

## Préparation à l'oral - Série 3

### Capacités expérimentales

#### CE 1 : Conductimétrie : principe , mise en œuvre et applications

La conductimétrie est la méthode qui permet de déterminer la conductivité de la solution . Plus précisément , on mesure la conductance de la solution piégée dans la cellule .

Les deux grandeurs sont liées par la relation  $\sigma = K_{\text{cell}} G$

Unité de la conductivité :  $S m^{-1}$

$K_{\text{cell}}$  est la constante de cellule : elle est fixée lors de l'étalonnage à l'aide d'une solution de KCl .

L'intérêt de la conductivité pour un chimiste est qu'elle est fonction des concentrations : loi de Kohlrausch vérifiée pour des solutions très diluées

$$\sigma = \sum \lambda_i^{\circ} c_i$$

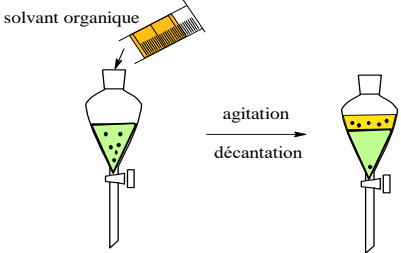
$\lambda_i^{\circ}$  : conductivité ionique molaire à dilution infinie ; les valeurs de cette grandeur sont répertoriées pour un grand nombre d'ions

#### CE2 : Extraction liquide -liquide : principe , protocole expérimental et optimisation

**Principe :** Transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles

Cette méthode consiste à faire passer une substance d'un solvant -dont elle est souvent difficile à séparer- dans un autre solvant -dont elle sera facilement isolable.

#### En pratique :

|  |  |
|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><b>Ampoule à décanter</b></p> <p style="text-align: center;"><i>Cas où le solvant extracteur est moins dense que le solvant de départ</i></p> | <p>Ce procédé est notamment utilisé lorsque le composé que l'on veut isoler est obtenu en milieu aqueux. Par <u>agitation</u> dans une <u>ampoule à décanter</u> du mélange réactionnel et de solvant organique <u>non miscible à l'eau</u>, le composé passe en solution organique et peut être isolé après élimination du solvant( par exemple par distillation)</p> |
|--|--|

#### Grandeur thermodynamique caractéristique : coefficient de partage

Exemple : Pour un transfert de l'espèce A d'une phase aqueuse vers une phase organique que l'on peut

modéliser par l'équation bilan  $A_{(aq)} \rightleftharpoons A_{(org)}$  , 
$$P = K^{\circ}_p = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]}$$

Ce coefficient de partage permet de mesurer l'affinité relative du soluté A pour les deux phases.

#### Choix du solvant extracteur S2 :

- Les solvants S1 et S2 ne doivent pas ( pratiquement pas ) miscibles
- L'espèce A que l'on cherche à extraire du solvant S1(eau) en utilisant un solvant extracteur S2(organique) doit avoir une solubilité dans S2 plus élevée que dans S1 .

*L'extraction sera d'autant plus efficace que le coefficient de partage a une valeur élevée*

- Le solvant S2 est facile à éliminer .

#### Optimisation de l'extraction :

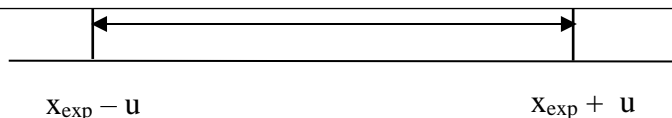
Il est préférable de faire plusieurs extractions successives avec des petits volumes de solvant extracteur plutôt qu'une seule avec un grand volume .

**CE3.** Le résultat d'un titrage conduit à une valeur  $C = 0,0105 \text{ molL}^{-1}$  avec une incertitude type  $u = 0,0016321 \text{ molL}^{-1}$ .

Exprimer correctement le résultat de ce titrage et rappeler les méthodes de calcul de l'incertitude type. Qu'appelle-t-on écart normalisé ?

■ Ecriture générale de la valeur d'une grandeur  $x$  :  $x = x_{\text{exp}}$  avec une incertitude  $u = \dots$  unité  
Une incertitude type est donnée avec 2 chiffres significatifs

Intervalle de valeurs possibles pour la valeur de la grandeur



Pour la concentration déterminée par titrage,  $u = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  et  $C = (10,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

■ Détermination de l'incertitude type

**Par le calcul :**

2 cas de figure à envisager

#### ***Incertitude de type A***

On dispose de  $N$  valeurs de  $x$   
( $N$  mesures réalisées dans les mêmes conditions de répétabilité)

Valeur à retenir = valeur moyenne  $\bar{x}$   
Incertitude type : écart type

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

#### ***Incertitude de type B***

■ On dispose que d'une seule valeur de  $x$  obtenue par une mesure

Faire le bilan des sources d'erreur :  
tolérance de l'appareil, incertitude sur la verrerie  
erreur de lecture (plus petite graduation / 2)

alors  $u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots}$

■ La valeur de  $x$  se déduit d'une relation entre grandeurs  $y_i$ , il faut alors connaître ou déterminer les incertitudes types pour chaque grandeur  $y_i$  (incertitudes composées)

Exemple :  $C = C_b V_E / V_0$

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2}$$

Exemples :

pour une burette,  $d$  est la plus petite graduation (0,1 mL), l'incertitude sur la lecture est égale à  $\frac{d}{2\sqrt{3}}$

pour  $V_E$ , on considère une double erreur de lecture (lecture du zéro et de  $V_E$ ) alors

$$u(V_E) = \sqrt{\left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{2} \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

**Par la méthode de Monte Carlo : méthode statistique**

Principe : on génère aléatoirement un ensemble de valeurs dans un intervalle que l'on fixe en indiquant sa demi-étendue ( $de$ ) et il faut également indiquer la « loi de densité » de probabilité ; on utilise usuellement **la loi de probabilité uniforme**.

Une valeur mesurée  $x_{\text{mes}}$  doit être connue.

La valeur qui sera retenue est alors la valeur moyenne des valeurs aléatoires calculées et l'incertitude est l'écart type (cf cadre de gauche ci-dessus)

► logiciel Python et fonction **np.random.uniform(a,b,N)**      $a = x_{\text{mes}} - de$  ,  $b = x_{\text{mes}} + de$

► logiciel Gum\_MC

**CE4 . Détermination d'une énergie d'activation**

**Relation empirique d'Arrhénius** relative à une constante de vitesse :

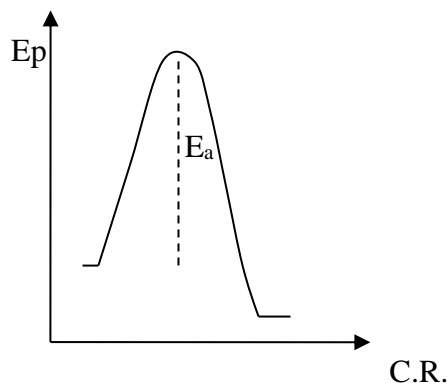
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ soit } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

**Il faut déterminer la constante de vitesse k à plusieurs températures** , l'énergie d'activation se déduira du graphe représentant les variations de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  .

Si la loi d'Arrhénius est vérifiée , on observe une droite affine et **coefficient directeur** =  $-\frac{E_a}{R}$

Ordre de grandeur : quelques dizaines à quelques centaines de  $\text{kJmol}^{-1}$

Pour une réaction (ou acte élémentaire) ,  $E_a$  est observable sur son profil réactionnel .



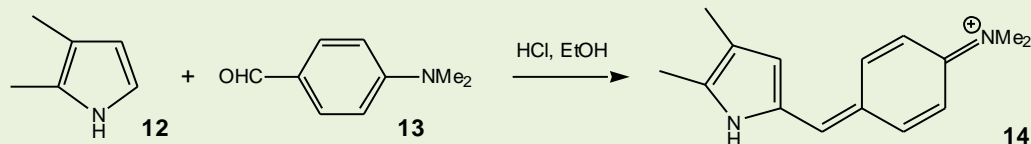
$$E_a = 50 \text{ kJmol}^{-1} \quad \frac{k(350)}{k(298)} = 20$$

$$E_a = 200 \text{ kJmol}^{-1} \quad \frac{k(350)}{k(298)} = 1,6 \cdot 10^5$$

► **Revoir la relation de Eyring issue du modèle du complexe activé**

**Questions en vrac :**

**Q1 :** Les pyrroles non substitués en  $\alpha$  de l'atome d'azote comme le 2,3-diméthylpyrrole **12** réagissent avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde **13** en milieu acide pour conduire à un iminium de coloration rouge-violet **14**. Il s'agit du test d'Ehrlich. Cette réaction implique une addition nucléophile du pyrrole **12** sur l'aldéhyde **13**.



Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

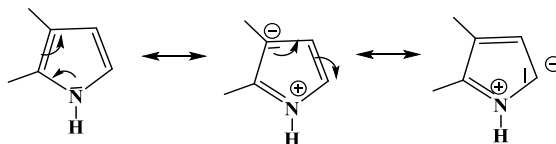
Proposer un mécanisme pour la formation de l'iminium **14**.

Pourquoi le composé **14** est-il coloré ?

**S'appropriier - analyser :**

La formation du composé **14** suppose de créer une liaison C – C , le carbone fonctionnel de l'aldéhyde **13** étant électrophile , le composé **12** doit présenter un carbone nucléophile ....

