

BCPST 1 : Devoir Surveillé n°4 - CHIMIE

Mercredi 18 Décembre 2024 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

Toute réponse doit être justifiée.

On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique.

Tout résultat final doit être mis en valeur.

Seule le document réponse est à rendre avec la copie.

EXERCICE 1 : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES AUTOUR DES HALOGENES

(≈ 1h00)

Les trois parties sont totalement indépendantes

Partie A : L'acide chloroacétique

L'acide chloroacétique est un acide de formule semi-développée $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ qui se présente sous la forme d'un solide de masse molaire $M = 94,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression. On le notera plus simplement ClAH dans la suite.

Au laboratoire, on introduit une masse $m_1 = 1,00 \text{ g}$ d'acide chloroacétique ClAH dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 500,0 \text{ mL}$ puis on complète celle-ci avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On agite alors par retournements successifs pour homogénéiser la solution ; on note S_1 la solution obtenue.

1. Déterminer la concentration en quantité de matière initiale C_1 en ClAH dans la solution S_1 .

En solution aqueuse, l'acide chloroacétique noté $\text{ClAH}_{(\text{aq})}$ réagit avec l'eau pour former des ions chloroacétate $\text{ClA}^-_{(\text{aq})}$ et des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ selon la réaction **(R₁)** ci-dessous. La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K_1^\circ = 1,5 \cdot 10^{-3}$ à 298 K.



2. Déterminer la concentration en quantité de matière des ions $\text{ClA}^-_{(\text{aq})}$ et des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ dans l'état final (c'est la composition de la solution S_1).

3. On mesure la conductivité de la solution S_1 . En supposant la loi de Kohlrausch vérifiée, à quelle valeur de conductivité σ doit-on s'attendre ?

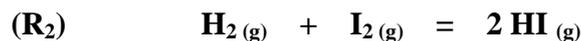
Données : Conductivités molaires ioniques à 298 K :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{ClA}^-) = 4,1 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Partie B : Réaction chimique mettant en jeu le diiode

On étudie dans cette partie la réaction d'équation chimique (**R₂**) suivante :



A 395 °C, la constante d'équilibre qui lui est associée a pour valeur $K_2^\circ = 61$. A cette température, on place dans un récipient initialement vide et de volume constant un mélange contenant $n_0 = 0,50$ mol de H_2 , $n_0 = 0,50$ mol de I_2 et $n_0 = 0,50$ mol de HI . On considère tous les gaz comme parfaits.

4. Dans quel sens ce système va-t-il évoluer ?
5. Déterminer les quantités de matière des trois espèces chimiques dans l'état final.
6. Déterminer la valeur τ_F du taux d'avancement final de cette réaction.
7. Quel(s) paramètre(s) peut-on modifier pour que la constante d'équilibre change de valeur ?
8. Que devrait valoir la constante d'équilibre de cette réaction si on veut que le taux d'avancement final atteigne une valeur de 95 % avec ce même état initial ?
9. Les quantités de matière initiales en H_2 et en I_2 restant égales à $n_0 = 0,50$ mol, quelle devrait être la quantité de matière initiale en HI pour que le système n'évolue pas à 395 °C.

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

En solution aqueuse, le dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ réagit avec les ions bromure $\text{Br}^-(\text{aq})$ pour former des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et du dibrome $\text{Br}_2(\text{aq})$ selon la réaction (**R₃**). La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K_3^\circ = 10^{9,3}$ à 298 K.



On réalise un mélange initial contenant uniquement du dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et des ions bromure $\text{Br}^-(\text{aq})$, tous les deux avec une concentration en quantité de matière $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10. Pourquoi peut-on formuler l'hypothèse que cette transformation est quasi-totale ?
11. En déduire les concentrations en quantité de matière des quatre espèces chimiques constituant le système à l'état final.
12. L'hypothèse formulée à la question 10. est-elle validée ?

En solution aqueuse, le dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ peut réagir avec les ions chrome $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ selon l'équation de réaction (**R₄**) ci-dessous, de constante d'équilibre $K_4^\circ = 10^{1,5}$ à 298 K :



On envisage une réaction similaire avec le dibrome $\text{Br}_2(\text{aq})$ selon l'équation de réaction (**R₅**) ci-dessous :



13. Exprimer la constante d'équilibre K_5° associée à la réaction (**R₅**) en fonction de K_3° et K_4° . Faire l'application numérique et en déduire quelle réaction parmi (**R₄**) et (**R₅**) est la plus favorable thermodynamiquement.

