

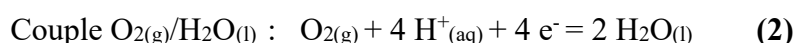
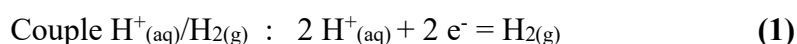
Corrigé e3a-polytech

PC Chimie 2020

PARTIE CHIMIE

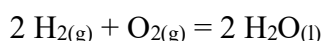
A. Le dihydrogène, un vecteur d'énergie verte

Q32 - Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.

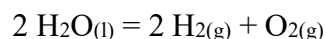


Q33 - Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du **document 1**, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?

D'après le **document 1**, la pile consomme $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ selon la réaction



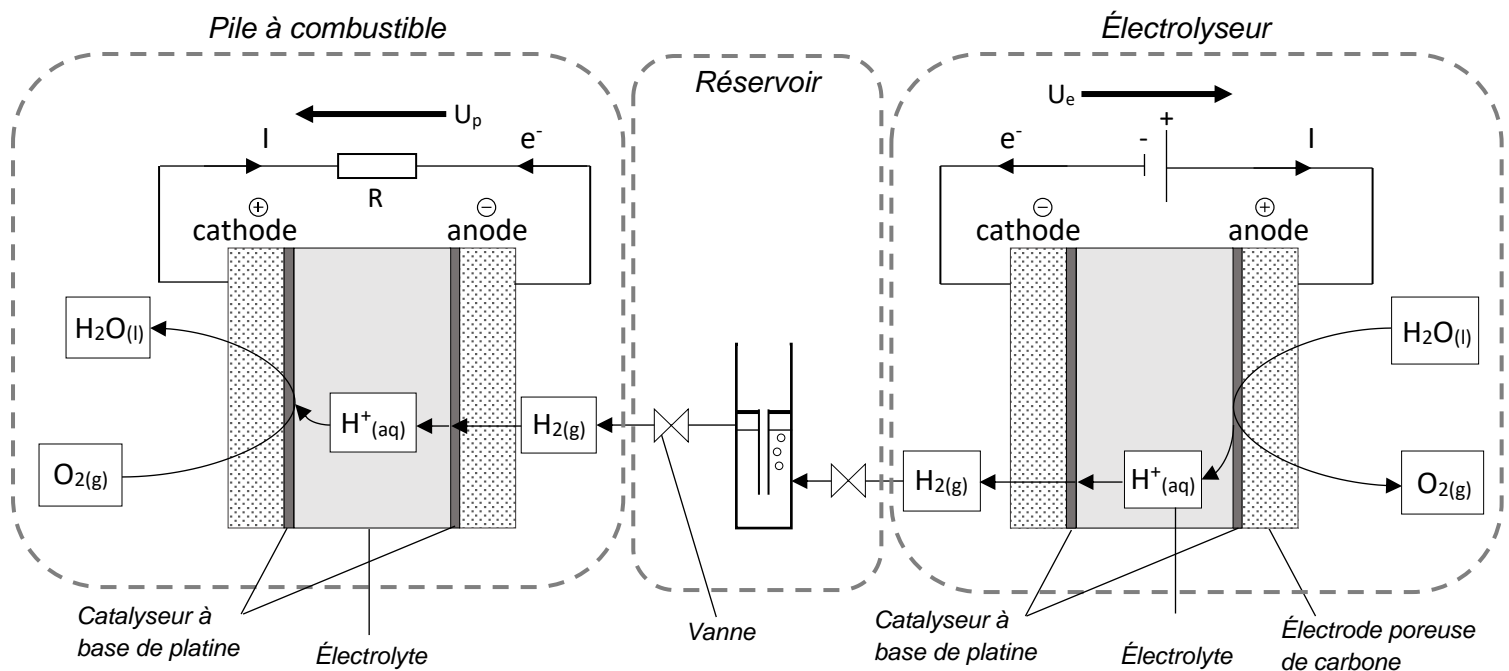
L'électrolyseur produit $H_{2(g)}$ à partir d'eau selon



Le **document 1** précise que la « pile peut, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode ». On en déduit que pour la pile, le comburant est $O_{2(g)}$ (réduit à la cathode) et le combustible est $H_{2(g)}$ (oxydé à l'anode).