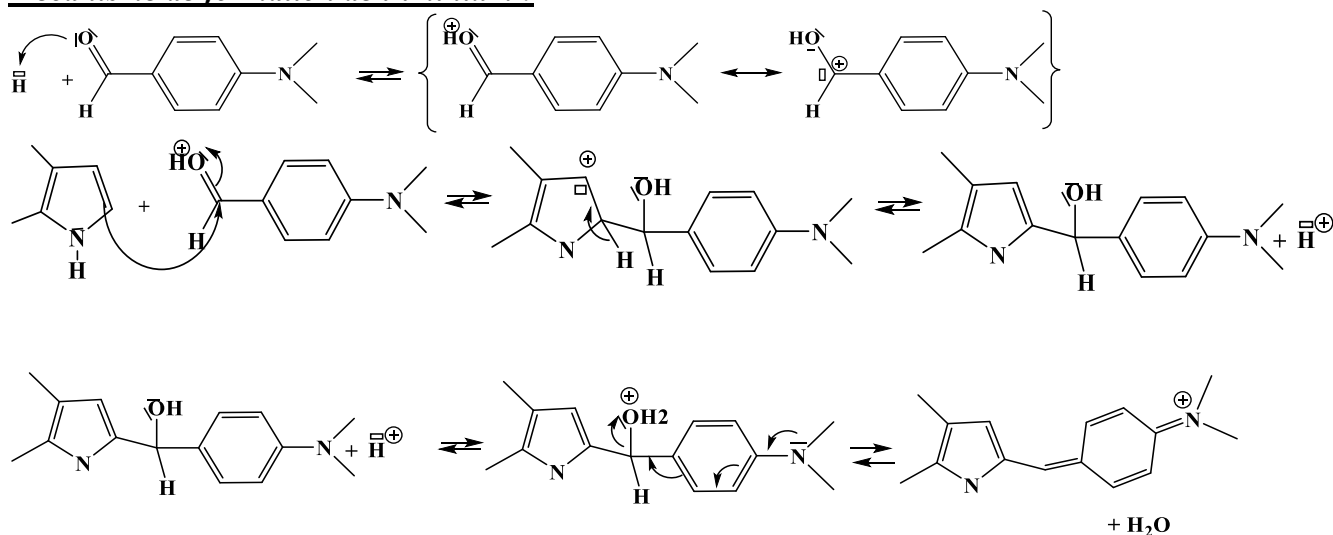
Formes mésomères :



Il apparaît ainsi que le carbone en  $\alpha$  de l'azote a bien un caractère nucléophile . L'encombrement lié au groupe méthyle diminue la nucléophilie de l'autre carbone , ce qui permet de réaliser une addition régiosélective .

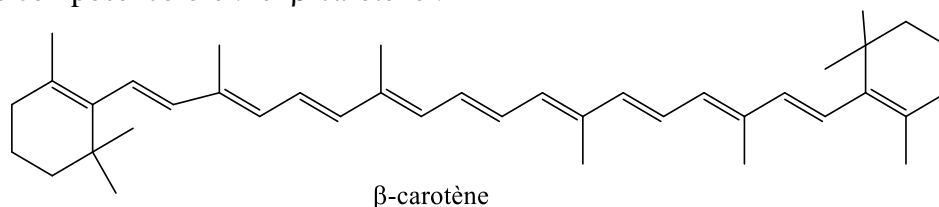
**Pour faciliter la liaison carbone-carbone , un moyen est d'activer électrophilie de l'aldéhyde : c'est à ce niveau qu'intervient l'acide .**

*Remarque : la protonation de l'azote peut être invoquée ; elle annule le caractère nucléophile de ce dernier et permet ainsi d'utiliser sélectivement la nucléophilie du carbone .*

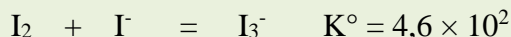
**Mécanisme de formation de l'iminium :**

**Coloration du composé 14 :** système fortement conjugué développé sur l'ensemble du composé .

Autre exemple de composé coloré : le  $\beta$ -carotène :



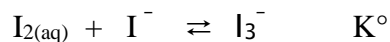
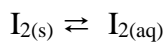
**Q2 .** La solubilité du diiode dans l'eau est faible ( $s = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), c'est pourquoi on préfère utiliser une solution de triiodure de potassium obtenue en dissolvant du diiode dans une solution d'iodure de potassium. Il se produit la réaction d'équation :



Calculer la quantité maximale de diiode que l'on peut dissoudre dans un litre d'une solution d'iodure de potassium de concentration initiale  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

« La quantité maximale que l'on peut dissoudre » est par définition la solubilité du diiode dans une solution de KI . On note cette solubilité  $s'$

On considère une solution saturée ; dans cette solution , on observe les deux réactions



La solubilité cherchée  $s'$  s'exprime selon  $s' = [\text{I}_{2(aq)}] + [\text{I}_3^-]$

à partir de la loi d'action des masses :  $K^\circ = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$

D'autre part  $[\text{I}_{2(aq)}] = \text{solubilité de I}_2 \text{ dans l'eau} = s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 - [\text{I}_3^-]$

Ainsi , on peut déterminer  $[\text{I}_3^-]$  :  $K^\circ ([\text{I}^-]_0 - [\text{I}_3^-]) s = [\text{I}_3^-] \quad [\text{I}_3^-] = \frac{K^\circ [\text{I}^-]_0 s}{1 + K^\circ s}$

Soit  $s' = s + \frac{K^\circ [\text{I}^-]_0 s}{1 + K^\circ s}$  A.N.  $[\text{I}^-]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$   **$s' = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**

**Q3.** Il s'agit de déterminer la masse molaire du naphthalène à l'aide du camphre par la technique de cryoscopie.

Une solution liquide contient une masse  $m_c = 100$  g de camphre et une masse  $m_n = 1,00$  g de naphthalène. La congélation de ce mélange commence à une température  $T_A = T_{fus}(\text{camphre}) - \Delta T$ .

*Constitution de la phase liquide assimilée à un mélange idéal* : camphre et naphthalène

*Constitution de la phase solide* : camphre

En utilisant les potentiels chimiques du camphre, établir la relation vérifiée par la fraction molaire du camphre en phase liquide  $x_C^l$ :

$$\ln x_C^l = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ(\text{camphre})}{R} \left( \frac{\Delta T}{T_A T_{fus}(\text{camphre})} \right).$$

En déduire, moyennant une hypothèse, que  $T$  peut se mettre sous la forme :  $\Delta T = \frac{K m_n}{m_c M_n}$  en précisant

l'expression littérale de  $K$ .

Sachant que :  $K = 37,7 \cdot 10^3$  K.g.mol<sup>-1</sup> et  $\Delta T = 2,945^\circ\text{C}$ , calculer la masse molaire du naphthalène

■ En phase solide, pour le camphre **pur**, on a  $\mu_S(T, P) = \mu_S^*(T, P) = \mu_S^\circ(T) + V_{mS}(P - P^\circ)$

Et **si on néglige l'influence de la pression**, on obtient l'expression approchée :

$$\mu_S(T, P) \approx \mu_S^\circ(T)$$

■ En phase liquide, **si on assimile la solution à un mélange idéal** (1<sup>ère</sup> approximation), on a  $\mu_l(T, P) = \mu_l^*(T, P) + RT \ln x_C^l$

Et si on fait la deuxième approximation : **influence de P négligeable**, on obtient l'expression approchée finale

$$\mu_l(T, P) \approx \mu_l^\circ(T) + RT \ln x_C^l$$

La fraction molaire peut s'exprimer selon

$x_C^l = \frac{n_C^l}{n_C^l + n_n^l}$  et pour une espèce le nombre de moles est relié à la masse par  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$

$$x_C^l = \frac{\frac{m_C}{M_C}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_n}{M_n}} \quad \text{et} \quad x_n^l = \frac{\frac{m_n}{M_n}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_n}{M_n}}$$

■ La condition d'équilibre s'écrit  $\mu_l = \mu_s$

■ D'après la définition des grandeurs standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$ ), la fusion pouvant être modélisée par l'équation bilan **Camphre(s)  $\rightleftharpoons$  Camphre(l)** on a

$$\Delta_r G_{fus}^\circ = \mu_l^\circ - \mu_s^\circ$$

A partir de l'égalité des potentiels, on obtient

$\mu_s^\circ(T) \approx \mu_l^\circ(T) + RT \ln x_C^l$   $RT \ln x_C^l = -\Delta_r G_{fus}^\circ(T)$  ... on retrouve  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

■ D'autre part, la relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ(T)}{T^2}$$

Par intégration entre la température de fusion du camphre  $T_{fus}$  et la température  $T_A$  et en considérant que  $\Delta_r H_{fus}^\circ(T)$  est indépendant de  $T$  on obtient :

$$\frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_A)}{T_A} - \frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_{fus})}{T_{fus}} = \Delta_r H_{fus}^\circ \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$$

Or lorsqu'on se place à  $T_{fus}$ , l'équilibre liquide-solide est effectivement réalisé pour le camphre pur et donc  $\Delta_r G_{fus} = 0$  avec  $\Delta_r G_{fus} = \Delta_r G_{fus}^\circ + RT \ln Q_{r fus} = \Delta_r G_{fus}^\circ$

$$Q_{r fus} = 1/1 = 1$$

On obtient finalement  $\frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_A)}{T_A} = \Delta_r H_{fus}^\circ \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$

Et  $-R \ln x_C^l = \Delta_r H_{fus}^\circ \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$  ou  $\ln x_C^l = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left( \frac{T_{fus} - T_A}{T_A T_{fus}} \right)$

On retrouve ainsi l'expression de l'énoncé :

$$\boxed{\ln x_C^l = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left( \frac{\Delta T}{T_A T_{fus}} \right)}$$

■ On a  $\ln x_C^l = \ln(1 - x_n)$ , et  $x_n \ll x_C$ , soit avec un DL au 1<sup>er</sup> ordre

$$\ln x_C^l \approx -x_n; \quad \text{avec} \quad x_n^l = \frac{\frac{m_n}{M_n}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_n}{M_n}} = \frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C} + m_n} \approx \frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C}}$$

En reportant cette expression dans la réponse précédente, et en introduisant  $T_A \approx T_{fus}$  on obtient :

$$-\frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C}} = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left( \frac{\Delta T}{T_A T_{fus}} \right) = -\frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left( \frac{\Delta T}{T_{fus}^2} \right)$$

$$\text{Et } \Delta T = \frac{m_n}{m_C M_n} \frac{M_C R T_{fus}^2}{\Delta_r H_{fus}^\circ}; \quad \text{on pose} \quad \boxed{K = \frac{M_C R T_{fus}^2}{\Delta_r H_{fus}^\circ}} \Rightarrow \Delta T = \frac{m_n}{m_C M_n} K$$

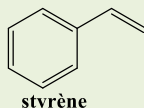
$$\text{unité de } K : \frac{g \text{ mol}^{-1} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^2}{\text{J mol}^{-1}} = g \text{ mol}^{-1} \text{ K}$$

Application numérique :  $\boxed{M_n = 128,01 \text{ g mol}^{-1}}$

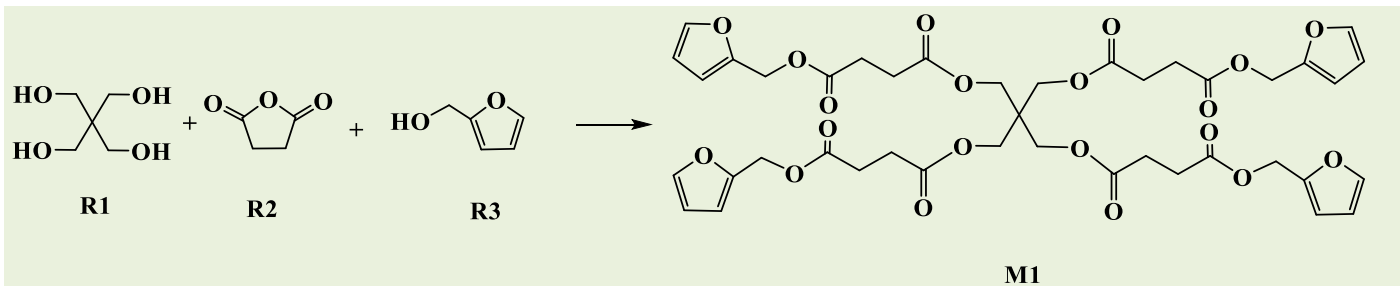
#### Q4. Polymères

Rappeler la définition d'un polymère.

