , assortie de son incertitude $u(k)$.
- 13) Donner la définition du temps de demi-réaction. Calculer sa valeur τ à $T_1 = 873$ K. Cette valeur dépend-elle de la quantité n_1 de protoxyde d'azote injectée au départ dans l'enceinte ? de la température ?
- 14) Rappeler la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la réaction est : $E_a = 280 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer le temps de demi-réaction τ' à $T_2 = 1200$ K.
- 15) Dans un moteur automobile à combustion interne, la durée de l'étape de compression est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes et la température atteinte en fin de compression est de l'ordre de 1200 K. Conclure quant à l'utilisation du protoxyde d'azote dans les kits « nitro » pour moteur automobile.