Q34 - Compléter le schéma du dispositif expérimental présenté dans le **document 1** en indiquant :

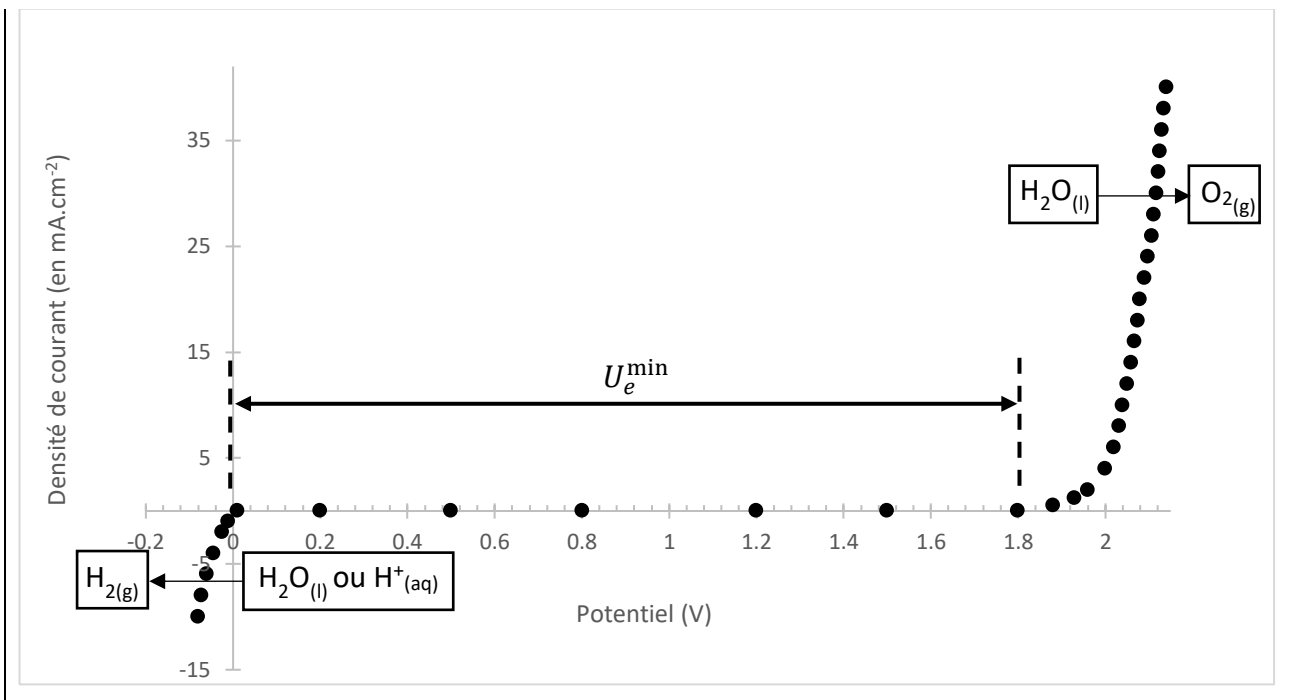
- les espèces réagissant aux électrodes ;
- la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;
- la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;
- les tensions (notées U_e et U_p respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).



Q35 - Justifier l'allure de la courbe courant-potential en complétant la figure du **document 2**. Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives.

On n'observe pas de plateau de diffusion des espèces électroactives lorsque le processus de diffusion de ces dernières vers les électrodes n'est pas limitant.

Ici, c'est le **solvant** qui est électroactif ($O_2(g)/H_2O(l)$ et $H^+(aq)/H_2(g)$ ou $H_2O(l)_{(aq)}/H_2(g)$ en raison de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau). Aucun plateau n'est observé mais les « murs du solvant ».



Q36 - Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension U_e entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.