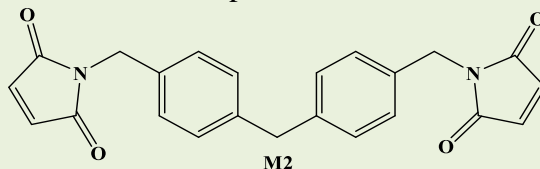
Proposer une structure pour la macromolécule linéaire obtenue par polymérisation du styrène et illustrer sur cet exemple la notion d'unité de répétition.



Proposer un mécanisme de formation du composé M1 à partir des espèces R1 R2 et R3

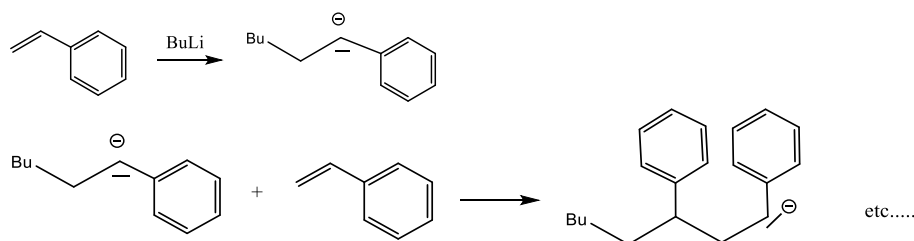


Donner la formule de la macromolécule obtenue à partir des monomères M1 et M2

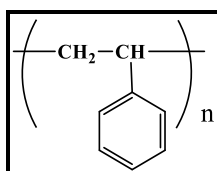


1. Un polymère est un matériau constitué de macromolécules que l'on peut décrire comme des molécules de très grandes dimensions ( $M > 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ) et résultant de la répétition d'une unité de répétition déduite des monomères .

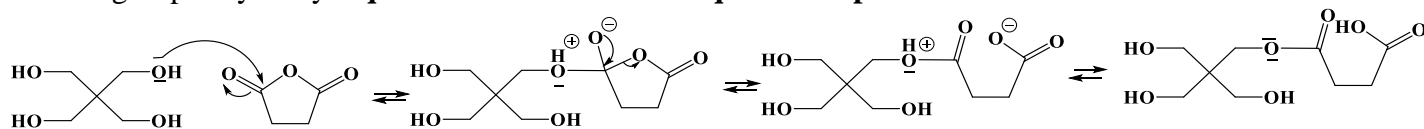
2. Le styrène est un exemple de monomère vinylique dont la polymérisation est synonyme de **polyaddition**. Par exemple , on peut réaliser une polymérisation anionique :



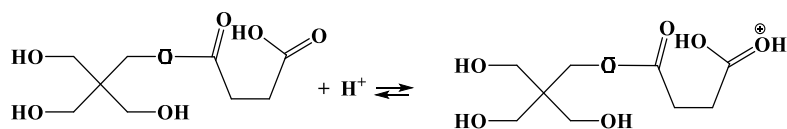
**Formule des macromolécules de polystyrène :**

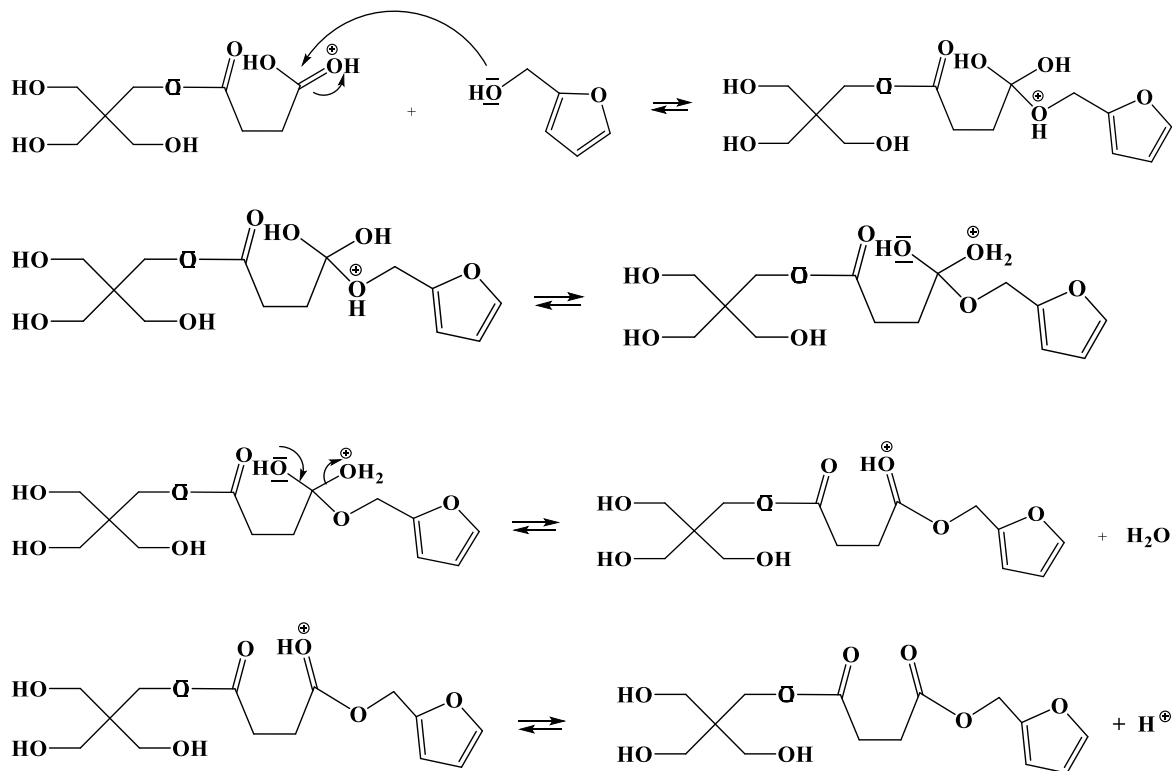


3. Le composé 2 est un anhydride d'acide , dérivé d'acide sur lequel peuvent agir des nucléophiles . Ici ce sont les groupes hydroxyle **qui interviennent en tant que nucléophile**



Un acide carboxylique étant moins électrophile que l'anhydride , on peut proposer une activation de l'acide par protonation afin de faciliter l'addition nucléophile de l'alcool R<sub>3</sub> :



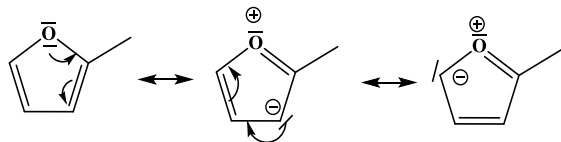


On réitère avec les 3 autres groupes hydroxyle .

### 3. Polymérisation à partir des monomères $M_1$ et $M_2$

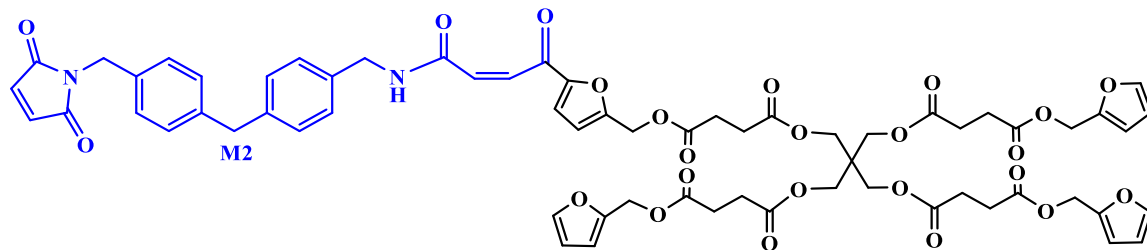
*S'appropriier – Analyser : en se basant sur le programme , la réactivité du monomère  $M_2$  ne peut être liée qu'aux cycles azotés ( à comparer à un amide ) . Alors il faut s'interroger sur la présence de sites nucléophiles sur le monomère  $M_1$  .*

L'écriture de formes mésomères conduit à :

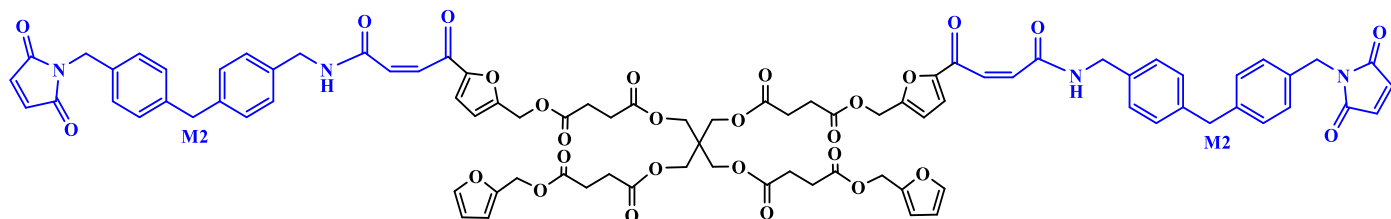


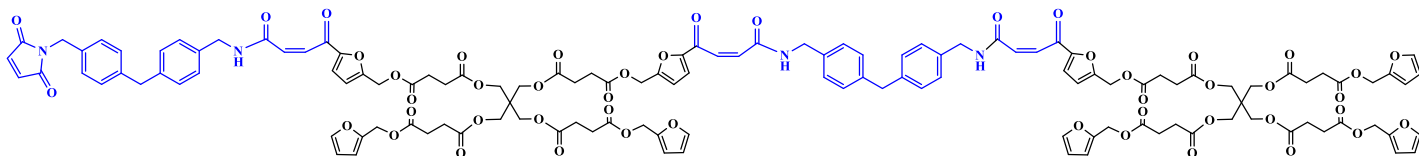
Les atomes de carbone sont des sites nucléophiles potentiels et on privilégie celui en alpha de l'oxygène , le moins encombré et donc le plus nucléophile .

