

Corrigé du DM n°6 de Chimie : Thermodynamique chimique et chimie organique

PROBLEME 1 : EQUILIBRE HETEROGENE DE DISSOCIATION DU PEROXYDE DE BARYUM

1/ La variance d'un système à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs de description qui peuvent varier indépendamment entre eux sans modifier les équilibres physico-chimiques en place.

Le système à l'équilibre est ici décrit par 5 paramètres intensifs de description ($P, T, P_{O_2}, x_{BaO}^S, x_{BaO_2}^{S'}$) reliés par 4 relations à l'équilibre ($P_{O_2} = P, x_{BaO}^S = 1, x_{BaO_2}^{S'} = 1$ et $K^\circ(T) = \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$).

La variance du système à l'équilibre vaut donc : $\nu = 5 - 4 = 1$. L'équilibre est **monovariant**.

2.a/ La température et la pression sont deux paramètres intensifs de description. L'équilibre étant monovariant, si l'on fixe $T, P = P_{O_2} = P^\circ K^\circ(T)$ ne peut être fixée indépendamment (et inversement).

2.b/ Ici, on ne peut rien conclure *a priori* car V n'est pas un paramètre intensif. Si T est fixée, $P_{O_2} = P^\circ K^\circ(T)$ mais n_{O_2} donc $V = \frac{n_{O_2}RT}{P_{O_2}}$ peuvent être fixés en plus par l'opérateur.

3/ Dans ce cas, le système à l'équilibre est décrit par 6 paramètres intensifs de description ($P, T, P_{O_2}, P_{N_2}, x_{BaO}^S, x_{BaO_2}^{S'}$) reliés par 4 relations à l'équilibre ($P_{O_2} + P_{N_2} = P, x_{BaO}^S = 1, x_{BaO_2}^{S'} = 1$ et $K^\circ(T) = \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$). La variance du système à l'équilibre vaut donc : $\nu = 6 - 4 = 2$. L'équilibre est **divariant**. On peut, par exemple, fixer à la fois T et P .

4/ On a montré au 2.a qu'imposer à la fois la température et une pression totale différente de la pression d'équilibre $K^\circ(T_1)P^\circ$ entraîne une rupture d'équilibre. Dès lors, $Q_r = \frac{P}{P^\circ} < K^\circ(T_1)$, donc l'affinité chimique $\mathcal{A} = RT_1 \ln \frac{K^\circ(T_1)}{Q_r} > 0$: l'équilibre est rompu dans le sens direct et il y a disparition de $BaO_2(s)$, le système ne contient plus que $BaO(s)$ et $O_2(g)$.

5/ Si, à l'équilibre, $n_{O_2}^{eq} = n_{BaO}^{eq}$, cela n'entraîne aucune relation supplémentaire entre paramètres intensifs de description à l'équilibre. La variance particularisée est donc égale à la variance : 1. L'équilibre est donc accessible à toute température.

$$6/ \text{A } T_2 = 1068 \text{ K, } K^\circ(T_2) = \frac{P(O_2)_{eq,T_2}}{P^\circ} \approx 0,497.$$

7/ De manière générale : $K^\circ(T) = \frac{P(O_2)_{eq,T}}{P^\circ}$. De plus, d'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \approx \frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{RT_2^2}$ dans l'approximation d'Ellingham ; ainsi : $\ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_2)} \approx \frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$ soit $\ln \frac{P(O_2)_{eq,T}}{P(O_2)_{eq,T_2}} \approx \frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$.

On représente $\ln \frac{P(O_2)_{eq,T}}{P(O_2)_{eq,T_2}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On trouve une droite de régression avec un coefficient de régression 0,9994, de pente : $\alpha \approx -1,73 \times 10^4 \text{ K}$. On a donc : $\Delta_r H^\circ(T_2) \approx -R\alpha \approx 144 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$: la réaction est **endothermique**.

8/ La réaction dans le sens direct s'accompagne d'une augmentation de quantité de matière gazeuse, de sorte que l'on prévoit que $\Delta_r S^\circ > 0$.

On a : $\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_2) - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ(T_2)$ et $\Delta_r G^\circ(T_2) = -RT_2 \ln K^\circ(T_2)$, donc : $\Delta_r H^\circ(T_2) - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ(T_2) = -RT_2 \ln K^\circ(T_2)$. Finalement : $\Delta_r S^\circ(T_2) = R \ln K^\circ(T_2) + \frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{T_2}$.

$$\text{On trouve : } \Delta_r S^\circ(T_2) \approx 129 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

9.a/ A l'équilibre, $P(O_2) = P(O_2)_{eq,T_2} \approx 0,497 \text{ bar}$. Donc : $n_{O_2,eq} = \xi_{eq} = \frac{P(O_2)V}{RT_2} \approx 0,0134 \text{ mol}$.