D'après les demi-équations électroniques **(1)** et **(2)**, on a

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1/2}^{\circ(1)} &= -2FE^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) \\ \Delta_r G_{1/2}^{\circ(2)} &= -4FE^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})\end{aligned}$$

La réaction de fonctionnement de l'électrolyseur obtenue à la question **Q33** découle de $2 \times \text{(1)} - \text{(2)}$ soit :

$$-RT \ln(K_e) = 2\Delta_r G_{1/2}^{\circ(1)} - \Delta_r G_{1/2}^{\circ(2)} = 4FE^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$K_e = \exp\left(\frac{-4FE^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}{RT}\right)$$

Numériquement on trouve qu'à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction de l'électrolyseur vaut $K_e = 6,15 \cdot 10^{-84}$. Cette réaction étant **thermodynamiquement très défavorisée** ($K_e \ll 1$), il est nécessaire d'apporter de l'énergie sous forme électrique pour la **forcer**.

Q37 - Déterminer graphiquement la tension minimale U_e à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

D'après la courbe intensité-potentiel de la **Q35**, on déduit qu'une tension minimale

$$\underline{U_e^{\min} = 1,80 \pm 0,05 \text{ V}}$$

doit être appliquée pour observer la formation de dihydrogène.

Q38 - Donner l'expression littérale de $E_{eq}(H^+/H_2)$ puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est $P(H_2) = 1,0$ bar.

L'équation de Nernst pour le couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ permet de déterminer $E_{eq}(H^+/H_2)$ selon :

$$E_{eq}(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[H^+]^2 p^\circ}{(c^\circ)^2 P(H_2)} \right) = \underline{0 \text{ V}}$$

Q39 - En déduire les surtensions « seuils » cathodique η_c pour chacune des trois électrodes (Pt, Cu et C) et proposer un matériau pour la cathode et un matériau pour l'anode permettant de minimiser la tension U_e (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Par définition et à partir du résultat à la question précédente, on a

$$\eta_c = E_{(i \neq 0)} - E_{eq}(H^+/H_2) = E_{(i \neq 0)}$$

Graphiquement on en déduit ainsi :

Électrode	Pt	Cu	C
η_c (en V)	0,00	-0,39	-0,42

Pour minimiser la tension U_e à appliquer, on cherche à utiliser des matériaux **minimisant les surtensions en valeur absolue**, soit une **cathode en platine** et une **anode en Ti iridié**.

Q40 - D'après la courbe du **document 4**, dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ? En déduire graphiquement la résistance interne des deux dispositifs (Pt : $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ et Pt : $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$) étudiés en expliquant succinctement la méthode. Justifier quel assemblage membrane-électrodes est énergétiquement plus intéressant à utiliser.

Afin d'exploiter la caractéristique courant-tension de la pile du **document 4**, on peut réécrire la relation $U_p = U_i - rI$ selon

$$I = \frac{U_i - U_p}{r}$$

Si le modèle de Thévenin est vérifié, on devrait expérimentalement observer une droite de pente $-\frac{1}{r}$ et d'ordonnée à l'origine $-\frac{U_i}{r}$. C'est le cas uniquement dans la **zone B** où la pile étudiée peut ainsi être considérée comme une source non idéale de tension suivant ce modèle.

La détermination de la résistance interne r des deux dispositifs repose sur l'exploitation de la pente des droites dans cette zone B. Pour des couches catalytiques de $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$, on a :

$$-\frac{1}{r} = \frac{2,75 - 0,90}{600 - 760} \times 10^3 = -11,6 \Omega^{-1}$$

soit $r_{0,7} = 8,62 \cdot 10^{-2} \Omega$. Pour des couches catalytiques de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ on trouve de même

$$r_{0,4} = 12,3 \cdot 10^{-2} \Omega.$$

Sachant que $r_{0,4} > r_{0,7}$, il apparaît énergétiquement plus intéressant d'utiliser les couches catalytiques de $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$ les plus chargées en platine (pertes par effet Joule en rI^2).

B. Stockage du dihydrogène : étude du phénomène d'adsorption

Q41 - Nommer les trois différentes interactions de Van der Waals. De quel(s) paramètre(s) moléculaire(s) dépend(ent) chacune d'entre elles ?

Les trois interactions de Van der Waals sont celles de :

- **Keeson** qui dépend de la **polarité** des molécules qui interagissent ;
- **Debye** qui dépend de la **polarité** et de la **polarisabilité** des molécules qui interagissent ;
- **London** qui dépend de la **polarisabilité** des molécules qui interagissent.

Q42 - Laquelle ou lesquelles de ces interactions faut-il considérer pour appréhender le phénomène de physisorption du dihydrogène sur le nickel ?

