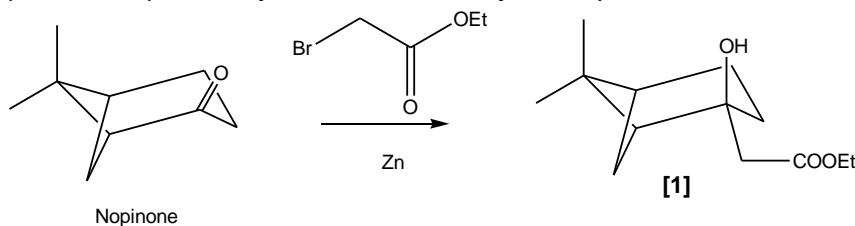




**Chimie organique (PCSI + PC)
Thermodynamique (PC)
Oxydoréduction (PCSI)**

1 - Synthèse de l'hinésol (E3A 2015)

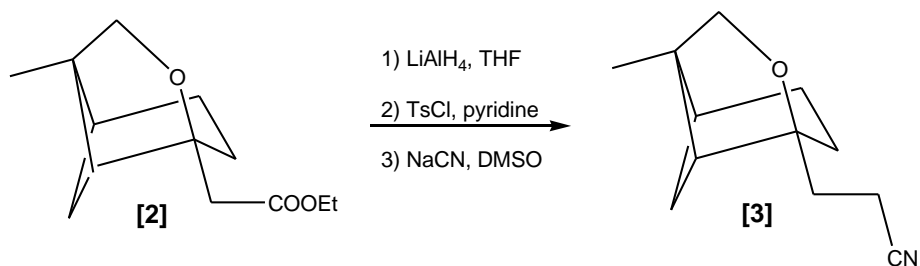
L'hinésol est une molécule de la famille des terpènes ayant des propriétés pharmacologiques en particulier dans le domaine antispasmodique. La première étape met en jeu une réaction de Réformatsky selon le schéma réactionnel suivant :



Les mécanismes peuvent être écrits avec des représentations simplifiées des molécules montrant les groupes fonctionnels en jeu. En revanche, lorsqu'il est demandé de représenter une molécule, celle-ci doit être complète.

1. Sachant que le zinc agit sur les dérivés bromés comme le ferait le magnésium, proposer un mécanisme pour la conversion observée.
2. Proposer une justification à la stéréosélectivité observée.

Par une étape non étudiée ici, le composé [1] se cyclise puis est soumis au traitement suivant :

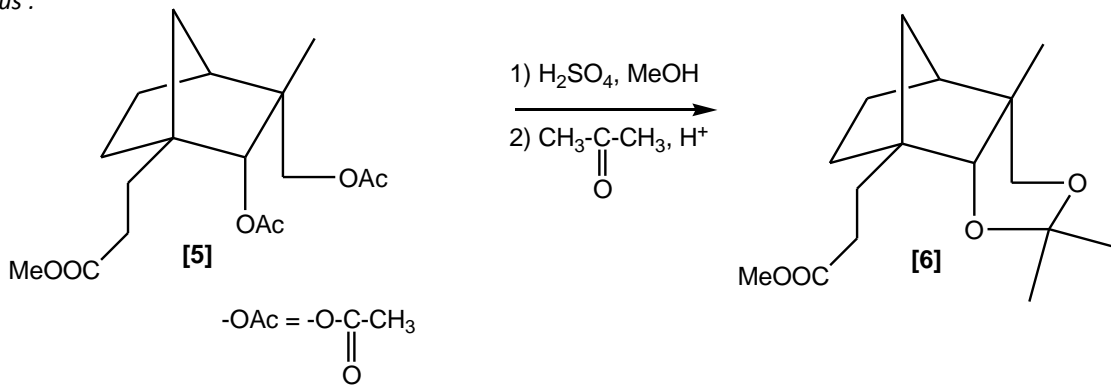


3. Sachant que le réactif LiAlH_4 est un donneur d'hydrure et que la molécule notée TsCl est le chlorure de tosylo, expliciter les structures des composés intermédiaires non isolés lors du passage de [2] à [3]. Expliquer le rôle de l'étape impliquant le chlorure de tosylo.

