

Devoir surveillé 4 – 15 décembre 2012 :

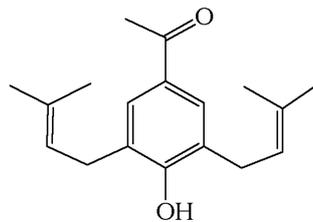
Chimie organique Solutions, Cinétique Thermodynamique

Consignes :

- ✓ Rédiger les différents problèmes sur des copies différentes
- ✓ **Encadrer les formules littérales, souligner les résultats numériques** pour qu'ils soient pris en compte.
- ✓ Écrire les résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs adapté et **l'unité correcte**.
- ✓ **Justifier brièvement** les réponses. Préférer donner des mots clés plutôt que des phrases sans fin.

1. Synthèse organique

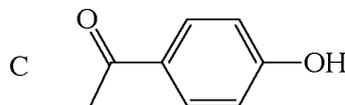
Le but de ce problème est d'étudier la synthèse du composé I de formule ci-dessous :



Le substrat de départ est le phénol (ou hydroxybenzène) dont on étudie en préliminaire quelques propriétés.

A- Structure et propriétés du phénol.

- 1) Représenter les différentes conformations chaise du cyclohexanol et préciser la plus stable en justifiant soigneusement.
- 2) Comparer et justifier la différence d'acidité entre le phénol ($pK_A = 10$) et le cyclohexanol.
- 3) Donner les conditions opératoires permettant de passer du phénol à l'anisole (méthoxybenzène).
- 4) Si on oppose l'anion formé par action de la soude sur le phénol, à un mélange de chlorure d'éthanoyle ($CH_3-CO-Cl$) et de trichlorure d'aluminium $AlCl_3$, on obtient parmi les produits, le composé C (majoritaire), après hydrolyse acide finale:



- a. Ecrire le mécanisme de la réaction.
- b. Comment justifier l'obtention préférentielle de C ?
- c. Si la quantité initiale de phénol mis à réagir est de 1 mol, quelle est la quantité minimale de trichlorure d'aluminium à introduire ? Justifier.
- d. Comparer l'acidité du phénol et du composé C.

B- Synthèse.

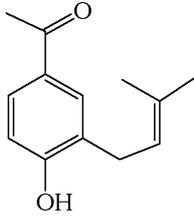
L'action du chlorure de vinylmagnésium ($CH_2=CH-Mg-Cl$) sur la propanone conduit - après réaction et hydrolyse en milieu légèrement acidifié par NH_4Cl - au composé D.

- 5) Ecrire la formule topologique du composé D et préciser le schéma mécanistique de sa formation.

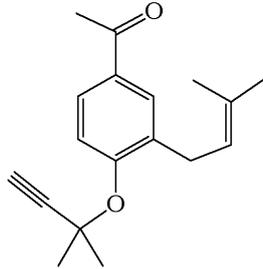
Chauffé en milieu fortement acidifié, D évolue vers E de formule brute C_5H_8 .

- 6) Proposer un mécanisme pour cette transformation.
- 7) Laisse quelques jours dans une bouteille, on constate que le composé E se dimérise. Proposer une structure possible pour le dimère. Comment reformer E ?

En présence de trifluorure de bore, l'action de D sur C conduit à F de formule :

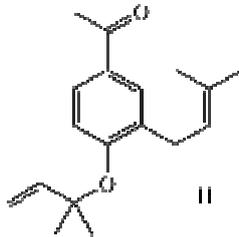


- 8) A partir de sa structure de Lewis, justifier le caractère acide de BF_3 .
- 9) Quel est le carbocation obtenu par action de BF_3 sur D ? Comment expliquer la formation de F à partir de ce carbocation ?
- 10) En présence de soude, l'action de F sur le 3-chloro-3-méthylbut-1-yne conduit à G de formule :



Donner le mécanisme de cette réaction.

- 11) L'hydrogénation chimiosélective de G conduit à H dont la formule est donnée ci-dessous. Proposer un catalyseur pour cette réaction.



- 12) Le chauffage de H à 200 °C permet ensuite d'obtenir le produit recherché (I) avec un rendement de 84 %. Sachant que l'obtention de H à partir du phénol s'effectue avec un rendement de 50%, calculer le rendement global de la synthèse de I à partir du phénol.