La molécule de dihydrogène est **apolaire**. Le nickel est un solide métallique et **ne possède** par conséquent **pas de moment dipolaire permanent local**.

On en déduit que seule **l'interaction de London** doit être considérée pour appréhender le phénomène de physisorption de $H_{2(g)}$ sur une surface de nickel.

Q43 - En déduire une explication pour l'évolution des énergies de physisorption du tableau ci-dessous

Adsorbant	H ₂	N ₂	Propane	Benzène
E _{phy} (kJ.mol ⁻¹)	3,8	11,7	27,2	42

Énergie de physisorption expérimentale de quelques adsorbats sur une surface de graphite

Tous les adsorbats sont **apolaires** comme le dihydrogène. Comme mentionné à la question précédente, seule l'interaction de London est à considérer pour expliquer les données du tableau (le graphite est apolaire comme le nickel). Elle est d'autant plus **stabilisante** que la polarisabilité des systèmes moléculaires en interaction est grande. On remarque que dans l'ordre H₂ > N₂ > Propane > Benzène, l'énergie de physisorption va croissante. Cela implique une interaction adsorbant/site d'adsorption de plus en plus forte et donc de plus en plus stabilisante (fonds d'un puits de potentiel). Cette évolution est corrélée à **la polarisabilité croissante des adsorbats** (de gauche à droite) qui permet *in fine* d'expliquer les données du tableau.

Q44 – En vous basant sur le **document 5**, déterminer graphiquement l'énergie d'activation, notée « E_a », nécessaire pour qu'une molécule de dihydrogène physisorbée à la surface du nickel se chimisorbe de façon dissociative. Quelle serait la longueur des liaisons Ni–H ainsi formées ?

Graphiquement, on lit qu'il faut une énergie d'activation $E_a = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour qu'une molécule de dihydrogène physisorbée à la surface du nickel (fonds du puits de potentiel de physisorption) se chimisorbe de façon dissociative. Ce processus dissociatif conduit à la formation de deux liaisons Ni–H de 0,16 nm chacune (fonds du puits de potentiel de chimisorption).

Q45 - Donner l'unité (unités dérivées du Système International autorisées) des constantes de vitesse k_a et k_d.

D'après les expressions des vitesses v_a et v_d on en déduit que :

- k_a s'exprime en mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ ;

- k_d s'exprime en mol.m⁻².s⁻¹.

Q46 - Sachant qu'à $t = 0$ le taux de recouvrement est nul, déterminer l'équation $\theta = f(t)$ en fonction de k_a , k_d , $P(H_2)$ et Π .

L'énoncé nous indique que :

$$\Pi \frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta)P(H_2) - k_d\theta$$

On peut réécrire cette équation différentielle du premier ordre sous la forme :

$$\frac{d\theta}{dt} + \frac{k_a P(H_2) + k_d}{\Pi} \theta = \frac{k_a P(H_2)}{\Pi}$$

En notant $\tau = \frac{\Pi}{k_a P(H_2) + k_d}$, les solutions homogène et particulière de cette équation sont :

$$\theta_h = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\theta_p = \frac{k_a P(H_2)}{k_a P(H_2) + k_d}$$

Les conditions initiales permettent de déterminer le coefficient A selon :

$$\theta(0) = \theta_h(0) + \theta_p = A + \frac{k_a P(H_2)}{k_a P(H_2) + k_d} = 0$$

Finalement, $A = -\frac{k_a P(H_2)}{k_a P(H_2) + k_d}$ et l'équation $\theta = f(t)$ régissant le problème vaut :

$$\theta = \frac{k_a P(H_2)}{k_a P(H_2) + k_d} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

Q47 - En déduire que lorsque l'équilibre de physisorption est atteint on a :

$$\theta = \theta_{eq} = \frac{KP(H_2)}{1 + KP(H_2)}$$

Exprimer K (coefficient d'adsorption) en fonction de k_a et k_d .

L'équilibre de physisorption est atteint au bout d'un temps t infini. D'après la relation trouvée à la question précédente, à l'équilibre, on vérifie :

$$\theta_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \theta = \frac{k_a P(H_2)}{k_a P(H_2) + k_d} = \frac{KP(H_2)}{KP(H_2) + 1}$$

avec $K = \frac{k_a}{k_d}$.

