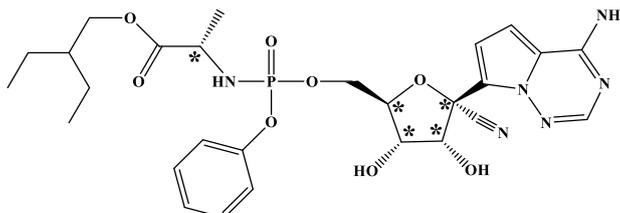


**Première partie : Synthèse du remdesivir**

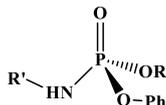
ENS , Epreuve B - 6 heures /chimie organique PC 2022

1.1 Aspects structuraux .

**Q1.** Les atomes de carbone asymétriques ont 4 substituants différents : on en compte 5 sur la formule du remdesivir , repérés par un astérisque sur le représentation ci-dessous .



**Q2.** Au phosphore on peut associer une structure VSEPR AX<sub>4</sub> , d'où une géométrie tétraédrique .



**Q3.** Un centre stéréogène est un site pouvant être à l'origine de stéréoisomères de configuration . Deux stéréoisomères de configuration ont une énergie différente , l'écart d'énergie étant de l'ordre de grandeur de celle d'une énergie de liaison . Ainsi la rupture de liaison est l'argument usuellement cité pour décrire l'interconversion entre les deux stéréoisomères .

La double liaison P=O empêche la libre rotation , d'où l'impossibilité de passer d'un stéréoisomère à l'autre sans rompre une liaison : le phosphore peut effectivement être à l'origine de stéréoisomères .

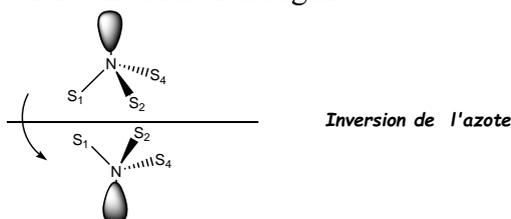
En conclusion , on compte 6 centres stéréogènes soit  $2^6 = 64$  stéréoisomères au total et

**Le remdesivir a 63 stéréoisomères de configuration**

Remarque : un centre stéréogène n'est pas nécessairement lié à 4 substituants .....

**Exemple ① :** une double liaison C=C dissymétrique est un centre stéréogène : la libre rotation empêchée est à l'origine des diastéréoisomères Z et E

**Exemple ② :** Un azote – qui n'a que 3 substituants peut être un centre stéréogène . Usuellement on n'observe pas d'activité optique pour une amine car le phénomène d'inversion se produit à température ambiante : on a un mélange racémique . Cependant si un des substituants est très volumineux , l'inversion est empêchée et l'amine devient chirale , l'azote est alors un centre stéréogène .



## Document 4 - Les sulfoxydes

Les sulfoxydes sont des molécules organiques contenant un groupe fonctionnel sulfinyle SO. Les sulfoxydes présentent un fort moment dipolaire ainsi qu'une stabilité optique. En effet, l'énergie nécessaire à l'inversion de configuration de l'atome de soufre est très élevée (de l'ordre de 150 à 180 kJ.mol<sup>-1</sup>). A température ambiante, l'énergie requise pour inverser le centre de chiralité est donc suffisamment élevée pour qu'un sulfoxyde optiquement actif ne se racémise pas :

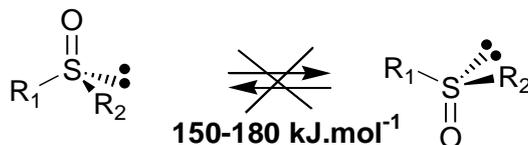


Figure 4.1 - Barrière d'inversion de la configuration d'un sulfoxyde bloquant la racémisation

On notera, respectivement  $R_S$  et  $S_S$ , le stéréodescripteur  $R$  ou  $S$  de l'atome de soufre  $S$ . Ainsi, si l'oxygène est prioritaire selon les règles de Cahn Ingold et Prelog (règles CIP) sur un groupe alkyle  $R_1$ , ce dernier prioritaire sur un groupe alkyle  $R_2$ , lui-même prioritaire sur le doublet d'électrons non liant, représenté par « •• » et affecté d'un numéro atomique et d'un nombre de masse nuls, on a :

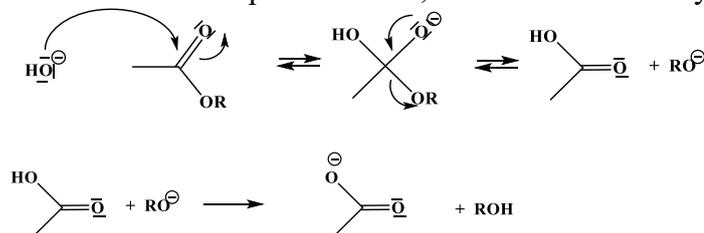


Figure 4.2 - Détermination du descripteur stéréochimique  $R$  ou  $S$  d'un atome de soufre stéréogène

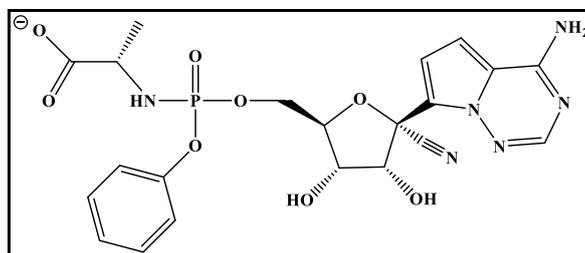
## 1.2. Mode d'action

**Q4.** La fonction est entourée dans la représentation ci-dessus .

En se limitant aux parties utiles , le mécanisme de l'hydrolyse basique ou saponification est le suivant :



La saponification conduit à



## 1.3. Analyse rétrosynthétique

**Q5.** Justifier la nucléophilie d'une espèce suppose de montrer que cette espèce dispose d'au moins un doublet non liant pouvant être utilisé pour créer une liaison .

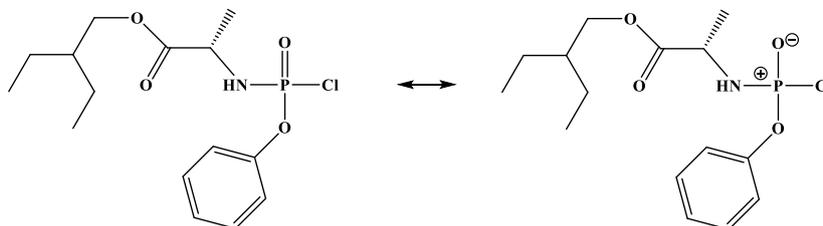
De même justifier qu'une espèce est un électrophile suppose de montrer que cette espèce est capable de fixer un doublet pour créer une liaison .

Indiquer des charges partielles  $\delta^+$  et  $\delta^-$  ne suffit pas ;

Enfin , pour ce type de question , il faut s'efforcer d'utiliser un vocabulaire précis , rigoureux : effets inductifs  $-I$  , effets mésomères attracteurs  $-M$  , polarisation des liaisons , etc ...

Pour la déconnexion D<sub>1</sub>,

- l'oxygène du groupe hydroxyle du synthon **B** porte un doublet non liant à partir duquel on peut former la nouvelle liaison : le synthon **B** est une espèce nucléophile.
- L'effet mésomère – M de l'oxygène permet d'écrire une deuxième forme mésomère :

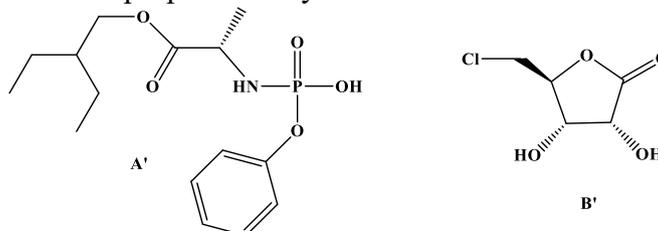


Cette possibilité de mésométrie met bien en lumière le caractère électrophile du phosphore, c'est-à-dire que l'on peut bien envisager de fixer sur P un doublet.

