BCPST 1 : Devoir Surveillé n°4 - 18/12/24 - CHIMIE - CORRECTION

Exercice 1

Partie A : L'acide chloroacétique

1. Si on note n_1 la quantité de matière en CℓAH apportée par la masse $m_1 = 1{,}00$ g, alors la concentration en quantité de matière C_1 en CℓAH vaut : $\mathbf{C_1 = \frac{n_1}{V_1}}$, c'est-à-dire $\boxed{\mathbf{C_1 = \frac{m_1}{M \times V_1}}}$.

AN → $\mathbf{C_1 = \frac{1{,}00}{94{,}5 \times 0{,}500}}$ soit $\underline{\mathbf{C_1 = 2{,}12.10^{-2}\ mol.L^{-1}}}$.

---

2. La transformation a lieu en phase aqueuse, donc de volume constant : on complète le tableau d'avancement volumique relatif à la réaction (R_1) où $\xi_{V,F}$ représente l'avancement volumique final.

mol.L^{-1}	CℓAH $_{(aq)}$	+	$H_2O_{(\ell)}$	=	C$\ell A^-{}_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
Etat initial	$\boldsymbol{C_1}$		excès		$\mathbf{0}$		$\mathbf{0}$
Etat final	$\boldsymbol{C_1 - \xi_{V,F}}$		excès		$\boldsymbol{\xi_{V,F}}$		$\boldsymbol{\xi_{V,F}}$

La constante thermodynamique de cet équilibre est $K_1° = 1{,}5 \cdot 10^{-3} < 10^3$, on fait l'hypothèse que cette réaction conduit à un équilibre chimique.

D'après la relation de Guldberg et Waage, à l'équilibre, le quotient réactionnel final est égal à la constante thermodynamique de la réaction : $\mathbf{Q_{r,F} = K_1^\circ}$. Il vient alors :

$$\mathbf{K_1^\circ = \frac{a_F(H_3O^+) \times a_F(ClA^-)}{a_F(ClAH) \times a_F(H_2O)}}$$

Pour les espèces dissoutes en solution, $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ avec $C° = 1{,}00\ mol.L^{-1}$ la concentration standard.

L'eau jouant ici le rôle de solvant, on considère que $a(H_2O) = 1$.

$$\boxed{\mathbf{K_1^\circ = \frac{[H_3O^+]_F \times [ClA^-]_F}{[ClAH]_F \times C°}}}$$

On remplace chaque concentration en quantité de matière par son expression (ligne « état final » du tableau d'avancement volumique) :

$$\mathbf{K_1^\circ = \frac{\xi_{V,F} \times \xi_{V,F}}{(c_1 - \xi_{V,F}) \times C°}} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{K_1^\circ \times (C_1 - \xi_{V,F}) \times C° = \xi_{V,F}^2}$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{\xi_{V,F}^2 + K_1^\circ C° \xi_{V,F} - K°C°C_1 = 0}$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{\xi_{V,F}^2 + 1{,}5.10^{-3} \times 1 \times \xi_{V,F} - 1{,}5.10^{-3} \times 1 \times 2{,}12.10^{-2} = 0}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\mathbf{\xi_{V,F}^2 + 1{,}5.10^{-3}\, \xi_{V,F} - 3{,}18.10^{-5} = 0}}$$

La résolution de ce polynôme peut se faire à la calculatrice ou à la main. A la main, on calcule le discriminant de cette équation et il vaut : $\mathbf{\Delta = (1{,}5.10^{-3})^2 + 4 \times 3{,}18.10^{-5} = 1{,}2945.10^{-4} > 0}$.

On a donc 2 racines : $\mathbf{\xi_{V,F1} = \frac{-1{,}5.10^{-3} - \sqrt{\Delta}}{2}}$ et $\mathbf{\xi_{V,F2} = \frac{-1{,}5.10^{-3} + \sqrt{\Delta}}{2}}$.