Remarque : on peut retrouver ce résultat sachant que $v_a = v_d$ à l'équilibre.

Q48 - Sachant que θ est un paramètre intensif, calculer la variance du système. Justifier que la fonction $\theta_{eq} = f(P(H_2))$ soit appelée « isotherme » de Langmuir.

Paramètres intensifs : T , θ et $P(H_2)$

Relations reliant ces paramètres : $\theta_{eq} = \frac{KP(H_2)}{KP(H_2)+1}$

La variance du système est $\nu = 3 - 1 = \underline{2}$.

Lorsque la température est fixée par l'expérimentateur (système **isotherme**), le nombre de degré de liberté du système devient $L = \nu - 1 = \underline{1}$. Ainsi, pour chaque valeur $P(H_2)$ imposée, le système ne pourra évoluer que jusqu'à un unique état d'équilibre décrit par θ_{eq} .

Q49 - À partir du **document 6**, justifier si les molécules de dihydrogène ont plutôt tendance à se physisorber ou à se chimisorber de façon dissociative à la surface du nickel. Toute démarche d'investigation, même non aboutie, sera valorisée.

On cherche à vérifier quel modèle est le plus en adéquation avec les données expérimentales. Pour cela, on peut linéariser les relations $\theta_{eq} = f(P(H_2))$:

PHYSISORPTION :

$$\frac{1}{\theta_{eq}} = 1 + \frac{1}{KP(H_2)}$$

En traçant la fonction $\frac{1}{\theta_{eq}} = f\left(\frac{1}{P(H_2)}\right)$ à partir des points expérimentaux du **document 6**, on s'attend à obtenir une droite de pente $a = \frac{1}{K}$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1$. Le modèle de régression linéaire conduit aux résultats suivants : $a = 1080 \text{ Pa}$; $b = 1,05$; $R^2 = 0,997$.

CHIMISORPTION :

$$\frac{1}{\theta_{eq}} = 1 + \frac{1}{\sqrt{KP(H_2)}}$$

En traçant la fonction $\frac{1}{\theta_{eq}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P(H_2)}}\right)$ à partir des points expérimentaux, on s'attend à obtenir une droite de pente $a = \frac{1}{\sqrt{K}}$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1$. Le modèle de régression linéaire conduit aux résultats suivants : $a = 59,4 \text{ Pa}^{1/2}$; $b = 0,483$; $R^2 = 0,967$.

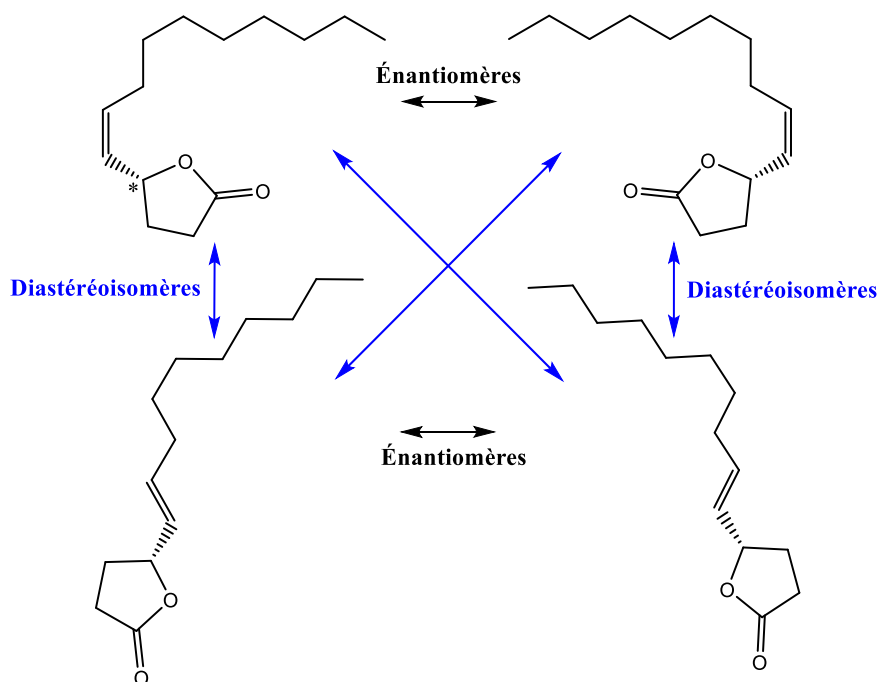
Le modèle de physisorption rend mieux compte des résultats expérimentaux que celui de chimisorption dissociative :

- meilleur coefficient de corrélation ;
- ordonnée à l'origine proche de 1 comme attendu ;
- à l'œil, la répartition des points expérimentaux autour de la droite modèle est plus satisfaisante.