La (-)-polycavernoside A est une molécule isolée dans l'algue rouge Polycavernosa Tsundai par Yasumoto. Cette algue rouge a été responsable d'intoxications alimentaires dans les années 90. La structure de cette molécule est présentée ci-dessous en **Figure 1**.

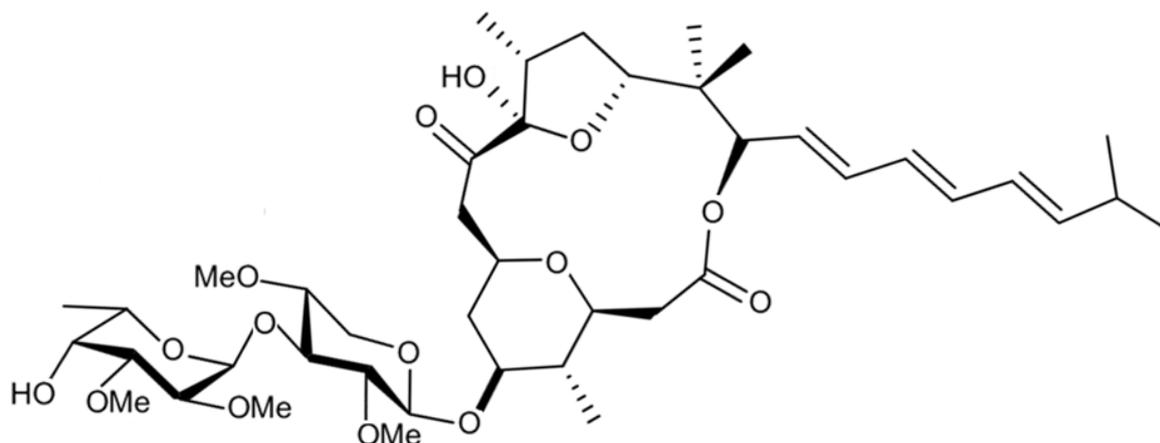


Figure 1 – Structure de la (-)-polycavernoside A

1. Sur la molécule A reproduite sur le DOCUMENT-REPONSE au verso, repérer un groupe hémiacétal, un groupe acétal, un groupe carbonyle, un groupe hydroxyle et un groupe ester.

La synthèse de la (-)-polycavernoside A a été réalisée en 2017 par l'équipe du professeur Makoto Sasaki à l'université de Tokyo. La première étape consiste en la synthèse du composé 1 qui s'effectue par une suite de transformations en partant du composé 2. Le schéma global de la synthèse est présenté en **Figure 2**.

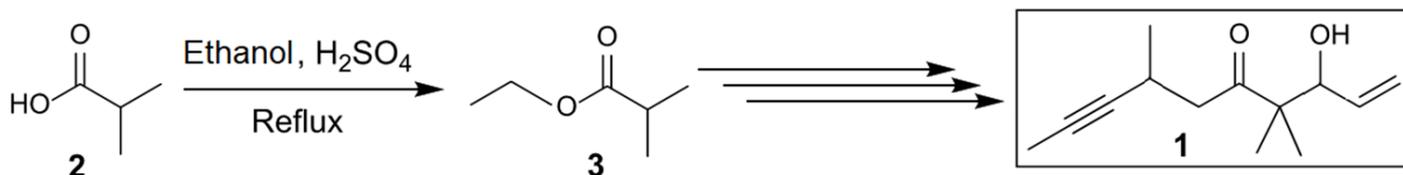


Figure 2 – Schéma global de la synthèse du composé 1

On peut suivre la transformation du composé 2 en composé 3 en réalisant un spectre de RMN ^1H .

