

Première partie : L'hydrogène , de la production aux applications

1. Production du dihydrogène

I1. La constante d'équilibre K_1° est définie par la relation : $\Delta_r G^\circ (T) = -RT \ln K_1^\circ(T)$
et par ailleurs , à partir des grandeurs fournies :

$$\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{206,1 \text{ kJmol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum v_i S_i^\circ = 3 S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CH}_4) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +214,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ (298) = 142,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\mathbf{K_1^\circ (298) = 1,18 \cdot 10^{-5}}$$

Cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée à 298 K

I2. La réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) , aussi d'après la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$,
 K° est une fonction croissante de T : **la réaction est favorisée par une élévation de température** .

Par analogie , pour la réaction 2 $\Delta_r H^\circ_2 = -41,2 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta_r H^\circ_2 < 0$:

La réaction 2 est favorisée par une diminution de température .

On se place dans le **cadre de l'approximation d'Ellingham** : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température
(au moins sur l'intervalle [298 , 1150 K] ,

Deux démarches peuvent être présentées :

1) Par intégration de la loi de Van't Hoff , on obtient :

$$\ln K^\circ(1150) - \ln K^\circ(298) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1150} \right)$$

A.N . $\ln K^\circ (1150) = 4,23$ ou **$K_1^\circ (1150) = 68,8$**

2) On calcule $\Delta_r G^\circ$ à 1150 selon $206,1 \cdot 10^3 - 214,4 \cdot 1150 = -40460 \text{ Jmol}^{-1}$

Puis $-RT \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ$, on retrouve $\ln K^\circ (1150) = 4,23$

I3. On considère le système chimique siège des deux réactions :

Paramètres intensifs : T , P , 5 fractions molaires N = 7

Relations à l'équilibre : $\sum x_{\text{igaz}} = 1$, LAM pour chaque réaction R = 3

D'où **variance = N - R = 4** : Il est donc possible de choisir trois paramètres sans entraîner de rupture d'équilibre (en atteignant les deux équilibres simultanément). Ces paramètres sont classiquement P, T et les fractions molaires des réactifs (proportions des réactifs)

I4. La justification de cette réponse suppose une présentation précise de la démarche

On envisage la transformation suivante :



La condition d'évolution s'écrit $\Delta_r G_2 d\xi < 0$.

Dans un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{P(\text{CO})P^3(\text{H}_2)}{P(\text{CH}_4)P(\text{H}_2\text{O})P^{\circ 2}} = \frac{n(\text{CO})n^3(\text{H}_2)}{n(\text{CH}_4)n(\text{H}_2\text{O})n_{\text{tot}}^2} \frac{P^2}{P^{\circ 2}}$

Or $K^\circ = Q_{r1}$, d'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = 2RT \ln \left(\frac{n_{\text{tot}1}}{n_{\text{tot}2}} \right)$; $n_{\text{tot}2} = n_{\text{tot}1} + n(\text{N}_2) > n_{\text{tot}1}$

Ainsi, $\Delta_r G_2 < 0$

En conclusion, l'introduction de diazote de déplacer l'équilibre (1) dans le sens direct.

I5. Initialement, on introduit du méthane et de l'eau à l'état gazeux. Soit n_0 le nombre total de moles de gaz introduites et y le taux de H_2O .

En introduisant les avancements x_1 et x_2 des deux réactions, on peut dresser le bilan de matière suivant à l'équilibre :

	CH_4	H_2O	CO	CO_2	3H_2	n_{tot}
$t=0$	$n_0(1-y)$	n_0y				n_0
$t_{\text{equilibre}}$	$n_0(1-y) - \xi_1$	$n_0y - \xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	ξ_2	$3\xi_1 + \xi_2$	$n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2$

Alors les pourcentages molaires à l'état final peuvent s'exprimer en fonction de ξ_1 et ξ_2 :

$$\begin{aligned} \% \text{CO}_2 &= \frac{\xi_2}{n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2} & \% \text{H}_2 &= \frac{3\xi_1 + \xi_2}{n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2} & \% \text{CO} &= \frac{\xi_1 - \xi_2}{n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2} \\ \% \text{H}_2\text{O} &= \frac{n_0y - \xi_1 - \xi_2}{n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2} & \% \text{CH}_4 &= \frac{n_0(1-y) - \xi_1}{n_0 + 2\xi_1 - 3\xi_2} \end{aligned}$$

En utilisant les proportions molaires des produits, on peut déterminer les valeurs des avancements volumiques :

$$\frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_2} = \frac{8}{6,5} \quad \text{ou} \quad \frac{3\xi_1 + \xi_2}{\xi_2} = \frac{50}{6,5} \quad \text{soit} \quad \frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{14,5}{6,5} \approx 2,23$$

$$\frac{n_0(1-y) - \xi_1}{\xi_2} = \frac{2}{6,5} \quad \text{d'où} \quad \frac{n_0(1-y)}{\xi_2} = 2,54$$

$$\text{et} \quad \frac{n_0y - \xi_1 - \xi_2}{\xi_2} = \frac{34,5}{6,5} \quad \text{ou} \quad \frac{n_0y - \xi_1 - \xi_2}{\xi_2} = \frac{34,5}{6,5} \quad \text{soit} \quad \frac{n_0y}{\xi_2} = 8,53$$

Finalement $(1-y)/y = 2,54 / 8,53$ et $y = 0,77$

Le mélange initial était constitué de 77% d'eau et 23% de méthane

Le taux de conversion du méthane est défini par $\tau = \frac{n_i(\text{CH}_4) - n(\text{CH}_4)}{n_i(\text{CH}_4)}$

I6. La combustion du méthane a pour équation bilan $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

La chaleur dégagée par cette réaction s'exprime selon $Q_{\text{dégagée}} = -n(\text{CH}_4) \Delta_r H^\circ$ et $n(\text{CO}_2 \text{ formé}) = n(\text{CH}_4)$

Par ailleurs pour la réaction (1), l'énergie thermique nécessaire à la formation de n mole de H_2 s'exprime selon $Q' = \xi \Delta_r H_1^\circ = (n/3) \Delta_r H_1^\circ$

On en déduit $-n(\text{CO}_2) \Delta_r H^\circ = (n/3) \Delta_r H_1^\circ$

Pour 1 g de H_2 , $n = 1/2 = 0,5$ $n(\text{CO}_2) = 0,043$

Et $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ gmol}^{-1}$ soit $m(\text{CO}_2) = 1,892 \text{ g}$

I7. A l'anode on a l'oxydation de H_2O soit $4 \text{HO}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}$

A la cathode on a la réduction de H_2O soit $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$

L'équation de fonctionnement de l'électrolyse est $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$

Soit $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur :

$$\Delta_r G = -4 F (E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}) = -4F (E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}})$$

Et si E désigne la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse $E = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}}$, tension que l'on doit imposer

$$\Delta_r G = +4 F E \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r G}{dT} = -\Delta_r S \quad \text{d'où} \quad \frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta_r S}{4F}$$

La tension à imposer dépend de la température.