C. Synthèse totale de la Japonilure

Q50 - Combien la Japonilure **12** possède-t-elle de stéréoisomères ? Le(s) représenter, ainsi que le composé **12**, et indiquer les relations stéréochimiques qui les lient deux à deux.

La Japonilure possède 3 stéréoisomères : 2 éléments stéréogènes dont une double liaison C=C et un carbone asymétrique *C.



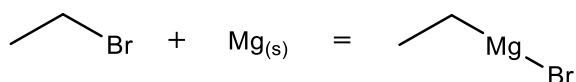
Q51 - Quelle fonction est formée lors de la transformation de **1** en **2** ? Pourquoi est-il préférable d'utiliser l'APTS plutôt que l'acide sulfurique au cours de cette étape ?

La transformation de **1** en **2**, conduit à la formation d'une fonction **acétal**.

L'acide sulfurique est utilisé en solution aqueuse, cette dernière peut conduire à des **problèmes de miscibilité** avec le solvant organique (dichlorométhane). L'utilisation d'une telle solution entrainerait également l'ajout d'eau, produit de la réaction d'acétalisation qui est **équilibrée**. La formation de l'acétal serait **thermodynamiquement défavorisée** et le rendement en **2** serait mauvais.

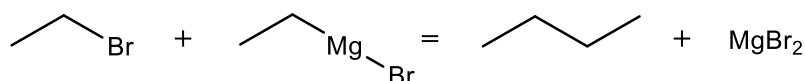
L'APTS est un **acide organique** qui a l'avantage d'être soluble dans le dichlorométhane, il se trouvera donc dans la même phase que **1** et pourra catalyser efficacement sa transformation en **2**.

Q52 - Écrire l'équation bilan associée à la synthèse magnésienne de C_2H_5MgBr à partir du bromoéthane.