Après addition – élimination sur l'amide cyclique : on obtient :



Puis :

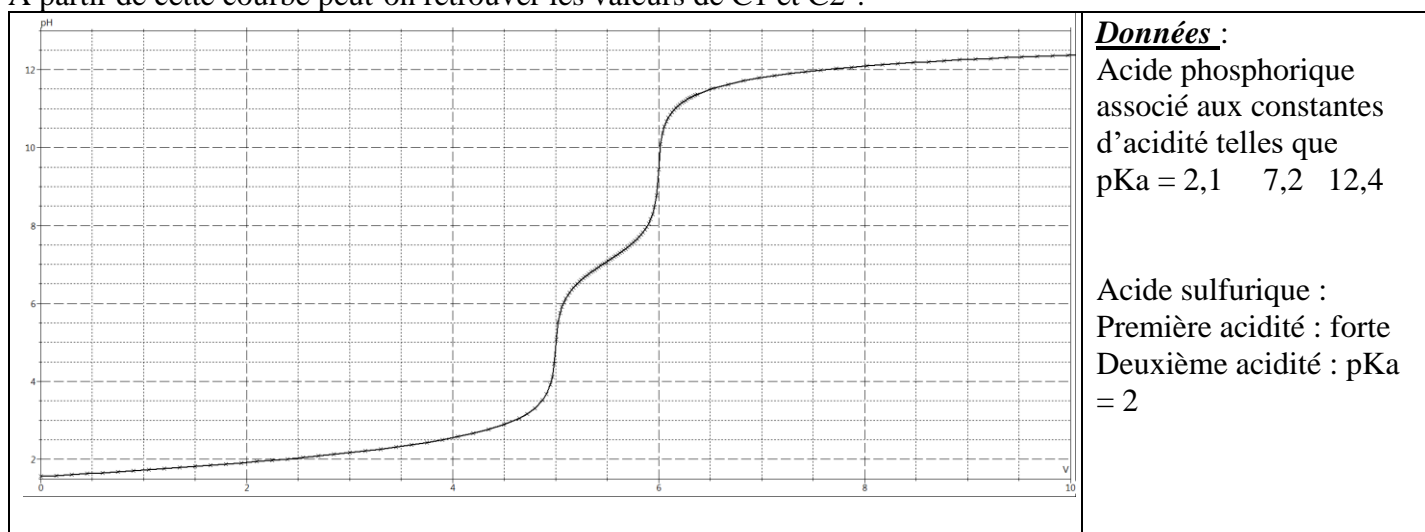




Etc ... la polymérisation peut se produire sur tous les cycles furanne .

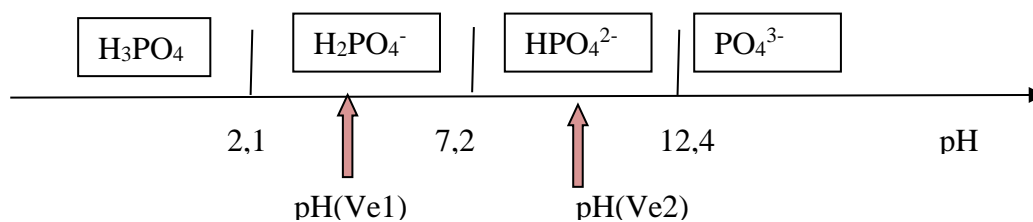
**Q5** .La simulation du titrage pH-métrique de  $V = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse constituée d'un mélange d'acide sulfurique (concentration  $C_1$ ) et d'acide phosphorique ( concentration  $C_2$ ) par une solution de soude ( concentration  $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$  ) conduit à la courbe suivante représentée ci-dessous .

A partir de cette courbe peut-on retrouver les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  ?

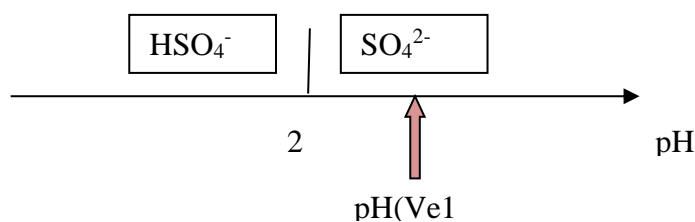


En utilisant **les valeurs de pH aux équivalences** et les diagrammes de prédominance , on détermine les espèces prédominantes et on en déduit les réactions de dosage

Pour l'acide phosphorique :



Pour l'acide sulfurique :

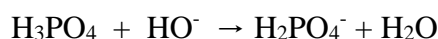
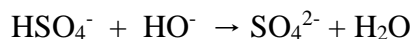


| V   | pH  | Espèces  | Réactions de formation  |
|-----|-----|--|---|
| Ve1 | ≈ 5 | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + HO <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O<br>HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + HO <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O |
| Ve2 | ≈ 9 | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + HO <sup>-</sup> → HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O   |

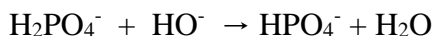
► Attention à ne pas oublier les H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> issus de la première acidité forte de l'acide sulfurique .

En conclusion ,

0 < V < V<sub>e1</sub> : dosage simultané des 2 acidités de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de la 1<sup>ère</sup> acidité de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :



V<sub>e1</sub> < V < V<sub>e2</sub> : dosage de la 2<sup>ème</sup> acidité de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :



### Relations aux équivalences

$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow v_{e1}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 + n(\text{HSO}_4^-)_0 + n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 : \quad \boxed{C V_{e1} = (2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{H}_3\text{PO}_4}) V_0}$$

$$n(\text{HO}^-)_{v_{e1} \rightarrow v_{e2}} = n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{v_{e1}} = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 \quad \boxed{C(V_{e2} - V_{e1}) = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_0}$$

Ces deux relations constituent un système de 2 équations indépendantes : on peut effectivement déterminer les valeurs de C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> et de C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>

$$20 C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,2 (6 - 5)$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$$

$$20 (2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{H}_3\text{PO}_4}) = 0,2 * 5$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,02 \text{ molL}^{-1}$$

Remarque : Composition à la 1<sup>ère</sup> équivalence : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

► Pour s'entraîner : Logiciel de simulation DOZZZAQUEX

## Exercices

E1. L'espèce chimique **12** réagit avec 2,5 équivalents de **B** dans le tétrahydrofurane THF pour conduire très majoritairement, après traitement du mélange réactionnel, à l'alcène **13** (cf **figure 4**).

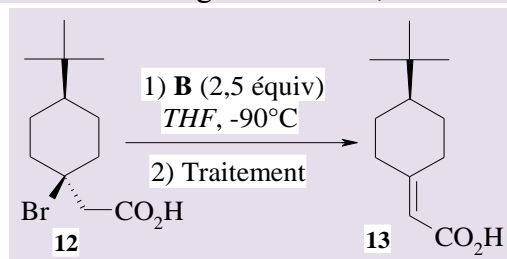


figure 4

B est un alcoolate de potassium ROK

1. Quel est le type de réaction mis en oeuvre ici ? Justifier brièvement sa régiosélectivité.

2. Quel est le rôle de **B**? Pourquoi convient-il d'en utiliser au moins deux équivalents plutôt qu'un seul? Quel traitement permet d'obtenir finalement la molécule **13**?
3. Qu'aurait-on obtenu comme produit de réaction en remplaçant **B** par de l'éthanoate de potassium?
4. La molécule **12** est-elle chirale? Si tel est le cas dessiner son énantiomère. Mêmes questions pour la molécule **13**. Attention : hors programme, conformation chaise pour un cycle à 6 atomes

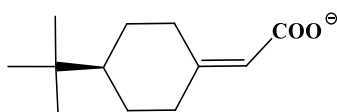
1. réaction d'**élimination** (perte de « HBr » et formation d'une liaison double)

L'alcène 3 obtenu est stabilisé par mésomérie (double liaison C=C formée conjuguée à la liaison C=O du groupe acide), d'où son obtention préférentielle.

2. **B** (de type alcoolate) intervient en tant que **base**.

On ne peut pas éviter la réaction acide base entre la base **B** et la fonction acide carboxylique, d'où la nécessité d'un excès pour que la réaction d'élimination se produise effectivement.

Après la réaction d'élimination on isole :



Pour obtenir le composé **13**, il faudra donc régénérer la fonction acide par **hydrolyse acide**.

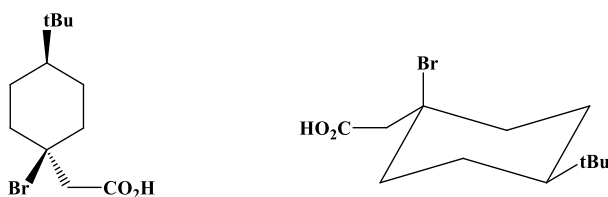
3) L'éthanoate de potassium est moins encombré que le composé **B** : il aurait pu intervenir en tant que nucléophile ; On aurait pu observer un produit de  $S_N$

4) Pour savoir si une molécule est chirale, la démarche la plus sûre est de revenir à la définition : une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

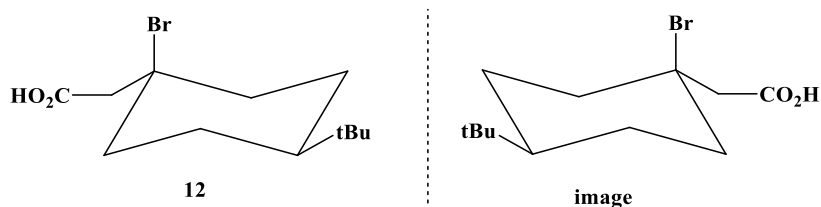
Cette définition suppose bien sûr que l'on s'intéresse à la stéréochimie de la molécule, c'est-à-dire à sa géométrie dans l'espace.

⊙ Le composé **12** étant cyclique, La stéréochimie indiquée sur la représentation de l'énoncé permet seulement de déterminer la position relative des substituants.