Par ailleurs on peut ajouter que les effets -I de O et N renforcent ce caractère électrophile.

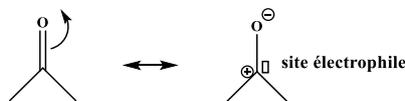
**Le synthon A intervient alors en tant qu'électrophile ; le site électrophile est l'atome de phosphore.**

**Q6.** L'inversion de polarité conduit à proposer les synthons :



Pour le synthon A', le site nucléophile serait l'oxygène du groupe HO, compte tenu de la délocalisation possible du doublet non liant par mésométrie, sa nucléophilie serait moindre que celle du synthon B. L'encombrement stérique de A' réduisant également la nucléophilie peut être évoquée.

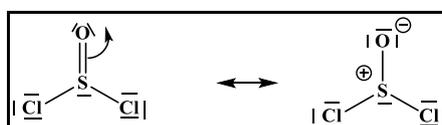
**Q7.** La polarisation de la liaison C – Mg selon  $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Mg}}$  est à l'origine des propriétés nucléophiles du synthon **C**. L'effet – M de l'oxygène confère au carbone du groupe carbonyle du synthon **B** un caractère électrophile.



#### 1.4. Synthèse de la partie phosphorée.

**Q8.** 2-éthylbutan-1-ol

**Q9.** Pour le chlorure de thionyle, on compte  $6+6+2*7 = 28$  électrons de valence, soit 14 doublets à répartir de façon à satisfaire au mieux les règles de stabilité.



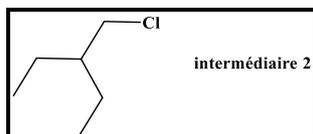
L'effet -M de O, les effets -I de O et des deux Cl contribuent à diminuer fortement la densité électronique autour du soufre et permettent la création d'une liaison à son niveau, ce qui lui confère des propriétés électrophiles.

**Q10.** La réaction acide-base entre la pyridine et un alcool a une constante d'équilibre qui s'exprime selon

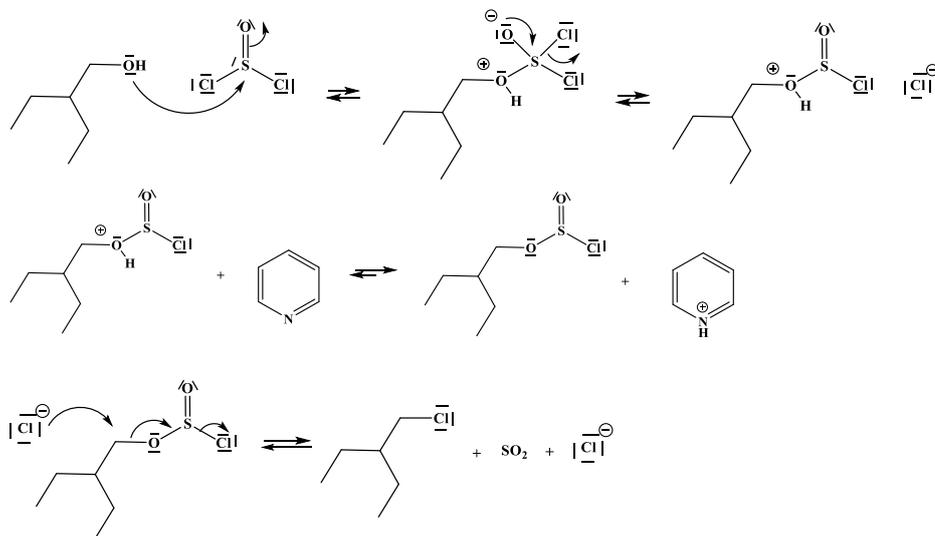
$$K^{\circ} = K_a(\text{Pyridine}) / K_a(\text{Alcool}), \text{ soit } K^{\circ} = 10^{5,21} - 16 = 10^{-10,79}$$

Cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée.

**Q11.** Le chlorure de thionyle est un agent chlorurant qui permet la transformation de l'alcool en dérivé chloré.



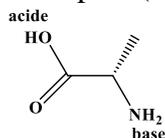
Mécanisme de formation : suite aux questions précédentes, on envisage une addition nucléophile de l'alcool sur le soufre



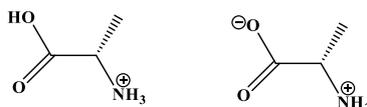
**Q12.** Le classement des substituants du carbone stéréogène selon les règles CIP s'écrit  
 $-\text{NH}_2 > -\text{COOH} > -\text{CH}_3 > \text{H}$

On en déduit un **descripteur stéréochimique S**

**Q13.** Usuellement :  $\text{pKa}(\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) = 5$  et  $\text{pKa}(-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2) = 9-10$



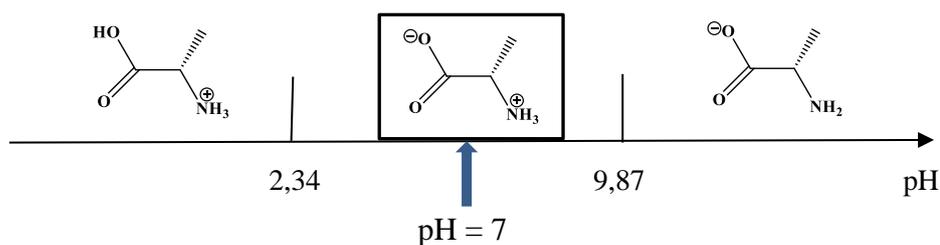
**Q14.** On observe une différence notable pour le couple  $\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-$ . Plus précisément les espèces à considérer sont



L'effet -I du groupe  $-\text{NH}_3^+$  a pour effet de polariser davantage la liaison O-H, la stabilisation de la base conjuguée -l'anion carboxylate- peut être mentionnée mais ce n'est pas le facteur prédominant.....

D'où un caractère acide plus fort que celui des acides carboxyliques en accord avec la valeur plus faible du pKa.

**Q15.** On peut dresser le diagramme de prédominance des espèces suivant :



**Il apparaît qu'à pH = 7, le seul site nucléophile de l'alanine est l'oxygène.**

Le composé **3** résulte d'une réaction de substitution nucléophile sur l'intermédiaire **2**, dérivé chloré.

**Q16.** La justification de l'attribution des signaux repose sur les trois informations : intégration, déplacement chimique et multiplicité.