2. Halogénures d'hydrogène

Données à 298 K :

- o Masse molaire atomique de l'élément iode : $M(I) = 130 \text{ g.mol}^{-1}$
- o Constante d'Avogadro : $N_0 = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- o Constante de Planck : $h = 7.10^{-34} \text{ J.s}$
- o Enthalpies de dissociation (ou énergie de liaison) (kJ.mol^{-1}) : H-H : 435 ; I-I : 150 ; H-I : 300
- o Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_r H^\circ(1) : H^+(g) + X^-(g) = H^+(aq) + X^-(aq)$ (en kJ.mol^{-1})	-1600	-1470	-1430	-1390
$\Delta_r H^\circ(2) : HX(g) = HX(aq)$ (en kJ.mol^{-1})	-48	-17	-21	-23
D : enthalpie de dissociation de $HX(g)$ (en kJ.mol^{-1})	570	430	370	300
$\Delta_r S^\circ : HX(aq) = H^+(aq) + X^-(aq)$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	-87	-56	-38	-13

Elément	H	F	Cl	Br	I
Z	1	9	17	35	53
EI (eV) (*)	13,6	17,4	13,0	11,8	10,5
AE (eV) (**)	0,8	3,5	3,5	3,4	3,0

* : EI : énergie d'ionisation

** : AE : affinité électronique

A- La famille des halogènes.

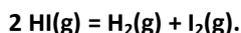
- 1- Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?
- 2- Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental. Même question pour l'ion bromure.
- 3- Les halogènes (notés X) forment des molécules homonucléaires du type X_n ; quelle est la valeur privilégiée de n ? Proposer une justification simple.
- 4- Comment évoluent les rayons atomiques au sein de cette famille ? Justifier simplement.
- 5- Donner la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification simple à l'évolution observée des valeurs des énergies d'ionisation au sein de la famille des halogènes.
- 6- Rappeler sans calcul le classement par électronégativité décroissante des éléments H, F, Cl, Br et I.

B- Acidité des halogénures d'hydrogène en solution aqueuse.

- 1- L'équation de réaction définissant la constante d'acidité $K_a(\text{HX})$ de l'acide HX dans l'eau est $\text{HX}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$. On note $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, l'enthalpie et l'entropie standard associées à cette réaction. Quelle est la relation entre $K_a(\text{HX})$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$?
- 2- Exprimer $\Delta_r H^\circ$ en fonction de $\Delta_r H^\circ(1)$, $\Delta_r H^\circ(2)$, EI, AE, D.
- 3- Le calcul des pK_a à 298 K conduit aux valeurs suivantes : $pK_a(\text{HF}) = 3,3$; $pK_a(\text{HCl}) = -5,6$; $pK_a(\text{HBr}) = -7,6$; $pK_a(\text{HI}) = -7,1$. L'évolution du pK_a peut-elle être corrélée à celle de l'une des grandeurs atomiques étudiées dans les questions A.4 à A.6 ?

C- Aspects thermodynamique et cinétique de la décomposition de l'iodure d'hydrogène gazeux.

Dans toute cette partie, les gaz seront considérés comme parfaits. On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation :



Pour les questions suivantes, on considérera que le système ne contient initialement que HI(g).

- 1- Soit α , le taux d'avancement de la réaction. On constate qu'à $T_1 = 600 \text{ K}$, $\alpha = 0,10$ et à $T_2 = 1000 \text{ K}$, $\alpha = 0,17$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° à chaque température.
- 2- Calculer, en utilisant la question précédente et moyennant une hypothèse simplificatrice que l'on explicitera, la valeur de l'enthalpie standard de réaction.
- 3- Calculer à nouveau cette grandeur d'une autre façon, en utilisant les enthalpies de dissociation, l'enthalpie standard de la réaction. Comparer les résultats.
- 4- a) Faut-il travailler à basse ou à haute température lorsque l'on cherche à optimiser la synthèse de HI(g) à partir de $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{I}_2(\text{g})$? Commenter.
b) Peut-on jouer sur la pression totale pour faire en sorte que la réaction se déroule dans le sens de la formation de HI ?
- 5- L'enthalpie standard de formation du diiode gazeux est non nulle tandis qu'elle est nulle dans le cas du dichlore gazeux ou du difluor gazeux. Expliquer pourquoi et préciser le signe de $\Delta_r H^\circ(\text{I}_2 ; \text{gaz})$.
- 6- Le sens $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ admet pour loi de vitesse : $v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$. Peut-on déduire de cette loi de vitesse que ce processus est élémentaire ? Justifier.
- 7- Le sens $2 \text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ admet pour loi de vitesse : $v' = k' [\text{HI}]^2$. Etablir la relation liant k , k' et K° , constante d'équilibre calculée en C.1.
- 8- La décomposition photochimique de HI a pour équation $2 \text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$. Elle est observée lorsque l'échantillon est irradié par des radiations de fréquence voisine de $9 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. On suppose que la première étape de cette réaction est : $\text{HI}(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} \text{H}(\text{g}) + \text{I}(\text{g})$. Cette réaction est-elle plausible d'un point de vue purement énergétique ?

