

PC* 2022/ 2023

*Bellevue***DS de chimie 22 mars**

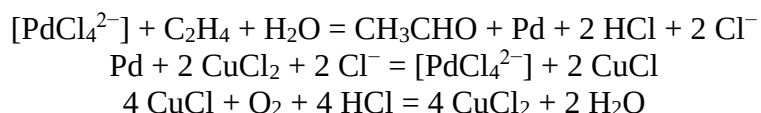
▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Toute réponse doit être justifiée .

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . *

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Première partie : le procédé Wacker

Le procédé Wacker est utilisé industriellement pour produire en fort tonnage l'acétaldéhyde (ou éthanal, précurseur de l'acide acétique et de l'anhydride acétique) en utilisant un catalyseur à base de complexes de palladium et de cuivre, en solution aqueuse, à 130 °C et sous 4 bars. On peut décrire le cycle catalytique de la manière suivante :

**II.A – Analyse du procédé**

II.A.1) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'éthylène en éthanal dans le procédé Wacker.

II.A.2) Quelles sont les transformations subies par les espèces du palladium et du cuivre lors des différentes étapes du cycle catalytique ? Quelle doit être la ou les condition(s) sur les potentiels d'oxydo-réduction pour que les étapes du procédé Wacker soient thermodynamiquement possibles ?

II.A.3) Justifier l'appellation « cycle catalytique » attribuée à la succession des réactions intervenant dans le procédé Wacker. Peut-on identifier un catalyseur et un co-catalyseur ?

II.A.4) Analyser ce procédé en termes de « chimie durable » (2 à 3 arguments sont attendus).

II.B – Influence des ligands chlorure sur les propriétés oxydo-réductrices

On se place dans cette sous-partie en milieu aqueux à température constante $T = 298 \text{ K}$.

II.B.1) Instabilité du cuivre (I) dans l'eau

a) Justifier, par le calcul d'une constante d'équilibre adaptée et en fonction des données fournies, que le cuivre au degré d'oxydation (I) est instable en solution aqueuse. Cette justification est-elle valable quel que soit le pH ?

b) Quel est le potentiel pris par une lame de cuivre plongeant dans une solution contenant des ions cuivre (II), Cu^{2+} , à la concentration molaire de $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

II.B.2) Influence des ions chlorure sur la stabilité du cuivre (I) en solution

a) En solution aqueuse, en présence d'ions chlorure, le cuivre au degré d'oxydation + I peut se trouver sous la forme d'ion libre Cu^+ , de précipité $\text{CuCl}_{(s)}$ et d'ion complexe CuCl_2^- . Tracer, en fonction de pCl ($\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$) le diagramme de prédominance ou d'existence de ces espèces ; on supposera égale à $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration molaire totale en élément cuivre en solution.

a) En solution aqueuse, en présence d'ions chlorure, le cuivre au degré d'oxydation + I peut se trouver sous la forme d'ion libre Cu^+ , de précipité $\text{CuCl}_{(s)}$ et d'ion complexe CuCl_2^- . Tracer, en fonction de $p\text{Cl}$ le diagramme de prédominance ou d'existence de ces espèces; on supposera égale à $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration molaire totale en élément cuivre en solution.

Afin d'étudier l'influence des ions chlorure sur la stabilité du cuivre (I) en solution, on peut utiliser un diagramme potentiel $-p\text{Cl}$. Ce diagramme est construit et s'exploite de la même manière qu'un diagramme potentiel $-p\text{H}$.

Les frontières du diagramme potentiel- $p\text{Cl}$ ($p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-]$) du cuivre sous ses divers degrés d'oxydation (0, I et II) sont représentées **figure 1**. Ce diagramme prend en compte le cuivre métallique, les ions libres, le précipité CuCl et les complexes solubles CuCl_2^- et CuCl_2 . Il a été tracé pour une concentration totale en élément cuivre égale à $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et il est reproduit dans le document réponse.

b) En utilisant le diagramme, discuter de l'influence des ions chlorure sur la stabilité du cuivre (I) en solution.

c) On introduit dans un litre d'eau les espèces chimiques suivantes : $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} , $1 \times 10^{-1} \text{ mol}$ d'ions chlorure et un excès de cuivre métallique. Donner la composition du mélange obtenu à l'équilibre. En déduire les coordonnées du point P associé au mélange dans le diagramme $E - p\text{Cl}$ lorsque le système est à l'équilibre.