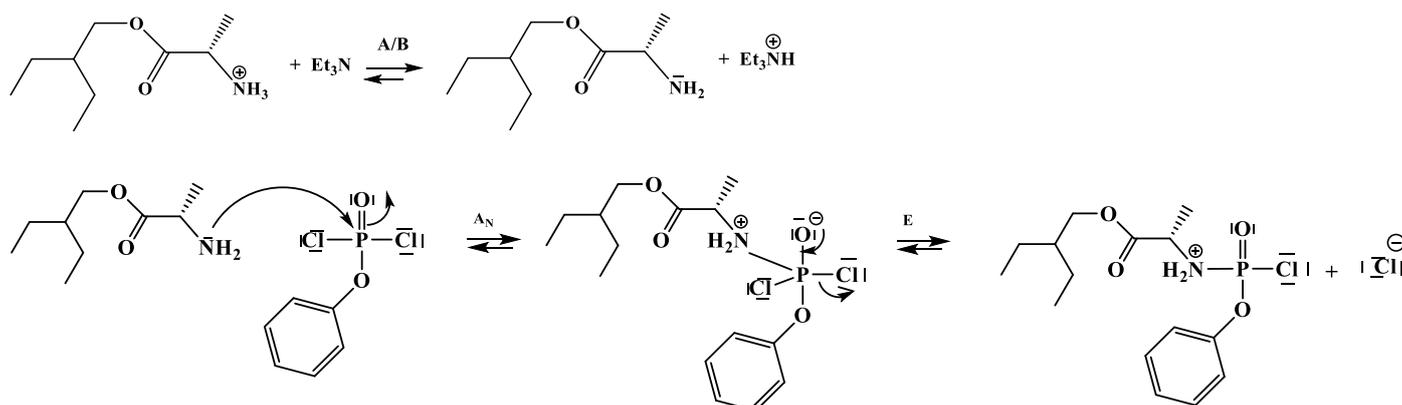
► Avoir le souci de la lisibilité pour ce type de réponse, ne pas hésiter à introduire une numérotation pour les groupes de protons magnétiquement équivalents.

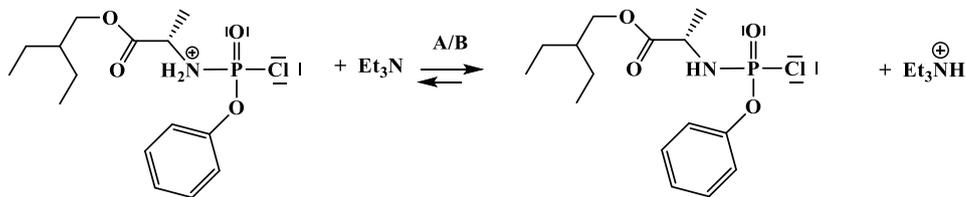
	$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	8,59	3H	s	Fort déblindage <b>H<sub>a</sub></b>
	1,53	1H	Heptuplet	<b>H<sub>c</sub></b> Même constante de couplage avec 6 H
	1,44	3H	d	<b>H<sub>e</sub></b>
	0,88	6H	t	<b>H<sub>a</sub></b> <b>Couplage avec 2 H<sub>b</sub></b>

Remarque : il n'y a pas en général de couplage au travers des hétéroatomes

**Q17.** La réactivité des chlorure d'acyle inscrite au programme se limite essentiellement aux réactions avec des espèces nucléophiles avec un mécanisme AN/ E. Aussi l'analogie suggérée suppose d'avoir une espèce nucléophile et l'analyse de la formule du produit **5** montre la nécessité d'un nucléophile azoté ...

Par conséquent, la première étape du mécanisme proposé est une réaction acide base permettant de générer le groupe amino nucléophile ....





La triéthylamine intervient en tant que BASE et conformément au mécanisme ci-dessus il en faut 2 équivalents.

### 1.5. Synthèse de la partie pyrrolotriazinamine

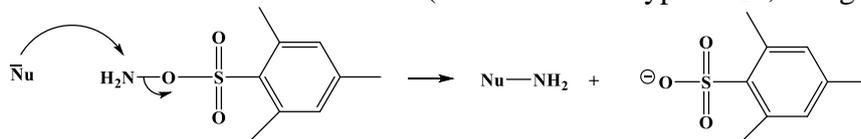
**Q18.** L'effet inductif est relatif à la liaison impliquant le groupe  $\text{MesSO}_3$ , c'est-à-dire à la liaison N-O. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, le mouvement des électrons se produit dans le sens indiqué ci-dessous. On en déduit un effet -I pour le groupe  $\text{MesSO}_3$ .

La conséquence de cet effet -I est que la densité électronique est affaiblie autour de l'azote, ceci conjugué au fait que le groupe  $\text{MesSO}_3^-$  - stabilisé par mésomérie- a une bonne aptitude nucléofuge qui en fait un site électrophile permet d'envisager la fixation d'un doublet au niveau de l'azote. En d'autres termes, la fixation du groupe  $\text{MesSO}_3$  sur l'azote rend ce dernier **électrophile** !

Par ailleurs, la présence du doublet non liant sur l'azote confère à ce dernier des propriétés nucléophiles (classiques).

**En conclusion, le réactif 7 peut effectivement intervenir en tant que nucléophile ou en tant qu'électrophile au niveau de l'atome d'azote.**

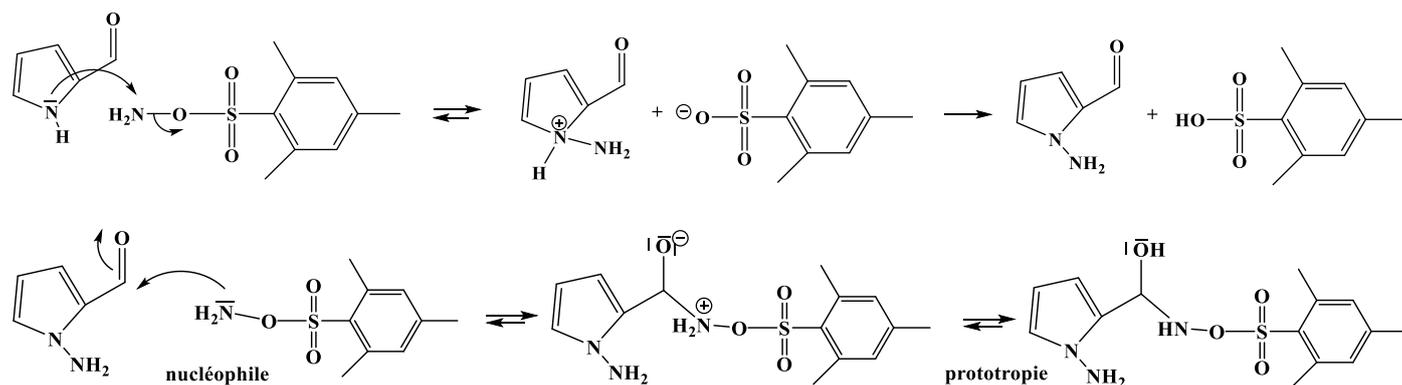
**Q19.** L'analyse de la formule brute montre aussi qu'il n'y a qu'un seul atome de soufre alors que l'on utilise 2 équivalents du réactif 7 : une étape du mécanisme devra s'accompagner de la perte du groupe  $\text{MesSO}_3$  et conformément à ce qui a été vu ci-dessus cela suppose de considérer **l'azote du réactif en tant qu'électrophile** selon le schéma réactionnel suivant (mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ , bon groupe partant)



Ce schéma s'applique à l'amination du cycle pyrrole,

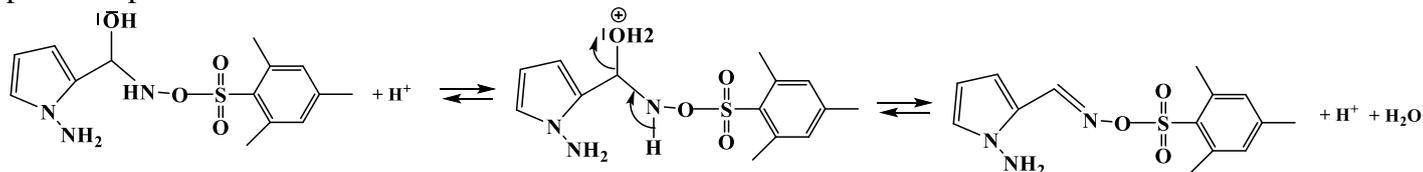
Il faut aussi utiliser l'azote en tant que nucléophile et alors on envisage une réaction sur le groupe carbonyle du composé 6.