3. Océans

A- Equilibre de dissolution du dioxyde de carbone.

1- Etude de l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux en phase aqueuse :



- Donner l'expression de μ_G potentiel chimique du $\text{CO}_{2(g)}$ à la température T , pour une pression partielle en CO_2 notée P_{CO_2} en fonction de μ_G° , potentiel chimique standard de $\text{CO}_{2(g)}$ à la même température, de P_{CO_2} , de la pression standard P° et de la température T .
 - Donner l'expression de μ_L potentiel chimique du $\text{CO}_{2(aq)}$ à la température T , pour une concentration en CO_2 notée $[\text{CO}_{2(aq)}]$ en fonction de μ_L° potentiel chimique standard de $\text{CO}_{2(aq)}$ à la même température, de $[\text{CO}_{2(aq)}]$, de la concentration molaire standard $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de T . On supposera idéale la solution diluée.
 - Le système étudié étant à l'équilibre thermodynamique, on admet que les potentiels chimiques du dioxyde de carbone dans les différentes phases sont égaux. En déduire une expression de $[\text{CO}_{2(aq)}]$, la concentration molaire en CO_2 , en fonction de μ_L° , μ_G° , P° , C° et P_{CO_2} .
 - On donne $P_{\text{CO}_2} = 360 \text{ } \mu\text{bar}$, calculer la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous dans l'eau à 298 K.
- 2- La réaction est-elle exo ou endothermique ? En déduire si l'augmentation de la température, à pression constante, favorise ou non la solubilisation du dioxyde de carbone dans l'eau ?
- 3- En déduire dans quelles zones du globe terrestre l'océan joue le plus son rôle de pompe physique à CO_2 .

B- Solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau.

- 4- Définir la solubilité d'une espèce chimique.
- 5- Le dioxyde de carbone possède des propriétés acides. Dans cette question, seules les propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone sont prises en compte pour étudier l'influence du pH sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 298 K.

a- Montrer que la solubilité du dioxyde de carbone peut se mettre sous la forme :

$$s = A \cdot P_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{B}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

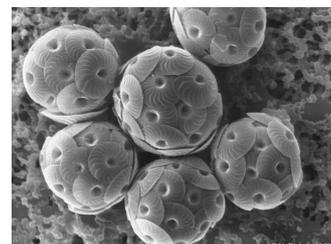
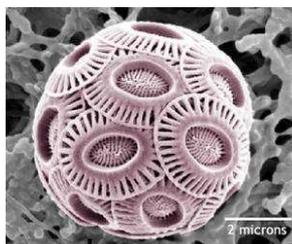
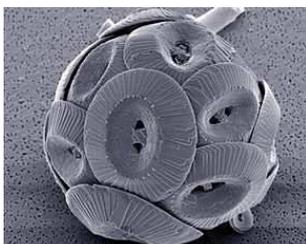
On exprimera les constantes A , B et C en fonction de K_1° , des constantes d'acidité de l'acide carbonique K_{a1} , K_{a2} , de P° et de C° .

- Tracer le diagramme de prédominance acido-basique relatif aux espèces $\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- (aq) et CO_3^{2-} (aq) (on considère que le seuil de prédominance est de 10%).
- Etablir, dans chaque domaine de prédominance, l'expression de $\log(s)$ en fonction du pH , de P_{CO_2} , K_1° , K_{a1} , K_{a2} , P° et C° .
- Tracer l'allure de la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$.
- Dans quel domaine de pH la solubilité s du $\text{CO}_{2(g)}$ est-elle la plus grande ?