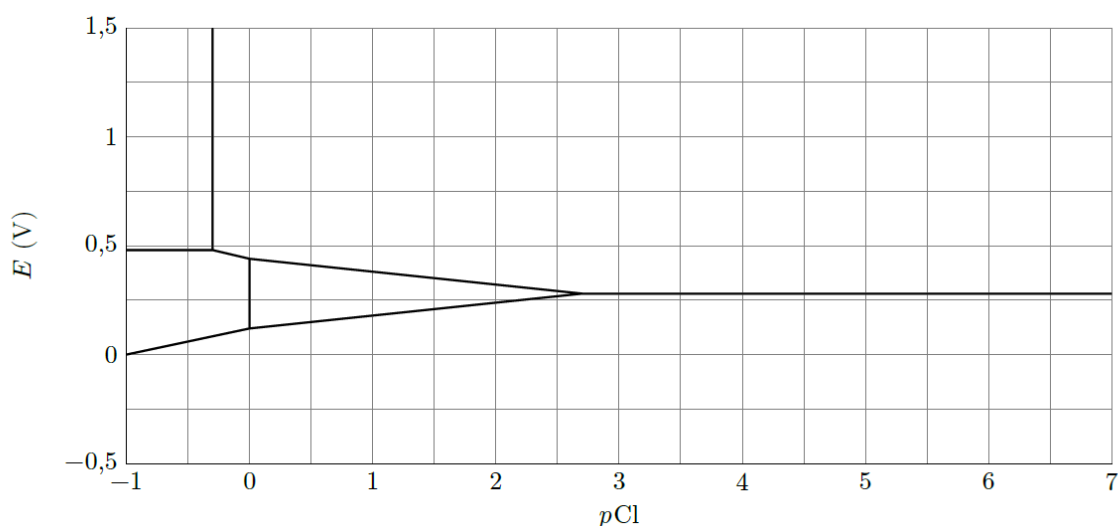


Figure 1 Frontières du diagramme $E - p\text{Cl}$ du cuivre

II.B.3) Influence des ions chlorure sur la réalisation du procédé Wacker

a) Établir le diagramme de prédominance du palladium au degré II, en représentant les domaines de prédominance du palladium (II) libre et du palladium (II) complexé par les ions chlorure en fonction de $p\text{Cl}$. On supposera égale à $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration molaire totale en élément palladium en solution.

b) Dans quel domaine du diagramme $E - p\text{Cl}$ la condition du procédé Wacker concernant les propriétés oxydo-réductrices relatives au palladium et au cuivre est-elle vérifiée ? On pourra s'appuyer sur le tracé d'un diagramme $E - p\text{Cl}$ ou sur toute autre méthode. Commenter le résultat obtenu en référence avec le cycle catalytique du procédé Wacker.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

On prendra $RT \ln 10 / F \approx 0,059 \text{ V}$ à 298 K.

Potentiels standard

Couple	Cu^+/Cu	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	Pd^{2+}/Pd
E° (V)	0,52	0,16	0,92

Constantes de formation des complexes

Complexe	CuCl_2	CuCl_2^-	PdCl_4^{2-}
$\log \beta$	-0,6	4,7	10,0

Produit de solubilité

Produit de solubilité K_S du précipité CuCl : $pK_S = 6,7$

Économie d'atomes

L'économie d'atomes est un nombre (exprimé en %) défini comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires des réactifs utilisés (en tenant compte des nombres stoechiométriques).

Deuxième partie : le graphène

Le graphène a été découvert en 2004 par deux physiciens russes, A. Geim et K. Novoselov,¹ ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Ce nouveau matériau, issu du carbone graphite, présente des propriétés extraordinaires. Sa mobilité électronique 120 fois supérieure à celle du silicium, sa très grande conductivité thermique, sa résistance mécanique et sa transparence font de lui un matériau aux applications prometteuses.

Ce sujet, qui propose d'explorer quelques propriétés et applications du graphène, est constitué de cinq parties indépendantes, les trois premières de chimie générale (Structures cristallographiques du carbone, Production du graphène par CVD et Quelques exemples d'application du graphène) et les deux suivantes de chimie organique (Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels-Alder et Post-fonctionnalisation des adduits du graphène). Les données nécessaires à la résolution des différentes parties de ce problème sont fournies en annexes à la fin de l'énoncé (pages 17, 18 et 19).