En conclusion, on peut proposer le mécanisme suivant :

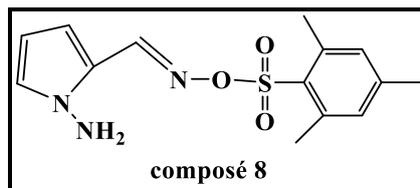


Pour le dernier produit formé, on compte 9 insaturations et la formule brute est  $C_{14}H_{19}N_3O_4S$  : ce n'est pas encore le bon intermédiaire ... on a  $H_2O$  en trop ...

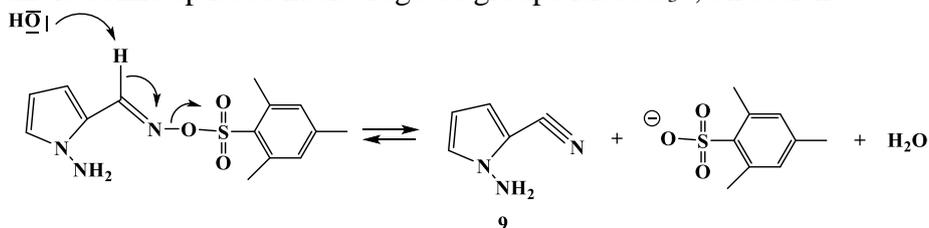
On envisage une déshydratation à partir du composé protoné en utilisant l'acide sulfonique obtenu dans la première phase :



En conclusion :



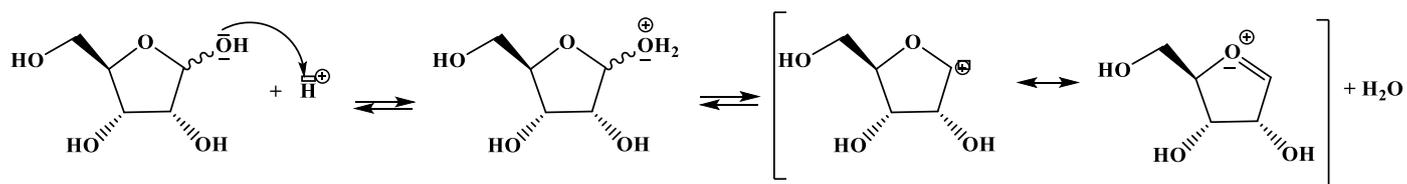
**Q20.** L'utilisation de potasse, composé basique, suggère de chercher dans la molécule 8 un hydrogène mobile et en utilisant la bonne aptitude nucléofuge du groupe  $MesSO_3^-$ , on obtient :



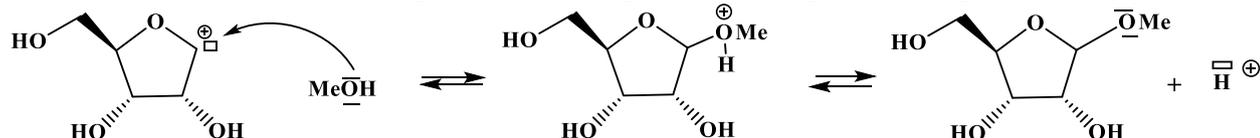
Ce mécanisme est à comparer à un mécanisme  $E_2$  du programme ...

### 1.6. Synthèse de la partie ribose

**Q21.** Le mécanisme demandé correspond à la transformation d'un hémiacétal en acétal ... encore une fois ..



La stabilisation du carbocation par mésomérie permet d'interpréter la régiosélectivité de la protonation .



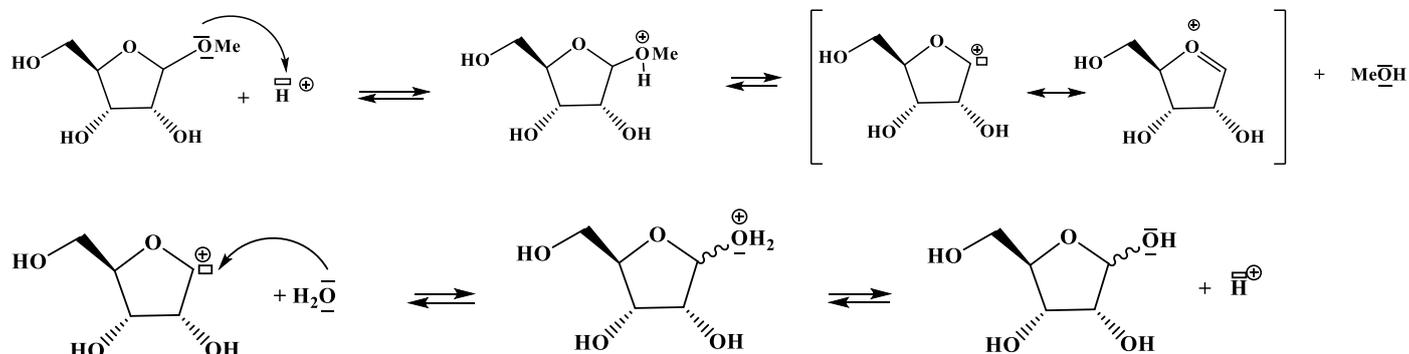
**Q22.** Il s'agit ici de former un éther benzylique à partir d'un alcool primaire : on utilise la **méthode de Williamson**.

Conditions réactionnelles :

- 1- traitement basique de l'alcool afin d'activer sa nucléophilie, on utilise une base forte comme NaH
- 2-  $S_N2$  sur le chlorure ou le bromure de benzyle (BnCl ou BnBr) dans un solvant tel que le DMF ou le DMSO.

La transformation d'un alcool en éther constitue une **méthode de protection**.

**Q23. ...mécanisme inverse de celui de la question Q21 :**



Cette question est l'occasion de revenir sur la réversibilité de la réaction d'acétalisation .

Pour l'obtention optimale de 11 à partir de 10 , il faut limiter la réaction inverse : pour cela on peut éliminer l'eau formée ( c'est la condition usuelle , Dean Stark) .

L'eau et le méthanol sont les espèces nucléophiles et L'eau est un meilleur nucléophile que le méthanol ... Mais à ce niveau on peut rappeler que la nucléophilie est un concept cinétique : l'introduction du méthanol en excès , c'est-à-dire l'utilisation du méthanol comme solvant favorise l'addition nucléophile du méthanol par rapport à celle de l'eau .

A noter que  $\text{Cl}^-$  peut constituer aussi une espèce nucléophile , mais si HCl est introduit en quantité catalytique , le caractère nucléophile de  $\text{Cl}^-$  peut être négligé par rapport à celui de MeOH ou  $\text{H}_2\text{O}$

Ainsi pour la transformation 12 -> 13 , le nucléophile privilégié est l'eau et cela conduira au produit souhaité.

Pour la transformation 11 -> 12 , il pourrait y avoir compétition entre Eau et méthanol , d'où ma nécessité de conditions particulières .

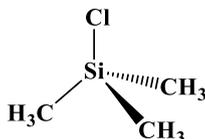
**Q24.** La transformation de 13 en 14 s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation d'un carbone : il s'agit d'une oxydation .

La fonction créée est un **ester cyclique ou lactone** .