La fonction nitrile R-CN du produit [3] est hydrolysée en acide carboxylique R-COOH . En milieu acide, l'addition de méthanol sur l'acide carboxylique permet d'obtenir le composé [4].

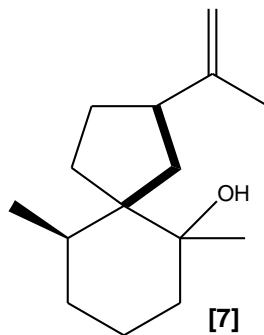
4. Donner la structure du produit [4] ainsi formé en explicitant le mécanisme de la réaction entre l'acide carboxylique et le méthanol. Quel est le rôle du milieu acide ? Donner deux possibilités permettant d'augmenter le rendement de cette réaction.

Par une étape non étudiée, la molécule [5] est synthétisée à partir de la molécule [4]. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous :



5. Quelle est la fonction créée dans la molécule [6] ?
6. Quel est le rôle de la première étape de traitement par le méthanol en présence d'acide sulfurique ? Qu'aurait-on obtenu si le méthanol était remplacé par l'eau ?

Par une suite de réactions non décrites, on forme la molécule [7] ci-dessous, qui est ensuite traitée par de l'acide métachloroperbenzoïque (ou mCPBA) en milieu hydrogénocarbonate. On obtient la molécule [8].



7. Représenter la molécule [8]. A quelle famille appartient le mCPBA ?
8. Ecrire, au moyen de molécules simplifiées, l'équation de réaction associée à la transformation de [7] en [8]. Pourquoi est-il pertinent d'utiliser l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- comme base plutôt que l'ion hydroxyde ?

La molécule [8] est ensuite chauffée en milieu acide. Le spectre IR montre la disparition d'une bande large située autour de 3300 cm^{-1} et l'apparition d'une bande fine à 1650 cm^{-1} .

9. Donner la structure de la molécule [9] ainsi obtenue en explicitant le mécanisme de cette réaction. Justifier les données IR.

La dernière étape permet d'obtenir la molécule d'hinésol par réaction avec l'aluminohydrure de lithium LiAlH_4 dans l'éther diéthylique sur [9], suivi d'une hydrolyse.

10. Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule d'hinésol. Qualifier le type de sélectivité observée et proposer une justification.

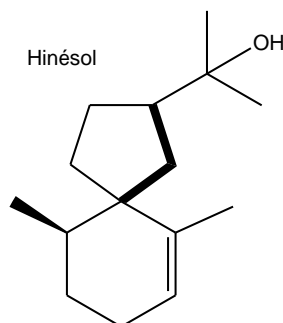


Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétragonal C_{tri} : C trigonal >C=

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F ; large
C _{tet} -H	Élongation	2850-2990	F
C=O ester	Élongation	1715-1750	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	3 ou 4 bandes

Spectroscopie de RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.
(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)**

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-O-CO-R	1,2-1,8
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,6		

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
Ar-H	7,0-9,0	R-OH	0,5-5,5

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.

2 - Synthèse industrielle de l'ammoniac (exercice avec documents)

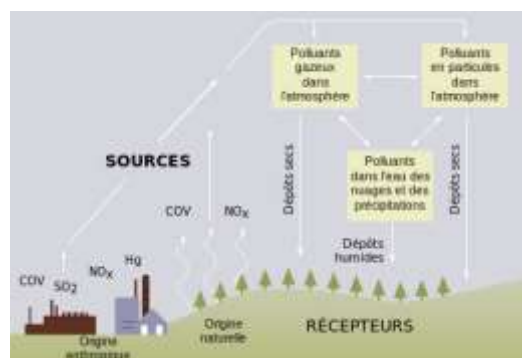
La synthèse de l'ammoniac NH₃ est réalisée dans l'industrie au moyen de dihydrogène H₂ et de diazote N₂ sur un catalyseur à base de fer α, à des températures et pressions constantes. A T = 450 °C et P = 300 bar, le rendement obtenu ρ vaut 17 %.