Lors l'électrolyse de l'eau, il y a une augmentation du nombre d'entités gazeuse donc $\Delta_r S$ est positif. D'après la question 10, travailler à haute température réduit la tension minimale à appliquer aux bornes de la cellule. Cela augmente aussi les vitesses des réactions aux électrodes.

II. Purification du dihydrogène

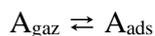
I9. Les gaz d'impureté sont fixés par **physisorption** : il n'y a pas de liaison covalente entre les gaz et l'adsorbant. Les seules interactions à envisager sont des **interactions intermoléculaires faibles** : liaisons de type Van der Waals ou liaison.

Pour des molécules apolaires telles que N_2 ou CO_2 , les interactions seront d'autant plus fortes que l'adsorbant sera lui-même apolaire.

Mais pour HCl , molécule polaire et pouvant donner lieu à des liaisons H, il est préférable d'avoir un adsorbant polaire et pouvant donner lieu à des liaisons H, adsorbant différent du premier.

I10. La molécule de H_2 est apolaire mais surtout elle est **moins polarisable** que les autres ; les interactions de type Debye et London dépendant de la polarisabilité seront alors d'intensité plus faible.

I11. Pour un gaz A, l'équilibre gaz/molécule adsorbée peut être modélisée par



$$\text{A l'équilibre} \quad K^\circ = a(\text{A}_{\text{ads}}) / (P_{\text{A}}/P^\circ) \quad \text{soit} \quad a(\text{A}_{\text{ads}}) = K^\circ P_{\text{A}}/P^\circ$$

Il apparaît alors que si P_{A} augmente, l'activité et donc la quantité de A adsorbée augmente.

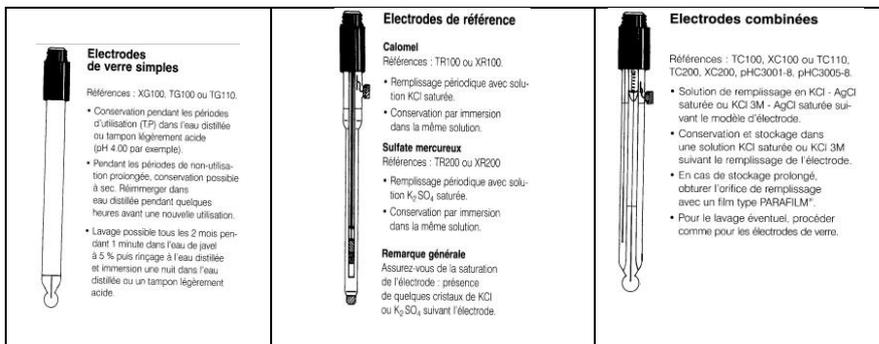
P élevée : équilibre déplacé dans le sens de l'adsorption

P faible : équilibre déplacé dans le sens inverse.

I12. La mesure du pH est un exemple de potentiométrie : elle consiste à mesurer une différence de potentiel entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) :

l'électrode de verre et une électrode de référence, ECS (électrode au calomel saturé)

Electrode de verre	ECS	Electrode de verre combinée
--------------------	-----	-----------------------------



La mesure peut se faire à partir de l'électrode de verre combinée contenant à la fois l'électrode de verre et l'électrode de référence

I13. En se référant aux données on constate que le sulfure d'hydrogène a un comportement de diacide . Alors lors de l'introduction de la solution de soude , on peut envisager deux réactions :



La deuxième réaction n'est pas quantitative : elle ne peut pas servir de support à un dosage .

En conclusion , on ne peut doser que la première acidité : un seul saut peut être envisagé.

I14. Si on considère le système avant l'équivalence , il est constitué de

H₂S avec une quantité de matière C_aV₀ - C_bV

HS⁻ avec une quantité C_bV

Pour ce mélange la réaction prépondérante a pour bilan H₂S + HS⁻ = HS⁻ + H₂S K^o = 1

On pourrait envisager la réaction analogue à une amphotérisation : 2HS⁻ = H₂S + S²⁻

Pour cette réaction K^o = K_{a2} / K_{a1} = 10⁻⁶ ; elle est moins favorisée .

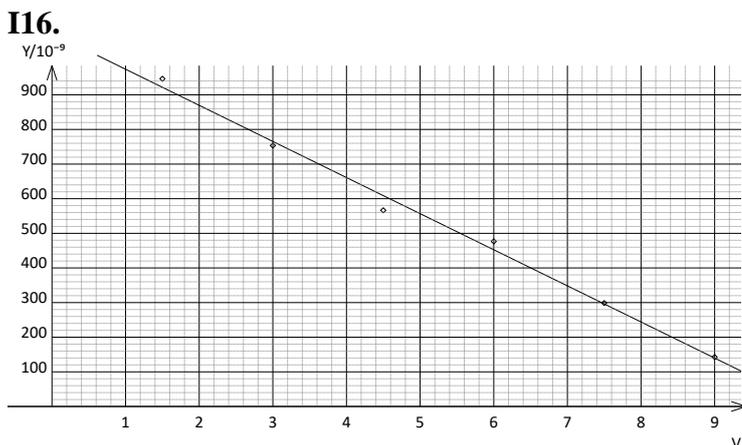
La réaction prépondérante ne modifie pas les quantités de matière . La constante d'équilibre K_{a1} s'exprime alors selon

$$K_{a1} = \frac{h[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{h(C_b V)}{C_a V_0 - C_b V}$$

De plus la relation él équivalence s'écrit C_aV₀ = C_b V_e d'où

$$K_{a1} (V_0 - V) = h V$$

I15. On trace les variations de h V en fonction de V ; on doit trouver une droite qui couple l'axe des abscisses pour V = V_e et dont le coefficient directeur s'identifie à - K_a.



Ecart-type sur Y=28,02 10⁻⁹
 Intervalle de confiance à 95%
 a=(-104 ±12)10⁻⁹ S.I.
 b=(1,08 ±0,07)10⁻⁶ S.I.

