

Devoir en temps limité 5 - 18 janvier 2014 :

Thermodynamique/Matériaux (Ellingham)

Cinétique

Orga PCSI + Carbonylés + Acides carboxyliques + Double liaison C=C

0 - NOMENCLATURE

Voir document réponse complète.

1 - PHENOMENES D'OKYDATION DU CUIVRE - E3A NP 2009

A - Oxydation du cuivre.

(A1) Variance = nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs qu'un opérateur peut fixer pour que le système puisse être à l'équilibre étudié.

- 5 paramètres intensifs sont nécessaires pour définir l'état du système : $T, P, x_{Cu}^0, x_{O_2}^0$ et x_{oxyde}^0 .

- Relation à l'équilibre : $K^0(T) = \frac{a_{oxyde}}{a_{métal} \cdot a_{O_2}} = \frac{P^0}{x_{O_2} \cdot P}$

- Relations au sein de chaque phase.

$$x_{O_2}^0 = 1 ; x_{métal}^0 = 1 ; x_{oxyde}^0 = 1$$

5 paramètres intensifs - 4 relations = 1 : syst. monovariant

L'opérateur ne peut fixer que la valeur d'un seul paramètre intensif (T par exemple) pour que l'équilibre chimique soit atteint entre le métal, O_2 et l'oxyde.

(A2) $NO(l) = +I$ dans Cu_2O
 $NO(l) = +II$ dans CuO .

(A3) [3] : $2 Cu_2O(s) + O_2(g) = 4 CuO(s)$

↳ [3] = 2 x [2] - [1] Hess $\Rightarrow \Delta_r G_3^0 = 2 \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0$

$$\Delta_r G_3^0(T) = -291 + 0,21T$$

Traité \Rightarrow voir document - réponse

(A4) Avant signe de dismutation.

la droite [2] est inutile, le diagramme simplifié est donc :

TRUC on retrouve la règle de Gibbs : il y a $N+2$ paramètres de description (N fractions molaires, T et P). La recherche de "relations" liées ou fixant ces paramètres passe par la recherche de relations de Goldberg-Waage, et les relations entre fractions molaires au sein de chacune des phases.

Rq: on peut aussi utiliser les données thermodynamiques par détermination $\Delta_r H_3^0$ et $\Delta_r S_3^0$, mais ici, c'est plus long.

⚠ Par hauteur des courbes, oxydant du couple associé au-dessus et réducteur en-dessous