Soit : $\mathbf{\xi_{V,F1} = -6{,}4.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$ et $\mathbf{\xi_{V,F2} = 4{,}9.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$

A l'instant initial et avant toute réaction dans le milieu, les concentrations en ion $ACl^-{}_{(aq)}$ et en ions $H_3O^+{}_{(aq)}$ étant nulles, le système ne peut évoluer spontanément que dans le **sens direct** : on en déduit donc que l'avancement volumique de la réaction doit être positif.

Ainsi, seule la solution $\underline{\mathbf{\xi_{V,F2} = 4{,}9.10^{-3}\ mol.L^{-1}}}$ **est acceptable**.

➡ **Composition finale du système** :

- $\mathbf{[ClAH]_F = C_1 - \xi_{V,F2}}$ ***AN*** : $\mathbf{[ClAH]_F = 2{,}12.10^{-2} - 4{,}9.10^{-3}}$ soit $\underline{\mathbf{[ClAH]_F = 1{,}63.10^{-2}\ mol.L^{-1}}}$
- $\mathbf{[ClA^-]_F = [H_3O^+]_F = \xi_{V,F2}}$ ***AN*** : $\underline{\mathbf{[ClA^-]_F = [H_3O^+]_F = 4{,}9.10^{-3}\ mol.L^{-1}}}$

Dans l'état final, toutes les espèces sont présentes en quantité notables, l'hypothèse d'un équilibre final est validée.

---

3. En supposant la loi de Kohlrausch vérifiée, la conductivité σ de la solution est donnée par la relation : $\boxed{\sigma = \lambda(H_3O^+) \times [H_3O^+]_F + \lambda(C\ell A^-) \times [C\ell A^-]_F}$

On réalise l'application numérique en exprimant les concentrations en quantité de matière en mol.m^{-3} et les conductivités molaires ioniques en mS.m^2.mol^{-1}, le résultat de σ sera en mS.m^{-1} :

AN → $\sigma = 35{,}0 \times 4{,}9 + 4{,}1 \times 4{,}9$ soit $\mathbf{C_1 = 1{,}9.10^2\ mS.m^{-1}}$.

Partie B : L'acide chloroacétique

4. Déterminons le quotient de réaction initial : $\mathbf{Q_{r,i}} = \dfrac{a_{AH,i}^2}{a_{H_2,i} \times a_{I_2,i}}$

Pour un mélange de gaz parfait, $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ avec $P^0 = 1{,}0\ bar$ et P_i la pression partielle de l'espèce chimique. On obtient alors : $\mathbf{Q_{r,i}} = \dfrac{\mathbf{P^2(HI)}}{\mathbf{P(H_2) \times P(I_2)}}$

Or $P_i = x_i P$ avec x_i la fraction molaire de l'espèce chimique et P la pression totale. La relation devient : $\mathbf{Q_{r,i}} = \dfrac{\boldsymbol{x^2(HI)}}{\boldsymbol{x(H_2) \times x(I_2)}}$

Or $x = \frac{n_i}{n_{tot}}$ avec n_i la quantité de matière de l'espèce chimique et n_{tot} la quantité de matière totale du mélange. On a donc finalement : $\boxed{\boldsymbol{Q_{r,i}} = \dfrac{\boldsymbol{n^2(HI)}}{\boldsymbol{n(H_2) \times n(I_2)}}}$.

AN → $\mathbf{Q_{r,i}} = \dfrac{\mathbf{0{,}50^2}}{\mathbf{0{,}50 \times 0{,}50}}$ soit $\mathbf{Q_{r,i} = 1{,}0}$.

On constate donc que $\boldsymbol{Q_{r,i} < K^0(T)}$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évoluera donc spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de réaction.

---

5. Dressons un tableau d'avancement avec ξ_F l'avancement final de la réaction :

mol	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	=	$2HI_{(g)}$	n_{tot}
$E.i$	n_0		n_0		n_0	$3n_0$
$E.f$	$n_0 - \xi_F$		$n_0 - \xi_F$		$n_0 + 2\xi_F$	$3n_0$

La constante thermodynamique de cet équilibre est $K_2° = 61 < 10^3$, on fait l'hypothèse que cette réaction conduit à un équilibre chimique.