On en déduit
K_A = 1,04.10⁻⁷ ou pK_A = 7
 V_e = 1,08.10⁻⁶ / 1,04.10⁻⁷
V_e = 10,38 mL

La concentration C_a se déduit de la relation à l'équivalence, relation qui se déduit de la réaction support du dosage, réaction (a) :

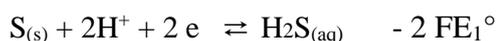
$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{H}_2\text{S})_0 \quad \text{soit} \quad C_a V_0 = C_b V_e$$

Par ailleurs le volume équivalent se déduit de la courbe de dosage en appliquant la méthode des tangentes :
 $V_e = 10,4 \text{ mL}$

$$C_a = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

I17. La réponse à la question nécessite de connaître la constante d'équilibre de la réaction $\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$

On la décompose en utilisant les demi réactions électroniques :



$$D'où \quad - RT \text{Ln} K^\circ = 2F (E_2^\circ - E_1^\circ) \quad \text{ou à } 25^\circ \text{C} \quad \boxed{0,06 \log K^\circ = -2 (E_2^\circ - E_1^\circ)}$$

$$A.N. \quad K^\circ = 10^{-1}$$

$$\text{Par ailleurs} \quad K^\circ P(\text{H}_2\text{S}) / P^\circ = [\text{H}_2\text{S}] / C^\circ$$

$$\boxed{[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}$$

I18. Compte tenu des propriétés acides de H_2S , la solubilité s'exprime selon

$$s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

$$\text{soit} \quad \boxed{s = [\text{H}_2\text{S}] \left(1 + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} + \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right) = K^\circ \frac{P(\text{H}_2\text{S})}{P^\circ} C^\circ \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} \right)}$$

La solubilité augmente quand h diminue, c'est-à-dire quand pH augmente

I19. Pour les espèces acide-base associées au sulfure d'hydrogène : H_2S , HS^- et S^{2-} , le soufre est au degré d'oxydation -II.

Pour les espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} , le soufre est au degré d'oxydation +VI

Et enfin S correspond à un degré d'oxydation égal à 0.

Pour placer les espèces dans les différents domaines, on fait appel aux règles classiques :

Deux espèces à des degrés d'oxydation différents sont séparées par une frontière non verticale et le degré d'oxydation augmente lorsque le potentiel augmente.

Une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation et lorsque le pH augmente, le caractère basique augmente aussi.

(on retrouve les diagrammes de prédominance selon le pH)

Conclusion :

do = VI	HSO_4^- (1)	SO_4^{2-} (2)	
do = 0	S (3)		
do = -II	H_2S (4)	HS^- (5)	S^{2-} (6)

A $\text{pH} = 10$, la seule frontière (non verticale) est associée au couple $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$

Demi réaction électronique : $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Relation de Nernst à } 25^\circ\text{C} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^9}{[\text{HS}^-]} \right)$$

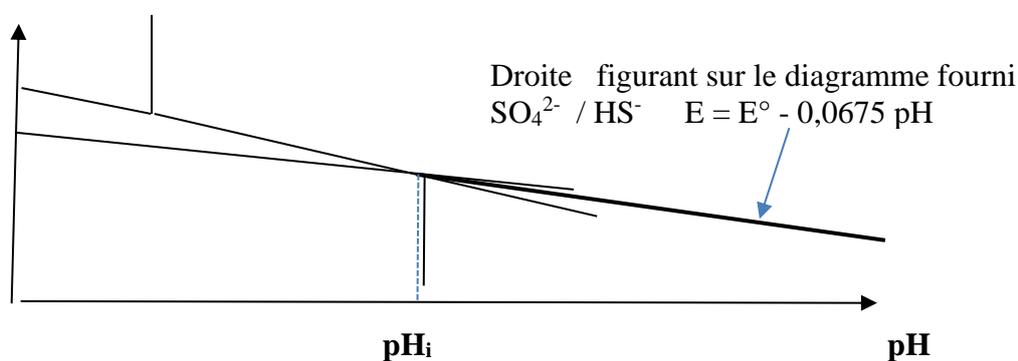
Convention à la frontière $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HS}^-]$ d'où l'équation $E = E^\circ - 0,0675 \text{ pH}$ (V)

Reste à déterminer $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-)$ à partir des potentiels redox fournis, c'est-à-dire :
 $E^\circ(\text{S} / \text{H}_2\text{S})$ et $E^\circ(\text{HSO}_4^- / \text{S})$

Pour cela on utilise le point d'intersection des droites délimitant le domaine du soufre (domaine 3).

couple		Equation de la frontière
$\text{HSO}_4^- / \text{S}$	$\text{HSO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E_2 = E_2^\circ - 0,07 \text{ pH} + 0,01 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ)$
$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E_2' = E_2^{\circ\prime} - 0,08 \text{ pH} + 0,01 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ)$
Continuité du potentiel à $\text{pH} = \text{pKa}1 = 1,8$ $E_2 = E_2'$: $E_2^\circ - 0,07 \text{ pH} = E_2^{\circ\prime} - 0,08 \text{ pH}$ soit $E_2^{\circ\prime} = E_2^\circ + 0,01 \text{ pH} = 0,34 + 0,01 * 1,8 = \mathbf{0,358 \text{ V}}$		
$\text{S} / \text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_1 = E_1^\circ - 0,06 \text{ pH} - 0,06 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ)$
S / HS^-	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}$	$E_1' = E_1^{\circ\prime} - 0,03 \text{ pH} - 0,03 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ)$
Continuité du potentiel à $\text{pH} = \text{pKa}1 = 7$ $E_1 = E_1'$: $E_1^\circ - 0,06 \text{ pH} = E_1^{\circ\prime} - 0,03 \text{ pH}$ soit $E_1^{\circ\prime} = E_1^\circ - 0,03 \text{ pH} = 0,14 - 0,03 * 7 = \mathbf{-0,07 \text{ V}}$		

- pH du point d'intersection : $E_2' = E_1'$ ou
 $E_2^{\circ\prime} - 0,08 \text{ pH}_i + 0,01 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ) = E_1^{\circ\prime} - 0,03 \text{ pH}_i - 0,03 \log(\text{C}_s / \text{C}^\circ)$ Soit **$\text{pH}_i = 6,96$**
- Ordonnée du point d'intersection : (à partir de E_2' ou E_1') : **$-0,2188 \text{ V}$**



Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_i$, les deux droites sont remplacées par la droite relative au couple $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$ (phénomène de dismutation ...).

Le point d'intersection précédent se trouve sur cette dernière droite, d'où

$$E^\circ - 0,0675 * 9,9 = -0,354 \quad \text{soit finalement} \quad \boxed{E^\circ = 0,251 \text{ V}}$$

Et **équation de la droite frontière relative à $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$: $0,251 - 0,0675 \text{ pH}$ (V)**

Le domaine d'existence du soufre se termine par un point à l'intersection de 3 droites dont aucune n'est verticale, ce qui est caractéristique d'un phénomène de dismutation.

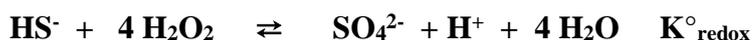
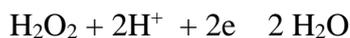
En milieu basique, le soufre se dismute en SO_4^{2-} et HS^- ou S^{2-}

I20. Le soufre comme l'oxygène ont 6 électrons de valence

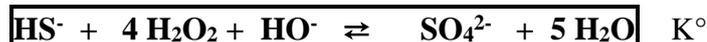
	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Nombre de doublets	$(5 * 6 + 2) / 2 = 16$	$(10 * 6 + 2) / 2 = 31$

Structure de Lewis		
do (S)	VI	VI Les O en pont un degré d'oxydation - I $2do + 6 * (-II) + 2 (-I) = -2$

I21. A pH = 10 , le sulfure d'hydrogène se trouve sous la forma prépondérante HS⁻ et est oxydé en SO₄²⁻ par H₂O₂ :



Enfin en milieu basique :



La constante d'équilibre de la réaction globale K[°] vérifie $K^\circ = K_{\text{redox}}^\circ / K_e^\circ$

Avec , à 25 ° C $0,06 \log K_{\text{redox}}^\circ = 8$ ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{SO}_4/\text{HS}^-}$)

A.N. $\log K_{\text{redox}}^\circ = 202$ et $\boxed{\log K^\circ = 216}$!!