1. Structures cristallographiques du carbone

Le carbone graphite

Le graphène est préexistant dans le graphite. En effet, la structure du graphite est un empilement de plans décalés de graphène tenus entre eux par des forces de Van der Waals (Figure 1). Dans cet empilement, la moitié des atomes des hexagones du plan B sont positionnés au-dessous des centres des hexagones du plan A.

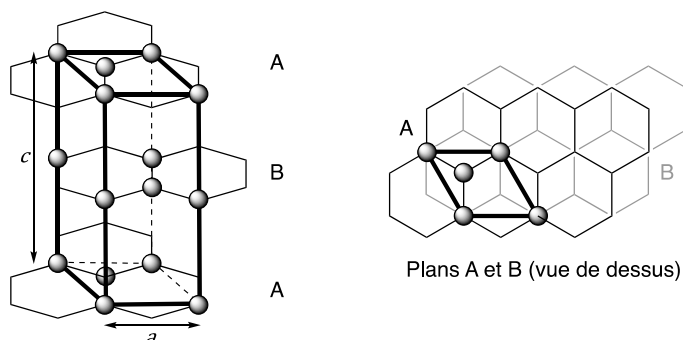


Figure 1. Structure du graphite

- Q1-** Donner le nombre d'atomes de carbone par maille (représentée en gras sur le Figure 1) ainsi que leur coordinence (les atomes n'appartenant pas à la maille n'ont pas été représentés).
- Q2-** Calculer la densité d du graphite et déterminer l'expression de la compacité C en fonction de l_{C-C} , la longueur de la liaison C – C dans le graphite, et du paramètre de maille c .
- Q3-** Justifier le caractère conducteur du graphite.

Le carbone graphène

On considère dès lors l'arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau dit en « nid d'abeilles ». La structure cristallographique du graphène peut être décrite par la cellule unitaire en gras (Figure 2).

¹ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666–669

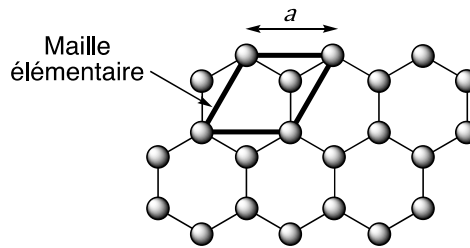


Figure 2. Structure du graphène

Q4- À quelle famille de cristaux appartient le graphène ?

Q5- Déterminer le nombre d'atomes de carbone dans la maille, la coordinence du carbone dans cet environnement et les coordonnées des atomes définissant la maille.

Q6- Calculer la densité surfacique des atomes de carbone dans une monocouche de graphène.

2. Quelques exemples d'applications du graphène

Dans les batteries lithium-ion

Les batteries utilisées couramment dans les véhicules électriques, mais également dans d'autres applications comme les téléphones portables, sont de type lithium-ion. Elles présentent l'avantage d'avoir une très grande énergie massique, comprise entre 90 et 180 Wh · kg⁻¹. De plus, ces batteries, même déchargées, délivrent toujours la même puissance, ce qui permet une utilisation dans les mêmes conditions, quel que soit le niveau de charge. Le principe général d'une batterie lithium-ion est basé sur l'échange réversible des ions lithium entre une électrode positive en oxyde métallique (MO₂) et une électrode négative en graphite qui va stocker les atomes de lithium pendant la charge (Figure 8).

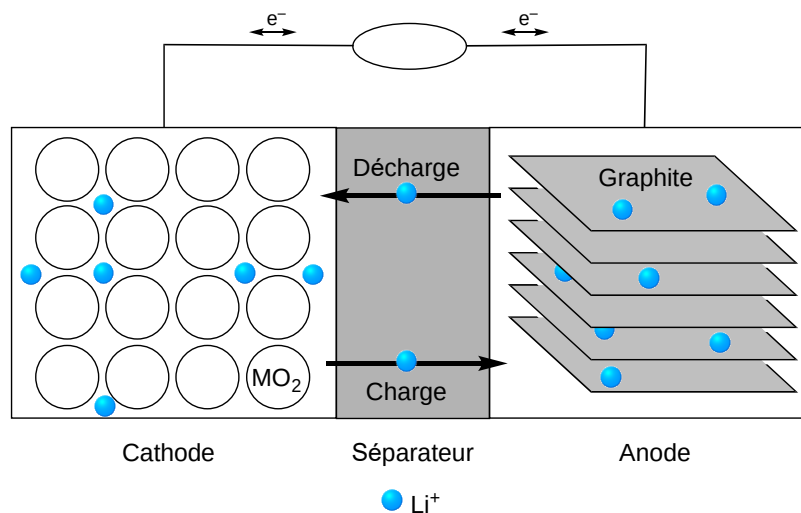


Figure 8. Représentation schématique d'une batterie Li-ion.