C- Influence du dioxyde de carbone sur la solubilité des carbonates

Pour mettre en évidence la présence de dioxyde de carbone, on utilise un test simple à l'eau de chaux (solution saturée, filtrée, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). On constate l'apparition d'un précipité de carbonate de calcium (« trouble de l'eau de chaux ») en présence de CO_2 . En revanche, en présence d'un excès de CO_2 , ce précipité se redissout.

- Ecrire la réaction, notée (2), modélisant la dissolution du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ en présence d'un excès de $\text{CO}_{2(aq)}$.
- Exprimer, en fonction du produit de solubilité K_s du carbonate de calcium et des constantes d'acidité de l'acide carbonique K_{a1} , K_{a2} , la constante d'équilibre K_2° de cette réaction, puis la calculer à 298 K.
- Certains organismes marins, comme les coccolithophoridés (que c'est beau !), ont une coquille à base de carbonate de calcium. Quelle est la conséquence d'une augmentation du dioxyde de carbone dissous pour ces organismes marins ?

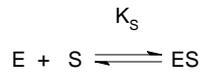


D- Ressources animales marines

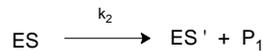
Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau du poisson peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau.

La papaine (E) est une peptidase dont l'action sur un substrat (S) peut-être modélisée par le schéma suivant :

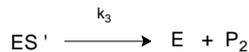
Formation d'un complexe enzyme-substrat ES : équilibre rapidement établi, constante d'équilibre K_S



Etape de constante de vitesse k_2 :



Etape de constante de vitesse k_3 :



- 9- Donner les principales caractéristiques d'un catalyseur.
- 10- Donner la vitesse v de formation de P_2 en fonction d'une ou plusieurs vitesses v_i d'étapes élémentaires.
- 11- Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce ES' . En déduire une relation entre les concentrations en ES , en ES' et les constantes de vitesse k_2 et k_3 .
- 12- Ecrire la conservation de la matière pour l'enzyme. On notera $[E]_0$ la concentration totale en enzyme (sous toutes ses formes, libres et complexées).
- 13- Montrer que la vitesse v de formation de P_2 peut se mettre sous la forme $v = \frac{A[S]}{B + [S]}$ où A et B sont des constantes qui dépendent de k_2 , k_3 , K_S , $[E]_0$ et C° . Donner les expressions de A et de B.
- 14- Lorsque la concentration en substrat est très élevée ($[S] \gg B$), la vitesse de formation de P_2 tend vers une valeur limite v_m .
 - a- Exprimer v_m en fonction des données.
 - b- Dans ces conditions de saturation de substrat, exprimer le rapport $[E]_0/[ES']$.
- 15- L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de concentration en substrat.
 - a- Proposer un tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de A et B.
 - b- On obtient $B = 2,62 \text{ mol.L}^{-1}$, $A/[E]_0 = 0,096 \text{ s}^{-1}$ et $[E]_0/[ES'] = 2,44$ dans les conditions de saturation de substrat. Calculer les valeurs des constantes k_2 , k_3 et K_S .

Données thermodynamiques à 298 K

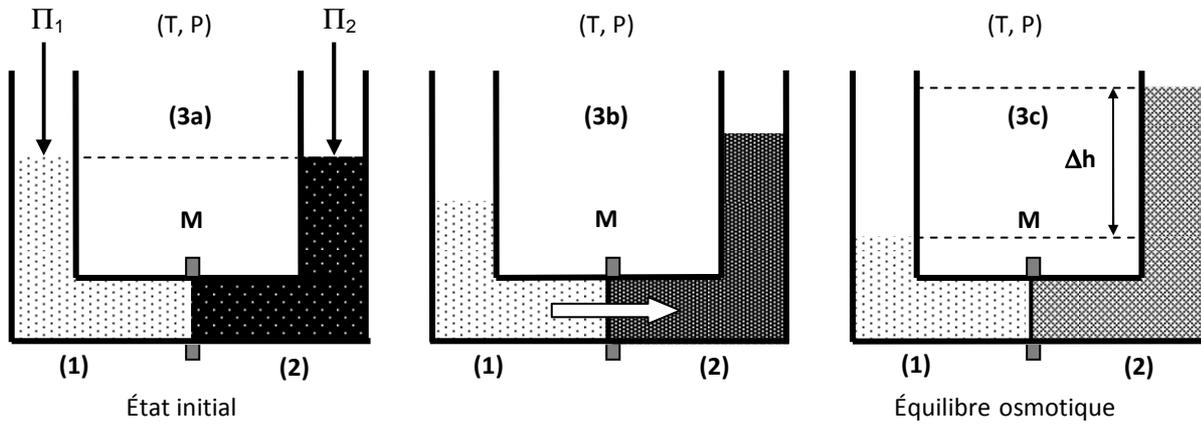
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Constantes d'acidité de l'acide carbonique : $pK_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4$, $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- Produits de solubilité : $K_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8,3}$
- Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard :

	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	- 393,5	- 110,5	0	0	- 413,8
S°_m en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	213	197,7	5,7	205,2	

4. Pression osmotique

L'osmose est un phénomène physico-chimique qui se produit lors du transfert de solutions à travers une membrane semi-perméable. L'osmose permet d'épurer un solvant de ses polluants, améliorant ainsi la technique de filtration, ou de concentrer une solution en éliminant le solvant. Ce transfert du solvant, ici l'eau, s'effectue sous l'action d'un gradient de concentration.

1. Considérons un système S (figure 3a) constitué de deux compartiments de même volume V et à la même température T. La membrane M qui les sépare est semi-perméable, seules les molécules de solvant (E pour eau) peuvent la traverser, alors qu'elle est imperméable aux espèces A dissoutes en solution (soluté). Les solutions sont supposées idéales.
 - Le compartiment (1) contient $n_{A(1)}$ moles de A et $n_{E(1)}$ moles de E (notations : fractions molaires $x_{A(1)}$ en A et $x_{E(1)}$ en E).
 - Le compartiment (2) contient $n_{A(2)}$ moles de A et $n_{E(2)}$ moles de E (notations : fractions molaires $x_{A(2)}$ en A et $x_{E(2)}$ en E).
 - Le compartiment (2) contient la solution la plus concentrée (qualifiée également de plus « saline » : $x_{A(2)} > x_{A(1)}$).



Figures 3 : osmose directe

- Rappeler l'expression du potentiel chimique $\mu_i(T, P)$ d'un constituant A_i dans un mélange liquide idéal sous une pression P et à la température T en fonction notamment du potentiel chimique $\mu_i^*(T, P)$ du constituant A_i pur pris dans les mêmes conditions (T, P) .
- Quelles relations a-t-on entre les fractions molaires $x_{A(1)}$ et $x_{E(1)}$, puis entre $x_{A(2)}$ et $x_{E(2)}$?
- Exprimer, pour le compartiment (1), les potentiels chimiques $\mu_{E(1)}(T, P_1, x_{E(1)})$ du solvant E et $\mu_{A(1)}(T, P_1, x_{A(1)})$ du soluté A en fonction de $x_{E(1)}$, $x_{A(1)}$ et des potentiels chimiques des corps purs. Écrire de même $\mu_{E(2)}(T, P_2, x_{E(2)})$ et $\mu_{A(2)}(T, P_2, x_{A(2)})$ pour le compartiment (2).

L'**osmose directe** se traduit par un flux du solvant dirigé du compartiment (1) vers le compartiment (2) (figure 3b) jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre osmotique (figure 3c).