De plus, $n_{\text{BaO}_2, \text{eq}} = n_{\text{BaO}_2}^{\circ} - 2\xi_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{BaO}_2}^{\circ}}{M_{\text{Ba}} + 2M_{\text{O}}} - 2\xi_{\text{eq}} \approx 0,0231 \text{ mol}$ et $n_{\text{BaO}, \text{eq}} = 2\xi_{\text{eq}} \approx 0,0268 \text{ mol}$.

Tous les constituants sont présents, on est donc en présence d'un **état d'équilibre**.

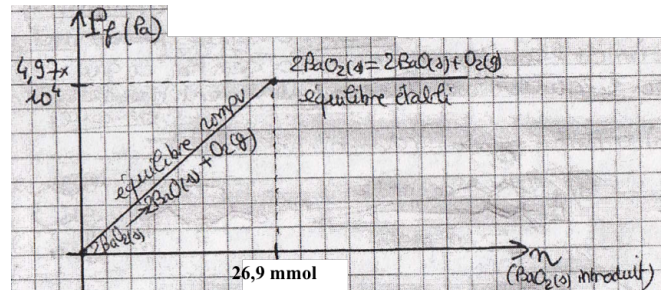
9.b/ Pour que le système reste à l'équilibre, il faut que $P(\text{O}_2) = P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$; à volume et température constants, $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}V}{RT_2}$ doit aussi rester constante, de sorte que **le dioxygène introduit doit constamment être consommé par réaction avec BaO(s)**, avec consommation de BaO(s) et formation de BaO₂(s). **La réaction s'arrêtera donc quand il n'y aura plus d'oxyde de baryum** et l'équilibre sera alors rompu vers la gauche.

10/ En reprenant le raisonnement de la question 9.a, on trouve : $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = \xi_{\text{eq}} \approx 0,0134 \text{ mol}$, $n_{\text{BaO}, \text{eq}} = 2\xi_{\text{eq}} \approx 0,0268 \text{ mol}$ et $n_{\text{BaO}_2, \text{eq}} = \frac{m_{\text{BaO}_2}^{\circ}}{M_{\text{Ba}} + 2M_{\text{O}}} - 2\xi_{\text{eq}} \approx -0,0238 \text{ mol}$, ce qui est impossible.

On en conclut que **l'équilibre est rompu dans le sens direct**, et que $n_{\text{BaO}_2, \text{f}} = \frac{m_{\text{BaO}_2}^{\circ}}{M_{\text{Ba}} + 2M_{\text{O}}} - 2\xi_{\text{f}} = 0$ soit $\xi_{\text{f}} = \frac{m_{\text{BaO}_2}^{\circ}}{2(M_{\text{Ba}} + 2M_{\text{O}})} \approx 1,48 \text{ mmol}$. Ainsi : $n_{\text{BaO}, \text{f}} = 2\xi_{\text{f}} \approx 2,96 \text{ mmol}$ et $n_{\text{O}_2, \text{f}} = \xi_{\text{f}} \approx 1,48 \text{ mmol}$.

11/ On détermine la pression, qui est aussi la pression partielle en dioxygène.

- **Si l'équilibre est établi**, $P_{\text{f}} = P(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 4,97 \times 10^4 \text{ Pa}$. Ceci n'est possible que si $n_{\text{BaO}_2}^{\text{f}} = n - 2\xi_{\text{eq}} = n - 2n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = n - 2 \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}V}{RT_2} > 0$, soit $n > n_{\text{min}} = 2 \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}V}{RT_2} \approx 26,9 \text{ mmol}$.
- **Si $n < n_{\text{min}}$** , la réaction de dissociation est totale : $\xi_{\text{f}} = \frac{n}{2}$ donc $n(\text{O}_2)_{\text{f}} = \xi_{\text{f}} = \frac{n}{2}$ et $P(\text{O}_2)_{\text{f}} = \frac{n(\text{O}_2)_{\text{f}}RT_2}{V}$ soit $P(\text{O}_2)_{\text{f}} = P_{\text{f}} = \frac{RT_2}{2V} n$.



11/ Dans l'atmosphère (environ 21 % de dioxygène), $P(\text{O}_2) \approx 0,21 P_{\text{atm}}$ avec $P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar}$. On trouve : $P(\text{O}_2) \approx 0,21 \text{ bar}$. Donc, $Q_r = \frac{P(\text{O}_2)}{p^{\circ}} \approx 0,21$.

A $T_{\text{atm}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$, calculons $K^{\circ}(T_{\text{atm}}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}(T_{\text{atm}})}{RT_{\text{atm}}}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ}(T_2) - T_{\text{atm}} \cdot \Delta_r S^{\circ}(T_2)}{RT_{\text{atm}}}\right)$ dans l'approximation d'Ellingham (pas de changement d'état). On trouve : $K^{\circ}(T_{\text{atm}}) \approx 3,1 \times 10^{-19}$.