A l'équilibre, d'après la relation de Guldberg et Waage :

$$Q_{r,F} = K°_2 = \frac{n^2(HI)_F}{n(H_2)_F \times n(I_2)_F}$$

En remplaçant chaque quantité de matière par son expression à l'état final d'après le tableau d'avancement, on obtient :

$$K°_2 = \frac{(n_0 + 2\xi_F)^2}{(n_0 - \xi_F)^2} \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{K°_2} = \frac{n_0 + 2\xi_F}{n_0 - \xi_F} \quad ou \quad -\sqrt{K°_2} = \frac{n_0 + 2\xi_F}{n_0 - \xi_F}$$

($n_0 + 2\xi_F$ et $n_0 - \xi_F$ sont les quantités de matières d'espèces dans l'état final, elles ont toujours positives, donc leur quotient également, ainsi seule la première équation est possible)

$$\Leftrightarrow \quad \sqrt{K°_2}(n_0 - \xi_F) = n_0 + 2\xi_F \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{K°_2}n_0 - \sqrt{K°_2}\xi_F = n_0 + 2\xi_F$$

$$\Leftrightarrow \quad \sqrt{K°_2}n_0 - n_0 = 2\xi_F + \sqrt{K°_2}\xi_F \quad \Leftrightarrow n_0\left(\sqrt{K°_2} - 1\right) = \xi_F\left(2 + \sqrt{K°_2}\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{\xi_F = \frac{n_0\left(\sqrt{K°_2} - 1\right)}{\left(2 + \sqrt{K°_2}\right)}}$$

AN → $\xi_F = \frac{5{,}0.10^{-1}(\sqrt{61}-1)}{(\sqrt{61}+2)}$ soit **ξ_F = 0,35 mol**.

(Le sens direct de la réaction est confirmé par le signe positif de ξ_F et le résultat est cohérent car $\xi_F < n_0$)

➡ **Composition finale du système** :

- $n_{H_{2,f}} = n_{I_{2f}} = 5{,}0.10^{-1} - 3{,}5.10^{-1} = 0{,}15\ mol$
- $n_{HI,f} = 5{,}00.10^{-1} + 2 \times 3{,}5.10^{-1} = 1{,}2\ mol$

Dans l'état final, toutes les espèces sont présentes en quantité notables, l'hypothèse d'un équilibre final est validée.

---

6. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique est défini comme suit : $\tau_F = \frac{\xi_F}{\xi_{max}}$ où ξ_{max} est l'avancement maximal qu'on détermine en considérant que le réactif limitant est totalement consommé.

Or, ici, les deux réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques : ainsi, les deux réactifs sont limitants. Il en découle alors que : $n_0 - \xi_{max} = 0 \Longrightarrow \xi_{max} = n_0$. On a alors :

$$\boxed{\tau_F = \frac{\xi_F}{n_0}}$$

AN → $\tau_F = \frac{3{,}5 \cdot 10^{-1}}{5{,}0 \cdot 10^{-1}}$ soit **τ_F = 0,70 = 70 %**

Cela signifie que 70 % de ces réactifs (qui ont tous les deux limitants) seront consommés dans l'état final.

---

7. La constante d'équilibre **ne dépend que de la température pour une transformation donnée**. Il faut donc modifier la température pour changer la valeur de la constante d'équilibre.

