

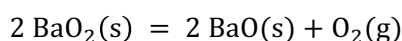
DM n°6 de Chimie : Thermodynamique chimique et chimie organique

Pour le mardi 12/12/17

Dans ce devoir, les questions en gras correspondent à des capacités exigibles du programme que vous devez maîtriser en priorité.

PROBLEME 1 : EQUILIBRE HETEROGENE DE DISSOCIATION DU PEROXYDE DE BARYUM [D'APRES MINES MP]

On considère l'équilibre de dissociation du peroxyde de baryum $\text{BaO}_2(\text{s})$ en oxyde de baryum $\text{BaO}(\text{s})$ et en dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$, de constante d'équilibre K° :



Cette réaction a jadis été utilisée pour obtenir du dioxygène pur, avant la mise au point de la liquéfaction de l'air.

L'équilibre a été étudié à différentes températures. Pour cela, en présence de peroxyde et d'oxyde de baryum, la pression partielle de dioxygène a été mesurée à l'équilibre. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

$T/^\circ\text{C}$	727	794	835	927
$P(\text{O}_2)/\text{bar}$	0,166	0,497	0,945	1,245

Les gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits, et les solides sont non miscibles. On donne :

$$M(\text{Ba}) = 137,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 1 Définir la variance d'un système à l'équilibre. La calculer pour le système modélisé ci-dessus et commenter.
- 2 Sera-t-il possible de fixer indépendamment :
 - 2.a la température et la pression du système à l'équilibre ? Justifier.
 - 2.b la température et le volume du système à l'équilibre ? Justifier.
- 3 Que deviendrait le nombre de degrés de liberté du système si l'étude de l'équilibre était menée en présence d'un gaz inerte, le diazote ?
- 4 On revient au système initialement décrit. On se place à une température T_1 fixée. Le système est initialement à l'équilibre. On impose une pression constamment inférieure à la pression d'équilibre. L'équilibre est-il déplacé ou rompu ? Déterminer dans quel sens. Préciser les constituants présents dans l'état final du système.
- 5 On considère désormais que l'état d'équilibre précédent est obtenu à partir de peroxyde de baryum seul. Quelle est la variance particularisée du système ? L'équilibre peut-il exister à toute température ?
- 6 Calculer une valeur approchée de la constante d'équilibre K° à $T_2 = 794 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 7 Calculer la valeur approchée de l'enthalpie standard de réaction à $794 \text{ }^\circ\text{C}$, sur la base d'une hypothèse raisonnable. La réaction est endothermique ou exothermique ?
- 8 Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Calculer ensuite sa valeur approchée à $794 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 9 Dans un réacteur indilatable de volume $V = 2,40 \text{ L}$ initialement sous vide, on introduit $8,45 \text{ g}$ de peroxyde de baryum. La température est portée à $794 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - 9.a Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque le système atteint son état de repos macroscopique. A-t-on atteint un état d'équilibre chimique ?

9.b A ce système au repos, on additionne progressivement du dioxygène gazeux. Que se passe-t-il qualitativement ? Quand la réaction s'arrête-t-elle ?

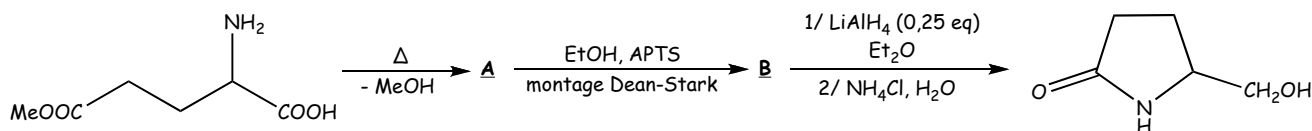
10 Dans le réacteur indilatable de volume $V = 2,40$ L initialement sous vide, on introduit cette fois-ci 500 mg de peroxyde de baryum. La température est portée à 794 °C. Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque le système atteint un état de repos macroscopique. A-t-on atteint un état d'équilibre chimique ? Quelle est la pression totale atteinte ?

11 Dans le réacteur indilatable de volume $V = 2,40$ L initialement sous vide, on introduit n mol de peroxyde de baryum. La température est portée à 794 °C. Une fois l'état de repos macroscopique atteint, on mesure la pression P au sein du réacteur. A la lumière des questions précédentes, tracer la courbe donnant la valeur de P en fonction du nombre de mol n de peroxyde de baryum introduit. On fera apparaître la coordonnée d'un ou plusieurs points particulier(s) de la courbe.

12 Le peroxyde de baryum est-il stable dans les conditions atmosphériques usuelles ?

PROBLEME 2 : SYNTHESE D'UN DERIVE DE LA PROLINE

On étudie une synthèse d'un dérivé de la proline (acide α -aminé) :



1 Donner la structure du composé cyclique **A**, de formule brute $C_5H_7O_3N$ à l'aide des indications spectroscopiques suivantes :

- le spectre IR de **A** présente des bandes d'absorption remarquables à 1700 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , et deux bandes larges dans la fourchette $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

- son spectre de RMN 1H dans D_2O présente deux signaux à $13,1\text{ ppm}$ (singulet large) et à $7,2\text{ ppm}$ (singulet large), qui disparaissent rapidement.

2 La première réaction est considérablement accélérée en présence de 1,2 équivalents de pyridine (le produit est alors obtenu par neutralisation du brut réactionnel). Proposer un schéma mécanistique pour cette réaction en présence de pyridine, notée « B ». A quelle réaction du cours ce mécanisme vous fait-il penser ?

3 Pourquoi la réaction est-elle accélérée en présence de pyridine ? Argumenter.

4 Identifier le composé **B**. Quel est le nom de la réaction mise en œuvre lors de la seconde étape ? Commenter les conditions expérimentales employées en terme d'efficacité de la réaction.

5 Proposer une autre voie de synthèse du composé **B** à partir de **A**.

6 Quelle est la nature de la dernière étape de cette synthèse ?