Nomenclature

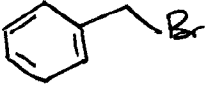
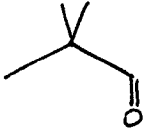
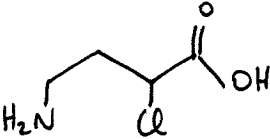
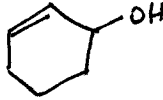
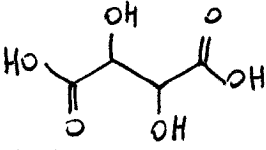
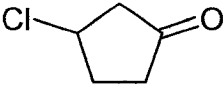
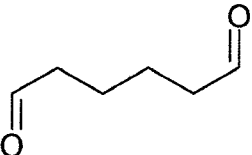
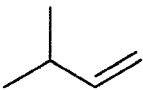
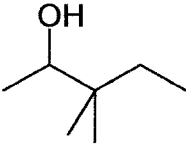
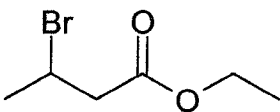
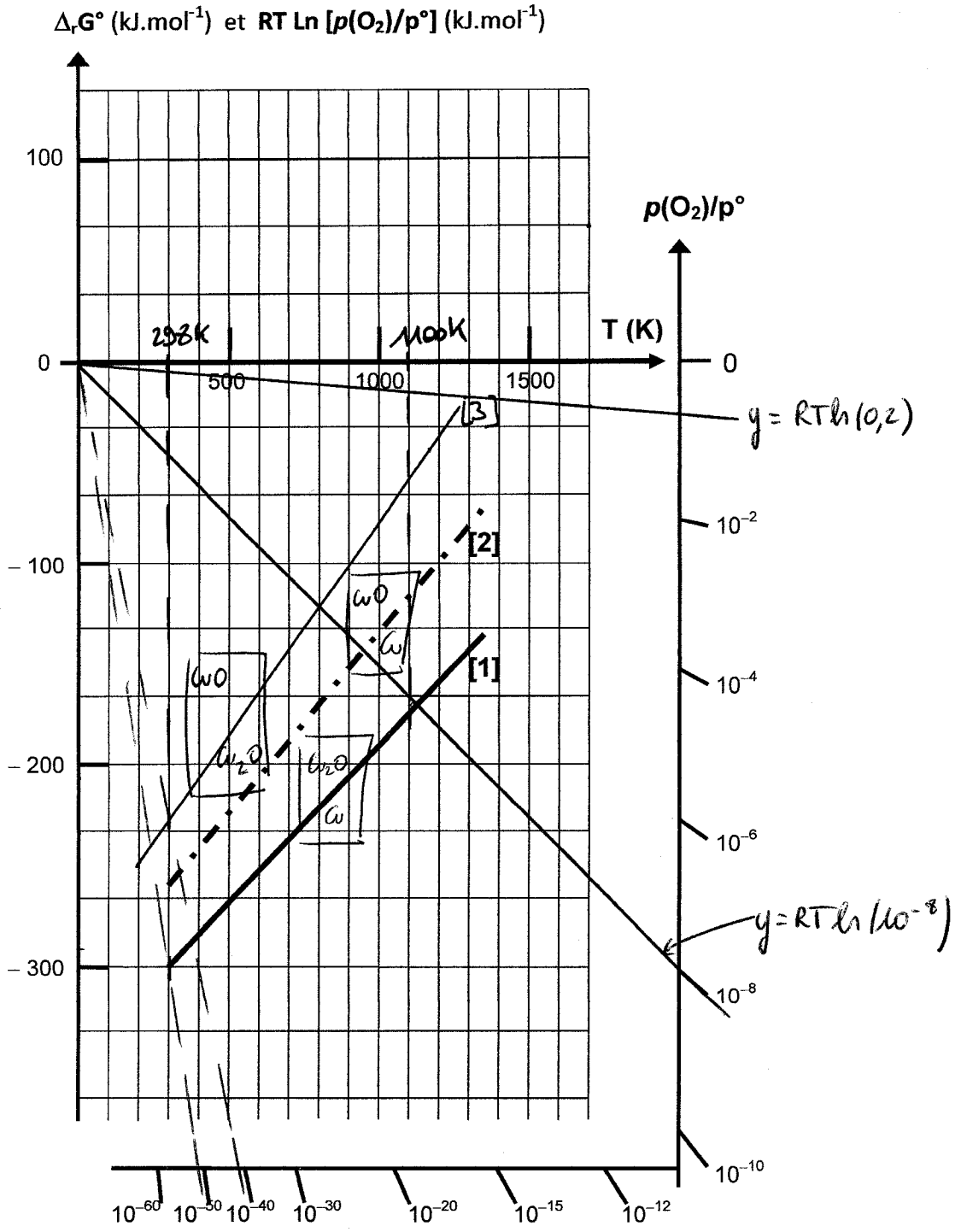
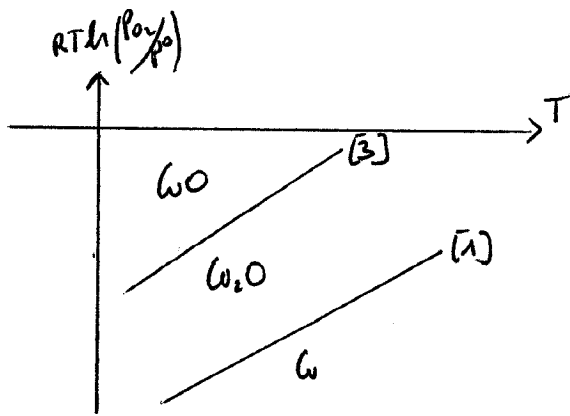
1-bromo-1-phénylméthane	
2,2-diméthylpropanal	
Acide 4-amino-2-chlorobutanoïque	
Cyclohex-2-èn-1-ol	
Acide 2,3-dihydroxybutanedioïque	
	3-chlorocyclopentanone
	hexanedial
	3-méthylbut-1-ène
	3,3-diméthylpentan-2-ol
	3-bromobutanoate d'éthyle

Diagramme d'Ellingham





la droite (2) était inutile car la condition qu'elle donne sur les domaines d'existence de ω et ω_0 est rendue par les droites (1) et (3).