Document 1 : Pluies acides

L'acidification des eaux de pluie peut être due à des émissions locales de polluants, mais aussi à des polluants transportés sur des centaines, voire des milliers de kilomètres. L'acidité de ces retombées a deux origines principales :

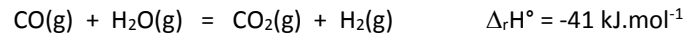
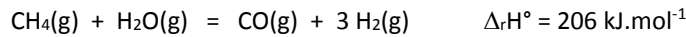
- des sources naturelles ou semi-naturelles : émissions volcaniques soufrées, oxydes d'azote produits par la foudre, gaz issus de certaines formes de décomposition biologique terrestres, ou émis par les océans, feux de forêts...
- des sources anthropiques, dont l'industrie, les centrales thermiques, le chauffage et les transports...

Les pluies acides résultent essentiellement de la pollution de l'air par le dioxyde de soufre (SO₂) produit par l'usage de combustibles fossiles riches en soufre, ainsi que des oxydes d'azote (NO_x) qui se forment lors de toute combustion de l'atmosphère, produisant de l'acide nitrique.

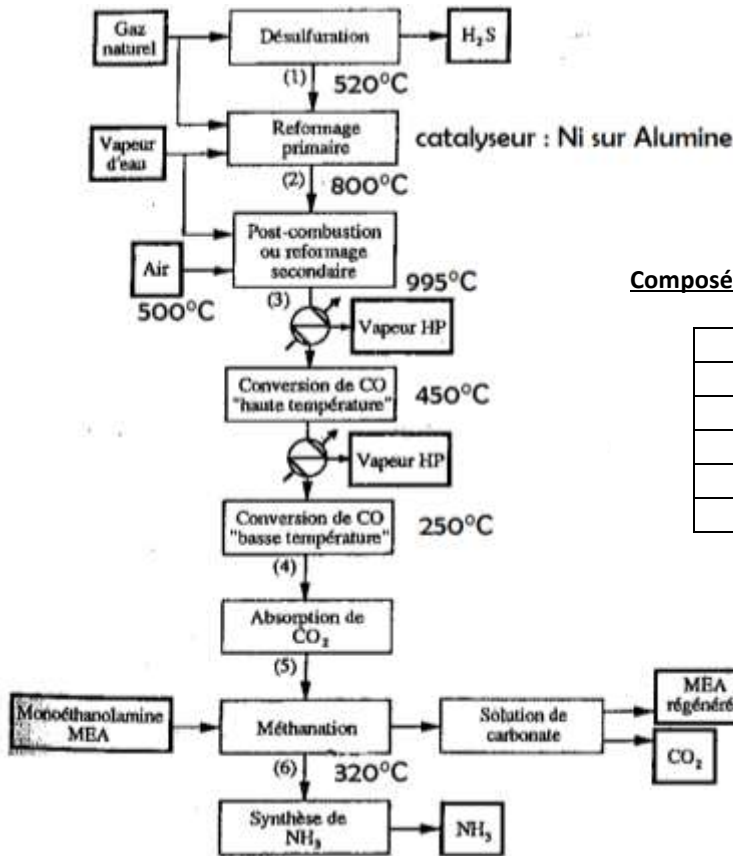


Document 2 : Données relatives à l'équation de réaction (*) : $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ A 723 K, $\Delta_r H^\circ(723 K) = -114,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(723 K) = -245,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ **Document 3 : Equations de réaction modélisant les transformations de reformage primaire et de décarbonatation :**

- Reformage primaire :



- Décarbonatation chimique : $CO_2(g) + K_2CO_3 + H_2O(l) = 2 KHCO_3$

Le dioxyde de carbone dans l'eau se comporte comme un diacide H_2CO_3 **Document 4 : Schéma synoptique du procédé industriel de synthèse de l'ammoniac****Composés présents à la sortie des différentes étapes :**

(1)	CH_4
(2)	H_2, CO, CO_2, CH_4
(3)	H_2, N_2, CO, CO_2
(4)	$H_2, N_2, CO_2, CO(0,25\%)$
(5)	H_2, N_2, CO_2 et $CO(<1\%)$
(6)	H_2, N_2