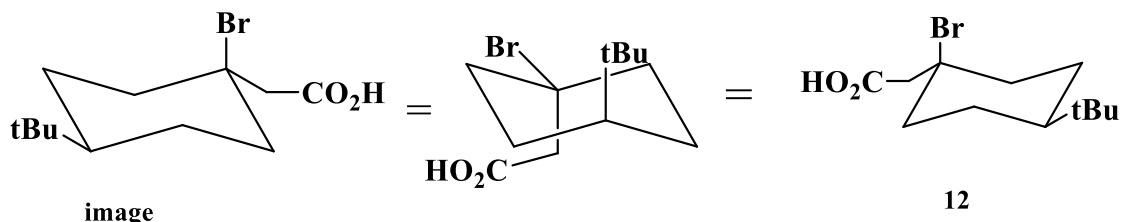
Pour la molécule **12**, en tenant compte de la géométrie tétraédrique des carbones tétraédriques, on obtient finalement



Alors :



Et

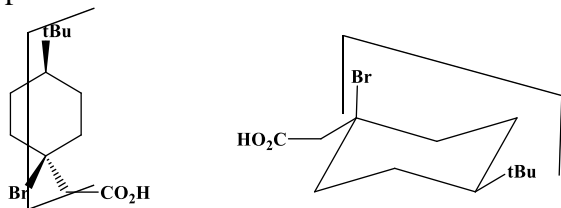


Ainsi l'image est superposable à la molécule de départ :

**La molécule 12 n'est pas chirale**

**Remarques :**

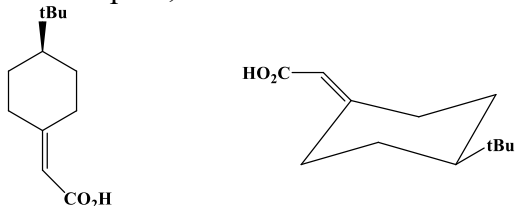
- ⊙ Aucun des carbones de la molécule 12 n'est asymétrique, aucun des carbones n'a 4 substituants différents
- ⊙ La molécule 12 présente un plan de symétrie (contenant tous les substituants) donc forcément elle n'est pas chirale



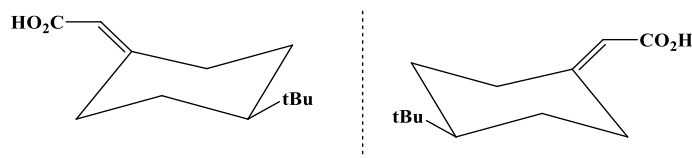
**Pour la molécule 13**

Il n'y a pas non plus d'atomes de carbone asymétrique.

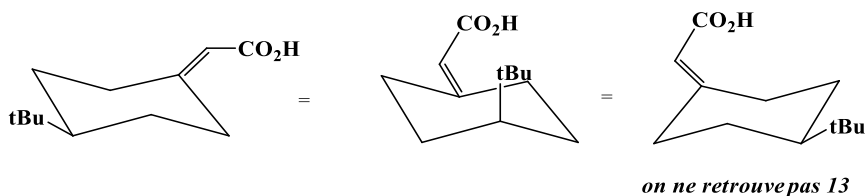
D'autre part, autour d'une double liaison **la rotation est bloquée** et on a une géométrie plane.



Pour l'image dans un miroir



Et



**La molécule 13 est chirale**

**E2.** La (-)-menthone s'isomérise en (+)-isomenthone, sous l'effet d'une catalyse acide. L'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée figure 15.

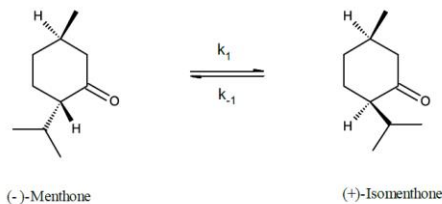


Figure 15 Réaction d'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone

La (-)-menthone et la (+)-isomenthone étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

- 15 mL de (-)-menthone ;
- 15 mL d'éthanol ;
- 100 mg d'Amberlyst solide.(catalyseur acide)

Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à intervalles de temps réguliers par prélèvement et introduction d'un échantillon de solution dans une cuve de polarimétrie de longueur intérieure égale à  $\ell = 10$  cm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

| Temps (min)  | 0     | 5    | 10   | 15   | 20   | 30   | 45  | 60  | 1440 | 1600 |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|
| $\alpha$ (°) | -10,3 | -8,1 | -6,0 | -4,4 | -2,9 | -0,8 | 1,5 | 2,6 | 4,4  | 4,4  |

Tableau 4 Valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire  $\alpha$  en fonction du temps

On désigne par  $x(t)$  l'avancement volumique de la réaction d'isomérisation à l'instant  $t$ .

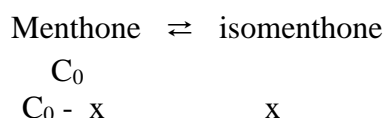
Établir l'équation différentielle à laquelle obéit  $x(t)$ . et en déduire la valeur du rapport  $k_1/k_{-1}$ .

La réaction d'isomérisation a aussi été étudiée à 111 °C et sa constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  a été déterminée expérimentalement :  $K^\circ(111^\circ\text{C}) = 1,38$ . En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'isomérisation.

#### Pouvoirs rotatoires spécifiques à 25 °C dans l'éthanol

|                 | $[\alpha]_D^{25}$ (°·dm <sup>-1</sup> ·mL·g <sup>-1</sup> ) | $T_{\text{eb}}$ sous 1 bar (°C) | Densité à 298 K |
|-----------------|---|---------------------------------|-----------------|
| (-)-menthone    | -29,6   | 207                             | 0,895           |
| (+)-isomenthone | +91,7   | 205                             |                 |

1. Pour la réaction considérée , on peut dresser le bilan de matière suivant :



La vitesse de cette transformation s'exprime par définition selon :  $v = \frac{dx}{dt}$

Par ailleurs les réaction directe et inverse étant supposés élémentaires , on a

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) - k_{-1}x \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = C_0 k_1}$$

2. L'état d'équilibre est caractérisé par une absence d'évolution , ce qui se traduit pas  $(dx/dt)_{\text{équilibre}} = 0$

$$\text{Soit } \boxed{(k_1 + k_{-1})x_{\text{eq}} = C_0 k_1}$$

Pour  $t > 1440$  s , la valeur de  $\alpha$  n'évolue plus : les proportions calculées pour l'état final sont les proportions à l'équilibre .

#### Calcul des proportions pour l'état final

Pour un mélange contenant les deux énantiomères , la loi de Biot conduit à

$$\alpha = [\alpha_-] l [C_-] + [\alpha_+] l [C_+]$$

Par ailleurs si on note  $C_0$  la concentration initiale en menthone  $C_0 = [C_-] + [C_+]$

On donne  $[\alpha_-] = -29,6$  ° dm<sup>-1</sup>mlg<sup>-1</sup> et  $[\alpha_+] = +91,7$  ° dm<sup>-1</sup>mlg<sup>-1</sup>

Initialement seule la (-) menthone est introduite , on a 100 % de (-) menthone et  
 $-10,3 = -29,6 * 1 * C_0$  :  $C_0 = 0,34$  gml<sup>-1</sup>

A l'état final, on peut écrire  $4,4 = -29,6 * 1 * xC_0 + 91,7 * 1 * (1-x) * C_0$  avec  $x$  : proportion de (-) menthone  
D'où  $x = 0,652$

**A l'état final : 65 % de (-) menthone et 35 % de (+) isomenthone .**

On en déduit :  $x_{eq} = 0,652$  et par conséquent  **$k_1 / k_{-1} = 0,54$**

3. La relation précédente peut se re-écrire  $\frac{dx}{dt} = k_1[\text{menthone}] - k_{-1}[\text{isomenthone}]$

. A l'équilibre :  $k_1[\text{menthone}]_{eq} = k_{-1}[\text{isomenthone}]_{eq}$  :  $k_1 / k_{-1} = K$ .

Ainsi  $K^\circ (65^\circ) = 0,54$  On donne  $K^\circ (111^\circ) = 1,38$

En intégrant la loi de Van't Hoff, on en déduit  **$\Delta_r H^\circ = 22,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$** .

**E3.** L'équipe de K. Kaneda a montré que l'hydroxyapatite modifiée par le ruthénium (III) (RuHAp), obtenue par échange cationique à partir d'un sel  $\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , présentait une activité catalytique pour la réaction de Diels-Alder menée sous contrôle cinétique : *"by acting as a Lewis acid toward carbonyl groups, these cationic RuHAPs exhibited catalytic activities for Diels-Alder reactions"* (Figure 8).

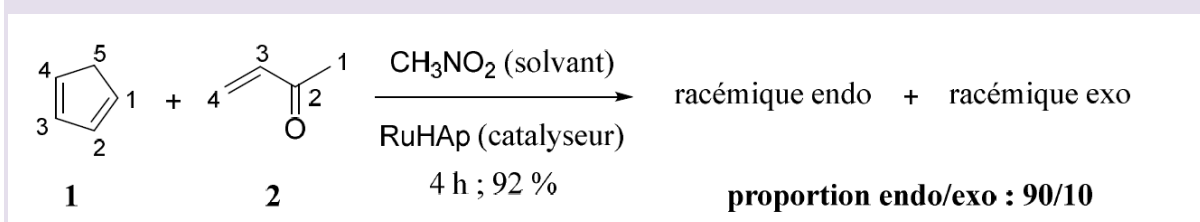


Figure 8. Schéma de synthèse de Diels-Alder étudiée par K. Mori *et al.*

1. Donner le nom du composé **2** en nomenclature officielle.

2. Donner la structure de Lewis du solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

3. Indiquer la structure des stéréoisomères de configuration formés par cette réaction. Préciser et justifier la relation de stéréoisomérisie qui relie les racémiques endo et exo. (*a ce niveau il n'est pas demandé d'identifier ENDO et EXO*)

On donne, dans le tableau 3 ci-dessous, les énergies des orbitales moléculaires frontalières et les coefficients des orbitales atomiques  $2p_z$  (axe  $z$  perpendiculaire au plan des molécules) dans ces orbitales moléculaires pour les molécules **1** et **2**, avec la numérotation indiquée en figure 8

| 1 | Orbitale moléculaire | Énergie | Coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires |                    |                    |                    |                    |
|---|----------------------|---------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|   |                      |         | $2p_z(\text{C}^1)$   | $2p_z(\text{C}^2)$ | $2p_z(\text{C}^3)$ | $2p_z(\text{C}^4)$ | $2p_z(\text{C}^5)$ |
|   | HO                   | -9,1 eV | 0,57   | 0,42               | -0,42              | -0,57              | 0,00               |
|   | BV                   | 0,5 eV  | 0,54   | -0,40              | -0,40              | 0,54               | 0,03               |

| 2 | Orbitale moléculaire | Énergie  | Coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires |                    |                    |                    |                  |
|---|----------------------|----------|--|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
|   |                      |          | $2p_z(\text{C}^1)$   | $2p_z(\text{C}^2)$ | $2p_z(\text{C}^3)$ | $2p_z(\text{C}^4)$ | $2p_z(\text{O})$ |
|   | HO                   | -10,9 eV | 0,01   | -0,06              | 0,66               | 0,66               | -0,34            |
|   | BV                   | -0,05 eV | -0,01  | -0,48              | -0,44              | 0,61               | 0,41             |

Tableau 3. Données associées aux orbitales frontalières des composés **1** et **2**.

4. Définir le terme « cycloaddition ». En expliquant clairement la démarche employée, attribuer les rôles d'électrophile et de nucléophile aux réactifs intervenant dans la réaction étudiée en figure 8.