(A5a) loi de Hess: $\Delta_r H_4^0 = \Delta_f H^0(\omega_0, \rho) + \Delta_f H^0(\omega, \rho) - \Delta_f H^0(\omega_2O, \rho)$

$\Delta_r H_4^0 = 11,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Definition: $\Delta_r S_4^0 = S_m^0(\omega_0, \rho) + S_m^0(\omega, \rho) - S_m^0(\omega_2O, \rho)$

$\Delta_r S_4^0 = -17,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Informations
 $\Delta_r H^0 > 0$: R° endothermique de sens direct.
 $\Delta_r S^0 < 0$: la R° contribue à diminuer le désordre global (mais peu car cette valeur est faible).

(A5b) Si l'état initial est équilibré,

$K^0 = Q_r = 1$

Si P augmente, Q_r n'est pas modifié
 Et comme $T = \text{cte}$, K^0 n'est pas modifié.

⇒ Cette perturbation ne provoque aucun changement sur l'équilibre (4).

(A5c) Pour que les 3 solides coexistent, il faudrait que $A_4 = 0$

⇔ $K_4^0 = Q_r = 1$

or à toute température, $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_4^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r G_{1,1}^0 - \Delta_r G_{2,2}^0}{2RT}\right)$

$K_4^0 \neq 1$ car $\forall T, \Delta_r G_{1,1}^0 \neq \Delta_r G_{2,2}^0$.

On ne peut donc jamais avoir coexistence des 3 constituants solides.

La dissémination de ω_2O ne se produit donc pas spontanément.

$K_4^0 < 1$ car $\Delta_r G_{1,1}^0 < \Delta_r G_{2,2}^0 \forall T$.

⇒ $\forall T, Q_r > K_4^0$ ⇒ le système a tendance à réagir en sens inverse.

Rq: $[4] = \frac{1}{2}([2] - [1])$

$\Delta_r G_4^0 = \frac{1}{2}(\Delta_r G_{1,1}^0 - \Delta_r G_{2,2}^0)$.

⇒ même résultat, et là aussi, une méthode plus rapide

⚠ Ne pas chercher à interpréter le signe de $\Delta_r S^0$ ici en regardant le nb de molécules. Ceci se opérant quand la quantité de matière de gaz se modifie.

A6a) P_{O_2} fixée \Rightarrow dans $y = RT \ln(P_{O_2}/p_0)$, seule T varie.

\Rightarrow cela donne 2 droites de coefficient directeur respectifs

$$y_1 = -0,0134.T \text{ pour } P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$$

$$y_2 = -0,153.T \text{ pour } P_{O_2} = 10^{-2} \text{ bar.}$$

A6b) * Par $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$, le point représentant l'état du système se situe sur la droite y_1 à $T = 298 \text{ K}$.

\Rightarrow Appartient au domaine d'existence de CO .

\Rightarrow L'air peut oxyder le cuivre en CO .

Démo : $A = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right) = -\Delta_r G^0 + RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{p_0}\right) = y - \Delta_r G^0$

Si le point représentant l'état du système (T, y) se situe au-dessus de la droite d'Ellingham d'un couple, l'oxydation associée s'effectue dans le sens de production de l'oxyde puisque $y > \Delta_r G^0 \Rightarrow A > 0$.

[Ici, y est au-dessus des droites [1], [2] et [3]].

* Si $P_{O_2} = 10^{-2} \text{ bar}$, le point représentant l'état du système appartient au domaine d'existence de CO_2 si $T > 1100 \text{ K}$ environ. En-dessous de 1100 K , le cuivre se oxyde en CO (si $T < 700 \text{ K}$) ou en CO_2 (si $700 < T < 1100 \text{ K}$).

* Par ce que le point représentant l'état du système appartient au domaine d'existence de CO_2 à $T = 298 \text{ K}$, il faut que P_{O_2} soit entre environ 10^{-40} et 10^{-50} bar .

Cet argument doit être donné. Au-delà de la lecture du diagramme, cela constitue la principale difficulté chez les candidats.

Valeurs de pression particulièrement difficiles à contrôler. (et atmosphères particulièrement pauvres en dioxygène).

B - Croissance de la couche d'oxyde

B1a) En régime permanent, la dissymétrie imposée au système (C_0, C_E) reste constante.

$$J_D = -D \frac{\partial C}{\partial z} = -D \frac{\Delta C}{\Delta z} = -D \frac{C_0 - C_E}{0 - E}$$

$$J_D = \frac{D(C_0 - C_E)}{E}$$

B1b) $dE = -\gamma J_D dt \Rightarrow dE = -\gamma \frac{D(C_0 - C_E)}{E} dt$

$$E \cdot dE = \gamma D(C_0 - C_E) dt$$

$dE, dt \Rightarrow E$ et t sont les variables d'intégration. Les autres termes sont constants.