La réaction est largement quantitative , elle peut servir de support à un dosage !!

I22. Dans solution initiale à pH = 10 , le bilan des espèces redox est le suivant :

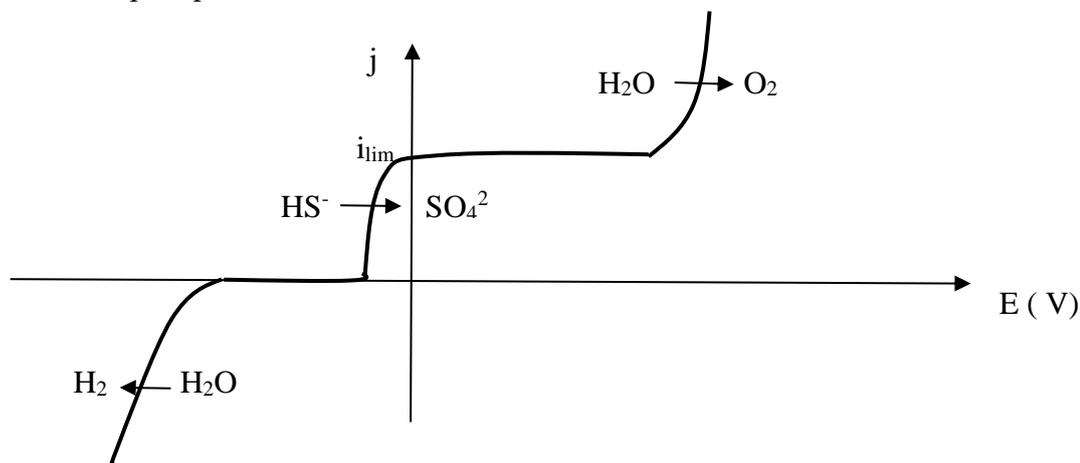
Oxydants	Réducteurs
H ₂ O (vis-à-vis du couple H ₂ O / H ₂)	H ₂ O (vis-à-vis du couple O ₂ / H ₂ O) HS ⁻ (vis-à-vis du couple SO ₄ ²⁻ / HS ⁻)
Espèces susceptibles d'être réduites Branche cathodique i < 0	Espèces susceptibles d'être oxydées Branche anodique i > 0

Analyse de la courbe :

Pour i < 0 , le seule réduction possible est celle de l'eau

Pour i > 0 , on a deux réactions d'oxydation possibles , ce qui est conforme à l'observation de 2 vagues .

Pour l'eau solvant , on ne peut pas avoir de limitation en courant , d'où :



I23. La valeur limite est obtenue en prenant la limite pour θ infini :

$$J_{\text{alim}} = k_{\text{red}} [\text{Red}] \quad \text{soit ici} \quad j_{\text{a lim}} = k_{\text{HS}} [\text{HS}^-]$$

Ainsi pour la courbe tracée

i_{lim} est en particulier proportionnelle à la concentration en solution de HS^-

I25 En utilisant la réaction de dosage :



Le bilan de matière en fonction du volume V de solution d'eau oxygénée s'écrit

	$V=0$	$V < V_e$	$V=V_e$	$V > V_e$
HS^-	$n_0 = C_a V_0$	$n_0 - C_{\text{ox}} V/4$	-	-
SO_4^{2-}	-	$C_{\text{ox}} V/4$	$C_{\text{ox}} V_e/4 = n_0$	$C_{\text{ox}} V_e/4 = n_0$
H_2O_2	-	-	-	$C_{\text{ox}}(V - V_e)$
	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O

HS^- , H_2O_2 et l'eau sont les espèces électroactives à considérer

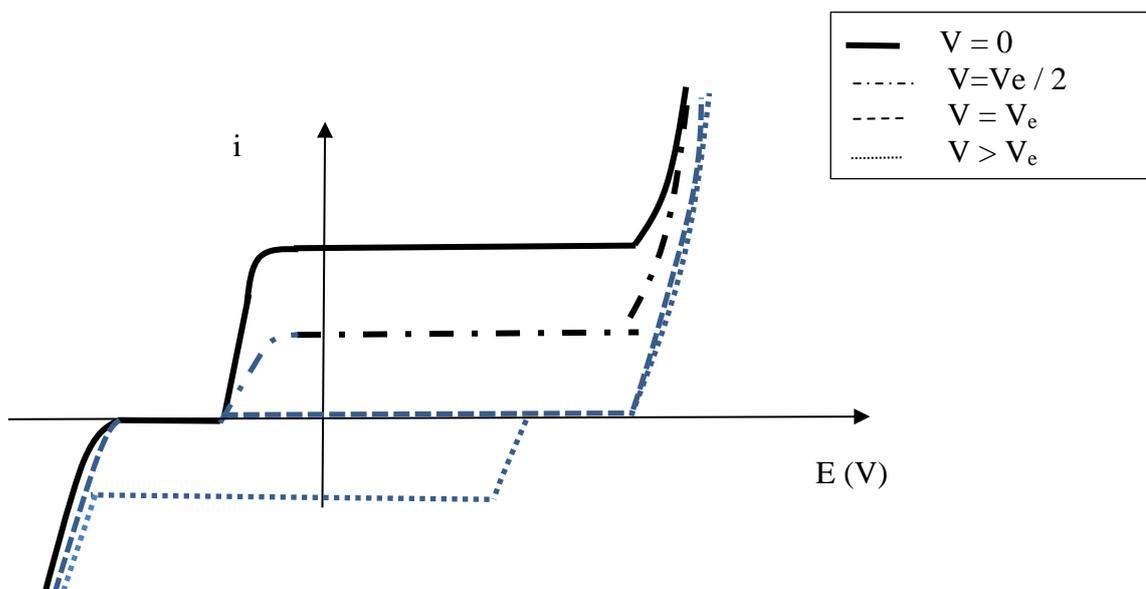
I26. Pour $V=0$ et $V < V_e$, on retrouve les mêmes espèces électroactives qu'à la question Q9 et donc la même allure de courbe, seule la valeur de i_{lim} est modifiée puisque la concentration en HS^- diminue.