13	14
<b>do ( C ) = + I</b>	<b>do ( C ) = + III</b>

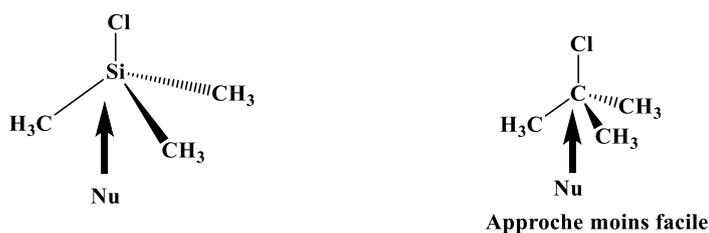
## 1.7. Synthèse du nucléoside

**Q25.** Dans le  $\text{TMSCl}$  , le silicium est associé à une structure VSEPR  $\text{AX}_4$  , on en déduit uen géométrie tétraédrique autour du silicium .



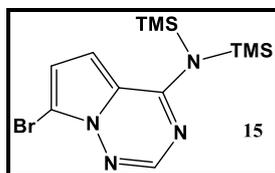
**Q26.** Compte tenu des valeurs d'électronégativité fournies, il apparaît que la liaison Si-Cl est plus polarisée que la liaison C-Cl, ce qui se traduit par un caractère électrophile du silicium plus important que celui du carbone : la réaction avec un nucléophile est plus facile avec le silicium. Par ailleurs les liaisons Si-C étant plus longues que les liaisons C-C, l'encombrement autour du silicium est moins important, ce qui facilite l'approche du nucléophile.

Conséquence des longueurs de liaison :

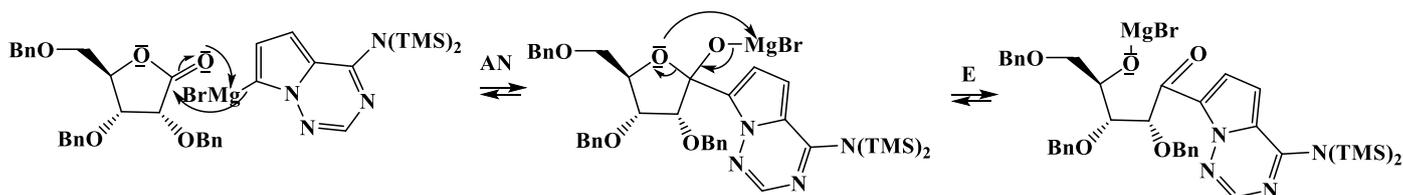


**En conclusion, le TMSCl est plus réactif que le  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  vis-à-vis d'un nucléophile.**

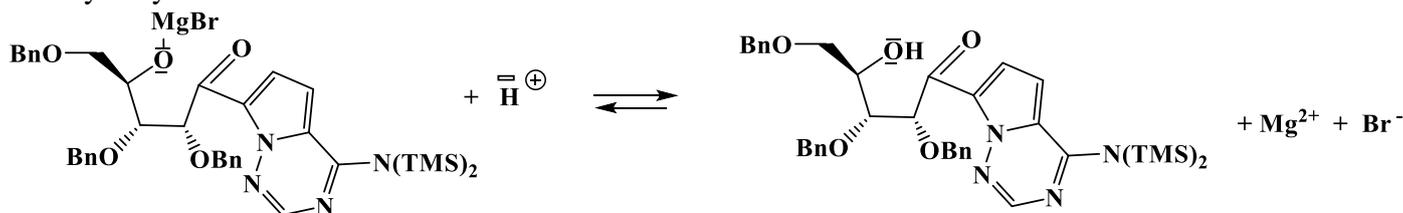
**Q27.** Le site le plus nucléophile du composé 10 est l'atome d'azote du groupe amino, on en déduit la formule du composé 15 :



**Q28.** Etape 2 : réaction entre un organomagnésien et la lactone 14 : le mécanisme à retenir est un mécanisme  $\text{A}_{\text{N}} / \text{E} \dots$



Puis hydrolyse acide :



En milieu acide, il se produit une hémiacétalisation intramoléculaire qui conduit au composé 16 et il se produit également la déprotection au niveau de l'azote.

**Q29.** L'étape de 10 à 15 permet de **protéger** l'azote : elle consiste à diminuer sa nucléophilie.

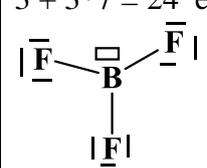
En son absence , on aurait pu avoir une addition nucléophile compétitive sur l'esther ( cf aminolyse des esters)

**Q30.** Les composés 16a et 16b sont des stéréoisomères qui ne se différencient que par la configuration absolue d'un seul carbone asymétrique : ils ne peuvent pas être énantiomères et donc ils sont **diastéréoisomères**.

La géométrie plane autour du carbone fonctionnel de la lactone conduit à deux approches possibles selon les deux faces de l'organomagnésien , d'où l'obtention d'un mélange des deux diastéréoisomères .

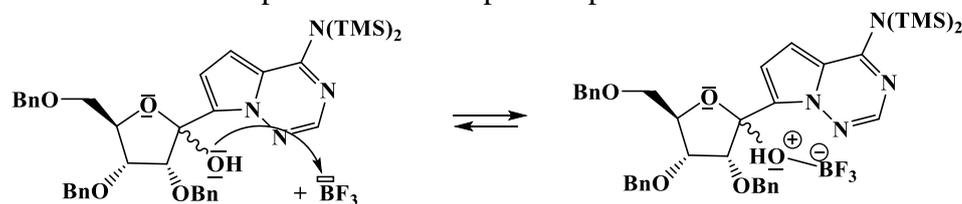
Deux diastéréoisomères présentent des propriétés physico-chimiques différentes : ils peuvent être séparés par les méthodes classiques : distillation s'ils sont liquides , recristallisation s'ils sont solides ou chromatographie sur colonne quelque soit leur état physique .

### Q31 . Sans difficulté :

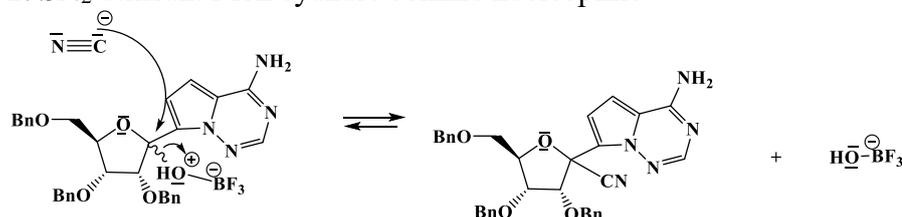
CN <sup>-</sup>	BF <sub>3</sub>
4+ 5+1 = 10 électrons de valence soit 5 doublets $\ominus \bar{C} \equiv \bar{N}$	3 + 3*7 = 24 électrons de valence 
Géométrie : les deux atomes ne peuvent être qu'alignés	Structure VSEPR du bore : AX <sub>3</sub> Géométrie plane trigonale autour du bore
Espèce nucléophile Site nucléophile : C	Lacune électronique : espèce électrophile Site électrophile : B

### Mécanisme :

1. activation électrophile du carbone par complexation sur le bore



2. SN<sub>2</sub> utilisant l'ion cyanure comme nucléophile



**Q32.** La formation de 18 consiste en uen déprotection des éthers benzyliques . La méthode « standard » est une hydrogénolyse en présence de nickel .

**Conditions H<sub>2</sub> , Ni**

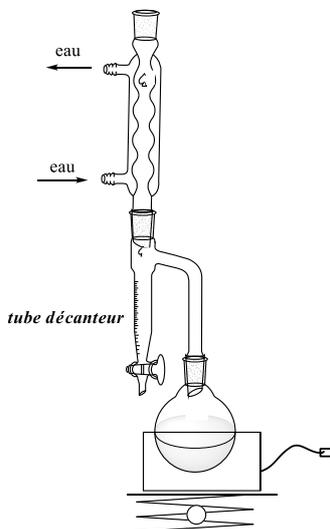
La réaction et en particulier la pression en H<sub>2</sub> doit être contrôlée car la fonction nitrile pourrait être hydrogénée pour conduire à une amine primaire .