---

8. D'après la définition du taux d'avancement final, on $\xi_F = n_0\tau_F$. En remplaçant le taux d'avancement final par son expression dans la relation du Guldberg et Waage, on obtient :

$$K°' = \frac{(n_0 + 2n_0\tau_F)^2}{(n_0 - n_0\tau_F)^2} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{K°' = \frac{(1 + 2\tau_F)^2}{(1 - \tau_F)^2}}$$

AN → K°' = $\frac{(1+2\cdot 0{,}95)^2}{(1-0{,}95)^2}$ soit **K°' = 3,4.10³**

(On constate que K°' > K_2° : le résultat est cohérent car le taux d'avancement est plus élevé, donc on lui associe une constante d'équilibre plus grande)

---

9. Pour que le système n'évolue pas, il faut que $Q_{r,i} = K°_2$ (395 °C)

$$\frac{n^2(HI)}{n(H_2) \times n(I_2)} = K°_2 \quad \Leftrightarrow \quad n^2(HI) = n(H_2) \times n(I_2) \times K°_2$$

$$n(HI) = \sqrt{n(H_2) \times n(I_2) \times K°_2} \quad \Leftrightarrow \quad n(HI) = \sqrt{n_0^2 \times K°_2} \qquad \boxed{\Leftrightarrow n(HI) = n_0\sqrt{K°_2}}$$

AN → $n(HI) = 5{,}0.10^{-1} \times \sqrt{61}$ soit **n(HI) = 3,9 mol**

Partie C : Réactions mettant en jeu le chlore et le brome

10. **La constante d'équilibre K_3° associée à la réaction (R_3) est largement supérieure à 10³**. C'est pourquoi on peut considérer que cette réaction est quasi-totale.

---

11. La transformation a lieu en phase aqueuse, donc de volume constant, on complète le tableau d'avancement volumique relatif à la réaction (R_3) où $\xi_{V,F}$ représente l'avancement volumique final.

mol.L^{-1}	$C\ell_{2\,(aq)}$	+	$2\,Br^-_{(aq)}$	=	$2\,C\ell^-_{(aq)}$	+	$Br_{2\,(aq)}$
Etat initial	$\boldsymbol{C_3}$		$\boldsymbol{C_3}$		**0**		**0**
Etat final	$\boldsymbol{C_3 - \xi_{V,F}}$		$\boldsymbol{C_3 - 2\,\xi_{V,F}}$		$\boldsymbol{2\,\xi_{V,F}}$		$\boldsymbol{\xi_{V,F}}$

En supposant la réaction (R_3) comme totale, l'avancement volumique final $\xi_{V,F}$ s'identifie à l'avancement volumique maximal $\xi_{V,max}$ qu'on détermine en considérant que le réactif limitant est totalement consommé.

Ici, la concentration initiale des deux réactifs étant la même, mais $Br^-_{(aq)}$ étant consommé deux fois plus que $Cl_{2\,(aq)}$, on peut affirmer que $Br^-_{(aq)}$ est le réactif limitant. On pose donc :

$$\mathbf{C_3 - 2\,\xi_{V,F} = 0} \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{\xi_{V,F} = \frac{C_3}{2}} \quad (\text{soit } \mathbf{\xi_{V,F} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}})$$

➡ **Composition finale du système** :

▪ $\mathbf{[Cl_2]_F = C_3 - \xi_{V,F} \leftrightarrow [Cl_2]_F = C_3 - \frac{C_3}{2} \leftrightarrow [Cl_2]_F = \frac{C_3}{2}}$ **AN : [Cl$_2$]$_F$ = 5,00.10^{-3} mol.L^{-1}**

▪ **[Br$^-$]$_F \approx 0$** car Br^- constitue le réactif limitant de cette transformation supposée totale.

▪ $\mathbf{[Cl^-]_F = 2\,\xi_{V,F} \leftrightarrow [Cl^-]_F = 2 \times \frac{C_3}{2} \leftrightarrow [Cl^-]_F = C_3}$ **AN : [Cl$^-$]$_F$ = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}**

▪ $\mathbf{[Br_2]_F = \xi_{V,F} \leftrightarrow [Br_2]_F = \frac{C_3}{2}}$ **AN : [Br$_2$]$_F$ = 5,00.10^{-3} mol.L^{-1}**

---

12. Pour valider l'hypothèse formulée à la question **10.**, il faut calculer la concentration en quantité de matière finale en ions $Br^-_{(aq)}$ afin de vérifier si elle est négligeable par rapport à la concentration C_3 initiale.