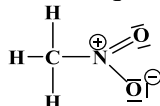
5. Représenter l'approche conduisant à la formation de l'un des composés du racémique endo. Justifier à partir de considérations orbitales que cette approche soit la plus favorable cinétiquement et conduise à des proportions endo/exo : 90/10.

## 6. Proposer des conditions opératoires pour favoriser la formation du racémique exo.

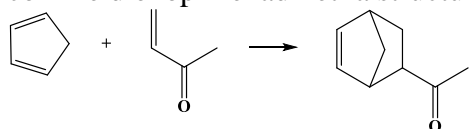
### 1. But-3-én-2-one

2. Pour le nitrométhane, on compte  $4 + 3 \cdot 1 + 5 + 2 \cdot 6 = 24$  électrons de valence, soit 12 doublets à répartir. Les éléments C, N et O appartenant à la deuxième période, la règle de l'octet doit être impérativement respectée.

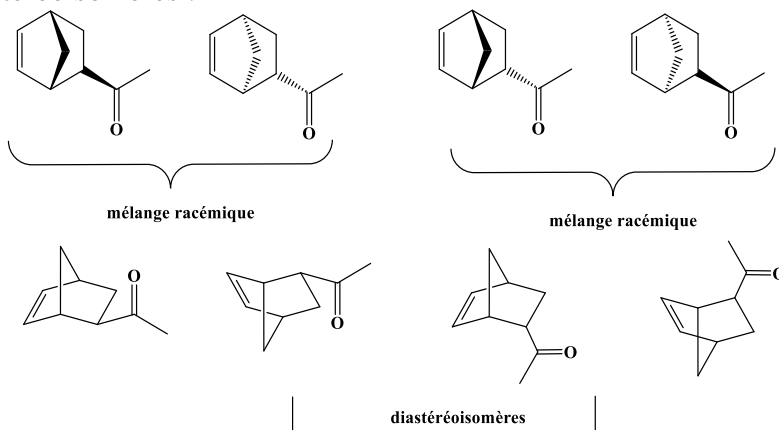
En adoptant la connectivité suggérée par la formule indiquée, on obtient :



3. Le produit issu de la réaction de Diels Alder impliquant le cyclopentadiène comme diène et la butenone comme diénophile admet la structure représentée ci-dessous :

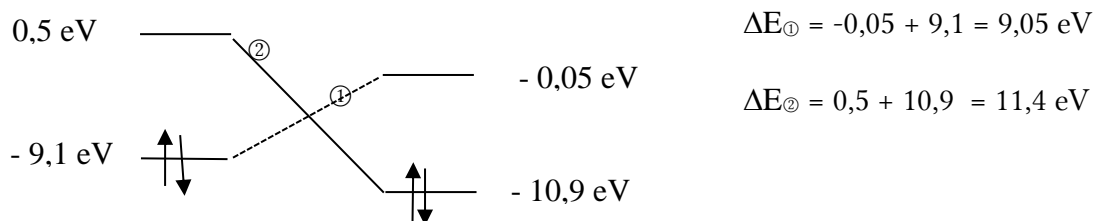


Ce produit présente 4 stéréoisomères :



4. Une cycloaddition est une réaction d'addition qui conduit à la formation d'un produit cyclique.

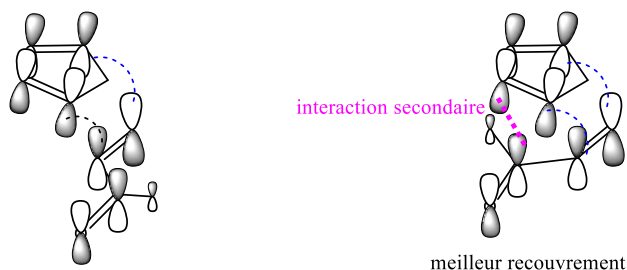
Sous contrôle orbitaire, le ou les produits majoritairement obtenus sont ceux résultant de l'interaction HO – BV privilégiée, c'est-à-dire de l'interaction entre la HO et la BV les plus proches en énergie (Théorème de Fukui)



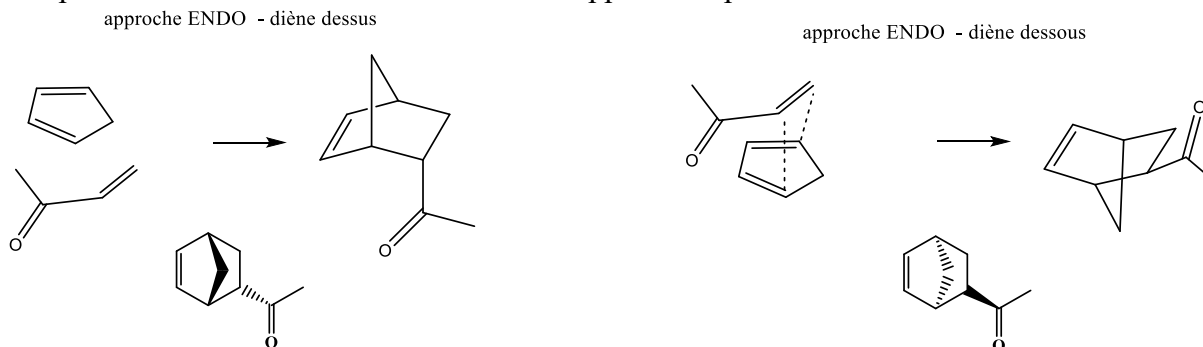
$\Delta E_{①} < \Delta E_{②}$  : l'interaction privilégiée est HO (Cyclopentadiène) – BV (butenone)

Le nucléophile est l'espèce intervenant par sa HO : il s'agit du cyclopentadiène ; la butenone intervient en tant qu'électrophile.

5. La recherche du recouvrement maximal permet de déterminer l'approche privilégiée :



Les produits ENDO sont ceux résultant de l'approche représentée à droite ci-dessus :



6. Les cycloadduits ENDO sont majoritaires sous contrôle cinétique , les cycloadduits EXO sont majoritaires sous contrôle thermodynamique : il faut augmenter la durée de réaction et /ou augmenter la température.

#### E4

. On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé **1**) et de **butanone** (composé **2**). L'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes **II** et **III**.

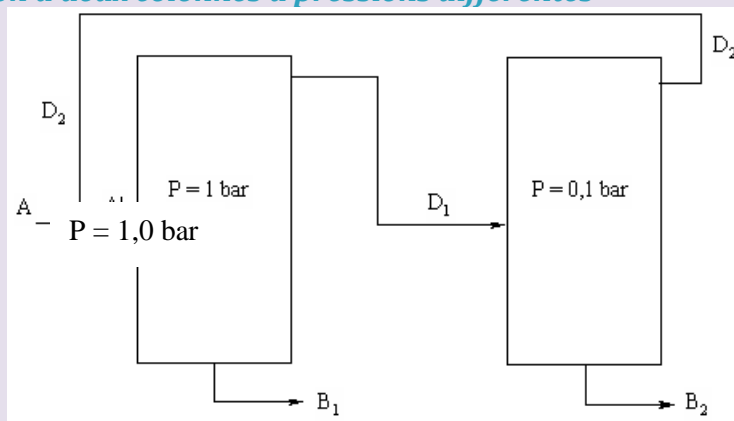
**III.3.1.** Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?

**III.3.2.** Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.

**III.3.3.** Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit **A**. Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit **D<sub>1</sub>** et une fraction molaire **x<sub>D1</sub>** en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit **B<sub>1</sub>** et une fraction molaire **x<sub>B1</sub>** en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit **D<sub>2</sub>** et une composition **x<sub>D2</sub>** en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

### Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes



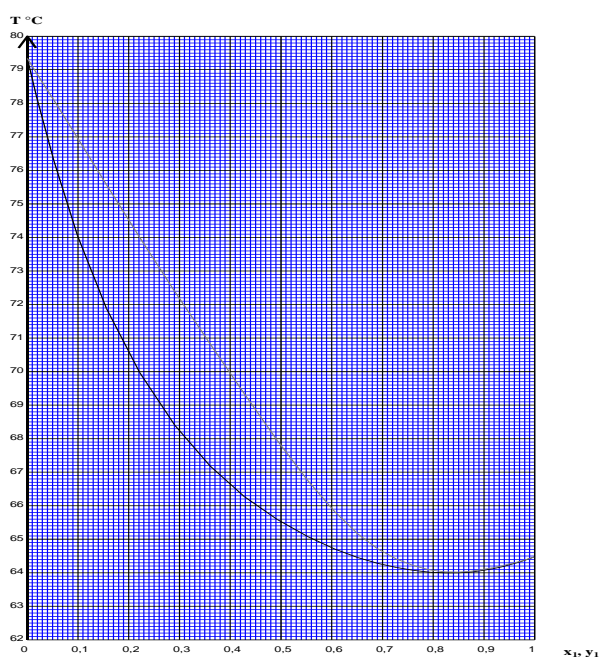
**III.3.4.** En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe II et III, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu  $B_1$  et du distillat  $D_1$ , si l'alimentation  $A$  a une fraction molaire proche de 0,5 ?

**III.3.5.** De même, quelles seront les compositions du résidu  $B_2$  et du distillat  $D_2$  ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?

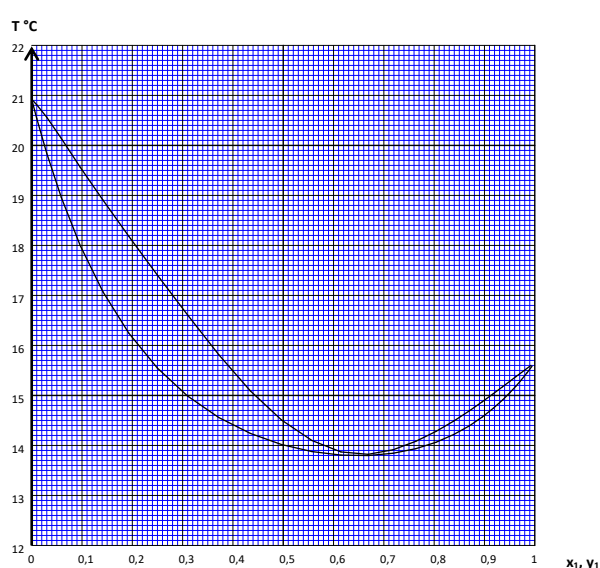
**III.3.6.** Le débit  $D_2$  est égal à  $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$  et sa composition en méthanol est  $x_{D2} = 0,67$ . L'alimentation de la deuxième colonne a un débit  $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$  et sa composition en méthanol est  $x_{D1} = 0,80$ . Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie  $B_2$  ainsi que sa composition en méthanol  $x_{B2}$ .