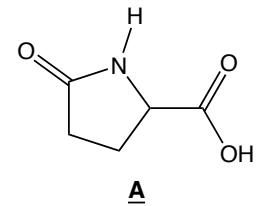
On en déduit que : $Q_r \gg K^{\circ}(T_{\text{atm}})$ et $\mathcal{A} = RT_{\text{atm}} \ln \frac{K^{\circ}(T_{\text{atm}})}{Q_r} < 0$.

La réaction de dissociation du peroxyde de baryum n'a donc pas lieu dans les conditions atmosphériques : le peroxyde de baryum est stable.

PROBLEME 2 : SYNTHÈSE D'UN DERIVÉ DE LA PROLINE

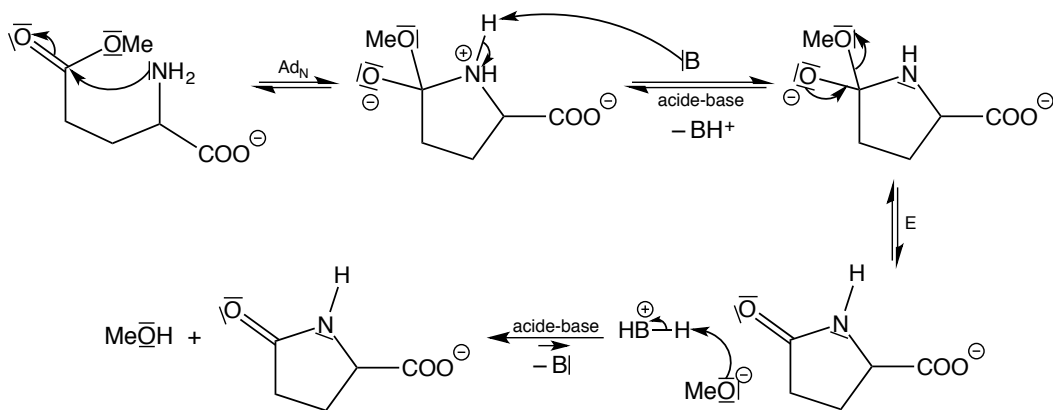
1/ Sur le spectre de RMN ^1H , le singulet large sujet à l'échange de déplacement chimique $\delta = 13,1$ ppm est celui d'un H d'une **fonction acide carboxylique**, encore présente. Les bandes d'absorption à 1723 cm^{-1} et $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$, bandes de vibration d'élongation des liaisons C=O et O-H (acide carboxylique) le confirment.

Une seconde bande de vibration d'élongation de liaison C=O à 1700 cm^{-1} , la seconde bande large entre $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'élongation de liaison N-H d'un amide) et le singulet large sujet à l'échange en RMN ^1H à $\delta = 7,1$ ppm (H de l'azote) suggèrent la présence d'une **fonction amide**, formée à partir des fonctions ester (sous-produit : méthanol) et amine.



On en déduit la structure de **A**, conforme à la formule brute, ci-contre.

2/ En présence de pyridine, la fonction acide carboxylique est transformée en ion carboxylate. On propose, **par analogie avec la réaction de saponification** :

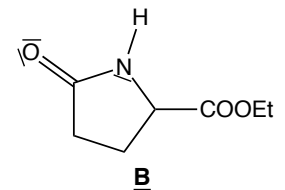


3/ En l'absence de pyridine, l'amine réagit quantitativement avec l'acide carboxylique selon une réaction acide-base rapide, qui ne laisse qu'une très faible proportion de fonctions amines nucléophiles disponibles pour réagir par addition nucléophile suivie d'élimination avec la fonction ester. **Un équivalent de pyridine sert à déprotonner la fonction acide carboxylique, et l'excès de pyridine sert de catalyseur basique pour cette réaction.**

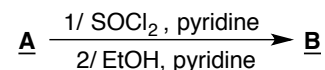
4/ Le composé **B** est issu d'une **estérification de Fischer** :

On a procédé :

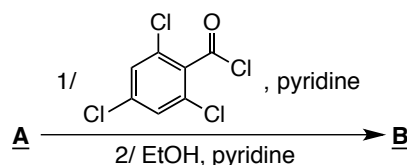
- **en milieu acide fort** (APTS) : la catalyse acide permet l'activation électrophile de la fonction acide carboxylique (accélération de la cinétique) ;
- **sous chauffage** : accélération de la cinétique ;
- **en montage Dean-Stark** : élimination continue de l'eau formée, ce qui permet de déplacer l'équilibre vers l'ester (amélioration du rendement thermodynamique).



5/ On peut proposer une **activation ex situ en chlorure d'acyle** :



ou encore en anhydride d'acide :



6/ La dernière étape de la synthèse permet la **réduction de la fonction ester** en alcool primaire.