Pour $V = V_e / 2$; $[\text{HS}^-] = 0,5 [\text{HS}^-]_0$ d'où $i_{\text{lim}}(V_e/2) = 0,5 i_{\text{lim}}(V_0)$

Pour $V = V_e$, la seule espèce électroactive est l'eau (SO_4^{2-} est supposée inerte) d'où uniquement les branches anodique et cathodique relatives à l'eau

Pour $V > V_e$, en plus de l'eau, on trouve H_2O_2 comme oxydant potentiel, on a donc une vague dans la branche cathodique

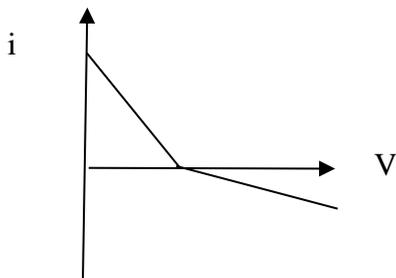
Allure :



I27. En imposant le potentiel $0,2 \text{ V}$, la vitesse d'oxydation de HS^- s'identifie à la vitesse limite et par conséquent, la position du palier sera un indicateur de la concentration en HS^- dans la solution.

Pour $V < V_e$, $i_{\text{mesurée}} = i_{\text{lim}} = k_{\text{HS}} [\text{HS}^-]$: i_{lim} diminue et > 0

Pour $V > V_e$, en faisant l'hypothèse que les courbes sont bien positionnées comme ci-dessus, on aura $i_{\text{mesurée}} = i_{\text{lim}}$ associée à H_2O_2 : $-i_{\text{lim}} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]$, $i_{\text{lim}} < 0$ et i_{lim} diminue



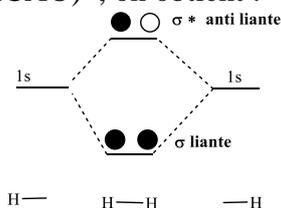
III exemple d'utilisation du dihydrogène en chimie organique

I28. En appliquant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Kleschkowski, on obtient



I29. Le complexe ne possède qu'un ligand de type anionique : Cl⁻ donc le degré d'oxydation du rhodium est + I

I30. Dans le cadre du modèle CLOA (ou LCAO), on obtient :



I31. Le fragment L₄ est situé dans le plan xy : les orbitales d du rhodium qui peuvent interagir avec les OM des ligands doivent donc aussi se développer dans ce plan. Ainsi on ne peut envisager à priori des interactions qu'avec d_{x²-y²}; d_{xy} et d_{z²}. Cependant la partie de l'orbitale d_{z²} se trouvant dans le plan xy est très limitée, d'où un recouvrement faible s'il est possible.

Pour l'orbitale d_{xy} par exemple :

d _{xy} OL ₁	d _{xy} OL ₂	d _{xy} OL ₃	d _{xy} OL ₄
S = 0	S = 0	S = 0	S = 0
Conclusion : d _{xy} ne peut se recouvrir avec aucune des OM du fragment L ₄			

Et finalement en se basant sur les arguments de symétrie, on parvient à la conclusion suivante :

Les orbitales atomiques d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} ne peuvent interagir avec aucune des orbitales de L₄ : on doit observer trois orbitales non liantes dégénérées pour le complexe ML₄.
L'orbitale d_{x²-y²} ne peut interagir qu'avec OL₄
L'orbitale d_{z²} ne peut interagir qu'avec OL₁

I32. Les conclusions précédentes sont bien compatibles avec le diagramme fourni :

les OM ψ₁, ψ₂, ψ₃ s'identifient aux orbitales non liantes : elles sont dégénérées comme pour le rhodium.

les OM ψ₄ et ψ₅, ψ₃ sont les orbitales résultant des interactions d_{x²-y²} - OL₄ et d_{z²} - OL₁.

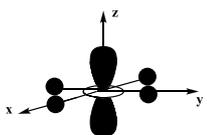
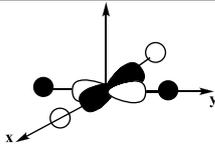
Plus précisément vu leurs positions relatives par rapport aux orbitales d du rhodium et des OM de L₄, elles correspondent au recouvrement en opposition de phase.

Enfin le recouvrement $d_{z^2} - OL_1$ étant plus faible que le recouvrement $d_{x^2-y^2} - OL_4$, l'orbitale ψ_4 plus basse en énergie lui correspond.

► Les orbitales figurant dans l'encadré constituent le bloc d pour le complexe ML_4 .

Pour déterminer la HO et la BV, il faut procéder au remplissage des OM, ce qui pose la question du nombre d'électrons à répartir. Ces électrons sont ceux qui correspondent à la configuration d^x du rhodium, c'est-à-dire ($n_{valence} - d_o = 2+7 - 1$) = 8. (8 électrons à répartir dans le bloc d)

On en déduit les représentations suivantes :

HO : ψ_4	BV : ψ_5
	

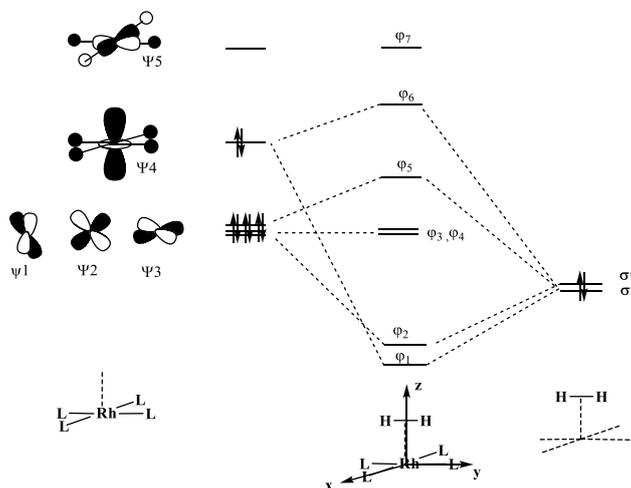
I33. Pour étudier les interactions avec les orbitales σ et σ^* de H_2 , ne pas perdre de vue la géométrie de l'approche de H_2 ...

Par ailleurs, on suppose que ces orbitales sont plus basses en énergie que celles du bloc d du complexe.

Toujours en se basant sur les arguments de symétrie, on trouve

Un recouvrement possible entre la HO du complexe ML_4 et σ (recouvrement de type σ)
 Un recouvrement possible entre la d_{yz} du complexe ML_4 et σ^* (recouvrement de type π)
 les autres orbitales restant non liantes

Ainsi on peut proposer le diagramme d'interaction suivant :



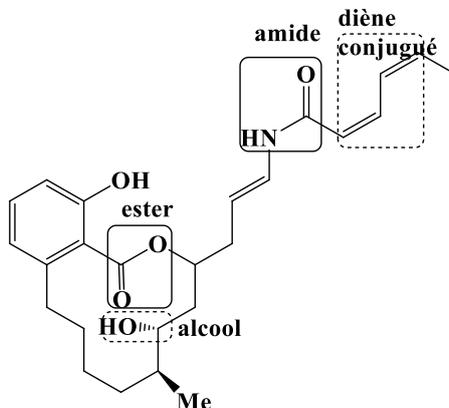
La répartition des ($8+2= 10$) électrons montre que l'OM ϕ_2 est occupée, ce qui revient à **peupler l'antiliante** de H_2 (phénomène de rétrodonation), d'où l'affaiblissement de la liaison et le caractère dissociatif de l'addition de H_2