D'après la relation de Guldberg et Waage, à l'équilibre, le quotient réactionnel final est égal à la constante thermodynamique de la réaction : $\mathbf{Q_{r,F} = K_3^\circ}$. Il vient alors :

$$\mathbf{K_3^\circ = \frac{(a_F(Cl^-))^2 \times a_F(Br_2)}{a_F(Cl_2) \times (a_F(Br^-))^2}}$$

Or, pour les espèces dissoutes en solution, $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ avec $C^\circ = 1{,}00\ mol.L^{-1}$ la concentration standard. On a donc :

$$\mathbf{K_3^\circ = \frac{[Cl^-]_F^{\,2} \times [Br_2]_F}{[Cl_2]_F \times [Br^-]_F^{\,2}}} \qquad \leftrightarrow \qquad \mathbf{[Br^-]_F = [Cl^-]_F \times \sqrt{\frac{[Br_2]_F}{K_3^\circ \times [Cl_2]_F}}}$$

AN → $\mathbf{[Br^-]_F = 1{,}00.10^{-2} \times \sqrt{\frac{5{,}00.10^{-3}}{10^{9,3} \times 5{,}00.10^{-3}}}}$ soit **[Br$^-$]$_F$ = 2,2.10^{-7} mol.L^{-1}**.

Le rapport $\mathbf{\frac{C_3}{[Br^-]_F}}$ vaut 2,2.10^5 et est donc largement supérieur à 100 : cela prouve que ***la concentration en quantité de matière finale en ions* Br$^-_{(aq)}$ *est négligeable devant sa concentration initiale***. Ceci confirme donc que les ions $Br^-_{(aq)}$ ont été quasiment totalement consommés, **en accord avec le caractère quasi-total de la réaction (R_3)**.

---

13. On constate que la réaction **(R_5)** est une combinaison linéaire des réactions **(R_3)** et **(R_4)**. Plus précisément, **(R_5) = 1 × (R_4) – 3 × (R_3)** :

1 × (R_4) : $3\,C\ell_{2\,(aq)} + 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)} = Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,C\ell^-_{(aq)}$

– 3 × (R_3) : $6\,C\ell^-_{(aq)} + 3\,Br_{2\,(aq)} = 3\,C\ell_{2\,(aq)} + 6\,Br^-_{(aq)}$

(R_5) : $3\,Br_{2\,(aq)} + 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)} = Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,Br^-_{(aq)}$

On en déduit donc que $\mathbf{K_5^\circ = (K_4^\circ)^1 \times (K_3^\circ)^{-3}}$ soit $\boxed{\mathbf{K_5^\circ = \frac{K_4^\circ}{(K_3^\circ)^3}}}$.

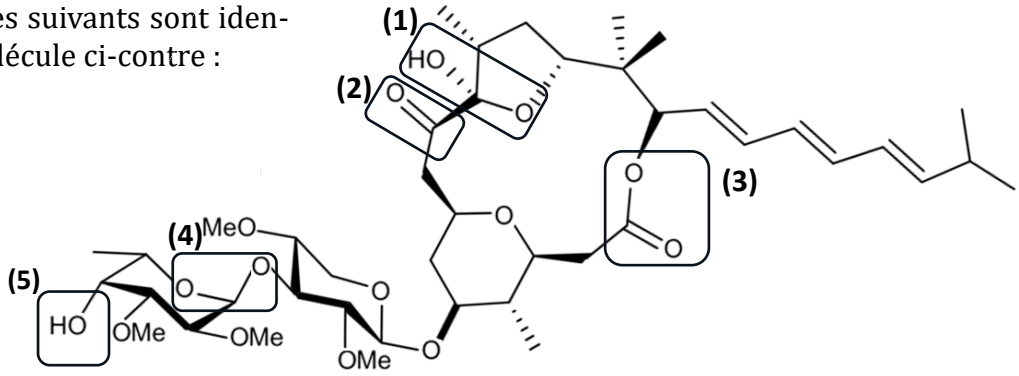
AN → $K_5° = \dfrac{10^{1,5}}{\left(10^{9,3}\right)^3}$ soit $\underline{K_5° = 10^{-26,4}}$.