Q15- L'une des électrodes est en graphite dans lequel sont insérés les ions lithium. Justifier le fait que le graphite est un matériau adapté à l'insertion des ions lithium.

Q16- À l'état totalement chargé, la structure du composé est LiC_6 . Écrire la demi-équation électronique à cette électrode lors de la charge et de la décharge en précisant son signe.

Q17- La seconde électrode peut être en oxyde de cobalt (CoO_2) qui, après insertion des ions lithium, forme l'oxyde lithié LiCoO_2 . Montrer que c'est l'élément cobalt qui change de nombre d'oxydation. Donner la demi-équation électronique associée au couple considéré lors de la charge et de la décharge à l'électrode en précisant son signe.

Q18- Donner l'équation bilan lors du fonctionnement de la batterie en charge et en décharge.

Q19- Déterminer l'expression de la capacité de la batterie (en $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$) en fonction du nombre d'électrons échangés, de la constante de Faraday et de la masse molaire du matériau d'insertion (le graphite).

Pour le véhicule considéré, équipé d'une batterie lithium-ion dont les caractéristiques sont fournies dans le Document 2, la jauge d'autonomie de la batterie indique 20 %. Son conducteur souhaite la recharger et pour cela, il utilise une borne de recharge qui fournit une puissance constante de 7,40 kW en délivrant un courant électrique d'intensité constante de 32,0 A.

Q20- Calculer l'énergie massique maximale de la batterie considérée (Document 2). Commenter.

Q21- Calculer l'énergie emmagasinée par la batterie lors de sa charge pour passer d'un SOC de 20 % à 80 % et définir le rendement de la charge, puis le calculer. Commenter cette valeur.

Document 2. Caractéristiques de la batterie Li-ion du véhicule électrique.

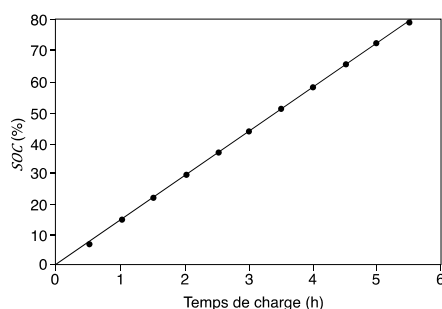
La technologie lithium-ion est communément utilisée dans les batteries des voitures électriques. Les principales caractéristiques d'une batterie Li-ion présente dans le véhicule électrique considéré dans cette étude sont les suivantes :

Énergie utilisable (kWh)	41
Tension totale (V)	400
Nombre de cellules	192
Masse de la batterie (kg)	305

Une des caractéristiques essentielles d'une batterie est son état de charge SOC (State Of Charge) et sa variation en fonction du temps. Il varie de 0 % (batterie déchargée) à 100 % (batterie entièrement chargée). Le SOC est directement lié à l'énergie emmagasinée par la batterie. L'énergie maximale qui peut être emmagasinée représente son énergie utilisable.

$$\text{SOC} = \frac{\text{énergie emmagasinée par la batterie}}{\text{énergie maximale que peut emmagasiner la batterie}} \times 100$$

Pour la batterie considérée, la variation du SOC en fonction du temps de charge de la batterie est donnée dans la figure suivante :



Récemment, Wang et coll., en utilisant une anode composée de feuillets de graphène et de SnO_2 sont parvenus à réaliser une batterie dont la capacité spécifique est de $635 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles charge/décharge, la capacité spécifique étant à l'origine de $784 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.² La diminution de la capacité spécifique est liée à la grande surface spécifique du graphène et est due à la perte irréversible d'ions lithium, du fait de la décomposition de l'électrolyte, qui précipite et passive la surface de l'anode accessible pour la lithiation.

Q22- Estimer la perte de surface spécifique pour la batterie étudiée par Wang et coll.

3. Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels-Alder

Une méthode chimique peut également être employée pour produire du graphène via une réaction Diels-Alder réversible à partir du graphite. Le graphite est mis en réaction avec le tétracyanoéthylène (TCNE) conduisant à des adduits de Diels-Alder graphite-TCNE par formation de liaisons covalentes sur les feuillets de graphène (Schéma 1).³ La fixation de ces groupements volumineux sur les feuillets de graphène entraîne l'éloignement des feuillets et permet une exfoliation mécanique par sonication en adduits de graphène-TCNE. Le graphène pur peut ensuite être récupéré par une réaction de rétro-Diels-Alder par chauffage à 100°C des adduits de graphène-TCNE.

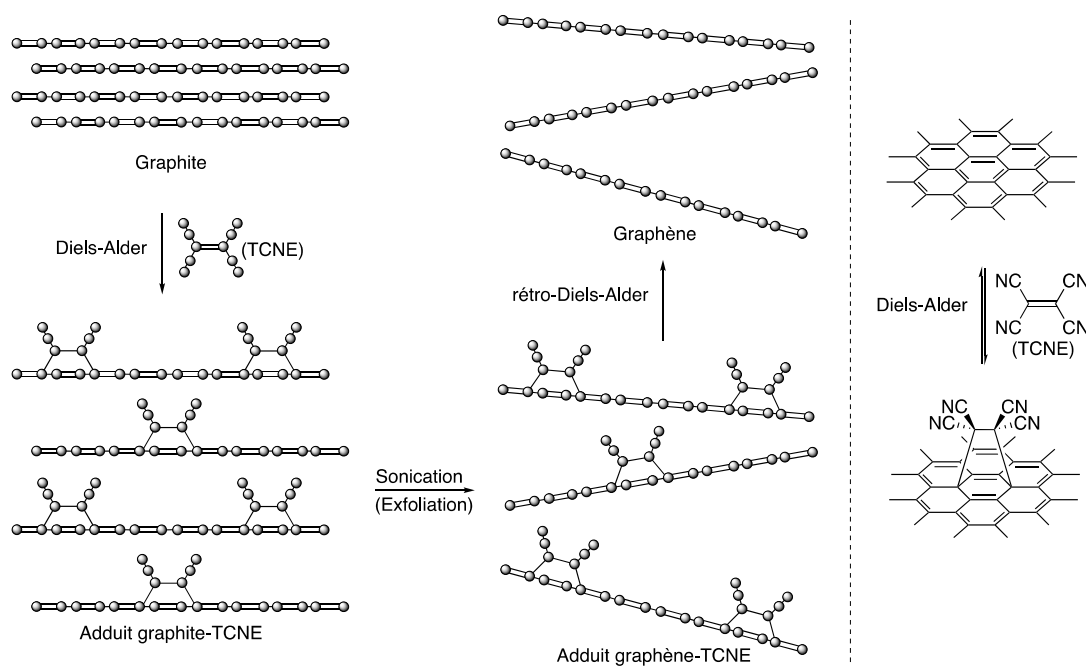


Schéma 1. Production de graphène par exfoliation du graphite via une réaction de Diels-Alder réversible

Q28- La réaction de Diels-Alder est sous contrôle orbitalaire. Justifier ce terme.

Q29- En vous appuyant sur la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'acrylate de méthyle (Figure 10), représenter les approches des molécules conduisant respectivement au produit *endo* et *exo* (voir Annexe 6 page 18).

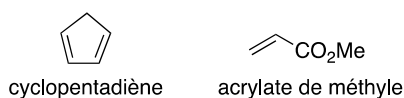


Figure 10.

² D. Wang, X. Li, J. Wang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 22149–22156.

³ Z. Ji, J. Chen, L. Huang, G. Shi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2806–2809.

Q30- Justifier que, dans la réaction de Diels-Alder, le graphène peut se comporter à la fois comme un diène et comme un diénophile.