**Q33.** Nouvelle acétalisation : le composé **18** intervient comme diol, on le met en présence de l'acétone (propanone). La réaction est réalisée en présence de catalyseur acide. Le montage demandé est le montage de Dean Stark qui permet d'augmenter le rendement en acétal en éliminant l'eau formée par distillation hétéroazéotrope.

Il faut alors utiliser un solvant non miscible à l'eau et moins dense que l'eau.

Le catalyseur acide à privilégier est l'APTS, acide organique (qui n'est pas en solution aqueuse !)

Schéma du montage :

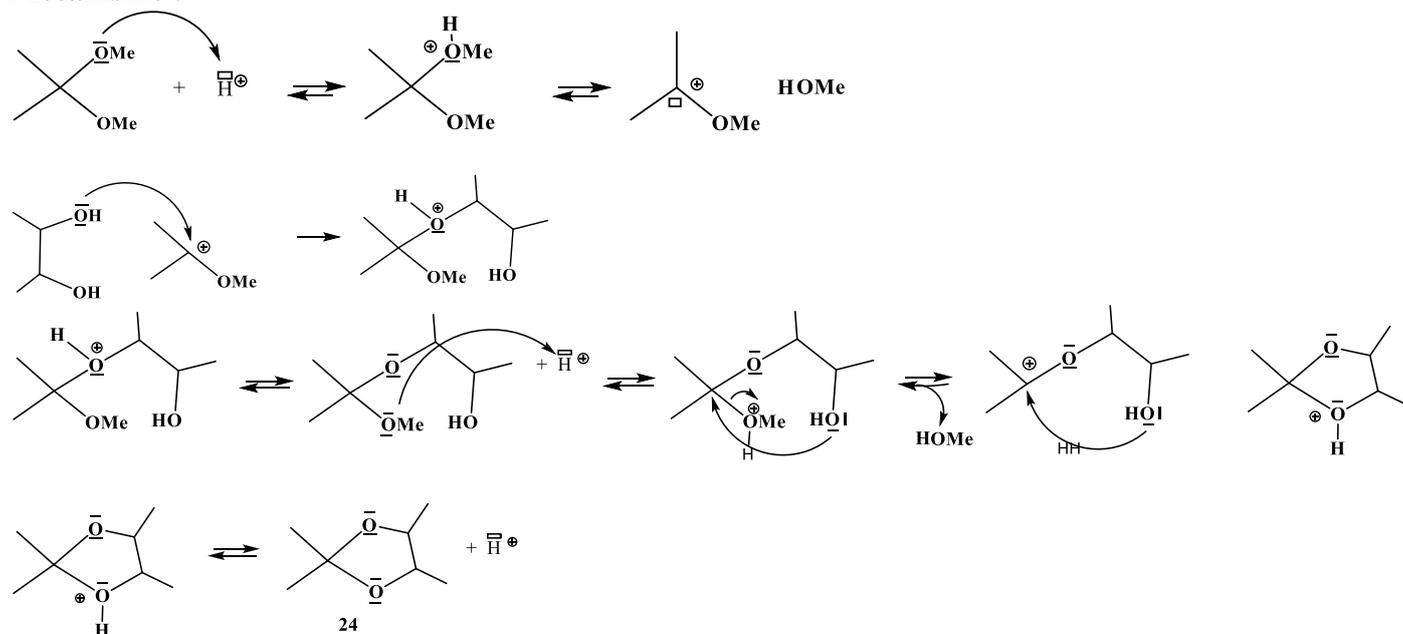


**Q34.** Le diméthoxypropane est l'acétal de formule :



On réalise une transacétalisation.

Mécanisme :



**Q35.** La formation de l'acétal nécessite un diol SYN : la stéréochimie est à l'origine de la régiosélectivité.

**Q36.** La transformation de 19 en 20 est à comparer à la formation d'un amide, on peut faire l'analogie entre le composé phosphoré 5 et un chlorure d'acyle.

Le N-méthylimidazole est un composé basique qui permet de maintenir le milieu basique et par conséquent de conserver le groupe amino  $-NH_2$  sous cette forme (et pas sous forme d'ammonium  $-NH_3^+$  qui serait prépondérante pour  $pH < pK_a$  de l'ordre de 9, 10). Ceci est indispensable car le groupe amino est l'espèce nucléophile.

**Mécanisme :**

On peut proposer le mécanisme classique  $A_N / E$  et terminer par une étape acide base avec le N-méthylimidazole qui permet la déprotonation de l'azote.

On peut aussi proposer un mécanisme analogue à celui indiqué avec la DMAP, alors le N-méthylimidazole intervient d'abord comme nucléophile pour conduire à un dérivé encore plus réactif que le composé 5 puis comme base.

Pour le méthylimidazole, on peut écrire les formes mésomères :



Les deux atomes d'azote ne sont donc pas équivalents : celui qui est plus basique et le plus nucléophile est celui non substitué par le groupe méthyle.

Le léger excès de N-méthylimidazole est à relier au maintien du milieu basique.

**Q37.** Il s'agit ici de déprotéger un acétal : on propose une hydrolyse acide, cependant cette hydrolyse doit être contrôlée pour éviter l'hydrolyse de l'ester, du groupe nitrile. On évitera l'utilisation d'une solution classique d'acide chlorhydrique.

**Q38.** En utilisant l'intégration, on détermine le nombre de protons associés à chacun des groupes indiqués. Ensuite on utilise l'information « déplacement chimique » :

$6,50 < \delta < 8$  ppm : protons déblindés, valeur du déplacement chimique caractéristiques de protons aromatiques

$0,50 < \delta < 1,5$  ppm : protons les plus blindés de type  $CH_3$ ,  $CH_2$

On en déduit

$6,50 < \delta < 8$ ppm	$3,50 < \delta < 5$ ppm	$0,50 < \delta < 1,5$ ppm
Intégration $\approx 1+2+3+1+1 = 8$	Intégration $\approx 1+2+1+1+1+2 = 8$	Intégration $\approx 1+7+6 = 14$ H
Protons : 1,2,3,8,9,10,11,12	Protons : 4,5,6,7,13,15	Protons 16,17,18,19,20

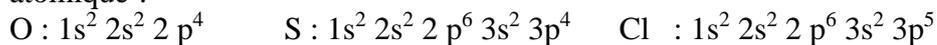
**Q39.** L'absence de couplage et le fort déblindage conduit au proton  $H_1$ .

## Deuxième partie : Piles électrochimiques

### Exercice 1 : Agro TB 2016

I1. Par définition –selon Pauling- le nombre ou degré d'oxydation d'un élément dans une entité chimique est le nombre de charge qui reste sur cet élément après avoir attribué les électrons de liaison aux éléments les plus électronégatifs .

Aussi , pour répondre à cette question , il est nécessaire de donner pour les entités moléculaires  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{SO}_2$  la structure de Lewis indiquant les doublets liants et de comparer l'électronégativité des éléments . La comparaison des électronégativités découle de leur position relative dans la classification périodique , déduit elle-même de la configuration électronique dans l'état fondamental ou simplement de leur numéro atomique !