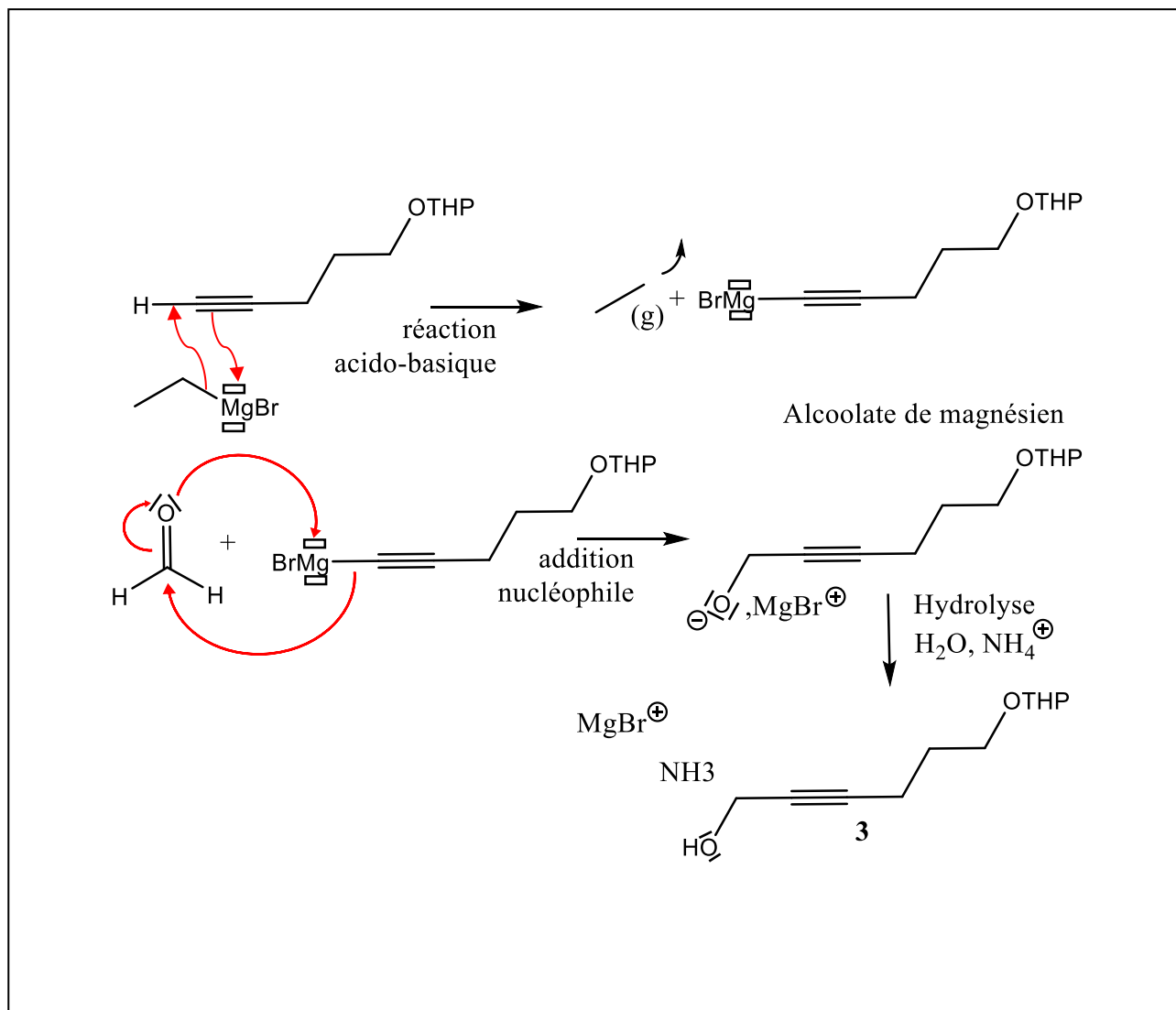
Q53 - Écrire l'équation bilan associée à la réaction de couplage de Wurtz. Quelle précaution opératoire pourrait permettre de limiter cette réaction ?

Le couplage de Wurtz est une réaction non désirée entre l'organomagnésien et le bromoéthane :



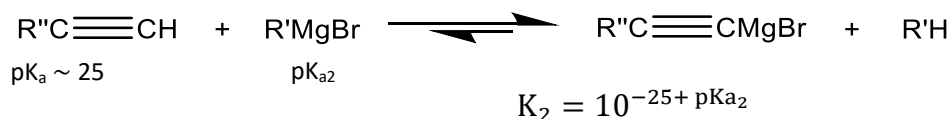
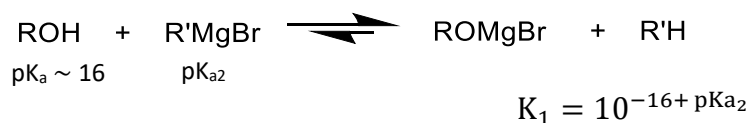
Pour limiter cette réaction, il faut **ajouter au goutte à goutte** le dérivé halogéné sur le magnésium solide. Ainsi, on est en permanence en défaut de dérivé halogéné dans le milieu réactionnel.

Q54 - Donner le mécanisme pour la transformation de 2 en 3.



Q55 - Quel produit 3' aurait-on obtenu si on avait mis le précurseur 1 dans les conditions de réaction $\{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}, \text{THF}, 0^\circ\text{C}\}$? Justifier en invoquant des considérations thermodynamiques. Conclure sur l'intérêt d'avoir protégé l'alcool 1.

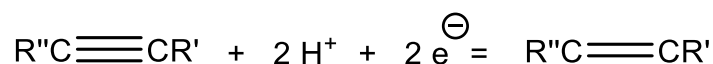
On aurait obtenu l'alcoolate issu de la déprotonation de 1.



On a donc $K_1 > K_2$. L'acide le plus fort, l'alcool, va réagir préférentiellement avec la base, l'organomagnésien. La **protection de l'alcool** permet donc de s'affranchir de cette réaction parasite qui détruirait le réactif de Grignard.