En intégrant entre l'instant $t=0$ et l'instant t

$$\int_0^{E(t)} E \cdot dE = \gamma D (C_0 - C_E) \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2} E(t)^2 = \gamma D (C_0 - C_E) t \Rightarrow \boxed{E(t)^2 = \alpha t}$$

avec $\alpha = 2 \gamma D (C_0 - C_E)$

B1c) En traçant $E^2 = f(t)$, on peut valider le modèle si une droite est obtenue.

(Y) ordonnée : E^2) Théorie : $Y = aX$.

(X) Abscisse : t) Expérience : $Y = 2,7X + 0,32$.

Coefficient de corrélation = 0,999998.

\Rightarrow Modèle valide. (ordonnée à l'origine négligeable)

$$\Rightarrow \boxed{\alpha = 2,7 (\mu\text{m})^2 \cdot \text{h}^{-1}}$$

B2a) Il faut évaluer le coefficient directeur de chaque droite.

$$\beta_{1138\text{K}} = 2,1 \cdot 10^{-3} (\text{mg})^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\beta_{1248\text{K}} = 1,4 \cdot 10^{-2} (\text{mg})^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

B2b) La loi d'Arrhenius s'écrit ici $\beta = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

$$\ln \left(\frac{\beta_{1138}}{\beta_{1248}} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{1138} - \frac{1}{1248} \right) \Rightarrow \boxed{E_a = \frac{R \ln(\beta_{1248}/\beta_{1138})}{\frac{1}{1138} - \frac{1}{1248}}}$$

AN: $E_a = 204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B3) Si $\alpha = \alpha_0 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \log \alpha = \frac{1}{n} \log(P_{O_2}) + \text{cte}$.

ordonnée du diagramme est α mais en échelle log.

Modèle valide car $\log \alpha = f(\log(P_{O_2}))$ est une droite voisine.

Modèle : $Y = AX + B$ avec $A = 1/n$.

Expérience : Coefficient directeur = $\frac{\log(5,1 \cdot 10^{-4}) - \log(9 \cdot 10^{-4})}{-2 - 0}$

$$\frac{1}{n} = 0,128 \Rightarrow \boxed{n = 7,8 \approx 8}$$

à $t=0$, l'épaisseur E est nulle (l'oxydation n'a pas commencé).

on retrouve la loi proposée dans l'énoncé.

Même si la démonstration n'a pas été trouvée, il était possible de traiter les autres questions.

\rightarrow Expt: pr $X=9, Y=24 \Rightarrow 0,32$.

Unité d'une pente = $\frac{\text{unité ordonnée}}{\text{unité abscisse}}$

on retrouve 1 ordre de grandeur avec l'énergie classique par une énergie d'activation.

Si $\alpha = 10^{-3}$ (unité), $\log \alpha = -3$.

(unité pr le calcul du coefficient directeur).

2 - PRODUCTION DE DIHYDROGENE (E3A - 2010).

A1a) Loi de Hess : $\Delta_r H_1^\circ = 205,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (endothermique)

Par la définition : $\Delta_r S_1^\circ = 214,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (la R° en sens direct tend à augmenter le désordre : $n_{\text{tot},g} \uparrow$).

A1b) A l'état initial, $K^\circ(T) = Q_r = \frac{n_{\text{CO}} \cdot (n_{\text{H}_2})^3}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (n_{\text{tot},g})^2} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$

R° endothermique : si $T \uparrow$, $K^\circ \uparrow$ (d'ap la relation de van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$)

En revanche, si composition non modifiée et P cte, $Q_r = \text{cte}$.

\Rightarrow Après perturbation, $K^\circ(T) > Q_r \Rightarrow$ Evoluer dans le sens direct ce qui est cohérent avec la loi phénoménologique de van't Hoff.

A1c) $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S_1^\circ(T)$ (hors approximat d'Ellingham)

$\Delta_r G_1^\circ(T) = 191,8 + 0,0974T - 0,0466 T \cdot \ln(T)$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Par définition, $K_2^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}\right) \Rightarrow \approx 1223 \text{ K}$, $K_2^\circ(1223 \text{ K}) = 10,6 \cdot 10^3$

Δ conversion $\text{kJ} \rightarrow \text{J}$!