Sur une période , l'électronégativité augmente de gauche à droite : Cl et S sur une même période et Cl à droite de S :  $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{S})$

Sur une colonne , l'électronégativité augmente de bas en haut : O et S sur une même colonne et O au dessus de S :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{S})$

Espèce soufrée	S	SO <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub>
		$D = \frac{6 + 2 \cdot 6}{2} = 9$ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$D = \frac{6 + 6 + 2 \cdot 7}{2} = 13$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} \end{array}$
do(S)		$\begin{array}{c} \curvearrowright \quad \curvearrowleft \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \curvearrowleft \quad \curvearrowright \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} \\ \curvearrowright \quad \curvearrowleft \end{array}$
	<b>0</b>	<b>+IV</b>	<b>+IV</b>

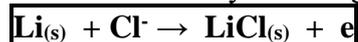
Pour qu'elles constituent un couple redox , les deux espèces ne doivent pas correspondre au même degré d'oxydation pour le soufre :

### Couple redox : SOCl<sub>2</sub> / S

associé à la demi réaction électronique  $2 \text{SOCl}_{2(l)} + 4 e \rightarrow \text{SO}_{2(sol)} + \text{S}_{(sol)} + 4 \text{Cl}^-$

I2 . Dans le sens où elle est écrite , la demi réaction électronique précédente correspond à une réduction . Par conséquent , à l'autre électrode , on doit avoir une oxydation .

Le lithium est oxydé au degré d'oxydation + I sous la forme de LiCl

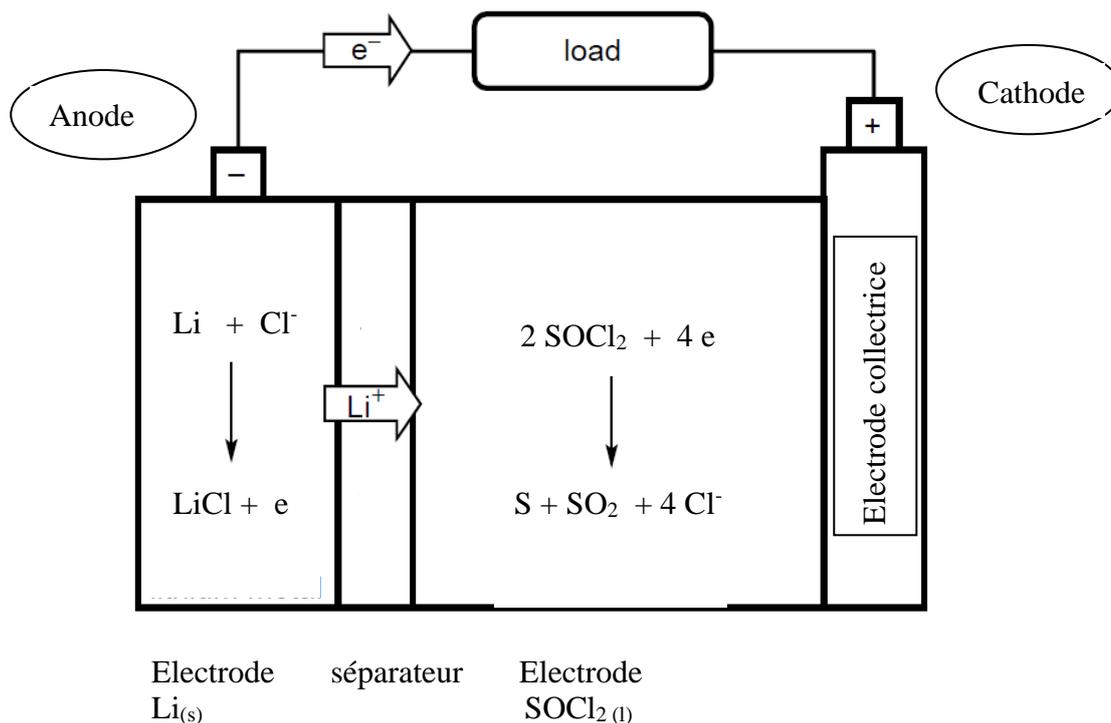


La réaction de fonctionnement de la pile se déduit des deux précédentes :



I3. Les porteurs de charge sont soit les électrons dans les conducteurs électroniques ( électrodes et fils du circuit) , soit les ions dans les conducteurs ioniques ( solutions électrolytiques) . Par ailleurs les cations se déplacent vers la cathode .

En se basant sur la flèche indiquant le déplacement des électrons, on identifie les électrodes et tout le reste :



I4. La fem de la pile peut s'exprimer selon  $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E(\text{SOCl}_2 / \text{S}) - E(\text{LiCl} / \text{Li})$

En première approximation, elle peut être évaluée selon  $E = E^\circ(\text{SOCl}_2 / \text{S}) - E^\circ(\text{LiCl} / \text{Li})$

Et enfin  $E^\circ(\text{LiCl} / \text{Li}) = E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) - 0,06 \text{ pKs}(\text{LiCl})$

En l'absence de donnée pour  $\text{pKs}$ , on ne peut donner qu'une valeur très approximative de la fem :

$$E = E^\circ(\text{SOCl}_2 / \text{S}) - E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = 3,69 \text{ V}$$

$$\boxed{E \approx 3,7 \text{ V}}$$

Remarque : Il est normal que la valeur de la fem réelle soit plus faible compte tenu des surtensions

I5. Une cellule doit pouvoir fournir une énergie  $E = E_{\text{tot}} / 32$  soit  $E = 31,25 \text{ Wh}$  ou  $112500 \text{ J}$

D'autre part l'énergie peut s'exprimer selon  $E = U i \Delta t = U q$  et  $q = F n(e)$   $U$  : tension aux bornes de la pile

Enfin, la quantité d'électrons est liée aux quantités de matière de lithium et de chlorure de thionyle :

$$n(\text{Li consommé}) = n(e) \quad \text{et} \quad n(\text{SOCl}_2) = n(e) / 2$$

Ainsi  $\boxed{m(\text{Li}) = \frac{E}{UF} M(\text{Li})}$  et  $\boxed{m(\text{SOCl}_2) = \frac{E}{2UF} M(\text{SOCl}_2)}$   $\boxed{m(\text{Li}) \approx 3 \text{ g} \quad m(\text{SOCl}_2) \approx 23 \text{ g}}$

## B – E-pH du vanadium

B.1. L'affectation des espèces dans les différents domaines est liée verticalement au nombre d'oxydation du vanadium et horizontalement à leur propriétés acido-basiques.

Les règles à suivre sont les suivantes

- Deux espèces associées à différents nombres d'oxydation du vanadium sont séparées par une frontière non verticale et le nombre d'oxydation doit augmenter selon les potentiels croissant
- Deux espèces associées à un même nombre d'oxydation sont séparées par une frontière verticale, à gauche de la frontière verticale se trouve l'espèce la plus acide des deux.

espèce	V <sub>s</sub>	V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	VO <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	V(OH) <sub>2(s)</sub>	V(OH) <sub>3(s)</sub>	VO(OH) <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub> (OH)
no (V)	0	+II	+III	+IV	+V	+II	+III	+IV	+V
domaine	5	4	3	2	1	9	8	7	6

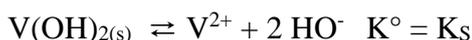
B2. Pour le couple V<sup>2+</sup> / V<sub>(s)</sub> :  $V^{2+} + 2 e \rightleftharpoons V_s$   $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[V^{2+}]}{C^\circ} \right)$

La frontière correspondant à ce couple (domaines 4/5) a pour équation :  $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C}{C^\circ} \right)$

En utilisant les coordonnées du point A, il vient :  $-1,21 = -1,18 + 0,03 \log (C / C^\circ)$  : **C = 10<sup>-1</sup> molL<sup>-1</sup>**

B3. Une constante thermodynamique chimique se déduit généralement de l'équation d'une frontière verticale.