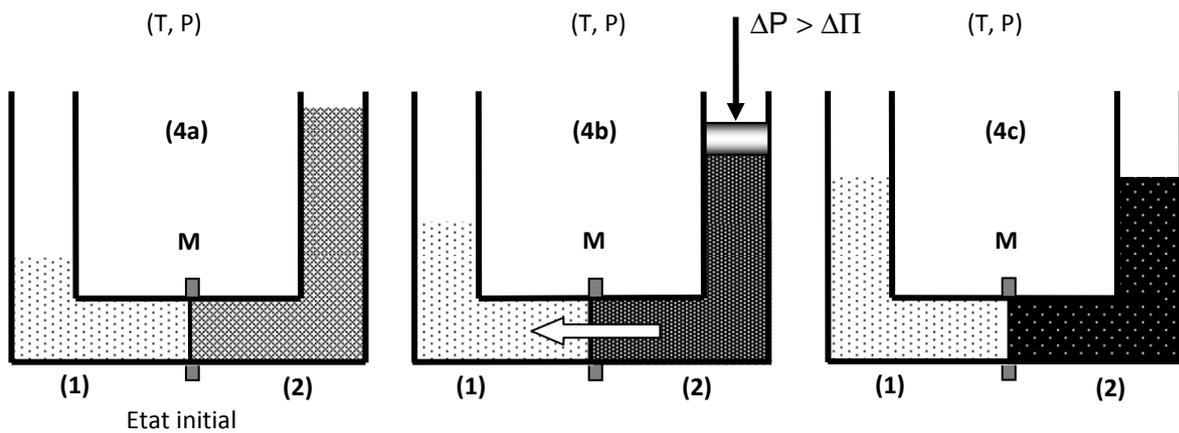
- Relier les variations $dn_{E(1)}$ et $dn_{E(2)}$ dues au passage spontané du solvant à travers la membrane. Que dire de $dn_{A(1)}$ et $dn_{A(2)}$?
 - La température et la pression étant constantes, écrire la différentielle dG de l'enthalpie libre du système S en fonction de $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$, $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$ et $dn_{E(1)}$, puis en fonction de $x_{A(1)}$, $x_{A(2)}$, $dn_{E(1)}$, de la température T et de la constante des gaz parfaits R . On précise qu'avant tout transfert de matière, les pressions sont identiques dans les deux compartiments.
 - En déduire le sens du transfert des molécules de solvant à travers la membrane.
2. La pression osmotique absolue Π_1 de la solution (1) est définie comme la pression qu'il faut lui appliquer pour arrêter l'arrivée du solvant – l'eau dans la solution (1) - en considérant que la solution (2) n'est constituée que d'eau pure (figure 3a).
- Rappeler le lien existant entre le volume molaire $V_{m,E}^*$ d'un corps pur E et une dérivée partielle du potentiel chimique de ce même corps pur. Redémontrer ce résultat.
 - Déterminer dans le cas d'une solution assez diluée où $x_{A(1)} \ll 1$ et $\Pi_1 \ll P$, la différence : $\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P)$. En déduire la relation : $\Pi_1 V_{m,E}^* = x_{A(1)} RT$.
 - Quelle équation relie Π_1 , le volume du solvant pur V_E , $n_{A(1)}$, R et T ? [Le volume de la solution (solvant + soluté) sera assimilé à celui du solvant pur V_E].
 - Déduire de cette loi l'expression de Π_1 en fonction de R , T et $C_{A(1)}$ la concentration molaire du soluté A.
3. Dans le cas où le compartiment (1) contient plusieurs espèces dissoutes A_i de concentrations molaires respectives $C_{i(1)}$, la pression osmotique absolue Π_1 de la solution (1) est la somme des pressions osmotiques absolues de chacun des solutés :
- $$\Pi_1 = \sum_i C_{i(1)} RT$$
- Calculer la pression osmotique absolue d'une solution aqueuse de NaCl, dont la concentration en sel vaut $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C . On l'exprimera en bar.

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Revenons au système S : Π_1 , la pression osmotique absolue de la solution (1) et Π_2 , la pression osmotique absolue de la solution (2) sont les pressions qu'il faut respectivement appliquer pour stopper le flux de solvant à travers la membrane (figure 3a).

- La solution (2) contient une solution de sel à 35 g.L^{-1} . Calculer Π_2 et l'exprimer en bar.

- c) Lorsque les surpressions Π_1 et Π_2 ne sont plus appliquées, montrer que le système atteint une position d'équilibre caractérisée par une dénivellation Δh (figure 3c ou 4a) correspondant à la pression osmotique apparente : $\Delta\Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = \rho_s g \Delta h$, où ρ_s est la masse volumique de la solution et g l'accélération de la pesanteur.
- d) Les deux compartiments renferment des solutions aqueuses de NaCl aux concentrations respectives de 35 g.L^{-1} et $0,35 \text{ g.L}^{-1}$; calculer, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la pression osmotique apparente $\Delta\Pi$, exprimée en bar. Calculer la dénivellation en mètre (masse volumique du solvant eau non donnée, mais à trouver par vous-même ; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$).
4. Appliquons sur le compartiment (2) renfermant la solution la plus concentrée, une pression ΔP supérieure à la pression osmotique apparente $\Delta\Pi$ (figure 4b) ; une migration d'eau est alors observée en sens inverse du flux osmotique normal, de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée : c'est le phénomène d'**osmose inverse** découvert par REID en 1950.
- a) En vous appuyant sur des considérations thermodynamiques, expliquer le sens des transferts dans l'osmose directe et dans l'osmose inverse.
- b) Proposer une application à ce phénomène (Eléonore, cette question est pour vous !).



Figures 4 : osmose inverse



Les clichés sont faits pour être changés !