**III.3.7.** L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit  $A$  égal à  $100 \text{ kmol.h}^{-1}$  et une composition  $z_A = 0,58$  en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne  $x_{B1}$  ainsi que le débit  $B_1$ . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

Annexe II  
Diagramme isobare méthanol-butanone  
( $P = 1 \text{ bar}$ )



Annexe III  
Diagramme isobare méthanol-butanone  
( $P = 0,1 \text{ bar}$ )



1-Les diagrammes présentent un **azéotrope**, donc le mélange n'est pas idéal. Les interactions de type liaison H peuvent se développer entre le méthanol et la butanone, d'où le caractère non idéal.

2-Le mélange de composition égale à celle du minimum est qualifié d'AZEOTROPE

Calcul du nombre de degré de liberté

Nombre de paramètres intensifs : T, P, 4 fractions molaires : **N = 6**

Relations entre paramètres intensifs :  $\sum x_i = 1$  pour la phase liquide et la phase vapeur (2)

P fixée (1)

**R = 6**

1 relation particulière :  $x_{Az} = y_{Az}$  (1)

Pour chaque espèce,  $\mu$  (vapeur) =  $\mu$  (liquide) (2)

Nombre de degrés de liberté :  $6 - 6 = 0$

Ainsi, dès que la pression est fixée, les coordonnées du point azeotrope sont complètement déterminées

III.3.4-Pour une fraction molaire proche de 0,5, on se trouve à gauche de l'azéotrope :

**Le distillat D<sub>1</sub> est un mélange méthanol-butanone de composition azéotrope :  $x_1 = 0,80$   
Le résidu B<sub>1</sub> ne contient que du composé 2 (butanone)**

III.3.5-Pour la deuxième colonne le mélange initial se trouve à droite de l'azéotrope

**Le distillat D<sub>2</sub> est un mélange méthanol-butanone de composition azéotrope :  $x_1 \approx 0,65$  (cf question suivante : en fait 0,67)  
Le résidu B<sub>2</sub> ne contient que du composé 1 (méthanol)**

Ce dispositif à deux colonnes permet de recueillir du méthanol (B<sub>2</sub>) et de la butanone (B<sub>1</sub>) purs.

III.3.6. En ne considérant que la deuxième colonne, les espèces qui entrent (avec un débit D<sub>1</sub>) se retrouvent soit dans le distillat D<sub>2</sub>, soit dans le résidu B<sub>2</sub>; d'où

$$D_1 = D_2 + B_2$$

Et, de même, en ce qui concerne l'éthanol

$$x_{D1} D_1 = x_{D2} D_2 + x_{B2} B_2$$

On obtient :  $B_2 = 139,1 - 80,8 = 58,3 \text{ kmolh}^{-1}$

$0,80 * 139,1 = 0,67 * 80,8 + x_{B2} * 58,3$

$$x_{B2} = 0,98$$

L'alcool récupéré est donc pur à 98 %

III.3.7. En considérant ici simplement la première colonne, on peut écrire de même

$$A + D_2 = B_1 + D_1$$

et

$$z_A A + x_{D2} D_2 = x_{B1} B_1 + x_{D1} D_1$$

D'où  $B_1 = 100 + 80,8 - 139,1 = 41,7$  et

$41,7 x_{B1} = 0,58 * 100 + 0,67 * 80,8 - 0,8 * 139,1$

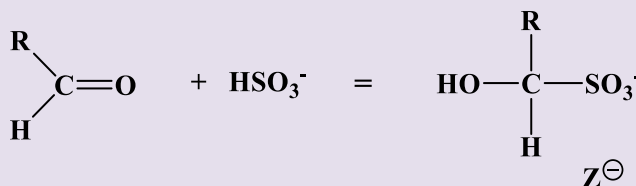
$$x_{B1} = 0,02$$

Ainsi on a bien de la propanone pure à 99,98 % ; la séparation est bien efficace

**E5 Étude de la réaction des ions hydrogénosulfite avec les aldéhydes**

Données à 25°C  $pK_a(SO_{2(aq)}, HSO_3^-(aq)) = 1,8$   $pK_a(HSO_3^-(aq) \text{ et } SO_3^{2-}(aq)) = 7,2$

On s'intéresse à la fixation des ions hydrogénosulfite sur les aldéhydes, l'équation de la réaction de fixation est donnée ci-dessous :

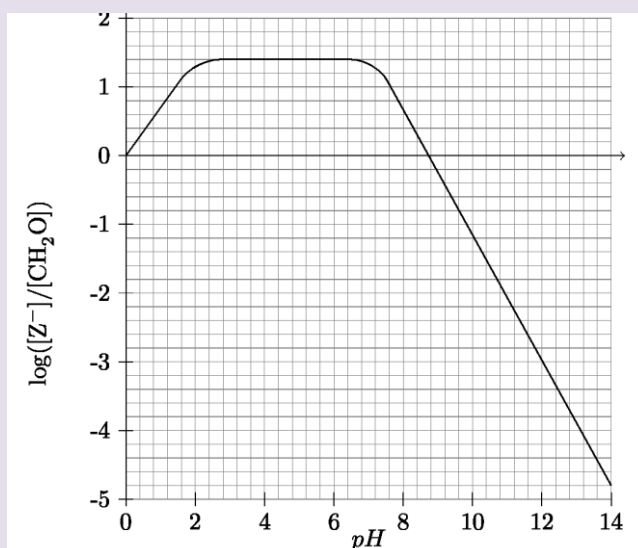


Soit  $K_R$  la constante d'équilibre de cette réaction.

1-Proposer un schéma de Lewis des ions hydrogénosulfite, sachant que l'atome central est l'atome de soufre et qu'il n'y a pas de liaison entre les atomes de soufre et d'hydrogène.

2-Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de l'adduit noté  $Z^\ominus$ .

Dans le cas où l'aldéhyde est le méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$ , l'évolution de  $\log([Z^\ominus]/[\text{CH}_2\text{O}])$  en fonction du pH est donnée ci-dessous.



3. Justifier qualitativement l'influence du pH sur le rapport  $[Z^\ominus]/[\text{CH}_2\text{O}]$

Dans le cas du méthanal, déterminer l'intervalle de pH pour lequel moins de 5% de l'aldéhyde est libre.

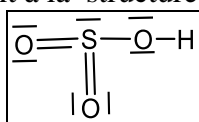
Sachant que le pH de la plupart des vins est voisin de 3,5, discuter de l'efficacité des ions hydrogénosulfite pour prévenir l'oxydation du méthanal du vin.

4) La valeur de la constante  $K_R$  dépend de la nature du groupement R de l'aldéhyde. On observe que la valeur de  $K_R$  est plus faible pour l'éthanal que pour le méthanal. Proposer une explication. Quelle conséquence cela peut-il avoir sur la conservation du vin?

1. A partir du nombre d'électrons de valence des éléments H(1), S(6), O(6), on compte

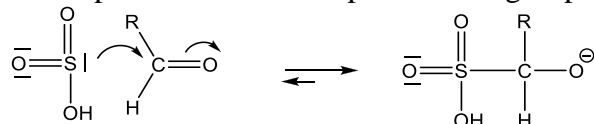
$$D = \frac{1+6+3 \cdot 6+1}{2} = 13 \text{ doublets.}$$

La répartition de ces doublets de façon à ce que la règle de l'octet soit satisfaite pour l'oxygène et que la minimisation des charges soit respectée conduit à la structure de Lewis :

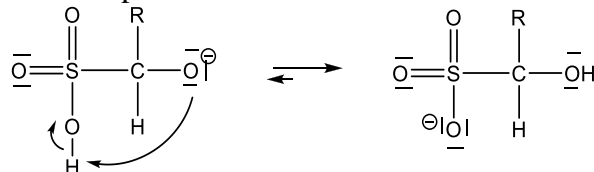


2. Le composé  $Z^-$  résulte de **l'addition nucléophile** des ions hydrogénosulfite sur l'aldéhyde. Compte tenu de la formule du produit attendu (présence d'une liaison S-C), le site nucléophile à considérer est le soufre.

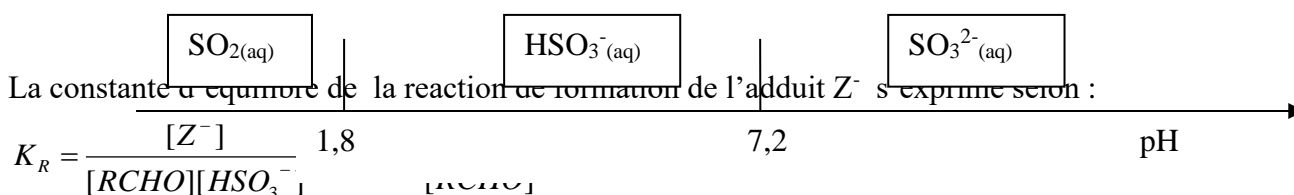
1<sup>ère</sup> étape : addition nucléophile sur le groupe carbonyle



2<sup>ème</sup> étape : Réaction acide base intramoléculaire



3. Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques



A température fixée, la valeur de  $K_R$  est fixée : les variations du rapport sont analogues à celles de  $[HSO_3^-]$  en fonction du pH.

Conformément au diagramme des domaines de prédominance des espèces ci-dessus ; obtient :

$pH < pKa_1$  ;  $SO_2$  espèce prédominante, soit  $[SO_2] \approx C$  et  $[HSO_3^-] = \frac{Ka_1[SO_2]}{h}$

soit  $\log([HSO_3^-]) = pH - pKa_1 + \log C$  ;  $\log([HSO_3^-])$  est une fonction croissante de pH

$pKa_1 < pH < pKa_2$  ;  $HSO_3^-$  espèce prédominante, soit  $[HSO_3^-] \approx C$ ,  $\log([HSO_3^-])$  indépendant de pH

$pH > pKa_2$  ;  $SO_3^{2-}$  espèce prédominante, soit  $[SO_3^{2-}] \approx C$  et  $[HSO_3^-] = \frac{h[SO_3^{2-}]}{Ka_2}$

Soit  $\log([HSO_3^-]) = -pH + pKa_2 + \log C$  ;  $\log([HSO_3^-])$  est une fonction décroissante de pH

**Ile-** La condition « moins de 5% d'aldéhyde libre » se traduit par  $\frac{[RCHO]}{[RCHO] + [Z^-]} \leq 0,05$  soit encore

$$\frac{[Z^-]}{[RCHO]} \geq \frac{95}{5} \text{ et } \log\left(\frac{[Z^-]}{[RCHO]}\right) \geq \log\left(\frac{95}{5}\right) = 1,278$$

On lit sur le graphe :  $2 \leq pH \leq 7,2$

La valeur  $pH = 3,5$  est bien dans ce domaine de pH donc les aldéhydes sont bien transformés en  $Z^-$ .