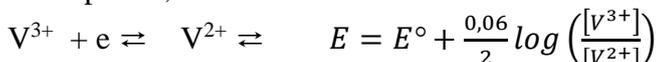
On considère ici la frontière BC entre les espèces V<sup>2+</sup> et V(OH)<sub>2</sub> impliquées dans l'équilibre :



Sur la frontière l'équilibre est établi :  $[V^{2+}][HO^-]^2 = K_S$  et  $[V^{2+}] = C$ , pH = 6,5 soit  $[HO^-] = 10^{-7,5} \text{ molL}^{-1}$

$$\boxed{pK_{S2} = 10^{-16}}$$

B4. A priori, le E° se déduit de la frontière 3/4 associée au couple V<sup>3+</sup> / V<sup>2+</sup>

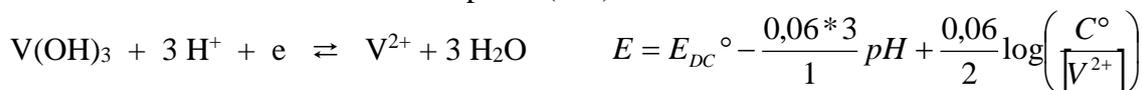


Equation de la frontière avec la convention d'équipartition des espèces solubles à la frontière ou avec la convention « concentration d'une espèce soluble = concentration de tracé » : **E = E°**

L'ordonnée du point D aurait été bien pratique mais elle n'est pas fournie ..

**Détermination de l'ordonnée du point D :**

On considère la frontière D/C associée au couple V(OH)<sub>3</sub> / V<sup>2+</sup>



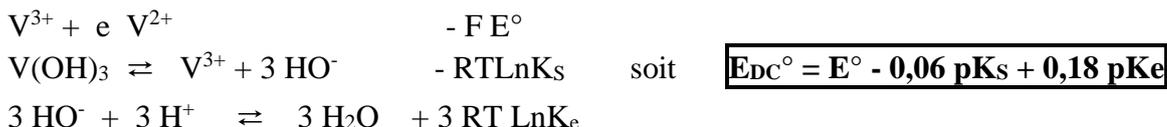
1<sup>ère</sup> méthode : les coordonnées du point C étant fournies, on utilise simplement la pente : -0,18

$$\text{coefficient directeur} = \frac{y(D) - y(C)}{x(D) - x(C)} \quad \text{soit} \quad -0,18 = \frac{y(D) - (-0,88)}{3 - 6,5} \quad \text{d'où} \quad y(D) = -0,25$$

**2<sup>ème</sup> méthode** : on cherche à déterminer l'équation complète de la frontière ...

L'équation de la frontière s'écrit alors  $E = E_{DC}^\circ - 0,18 \text{ pH} - 0,06 \log (C / C^\circ)$

En utilisant les coordonnées du point C :  $-0,88 = E_{DC}^{\circ} - 0,18 \cdot 6,5 - 0,06 \log(0,1)$   $E_{DC}^{\circ} = +0,23 \text{ V}$   
 Par ailleurs, la demi équation électronique peut se décomposer selon :



Enfin la valeur du produit de solubilité de  $V(OH)_3$  peut se déduire du pH du point D. Par analogie à la question précédente  $K_s = [V^{3+}][HO^{-}]^3 = 0,1 * (10^{-14+3})^3 = 10^{-34}$ , soit  $\text{pK}_s = 34$

Conclusion :  $\boxed{E^{\circ}(V^{3+}/V^{2+}) = y(D) = -0,25 \text{ V}}$

.....je vous laisse choisir la méthode la plus rapide ...

### C- Batteries rechargeables à flux au vanadium

En situation de décharge, la cellule électrochimique intervient en tant que dipôle générateur (pile).  
 La polarité des électrodes est fournie : il est facile d'identifier anode et cathode

Electrode positive	Electrode négative
$VO_2^{+} / VO^{2+}$	$V^{3+} / V^{2+}$
Pôle $\oplus$	Pôle $\ominus$
Gain d'électrons - réduction	Perte d'électrons
$VO_2^{+} + 2 H^{+} + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e$

Réaction de fonctionnement :  $\boxed{VO_2^{+} + V^{2+} + 2 H^{+} \rightleftharpoons VO^{2+} + V^{3+} + H_2O}$

C2 . La fem ( tension à vide ) de la pile s'exprime selon  $E = E_{\oplus} - E_{\ominus}$

$$E = E^{\circ}(VO_2^{+}/VO^{2+}) - E^{\circ}(V^{3+}/V^{2+}) - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \left( \frac{[VO_2^{+}][V^{2+}]}{[VO^{2+}][V^{3+}]} \right)$$

Pour une espèce  $i$ , la variation de sa concentration  $C_i$  est liée au nombre de moles d'électrons qui traverse le

$$\text{circuit selon } dC_i = \frac{1}{V_R} dn_i = \frac{1}{V_R} v_i d\xi = \frac{1}{V_R} v_i dn(e)$$

avec  $v_i$  : coefficient stoechiométrique algébrique dans la réaction de fonctionnement

$$\text{Soit en introduisant l'intensité du courant } I : dC_i = \frac{1}{V_R} v_i \frac{I dt}{F}$$

$$\text{Par intégration : } \boxed{C_i(t) = C_i(t=0) + \frac{v_i I}{V_R F} t}$$

C3 Un bilan de matière en moles pour une espèce s'écrit  $n_i^S = n_i^E + n_i$  ( transformé)

*On suppose qu'il n'y pas d'accumulation ...*

$$\begin{array}{l} \text{Soit pour } VO_2^{+} \text{ et } V^{3+} \quad n_i^S = n_i^E + n_i \\ \text{Pour } VO^{2+} \text{ et } V^{2+} \quad n_i^S = n_i^E - n_i \end{array}$$

$$\text{En introduisant les débits : } C_i^S Q = C_i^E Q + V_R \frac{dC_i}{dt} \quad \boxed{C_i^S = C_i^E + \frac{v_i I}{Q F}}$$

**Remarque** : analogie avec les réacteurs ouverts

D'une façon générale , pour une phase donnée , le bilan de matière pour une espèce s'écrit

« Accumulation de l'espèce = Entrée – Sortie + variation au sein de la phase »

Ou

« entrée + variation = Sortie + accumulation »

Soit en exprimant les quantités de matière en mole et en notant F le flux molaire



C4. On note  $[A_i]$  la concentration d'une espèce dans la cellule  $[A_i] = \frac{C_i^S + C_i^E}{2}$  ;

$$[A_i] = C_i^E + \frac{v_i I}{2QF} = C_i^S - \frac{v_i I}{2QF}$$

Par ailleurs , on fait l'approximation que la concentration à l'intérieur est égale à la concentration en entrée

$$: C_i^E = C_i(t) = C_i(t=0) + \frac{v_i I}{V_R F} t$$

$$\text{Alors } [A_i] = C_i(t=0) + \frac{v_i I t}{V_R F} + \frac{v_i I}{2QF}$$

Cette expression peut se mettre sous la forme  $[A_i] = a_i + v_i b_i t$

$$\text{avec } a_i = C_i(t=0) + \frac{v_i I}{2QF} \quad ; \quad b_i = \frac{I}{V_R F}$$

$$D'où  $E = E^\circ(VO_2^+ / VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+} / V^{2+}) - 0,12pH + 0,06 \log \left( \frac{(a_1 - b_1 t)(a_2 - b_2 t)}{(a_3 + b_3 t)(a_4 + b_4 t)} \right)$$$

Rapport dont la valeur diminue si t augmente

Ainsi **e diminue**.

C5 . Avantages : on peut augmenter la capacité en augmentant le volume des réservoirs  $V_R$  , la recharge est facile

Inconvénient majeur : le volume occupé !