Deuxième partie : Synthèse des salicylihalamides A et B

CCINP , PC , 2024

1. Structure du (-)-salicylihalamide A

Q26 . Groupes fonctionnels :



Q27 . La justification des stéréodescripteurs suppose d'établir le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog

C ₁₃	C ₁₅
OH > C₁₂ > C₁₄ > H	O > C₁₄ > C₁₆ > H
R	S

2. Réaction de couplage de Stille

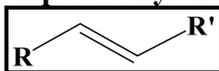
Q28. Etape a : augmentation de l'indice de coordination de 2 unités , augmentation du do du palladium de 2 donc **addition oxydante**

Etape d : Diminution de l'indice de coordination de 2 unités , diminution du do du palladium de 2 donc **élimination réductrice**

Q29. Catalyseur : il doit être régénéré : **Pd (PPh₃)₂**

Pd(OAc)₂ : **précurseur du catalyseur**

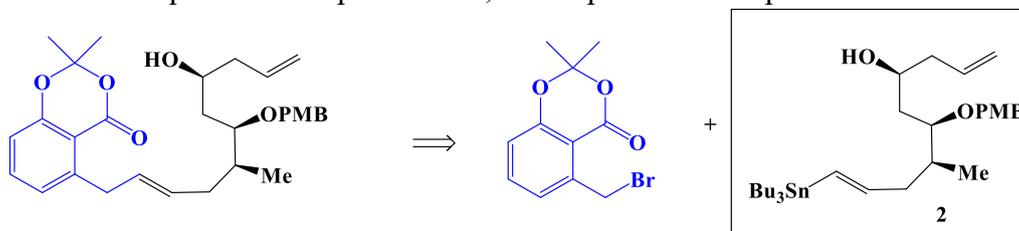
Q30. L'élimination réductrice conduit au composé éthylénique



Q31. Le bilan des espèces entrantes et sortantes permet d'écrire l'équation bilan :



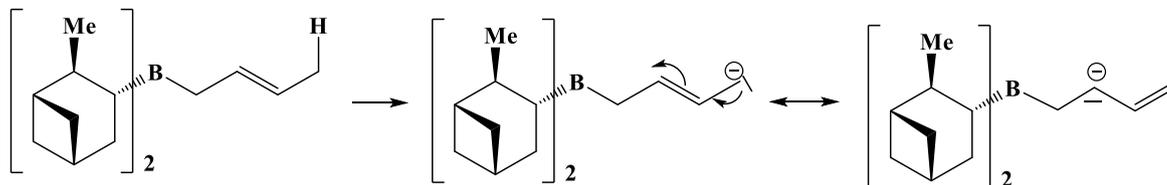
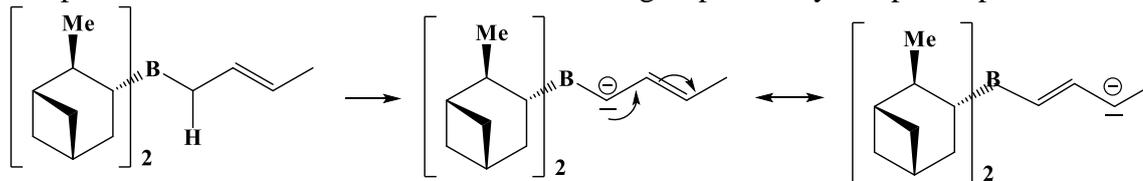
Q32. Conformément à l'équation bilan précédente, le composé 2 admet pour structure :



3. Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane

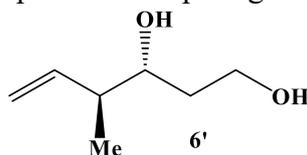
Q33. Pour identifier le proton à caractère acide, on s'interroge sur la stabilité de la base conjuguée. L'existence de formes mésomères reste le facteur principal de stabilisation.

Les protons à caractère acide sont alors ceux des groupes méthylène portés par la double liaison C=C.



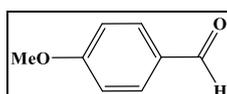
Q34. Le composé 6 a des stéréoisomères de configuration ; étant obtenu majoritairement la réaction est stéréosélective.

Q35. Le fluorure de tétrabutylammonium permet de déprotéger l'alcool :



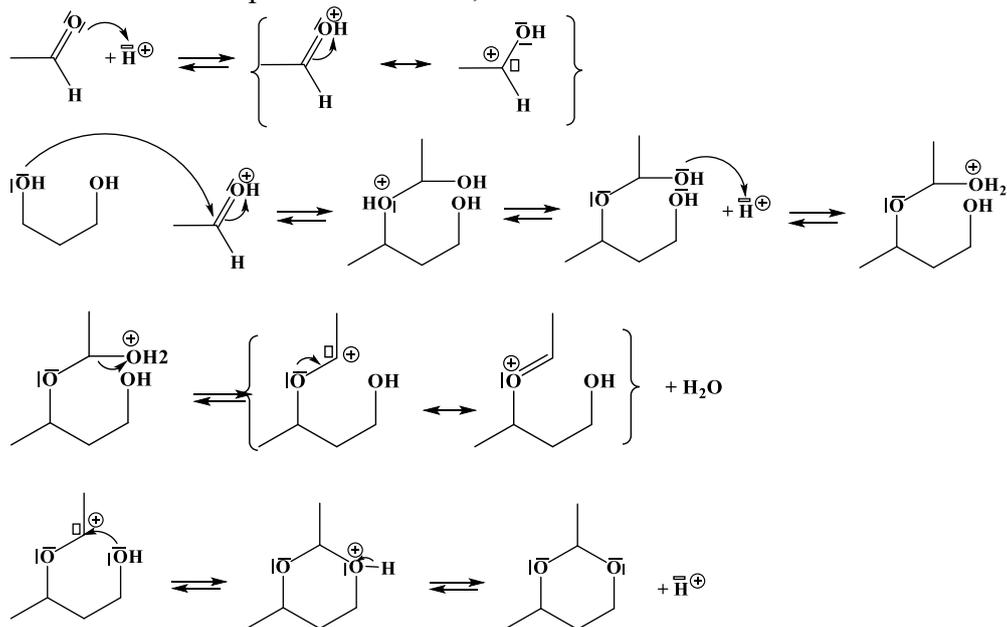
Plus précisément le composé 6' est un diol à partir duquel l'acétal 7 va être formé.

Pour cela, il faut introduire l'aldéhyde représenté ci-dessous. Pour optimiser le rendement en acétal, la réaction peut être réalisée dans un **montage de Dean Stark**, en utilisant un solvant tel que le **cyclohexane** (non miscible à l'eau et moins dense que l'eau) et en introduisant un catalyseur acide tel que l'acide paratoluène sulfonique.



Q36. Mécanisme de d'acétalisation en catalyse acide .