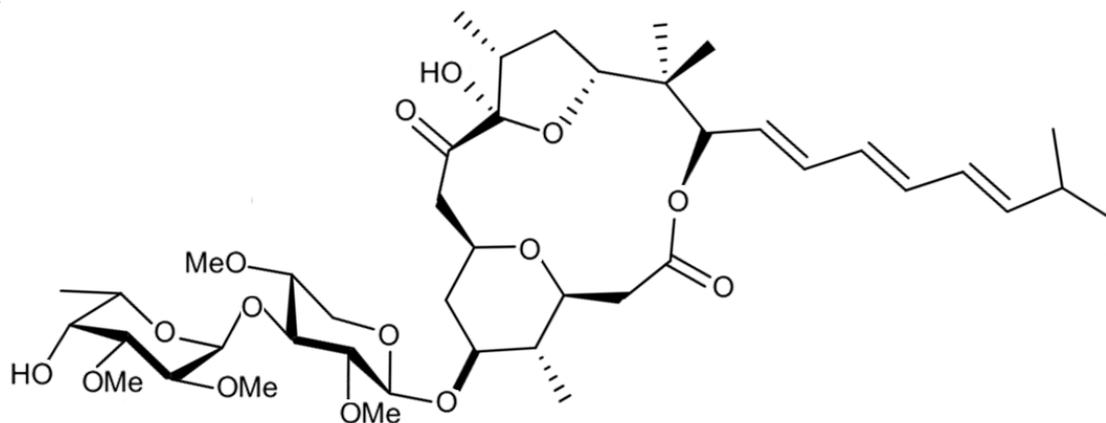
2. Nommer le composé 2 et le composé 3 en respectant la nomenclature systématique IUPAC.
3. Ecrire la formule semi-développée des composés 2 et 3 puis repérer les différents groupes de protons équivalents en les entourant et en leur attribuant une lettre.
4. Justifier que le nombre de signaux du spectre de RMN ^1H permet de distinguer le composé 2 du composé 3.
5. Prévoir la multiplicité et l'intégration des différents signaux susceptibles d'être observés pour le composé 3.

Le composé 3 est transformé en composé 1 par une suite de réactions non étudiées ici. L'analyse RMN ^1H du composé 1 conduit aux données présentées sur le DOCUMENT-RÉPONSE au verso.

6. Sans justifier, compléter ce DOCUMENT-RÉPONSE en attribuant chaque signal A à J à la bonne case de la colonne « signal » du tableau (le signal A a déjà été attribué).

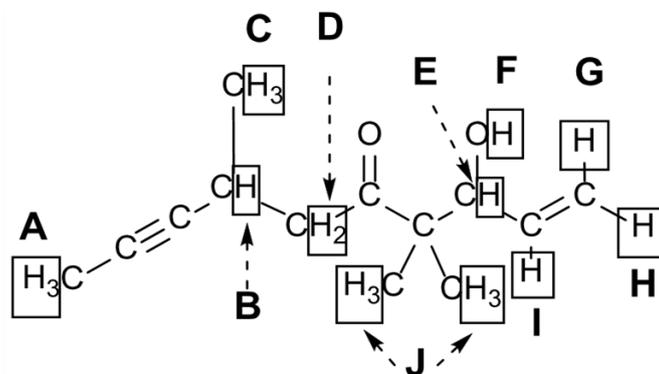
EXERCICE 2 : LA (-)-POLYCARVERNOSIDE A

Question 1



Question 6

Spectre de RMN ¹H du composé **1** : la figure ci-contre présente dans chaque rectangle les différents groupes d'hydrogène correspondant à une ligne de l'attribution dans le tableau ci-dessous.



Signal	δ (en ppm)	Intégration	Multiplicité	Couplage
	5,68	1 H	Multiplet	³ J = 17 Hz ³ J = 10 Hz ³ J = 6,3 Hz
	5,13	1 H	Multiplet	³ J = 17 Hz ² J = 1,8 Hz
	5,00	1 H	Multiplet	³ J = 10 Hz ² J = 1,8 Hz
	4,09	1 H	Doublet	³ J = 6,3 Hz
	3,20	1 H	Multiplet	Non renseigné
	2,47	2 H	Doublet	Non renseigné
	1,99	1 H	Singulet large	/
A	1,52	3 H	Doublet	Non renseigné
	1,12	3 H	Doublet	Non renseigné
	0,90	6 H	Singulet	/

Données : • **Table RMN ¹H :**

Type de proton	δ (en ppm)	Type de proton	δ (en ppm)
ROH	0,70 – 5,5	R-CH-	1,3 – 1,6
RCH ₂ CO	2,1 – 2,6	R-CH ₂ -	1,10 – 1,25
R-CH=	4,8 – 6,5	R-CH ₃	0,8 – 0,9

• **Table des constantes de couplage des protons éthyléniques :**

Couplages entre protons éthyléniques			
Constante de couplage	² J < 3 Hz	6 Hz < ³ J < 14 Hz	11 Hz < ³ J < 18 Hz