On constate donc que $\underline{K_5° << K_4°}$: on en conclue donc que **<u>la réaction (R_4) est la plus favorable thermodynamiquement</u>**.

Exercice 2

1. Les groupes caractéristiques suivants sont identifiés sur la structure de la molécule ci-contre :

(1) groupe hémiacétal ;
(2) groupe carbonyle ;
(3) groupe ester ;
(4) groupe acétal ;
(5) groupe hydroxyl.



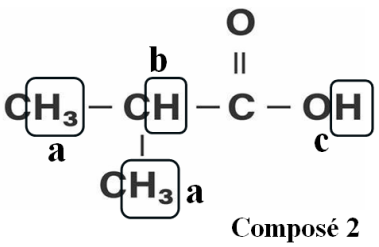
---

2. Composé 2 : <u>Acide 2-méthylpropanoïque</u>
Composé 3 : <u>2-méthylpropanoate d'éthyle</u>

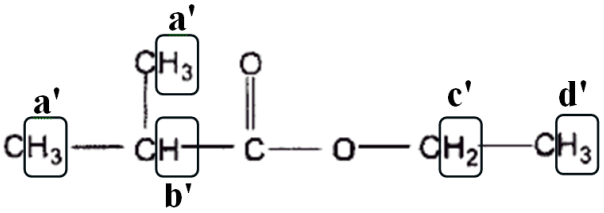
---

3. Un groupe de protons équivalent (GPE) est un ensemble de protons qui <u>ont le même environnement chimique</u>. Autrement dit, s'il existe une opération de symétrie (plan de symétrie, axe de symétrie, et centre d'inversion) qui permet de les échanger.

Les GPE sont identifiés sur les composés 2 et 3 par un encadrement :



Composé 2



Composé 3

---

4. Le <u>déplacement chimique du proton dépend de son environnement chimique</u>. Par conséquent, il y aura <u>autant de signaux différents</u> dans le spectre d'une molécule que celle-ci possède de <u>groupes de protons équivalents</u> (GPE)

Le spectre RMN du composé 2 sera donc constitué de <u>3 signaux</u> alors que celui du composé 3 contiendra <u>4 signaux</u>. Ainsi, le nombre de signaux permet effectivement de distinguer les deux composés.

---

5. L'analyse du composé 3 est résumée dans le tableau ci-dessous :

GPE étudié	Protons voisins	Multiplicité	Intégration
6 H(a')	1 H(b')	Doublet	6
1 H(b')	6 H(a')	Septuplet	1
2 H(c')	3 H(d')	Quadruplet	2
3 H(d')	2 H(c')	Triplet	3

La multiplicité des signaux est prévue par la *règle n+1* : le signal d'un GPE présente un nombre de pics égal au nombre de protons voisins + 1.

La valeur renseignée pour l'intégration est identique au nombre de protons présents dans le GPE étudié

6. Signal	δ (en ppm)	Intégration	Multiplicité	Couplage
I	5,68	1 H	Multiplet	^{3}J = 17 Hz ^{3}J = 10 Hz ^{3}J = 6,3 Hz
G	5,13	1 H	Multiplet	^{3}J = 17 Hz ^{2}J = 1,8 Hz
H	5,00	1 H	Multiplet	^{3}J = 10 Hz ^{2}J = 1,8 Hz
E	4,09	1 H	Doublet	^{3}J = 6,3 Hz
B	3,20	1 H	Multiplet	Non renseigné
D	2,47	2 H	Doublet	Non renseigné
F	1,99	1 H	Singulet large	/
A	1,52	3 H	Doublet	Non renseigné
C	1,12	3 H	Doublet	Non renseigné
J	0,90	6 H	Singulet	