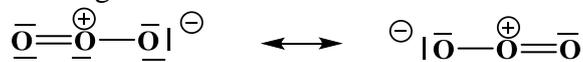
En se limitant aux parties réactives , ce mécanisme s'écrit



Q37. Il est nécessaire de connaître la structure de Lewis et la géométrie de l'ozone pour répondre à cette question .

Structure de Lewis : on compte $3 \times 6 = 18$ électrons de valence soit 9 doublets à répartir en respectant la règle de l'octet pour les trois atomes d'oxygène .

Il existe deux formes mésomères analogues :

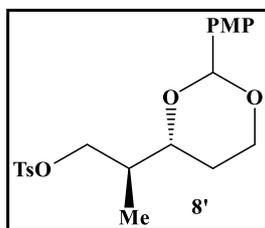


Pour l'atome d'oxygène central on a une structure VSEPR AX_2E : on prévoit une géométrie coudée autour de cet atome .

Par conséquent , en tenant compte des deux formes mésomères , on a deux liaisons polarisées et compte tenu de la géométrie coudée , le moment dipolaire global (somme des moments dipolaires des deux liaisons) ne sera pas nul :

L'ozone est polaire .

Q38. L'ester sulfonique crée permet l' **activation électrophile de l'alcool** .

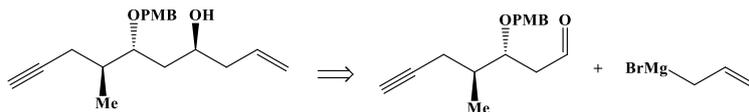


Q39. L'organomagnésien acétylénique peut être préparé par réaction acide base entre l'éthyne (acétylène) et un organomagnésien tel que CH_3MgBr .

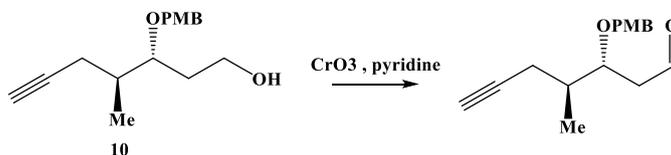
$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{MgBr} , \text{base}) > \text{pK}_a (\text{HC}\equiv\text{CH} , \text{acide})$

Q40. L'analyse des modifications structurales entre les composés 10 et 11 montre qu'il est nécessaire de créer une liaison C-C .

Le produit final étant un alcool, on peut envisager une synthèse magnésienne, d'où le schéma rétrosynthétique :



Et l'aldéhyde peut être obtenu par oxydation de l'alcool 10, à condition d'employer un oxydant en milieu non aqueux.



Inconvénient majeur de cette séquence : beaucoup de sous produits, elle n'est pas économe en atomes.

4. Préparation du dérivé bromé 3

Q41. Une bande IR doit être associée à une liaison.

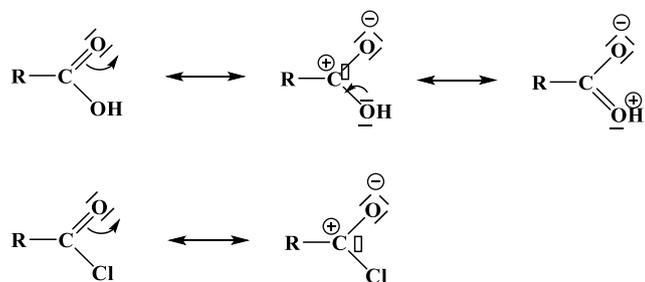
1748 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C = O

1608 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des liaisons C = C

Q42. Attribution des signaux RMN¹H : on utilise les trois informations dans l'ordre : intégration, multiplicité (couplage), déplacement chimique (blindage ou déblindage)

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	Justification
1,69	singulet	6H	H1' et H3'	6H non couplés
2,67	singulet	2H	H8	2H non couplés et déblindés (effet -I de Br)
6,79	Doublet	1H	H4 ou H6	1H couplé à H5
6,91	Doublet	1H	H4 ou H6	1H couplé à H5
7,37	Triplet	1H	H5	1H couplé à H4 et à H6 avec la même constante de couplage

Q43. Les deux composés présentent les formes mésomères principales suivantes :



Les deuxième forme mésomère (due à l'effet -M de C=O) confirment le caractère électrophile du carbone fonctionnel supposé compte tenu de la polarisation de la liaison C=O (effet -I de O)

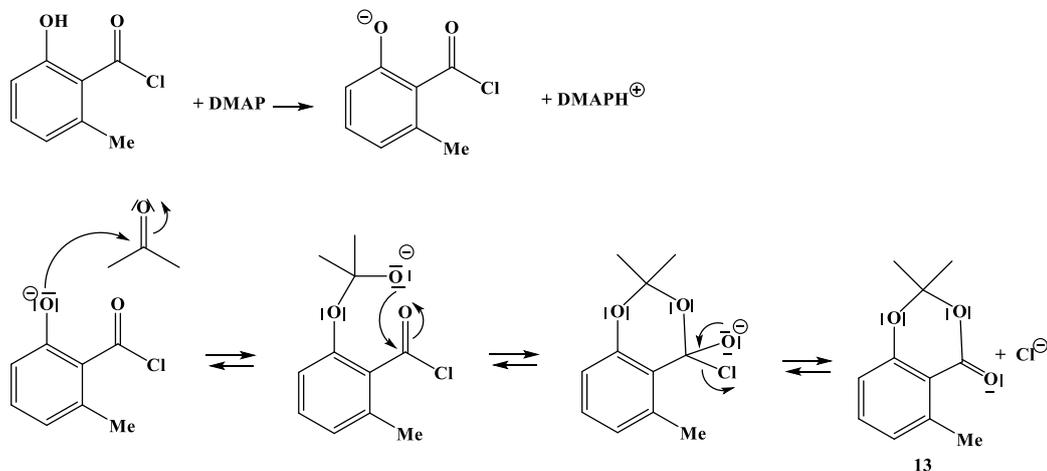
L'effet -I fort du chlore accentue ce caractère électrophile alors que l'effet +M du groupe hydroxyle tend à le diminuer.

Le chlorure d'acyle est plus électrophile que l'acide carboxylique

Mécanisme de formation du composé 13

Une addition nucléophile du phénol sur la propanone est nécessaire : pour la faciliter on utilise usuellement une activation électrophile de la propanone mais ici aucun acide n'est mentionné..

Pour favoriser cette addition, on va donc activer plutôt la nucléophilie du phénol en le traitant par une base, la DMAP. On envisagera ensuite le mécanisme classique AN / E sur le chlorure d'acide.



Q44. La rupture homolytique de la liaison Br-Br suppose d'apporter une énergie au moins égale à celle de cette liaison à l'échelle moléculaire.