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$				$n_{\text{tot},g}$
QI	1	1	0	0	2
QF	$1-x$	$1-x$	x	$3x$	$2(1+x)$

$$P_{\text{CH}_4} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-x}{2(1+x)} P$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{x}{2(1+x)} P \quad P_{\text{H}_2} = \frac{3x}{2(1+x)} P$$
 } pressions partielles.

$$Q_r = \frac{x \cdot (3x)^3}{(1-x)^2 (2(1+x))^2} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = \frac{27 x^4}{4(1-x^2)} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{27}{4} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = 675 \text{ pour } P = 10 \text{ bar.}$$

Comme à l'équilibre chimique, $K^\circ = Q$

$$10,6 \cdot 10^3 = 675 \frac{x^4}{(1-x^2)^2} \Rightarrow 3,97 = \frac{x^2}{1-x^2}$$

$\Rightarrow x = 0,89 \text{ mol}$ ($x = -0,89 \text{ mol}$ impossible car CO et H_2 absents à l'état initial)

Si $x < 0$, cela signifie que la réaction s'est déroulée en sens inverse. Mais cela oppose qu'il y a de quoi la réaliser en sens inverse.

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{\text{CH}_4} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \text{ bar} \\ P_{\text{CO}} = 3,4 \text{ bar} \\ P_{\text{H}_2} = 7,1 \text{ bar} \end{cases}$$

$$\text{(A1e)} \quad A = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) = RT \ln \left[\frac{K^\circ(T) \cdot n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O},g})^2 (p^\circ)^2}{n_{\text{CO}} \cdot (n_{\text{H}_2})^3 p^2} \right]$$

L'ajout isotherme et isobare de $\text{H}_2\text{O}(g)$ modifie 2 termes $n_{\text{H}_2\text{O}}$ et $n_{\text{H}_2\text{O},g}$ qui augmentent.

À l'état initial, $K^\circ = Q_r \Leftrightarrow A = 0$.

Après l'ajout, A augmente donc devient positive.

$$A > 0 : \text{réaction en sens direct.} \\ (\text{déplacement d'équilibre})$$

(A2a) Certains espèces apparaissant dans les deux équations de réaction, il faut dresser un tableau de bilan de matière commun par les 2 réactions :

	$\text{CH}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO}(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$n_{\text{H}_2\text{O},g}$
RE	1	1	0	0	0	2
RF	$1-x$	$1-x-y$	$x-y$	$3x+y$	y	$2+2x$
$y \ll x$	$1-x$	$1-x$	x	$3x$	y	$2(1+x)$

Lorsque le système est à l'équilibre chimique,

$$K_1^\circ = Q_{r1} \quad \text{et} \quad K_2^\circ = Q_{r2}$$

$$10,6 \cdot 10^3 = \frac{x \cdot x^4}{(1-x^2)^2} \quad \text{et} \quad 0,477 = \frac{3x \cdot y}{x(1-x)}$$

$$x = 0,39 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad y = 0,017 \text{ mol.}$$

On a bien $y \ll x$.

$$\text{(A2b)} \quad P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot P = \frac{y}{2(1+x)} P \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = 0,045 \text{ bar.}$$

(A2c) La réaction [2] permet d'augmenter la production de H_2 en diminuant celle de CO .

En revanche, cette réaction diminue la quantité de $\text{H}_2\text{O}(g)$, donc déplace le 1^{er} équilibre en sens inverse (cf A1e), ce qui diminue la qt de H_2 produite.
 \Rightarrow impossible de trancher (positif ou négatif ?)

L'augmentation de A ne suffit pas à conclure au sens d'évolution. En effet, si A initial est négatif, une augmentation de A peut laisser A négatif après perturbation. La mention de la nullité de A initiale est donc indispensable pour conclure.

$$K_2^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}\right) = 0,477$$

(A3a) $A_3 = RT \ln \left(\frac{K_3^0}{Q_3} \right)$ avec $K_3^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT} \right) = 0,0149$.

$Q_3 = \frac{P_{CO_2} \cdot P^0}{(P_{CO})^2} = 0,00781$.

$A_3 = 6,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$A_4 = RT \ln \left(\frac{K_4^0}{Q_4} \right)$ avec $K_4^0 = 11,3$

$Q_4 = \frac{(P_{H_2})^2}{P_{CH_4} \cdot P^0} = 180$.