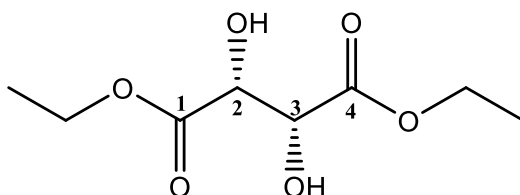
Q56 - Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple **3/4**. En déduire la nature de la transformation subie par le composé **3**.

Le composé **3** subit une **réduction**.



Q57 - Quelle signification a le signe (-) ? Donner les stéréodescripteurs du (-)-DET.

Le signe (-) signifie que la molécule est **lévogyre**.



Ordre de priorité selon Cahn-Ingold et Prelog :

Pour C₂

OH > C₁ > C₃ > H et le stéréodescripteur est (R).

Pour C₃

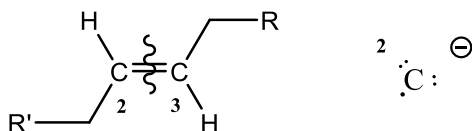
OH > C₄ > C₂ > H et le stéréodescripteur est (R).

Remarque : La structure donnée dans l'énoncé était en fait celle du (+)-DET. Cette erreur n'était pas gênante pour les candidats.

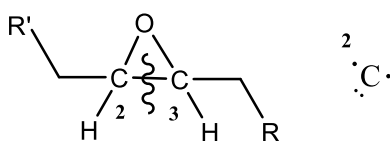
Q58 - Calculer le degré d'oxydation (nombre d'oxydation) des carbones C² et C³ avant et après transformation de **4** en **5**. En déduire la nature de cette réaction.

On attribue formellement les doublets liants sur l'atome le plus électronégatif.

Pour **4** : $n(C_2) = -I = n(C_3)$



Pour **5** : $n(C_2) = 0 = n(C_3)$.



La réaction d'époxydation permet l'**oxydation** de la fonction alcène en fonction époxyde.

Q59 - Discuter de l'intérêt de la transformation de **7** en **8** dans le cadre de la stratégie de synthèse de la Japonilure ?

Il faut protéger la fonction alcool secondaire du composé **7** car lors du passage de **8** à **10** on réalise deux réactions d'oxydation.

On veut **oxyder sélectivement** l'alcool en bout de chaîne, il faut donc **protéger sélectivement l'alcool secondaire** pour ne pas l'oxyder en cétone (réaction non désirée).

Q61 - Les spectres RMN ^1H du composé **11** et du produit obtenu après hydrogénation catalytique sont présentés dans le **document 8**. Attribuer le spectre correspondant au composé **11** en justifiant votre réponse. La Japonilure semble-t-elle avoir été obtenue ? La spectroscopie RMN permettrait-elle de discriminer l'obtention du stéréoisomère **12'** à la place de **12** ? si oui comment ?

Dans le spectre A on compte un total de 24 protons, alors qu'il n'y en a que 22 dans le spectre B. L'étape d'hydrogénation catalytique a rajouté deux protons à **11** pour obtenir **12**.

Le spectre A correspond donc à **12** ou **12'**.

Le spectre B correspond à **11**.

De plus, on observe dans le spectre A, l'apparition d'un massif vers 5,5 ppm, absent dans le spectre B. Ce massif a un déplacement chimique qui correspond aux protons éthyléniques. Ce qui est bien en accord avec le spectre B qui est associé au composé **11** ne présentant pas de tels protons éthyléniques.

La Japonilure semble avoir été obtenue car on observe l'apparition du massif à 5,5 ppm, on a donc bien réalisé l'hydrogénation de **11** en **12**.

Pour discriminer entre **12** et **12'**, il faut regarder les constantes de couplage entre les 2 protons éthyléniques qui diffèrent selon que l'on considère l'isomère (E) ou (Z).

Q62 - Déterminer le rendement total de la synthèse de la Japonilure. Commenter ce résultat en portant un regard critique sur les étapes de protection/déprotection.

Pour une succession d'étapes réactionnelles i en chaîne, le rendement s'exprime comme le produit des rendements de chacune des étapes :

$$\rho = \prod_i \rho_i = \underline{7\%}$$

Les étapes de protections/déprotections, bien que nécessaires ici, sont coûteuses en rendement. On pourrait envisager une **autre stratégie de synthèse**.

FIN