L'anthrone (Schéma 2), et ses dérivés, se sont avérés particulièrement intéressants pour réaliser l'exfoliation du graphite, du fait de leur très grande réactivité dans les réactions de Diels-Alder. Dans les années 90, l'équipe de Rickborn a montré que l'anthrone, qui est en équilibre avec sa forme énol, le 9-hydroxyanthracène, réagit 10 000 fois plus vite que l'anthracène sur le *N*-méthylmaleimide (Schéma 2).⁴

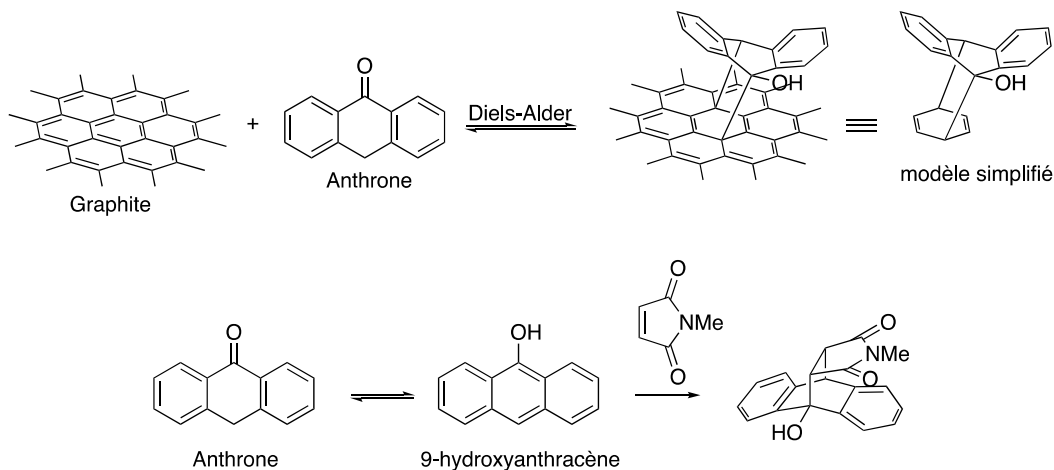


Schéma 2. Exfoliation du graphite par réaction de Diels-Alder avec l'anthrone et réactivité de l'anthrone

Q31- Justifier le fait que le 9-hydroxyanthracène réagisse plus vite que l'anthracène dans une réaction de Diels-Alder.

Q32- L'équilibre céto-énolique anthrone/9-hydroxyanthracène est fortement dépendant du solvant et il apparait que la forme cétone est favorisée dans des solvants non polaires tandis que la forme énol existe majoritairement dans des solvants tels que le DMF, la pyridine ou la triéthylamine (Figure 11). Proposer une justification.

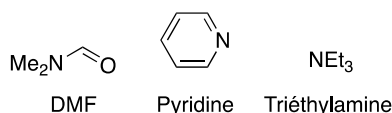


Figure 11.

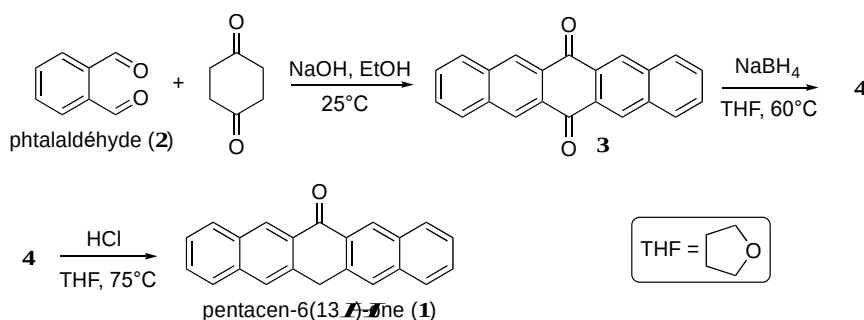
Q33- Proposer un mécanisme pour la formation du 9-hydroxyanthracène à partir de l'anthrone en milieu basique (HO^- sera utilisé comme base).

L'intérêt de la réaction de Diels-Alder est qu'elle est réversible. Après exfoliation du graphite, la réaction de rétro-Diels-Alder permet d'obtenir le graphène (Schéma 2).

Q34- Proposer un mécanisme pour cette étape de rétro-Diels-Alder en utilisant le modèle simplifié (Schéma 2).

⁴ M. Koerner, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2662–2672.

Parmi les dérivés de l'anthrone évalués pour l'exfoliation du graphite, la pentacen-6(13H)-one (**1**) s'est avérée particulièrement efficace et nous allons nous intéresser à sa synthèse à partir du phthalaldéhyde (**2**) (Schéma 3).



Q35- Proposer un mécanisme pour la première étape de la synthèse (Schéma 3) en se limitant à l'addition d'un seul équivalent de phthalaldéhyde (**2**).