$A_4 = -28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(A3b) $A_3 > 0$: cette réaction forme du carbone.
(elle se déroule en sens direct).

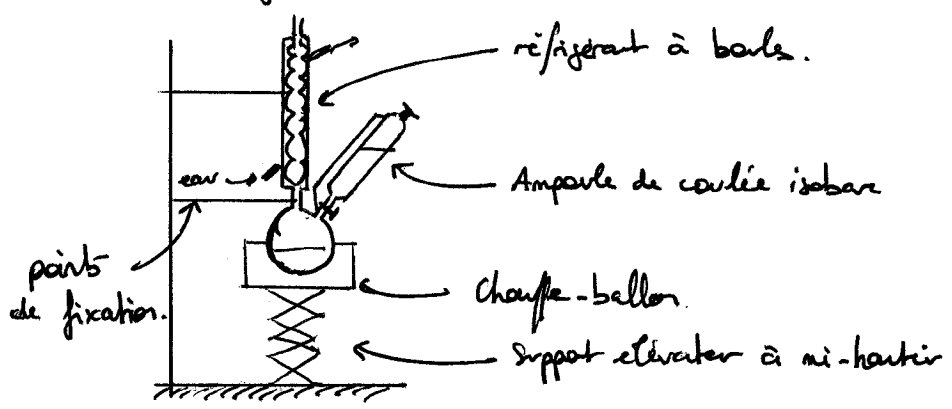
$A_4 < 0$: cette réaction ne forme pas de carbone
mais le détruit.

(A3c) le dépôt de carbone risque d'examiner les électrodes,
diminuant leur surface active, et donc leur efficacité.

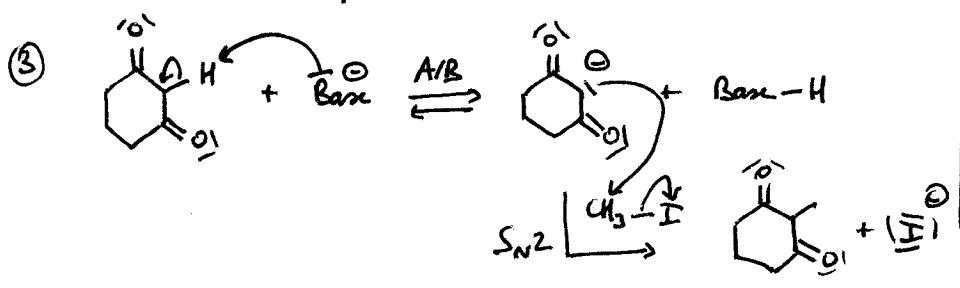
3 - SYNTHÈSE DU TAXOL

2.2. Transformation de la cyclohexane-1,3-dione

- ① Rôle de CO_3^{2-} = base \Rightarrow formation de l'énolate.
- ② Montage à reflux.

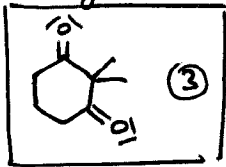


Intérêt: Chauffage (accélération de la R°)
sans perte de matière.



Base = CO_3^{2-} ici.

Le dernier composé formé possède encore 1 H acide entre les 2 groupes carbonyle. Les 2 étapes se répètent jusqu'à obtenir:



(4) Purification des cristaux = recristallisation.

Principe Redissoudre les cristaux dans un solvant chaud pour libérer les impuretés comprises dans le solide et reformer les cristaux par refroidissement lent.

choix du solvant: le composé doit être:

- soluble à chaud
- insoluble à froid.

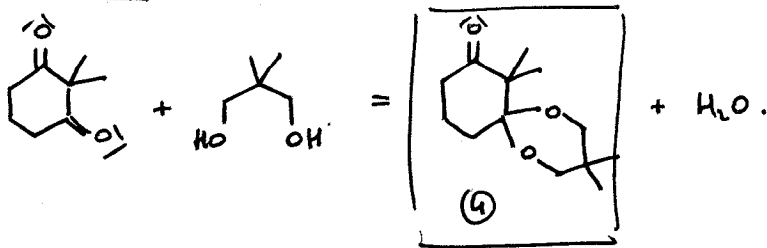
Les impuretés doivent être solubles à chaud et à froid.

Minimum de solvant à utiliser: la quantité de solvant se détermine à chaud (reflux) par addition progressive de solvant jusqu'à ce que tout le solide soit dissous.

Risque d'utiliser trop de solvant: Perte du composé (une plus grande quantité reste dissoute et ne solidifie pas).