1. Quelles sont les matières premières de la synthèse de l'ammoniac dans ce procédé ? Commenter ces choix.
2. Quel est le rôle du reformage primaire ? de la désulfuration ? du reformage secondaire ?
3. Justifier le choix d'utiliser le fer sous une forme finement divisée.
4. Discuter des choix effectués par les industriels concernant les conditions de température et de pression pour obtenir l'ammoniac selon l'équation de réaction (*).
5. La présence de dioxygène limite-t-elle le rendement de la synthèse à T et P constantes ? Comment élimine-t-on le dioxygène de l'air dans ce procédé ?
6. Calculer (et commenter) la valeur de la constante d'équilibre associée à (*) à 723 K (Constante $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
7. Dans le réacteur, la pression est maintenue constante. Si on suppose que les réactifs sont introduits dans le réacteur en proportions stœchiométriques, montrer que lorsque l'équilibre chimique est établi, l'égalité suivante est vérifiée :

$$K = \frac{16 \cdot p^2 \cdot (2 - p)^2}{27 \cdot (1 - p)^4} \cdot \left(\frac{P^0}{P} \right)^2$$

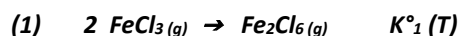
où p représente le rendement si le système atteint l'équilibre chimique.

Calculer le rendement si l'équilibre chimique est atteint. Comparer obtenue industriellement et apporter une explication à la différence observée.

3 - Thermodynamique

Partie A : Etude thermodynamique de l'obtention d'un dimère Fe₂Cl₆ en phase gazeuse

Le chlorure de fer (III) anhydre FeCl₃ est un acide de Lewis assez puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur, FeCl₃ fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de Fer (III) gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former Fe₂Cl_{6(g)}.



La transformation est réalisée dans des conditions assurant une pression totale constante $P_{\text{totale}} = 2,0 \text{ bar}$. On donne les valeurs de la constante d'équilibre K°_1 associée à l'équation de réaction (1) à deux températures, 650 K et 750 K :

- $K^{\circ}_1(T_1 = 650 \text{ K}) = 175,5$
- $K^{\circ}_1(T_2 = 750 \text{ K}) = 20,8$

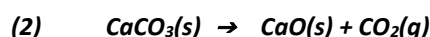
1. Calculer (et commenter) la variance du système lorsque l'équilibre chimique est établi.

Initialement, le système, maintenu à 750 K et sous $P_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$, contient n_1 moles de FeCl₃ et n_1 moles de Fe₂Cl₆.

2. Exprimer l'affinité chimique initiale A_0 . Le système est-il initialement à l'équilibre chimique ? Si non, indiquer le sens d'évolution spontanée du système.
3. Calculer les pressions partielles à l'équilibre chimique à 750 K et sous $P_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$.
4. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation de réaction (1), en la supposant indépendante de la température. Commenter la valeur trouvée.
5. Calculer la valeur de l'entropie standard de réaction associée à (1) en la supposant indépendante de la température. Commenter le signe obtenu.

Partie B : Dissociation du carbonate de calcium

On considère l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium modélisé par l'équation de réaction (2) :



$$\Delta_r G^{\circ}_2(T = 1100 \text{ K}) = 9388 \text{ J.mol}^{-1}$$

1. Calculer la variance lorsque cet équilibre chimique est établi, les deux solides étant non miscibles. Interpréter ce résultat si la température est fixée à $T = 1100 \text{ K}$.
2. Calculer la pression partielle du CO₂ à l'équilibre, lorsque $T = 1100 \text{ K}$.
3. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ dm}^3$ préalablement vidé d'air, on introduit une quantité de matière n de CaCO₃. La température est maintenue constante et égale à $T = 1100 \text{ K}$.
 - a. $n = 0,010 \text{ mol}$: déterminer la composition et calculer l'affinité chimique A_1 du système dans son état final.
 - b. $n = 0,10 \text{ mol}$: déterminer la composition et calculer l'affinité chimique A_2 du système dans son état final.
 - c. Lorsque l'état d'équilibre chimique est atteint (cas **a** ou **b** selon la réponse apportée aux deux questions précédentes), on ajoute $n' = 0,10 \text{ mole}$ de CO₂ (g). Quelle est alors la nouvelle affinité A_3 du système chimique juste après cet ajout ? Que peut-on en déduire ? Que vaudra l'affinité A_4 lorsque le système chimique arrêtera d'évoluer ?
 - d. Même question, si on ajoutait, non pas du CO₂, mais $0,10 \text{ mole}$ de CaO (s).