**4.** L'éthanal est moins électrophile que le méthanal (effet +I, +M du groupe  $CH_3$ ), ce qui défavorise l' $A_N$  de  $HSO_3^-$  d'où une réaction moins déplacée vers l'adduit  $Z^-$ . Aussi la constante d'équilibre aura une valeur plus faible.

Pour les vins contenant de l'éthanal, il faudra introduire davantage de  $HSO_3^-$  pour éviter l'oxydation.

**E6.** La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium  $NaCl$ . On étudie ici une solution qui correspond à la composition moyenne des océans, soit une concentration de  $35 \text{ g} \cdot \text{L}$  ou  $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans toute cette partie, la température sera prise égale à  $25^\circ \text{C}$  et la pression de chacun des différents gaz égale à 1 bar.

I.A.1) Toutes les électrolyses se font grâce à des anodes inertes (titane recouvert d'oxyde de ruthénium) ; le pH du compartiment anodique est maintenu constant et égal à 4.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à l'anode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur le titane, le surpotentiel du couple  $(Cl_2/Cl^-)$  vaut  $\eta_A = 0,32$  V et celui du couple  $(O_2/H_2O)$  vaut  $\eta_A' = 1,15$  V pour une densité de courant  $j = 5$  kAm<sup>-2</sup>.

Tracer l'allure des courbes densité de courant - potentiel  $j(V)$  des deux couples sur une anode en titane et déterminer quelle réaction se produit à l'anode.

I.A.2) Dans un premier type d'électrolyseur, on utilise une cathode en acier. Le pH du compartiment cathodique est égal à 14.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à la cathode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur l'acier, le surpotentiel du couple  $(H_2O/H_2)$  vaut  $\eta_c = -0,65$  V pour  $j = 5$  kA · m<sup>-2</sup>, le système du sodium est rapide. Tracer l'allure des courbes  $j(V)$  et déterminer quelle réaction se produit à la cathode.

c) Estimer la tension théorique aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les conditions précédentes pour obtenir  $j = 5$  kAm<sup>-2</sup>

d) Industriellement, la tension nécessaire est supérieure à la valeur trouvée. Proposer une explication.

I.A.3) Dans un autre type d'électrolyseur, on utilise une cathode en mercure. Le sodium est soluble dans le mercure (liquide) et forme un « amalgame ». On

doit alors considérer le couple  $(Na^+/Na(Hg))$ . Sur le mercure, le surpotentiel du couple  $(H_2O/H_2)$  vaut  $\eta'_c = -1,70$  V pour  $|j| = 5$  kAm<sup>-2</sup>. Le pH reste égal à 14.

a) Tracer la nouvelle allure des courbes  $j(V)$  et déterminer quelle réaction se produit à la cathode de mercure.

b) Dans ces installations, la cathode est circulante : à la sortie de l'électrolyseur, l'amalgame est envoyé dans un réacteur appelé « décomposeur » dans lequel il entre en contact avec de l'acier (et du graphite comme catalyseur) ; le décomposeur reçoit aussi un courant d'eau. À l'aide des courbes  $j(V)$ , mettre en évidence l'existence de deux réactions, l'une à l'interface mercure-eau, l'autre à l'interface acier-eau. Quels sont les produits obtenus à la sortie du décomposeur ?

I.A.4) Aux bornes d'une cellule à cathode en acier, la tension est 3,45 V ; elle est de 4,40 V aux bornes d'une cellule à cathode en mercure.

a) Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore dans chaque cas.

b) Un des procédés est-il plus avantageux que l'autre ? Voyez-vous des inconvénients à l'utilisation d'une cathode en mercure ?

Données : Constante des gaz parfaits :  $R=8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Constante de Faraday :  $1F=96500$  C et si  $T=298$  K :

Constante d'Avogadro :  $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

Potentiel standard à 25°C

|       | H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | Na <sup>+</sup> /Na | Na <sup>+</sup> /Na(Hg) | Cl <sub>2</sub> (g)/Cl <sup>-</sup> |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| E°(V) | 0                               | 1,23                             | -2,71               | -1,84                   | 1,36                                |

Numéro atomique du Cl :  $Z=17$  Masse atomique molaire du Cl :  $M=35,5$  g/mol

IA1) A l'anode, on ne peut observer que des oxydations :

| Oxydation de l'eau  | Oxydation des ions chlorure  |
|---|--|
| $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$   | $2Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e$   |
| $E_{eq} = E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06pH = \mathbf{0,99V}$<br>$P(O_2) = 1$ bar | $E_{eq} = E(Cl_2/Cl^-) = 1,36 - 0,03\log(0,6) = \mathbf{1,37V}$<br>$P(Cl_2) = 1$ bar |

b) Allure des courbes :

$J(\text{kAm}^{-2})$

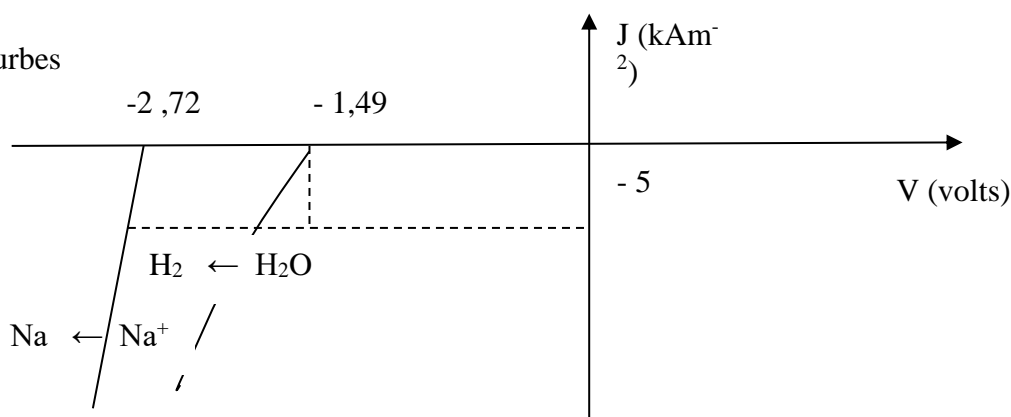


La réaction qui se produit à l'anode est celle qui se produit pour un potentiel imposé le plus faible : il s'agit donc de l'oxydation des ions chlorure .

IA2 A la cathode il ne peut se produire que des réductions :

| Réduction de l'eau<br><b>En milieu basique</b>  | Réduction des ions Na <sup>+</sup>                           |
|---|--|
| $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$ soit en milieu basique<br>$2H_2O + 2 e \rightarrow H_2 + 2HO^-$ |  |
| $E_{eq} = E ( H_2O/ H_2) = -0,06pH = -0,84 V$<br>$P(H_2) = 1 bar$                             | $E_{eq} = E ( Na^+/ Na ) = -2,71 + 0,06 \log(0,6) = -2,72 V$ |

b) Allure des courbes



La réduction qui se produit est celle qui se produit pour le potentiel imposé le plus faible en valeur absolue , c'est-à-dire la **réduction de l'eau**

c) A partir des informations fournies , la tension à imposer s'exprime selon

$$U = V_{anode} - V_{cathode} = E_{eq}( Cl^- / Cl_2 ) + \eta_A - E_{eq}( H_2O / H_2) - \eta_C = 1,37 + 0,32 - (-0,84 - 0,65) = \mathbf{3,18 V}$$

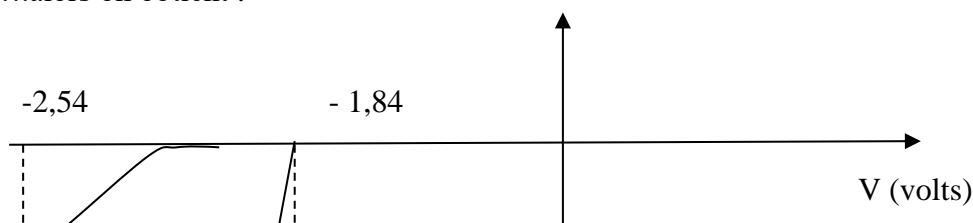
d) Il faut tenir compte de la résistance interne de la cellule électrochimique ( terme de chute ohmique)

I3a) A la cathode , on envisage la réduction de l'ion sodium selon  $Na^+ + Hg + e \rightarrow Na(Hg)$  .Pour ce couple le potentiel d'équilibre s'exprime selon

$$E_{eq} = E(Na^+ / Na(Hg)) = E^\circ(Na^+ / Na(Hg)) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{a(Na(Hg))}{[Na^+] / C^\circ} \right)$$

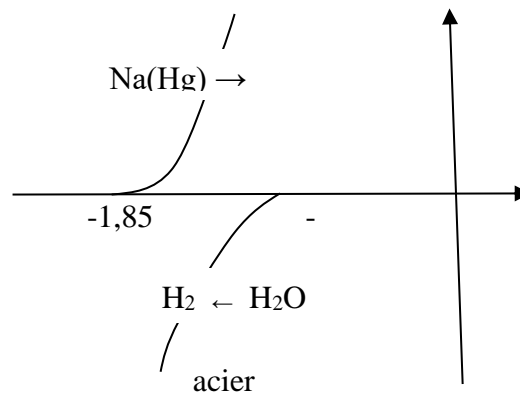
...L'activité du sodium dans l'amalgame n'étant pas précisée , on ne peut pas calculer ce potentiel . Dans la suite on fera l'approximation  $E_{eq} \approx E^\circ(Na^+ / Na(Hg)) = -1,84$  .

Pour tracer les courbes intensité potentiel , il faut en plus faire l'hypothèse que le couple relatif au sodium est rapide ....alors on obtient :



Dans ces conditions la réduction qui se produit préférentiellement est celle de l'ion  $\text{Na}^+$

b) Dans le décomposeur , l'amalgame de sodium peut être oxydé et l'eau réduite



I.A.4

a) L'énergie nécessaire s'exprime selon  $W = \int U I dt = U * Q$  Par ailleurs , la charge qui traverse le circuit

s'exprime selon  $Q = 2F \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)}$  soit  $W = 2F \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} U$   $Q = 2,76 \cdot 10^9 \text{ C}$

| cathode | Acier   | Mercure   |
|---------|---|---|
| U       | 3,45 V  | 4,40  |
| W       | $9,51 \cdot 10^9 \text{ J} = 9510 \text{ MJ}$ | $1,21 \cdot 10^{10} \text{ J} = 12100 \text{ MJ}$ |

b) La cathode en mercure présente deux inconvénients majeurs :

- une demande énergétique supérieure et
- des problèmes de pollution