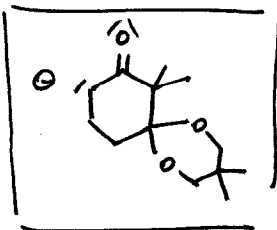
(5) APTS = catalyser ou améliorerant \nearrow électrophile du carbonyle \searrow le pouvoir partant de OH.

(6) Acétalisation de la cétone (3).

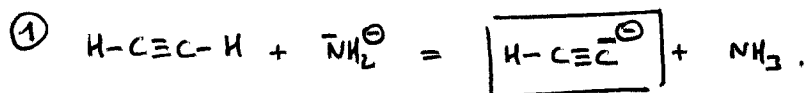


Amélioration du rendement par élimination de l'eau (montage de Dean-Stark \rightarrow distillat hétéroazeotrope).

(7) Le LDA sert à déprotoner (4) en alpha de la fonction cétone restante.



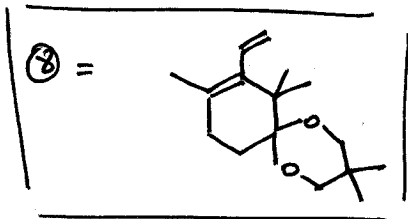
2.3 Action d'un alcynure sur ⑤.



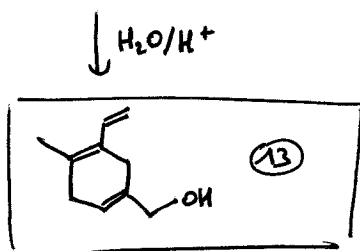
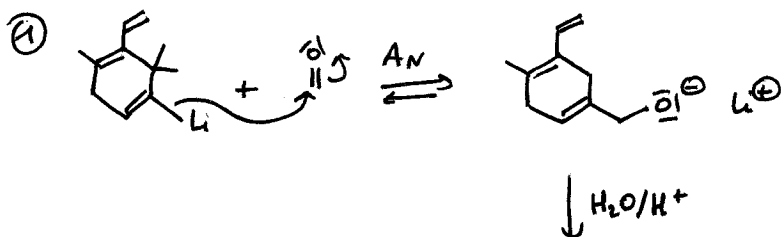
⑥ équivaut à $\equiv C^-$ en formule topologique.

② le composé ⑥ est un nucléophile; il s'additionne sur la cétone ⑤: il y a addition nucléophile.

③ le catalyseur de Lindlar permet d'hydrogéner la triple liaison en s'arrêtant à la double liaison (qui ne s'hydrogène pas).

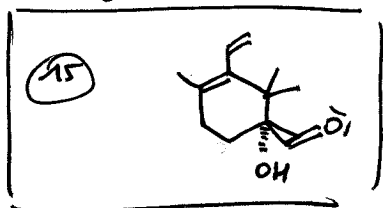


2.4 Formation d'un carbanion vinylique



② Réaction de Sarrett: CrO_3 dans la pyridine.

Permet une oxydation limitée de l'alcool primaire en aldéhyde (l'alcool tertiaire ne peut être oxydé).



$\bar{N}H_2^-$ (amidure) = base forte (comme le LDA qui est un amidure).

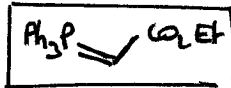
⚠ les alcynes "vrais" ont le H terminal acide: $R-C\equiv C-H \rightarrow R-C\equiv C^- + H^+$.

Rq: déjà rencontré au DS4.

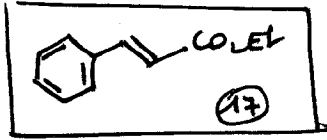
Comme au DS4, un organolithien est un nucléophile organométallique (comme les organomagnésiens mixtes).

2.5 Préparation de la chaîne latérale.

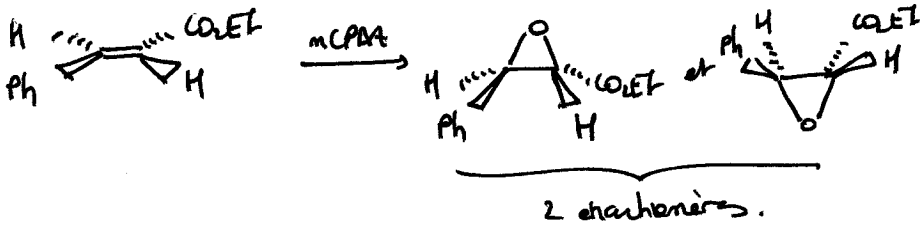
- ① Par réaction de Wittig de (16) avec



on obtient:

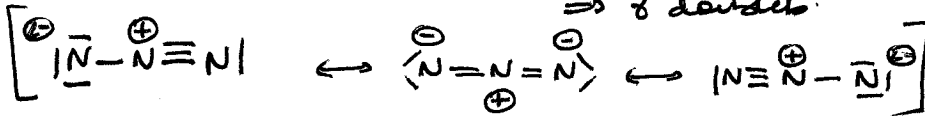


- ② L'époxidation est une addition syn :

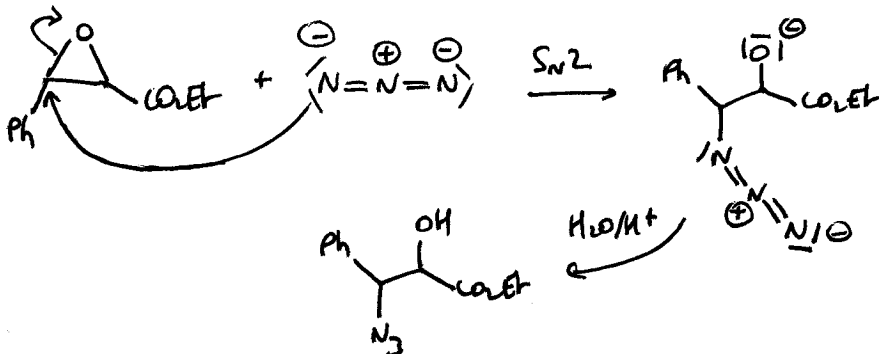


- ③ N_3^- : nombre d'e- de valence: $3 \times 5 + 1 = 16$.

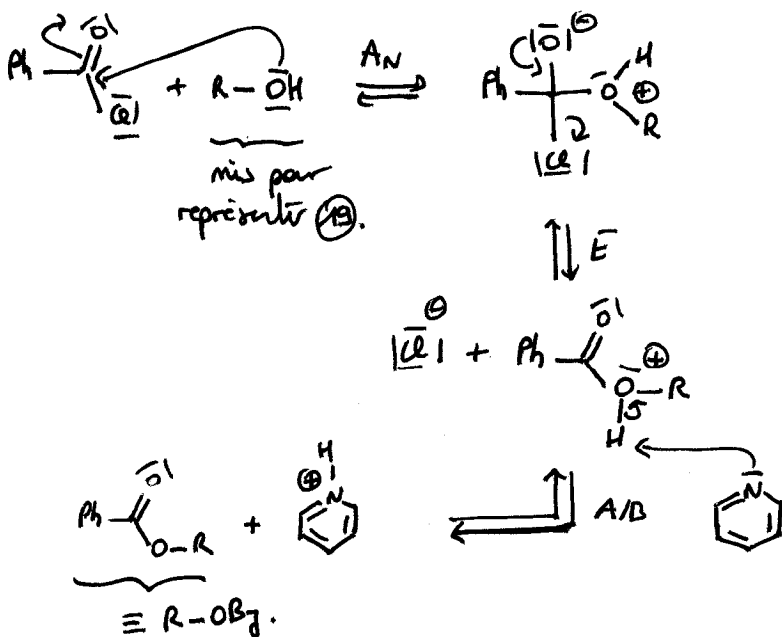
\Rightarrow 8 doublets.



N_3^- agit comme nucléophile par ouvrir le cycle époxyde



- ④ Mécanisme de la formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle, en présence de pyridine



(18) est 1 époxyde formé par action d'un peroxyde sur une double liaison $\text{C}=\text{C}$.
 \Rightarrow on en déduit que (17) possède 1 double liaison $\text{C}=\text{C}$.

Par représenter le déroulement stéréochimique de l'époxidation, il est plus commode de représenter l'alcène initial avec la double liaison dans un plan horizontal. Les 2 nouvelles liaisons se forment par le haut ou par le bas.

N_3^- agit donc de façon équivalente à HO^- lors de l'ouverture par hydrolyse basique de l'époxyde (formation de diol vicinal).

Il y a ici format de l'ester car $\text{PhCOCl} \equiv \text{Ph}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

Activation de l'électrophile inhibée, car le chlorure d'acyle est très électrophile.

△ Mécanisme $\text{AN} + \text{E}$.