La température du récipient est toujours maintenue égale à $T = 1100 \text{ K}$, mais son volume V est maintenant supposé variable. On introduit initialement dans le récipient vide, $n = 0,10 \text{ mole}$ de CaCO₃.

4. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le récipient à l'équilibre en fonction de son volume V et déterminer les valeurs particulières de volume.

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

	$C_p^{\circ} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^{\circ} (298) (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta_f S^{\circ} (298) (\text{J.mol}^{-1})$
CaCO ₃ (s)	111	- 1,207	90
CaO(s)	48	- 0,634	40
CO ₂ (g)	46	- 0,394	214

4 - Dioxygène et vie marine

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important des milieux aquatiques car il gouverne la majorité des processus biologiques de ces écosystèmes. Le dioxygène dissous est mesuré de manière simple et rapide par la méthode proposée par Winkler en 1888, et adaptée au dosage du dioxygène dans l'eau de mer par Carritt et Carpenter en 1966.

Ce dosage met en jeu plusieurs transformations faisant intervenir des espèces dissoutes et précipitées du manganèse. Une étude préalable des diagrammes potentiel-pH du manganèse, de l'eau et du dioxygène est faite pour comprendre la méthode de Winkler.

A- Diagramme potentiel-pH du manganèse

Le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse est fourni en page 7 (diagramme à recopier sur la copie). Il est tracé pour les espèces : $Mn^{2+}(aq)$, $Mn^{3+}(aq)$, $Mn(OH)_2(s)$ et $Mn(OH)_3(s)$. La concentration totale en espèces dissoutes est $C_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations molaires de chaque espèce.

1. Placer les espèces chimiques considérées dans le diagramme.
2. Calculer le pH d'apparition de $Mn(OH)_2(s)$, hydroxyde de manganèse (II).
3. Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $Mn(OH)_3(s)$ et Mn^{2+} .

A-2-2- Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Protocole :

On recueille précisément $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau de mer dans un flacon rempli à ras bord. On ajoute rapidement :

- 0,5 mL de réactif 1 : solution de chlorure de manganèse(II) ($Mn^{2+}, 2Cl^-$) à environ 3 mol.L^{-1}
- 0,5 mL de réactif 2, solution composée de :
 - Iodure de potassium (K^+, I^-) de concentration molaire environ 3 mol.L^{-1}
 - et hydroxyde de sodium (Na^+, OH^-) de concentration molaire environ 8 mol.L^{-1} .

On constate instantanément la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de manganèse(II).

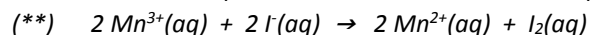
Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures. Un précipité brun d'hydroxyde de manganèse(III) se forme dans le flacon. Au bout des 3 heures, le flacon est rapidement débouché et acidifié aux environs de $pH = 1,5$ par addition d'acide sulfurique de concentration molaire 10 mol.L^{-1} . On constate la disparition du précipité brun et l'apparition d'une coloration jaune orangée attribuable à la formation de diiode I_2 .

Les réactifs 1 et 2 sont très concentrés, ce qui permet de s'assurer qu'ils sont en large excès. Le diiode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour le tracé du diagramme de l'eau, on prendra les pressions partielles des gaz égales à 1 bar.

1. Ecrire l'équation de réaction traduisant la formation du précipité blanc.
2. Ce précipité blanc est-il stable en présence de dioxygène ? Justifier la réponse à l'aide du diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de réaction traduisant la formation du précipité brun.
3. Lors de l'ajout de l'acide sulfurique, le précipité brun disparaît. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de ce précipité.