Q36- Donner la structure du composé **4** obtenu par réaction de la dicétone **3** avec le borohydrure de sodium (NaBH_4) sans tenir compte de la stéréochimie.

Q37- Proposer un mécanisme pour la formation de la pentacen-6(13H)-one (**1**) à partir de **4**.

L'utilisation du borohydrure de sodium (NaBH_4) n'est pas efficace sur certains dérivés de l'anthrone comme c'est le cas pour la synthèse du composé **6** à partir de la quinone **5** (Schéma 4). Pour ces substrats faiblement réactifs, on utilise alors une réduction par le dichlorure d'étain (SnCl_2) pour obtenir intermédiairement le diol correspondant, qui, en milieu acide, conduit à la formation de **6** (Schéma 4).

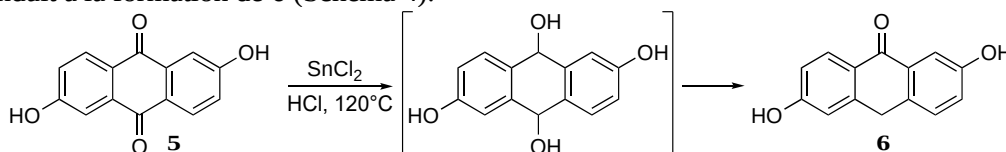


Schéma 4. Réduction d'autres quinones.

Q38- Proposer une explication justifiant la faible réactivité de NaBH_4 sur la quinone **5**.

Q39- Donner l'équation bilan de la réaction de réduction de la quinone **5** par SnCl_2 en présence de HCl (Schéma 4).

Afin de rendre la molécule soluble dans l'eau, on va lui greffer des groupements hydrosolubles pour obtenir le composé **7** (Schéma 5).

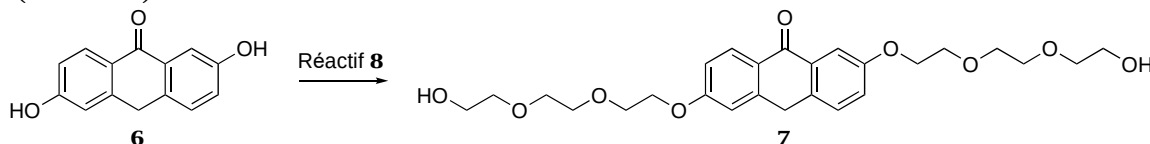


Schéma 5. Dérivé de l'anthrone hydrosoluble.

Q40- Proposer une voie de synthèse de la molécule **7** (réactif **8**).

Annexes

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Annexe 2. Données numériques.

Numéros atomiques : C ($Z = 6$)

Longueur de la liaison C – C dans le graphite ou le graphène : $l_{\text{C-C}} = 0,14 \text{ nm}$.

Distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite : $d = 0,34 \text{ nm}$.

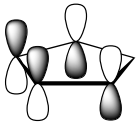
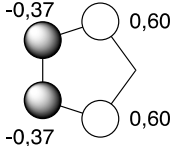
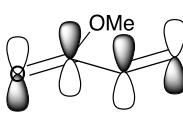
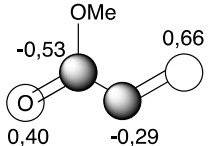
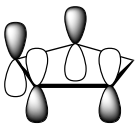
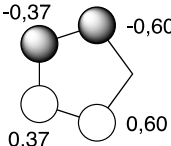
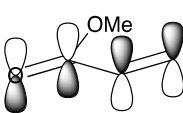
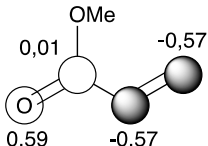
Masse volumique de l'eau à 298 K : $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Rayon atomique du lithium : $r_{\text{Li}} = 0,15 \text{ nm}$, rayon ionique du lithium : $r_{\text{Li}^+} = 0,08 \text{ nm}$

Annexe 4. Potentiels standard.

$E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

Annexe 6. Orbitales frontalières simplifiées, énergies (en eV) et coefficients du cyclopentadiène et de l'acrylate de méthyle.

	Cyclopentadiène			Acrylate de méthyle		
	Perspective	Vue dessus	Énergie (eV)	Perspective	Vue dessus	Énergie (eV)
BV			0,48			-0,01
HO			-9,08			-11,07