Le rayonnement apportant cette énergie doit avoir une fréquence vérifiant

$$h\nu = E / N_A \quad \text{soit} \quad \frac{hc}{\lambda} = \frac{E}{N_A} \quad \text{ou} \quad \boxed{\lambda = \frac{hcN_A}{E}} \quad \boxed{\lambda = 617 \text{ nm}}$$

Q45. La réaction de bromation a pour équation bilan : $\text{RH} + \text{Br}_2 = \text{RBr} + \text{HBr}$

Soit v la vitesse volumique de cette réaction, elle peut s'exprimer selon : $v = \frac{d[\text{RBr}]}{dt}$

D'après le mécanisme proposé $\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{R}^\circ][\text{Br}_2]$

Pour exprimer $[\text{R}^\circ]$, on utilise l'AEQS :

$$\frac{d[\text{R}^\circ]}{dt} \approx 0 \quad \text{soit} \quad v_2 - v_3 \approx 0$$

$$\frac{d[\text{Br}^\circ]}{dt} \approx 0 \quad \text{soit} \quad 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 \approx 0 \quad \text{soit} \quad v_1 = v_{-1} \quad k_1[\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{Br}^\circ]^2$$

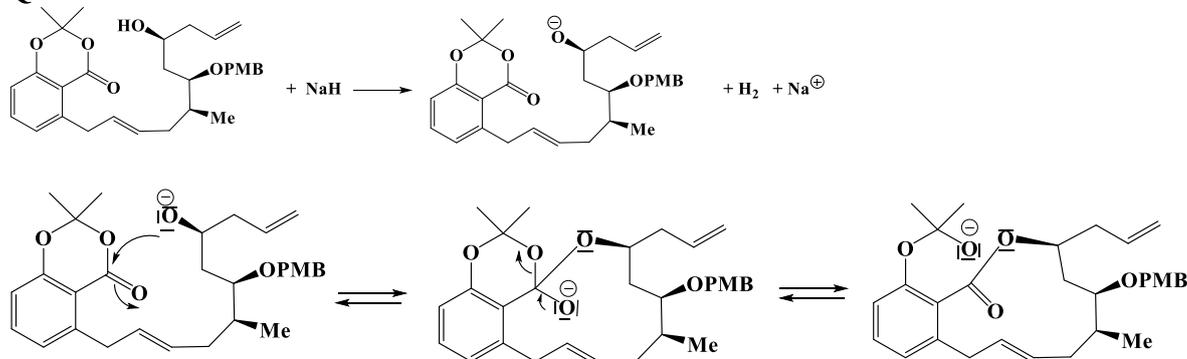
Enfinement $v = v_3 = v_2 = k_2[\text{Br}^\circ][\text{RH}]$ $v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{RH}]$

Q46. La très grande toxicité du brome explique que son usage soit très limité.

Le NBS est aussi toxique mais il présente l'avantage d'être solide alors que le dibrome est liquide et peut se vaporiser.

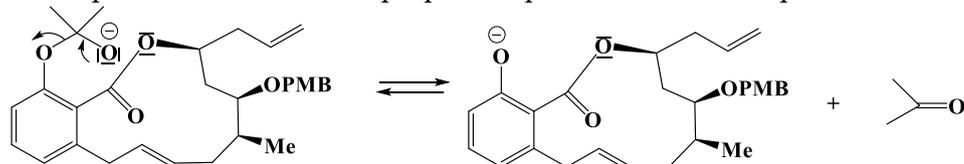
5. Macrolaconisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé **1**

Q47. NaH intervient en tant que base et permet d'activer la nucléophilie du groupe hydroxyle ; l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle est ainsi facilitée .
La forte dilution favorise la réaction intramoléculaire .

Q48. Mécanisme :**Réactivité analogue**

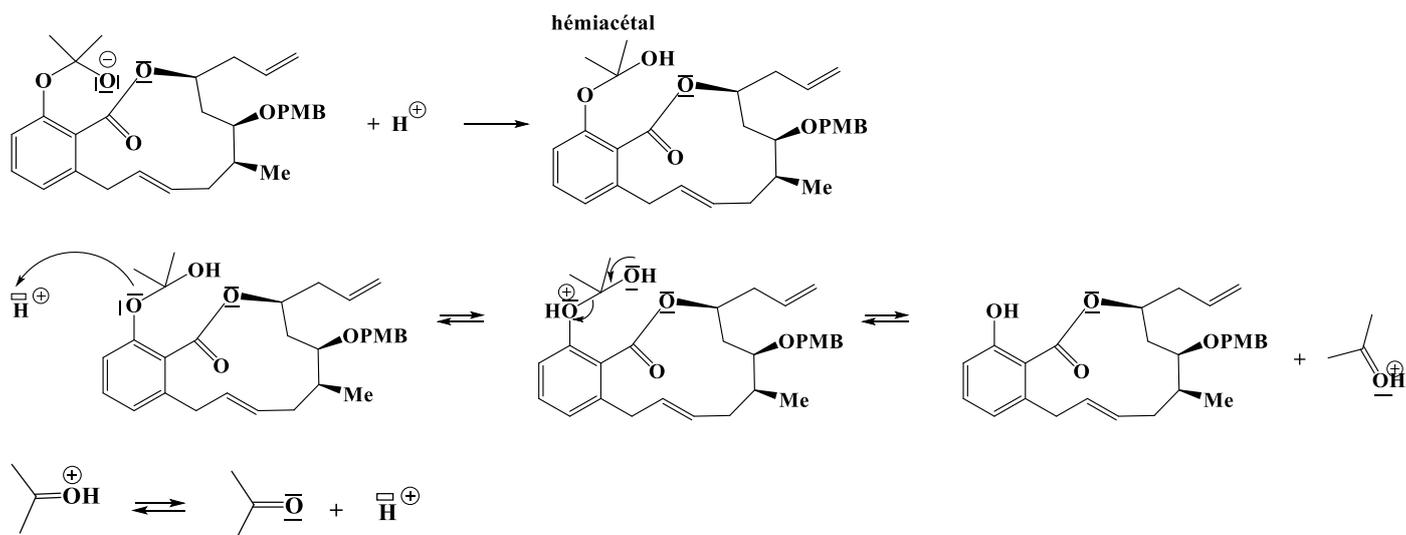
A celle d'un dérivé d'acide

Un étape d'élimination de la propanone permet d'obtenir le phénolate :



L'hydrolyse acide permet alors d'obtenir le phénol .

Remarque : On pourrait aussi envisager de ne pas réaliser l'élimination de la propanone et exploiter l'hydrolyse acide comme suit :
en protonant l'alcoolate on a dans un premier temps un hémiacétal qui ensuite évolue pour redonner la propanone et le phénol (déprotection)



Q49. Il s'agit ci de protéger la fonction alcool . On utilise le triflate pour rendre le silicium plus électrophile et faciliter la réaction avec le phénol peu nucléophile .

Q50. L'alcool terminal souhaité peut être obtenu par la séquence hydroboration -hydrolyse basique oxydante

Les réactifs à mettre en jeu sont alors

- 1) 9BBN (ou disiamylborane , borane encombré pour augmenter la régiosélectivité) dans le THF
- 2) H_2O_2 , HO^-