Les ions Mn^{3+} ainsi formés réagissent avec les ions iodure pour donner du diiode I_2 selon l'équation de réaction :



4. Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction (**). Il est attendu une démonstration mettant en jeu les enthalpies libres standard associées aux demi-équations électroniques.

L'équivalence du titrage du diiode est observée après ajout d'un volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium.

5. Ecrire la réaction support du titrage. Comment repère-t-on l'équivalence ?
6. En justifiant soigneusement la démarche, établir l'expression de la quantité de dioxygène dissous contenu dans l'échantillon d'eau de mer en fonction du volume équivalent V_{eq} et de la concentration molaire C_1 en thiosulfate de sodium.
7. Le dosage de 50,0 mL d'un échantillon d'eau de mer prélevé en surface, de jour, dans le pacifique nord (latitude $40^\circ N$, eau de salinité 35 à $25^\circ C$ lors du prélèvement) nécessite un volume équivalent de thiosulfate de sodium $V_{eq} = 9,1 \text{ mL}$. Calculer la concentration molaire en dioxygène dissous dans cet échantillon.

Données numériques

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Produits de solubilité :
 $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 10^{-12,7}$ $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 10^{-35,6}$
- Potentiels standard de quelques couples oxydoréducteurs :

Couples	Mn³⁺ / Mn²⁺	O₂ / H₂O	Ag⁺ / Ag	I₂(aq) / I⁻
E° (V)	1,51	1,23	0,80	0,62
Couples	S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻	H⁺ / H₂	Sn²⁺ / Sn	Fe²⁺ / Fe
E° (V)	0,08	0,00	- 0,14	- 0,44

On prendra à 298 K : $\frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,06}{n} \log x$

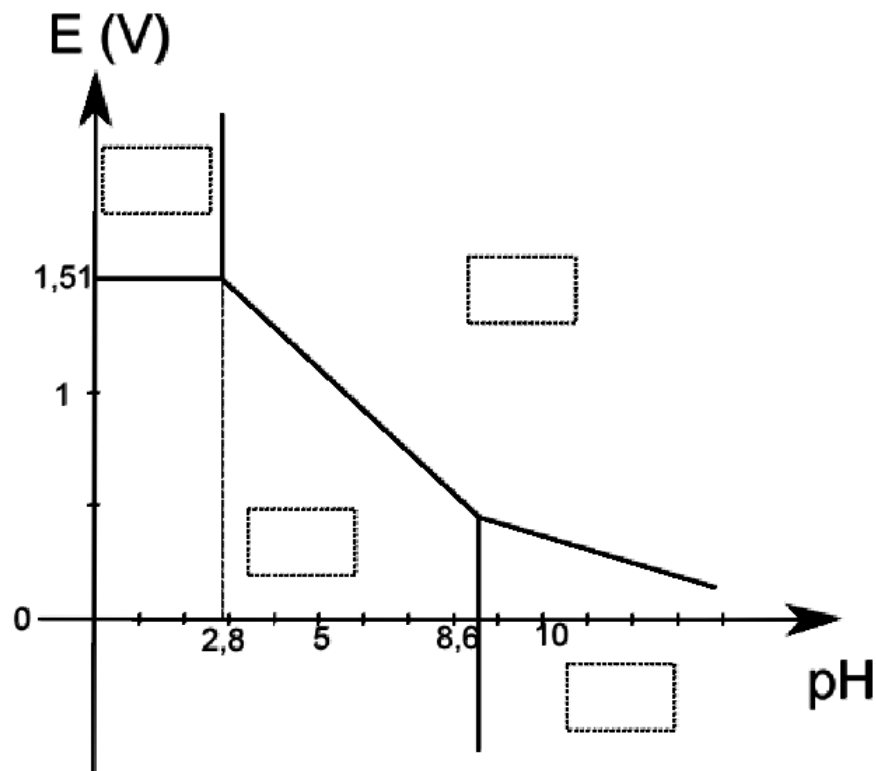


Diagramme potentiel- pH simplifié du Manganèse