

# Électrochimie & Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Courbes Intensité-potentiel. Vous vous appuyez sur des exemples concrets.

## Exercice 1.A : Le zinc (d'après Mines-Ponts PSI 2006)

La consommation du zinc se situe en troisième position des métaux non-ferreux après l'aluminium et le cuivre.

Nous allons nous intéresser dans ce sujet à la production de ce métal ainsi qu'à deux applications de celui-ci.

## 1 Données

Les figures sont données en annexe à la fin de l'énoncé.

**Zinc** On considérera ZnO comme solide pour l'intégralité du problème.

$Z$	$\theta_{fus}$	$\theta_{eb}$
30	419 °C	907 °C

TABLE 1 – Données du Zinc

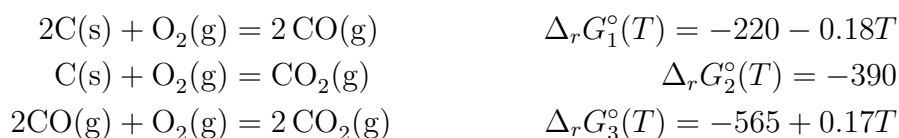
### Données thermodynamiques

— Enthalpie de formation

ZnS(s)	ZnO(s)	SO <sub>2</sub> (g)
-206	-348	-296

TABLE 2 – Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  à 25 °C en kJ mol<sup>-1</sup>.

— Enthalpie standard du diagramme d'Ellingham (en kJ mol<sup>-1</sup>) :

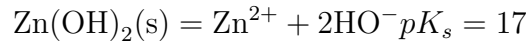




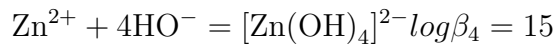
— Potentiel standard  $E^\circ$  à 298 K (à pH = 0) :

$$\begin{aligned}
 E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -0.76\text{V/ESH} \\
 E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= -0.44\text{V/ESH} \\
 E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 0.77\text{V/ESH} \\
 E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) &= 0.00\text{V/ESH} \\
 E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= 1.23\text{V/ESH}
 \end{aligned}$$

— Produit de solubilité à 25 °C :



— Constante de complexation à 25 °C :

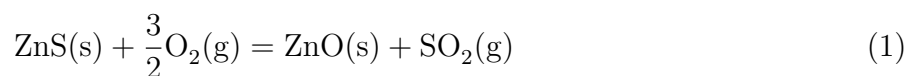


## 2 L'élément Zinc

- 1 Donner la structure électronique du zinc dans son état fondamental. On justifiera en énonçant les règles permettant de l'établir. Le zinc cristallise dans une structure hexagonale compacte.
- 2 Représenter une maille conventionnelle de ce métal. Quel est la coordinence des atomes ? Calculer la relation entre l'arête  $a$  et la hauteur  $c$  de la structure hexagonale compacte.
- 3 Donner l'expression de sa masse volumique en fonction du nombre d'Avogadro  $N_A$ , de la masse atomique du zinc  $M_{\text{Zn}}$  et de  $a$ . Le zinc se trouve à l'état naturel sous forme de sulfure  $\text{ZnS}$  qui possède plusieurs formes allotropiques dont la structure blende.
- 4 Représenter une maille conventionnelle de cette structure. Par souci de clarté on utilisera des couleurs différentes pour le zinc et le soufre . Sous quelles formes se trouvent le zinc et le soufre ? Donner la coordinence de chacune de ces espèces par rapport à l'autre.

## 3 Production du Zinc par pyrométallurgie

La première étape de la production du zinc est la transformation du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  en oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  selon la réaction :



- 5 Calculer l'enthalpie standard de la réaction. La réaction est-elle endo ou exothermique ? On effectue cette réaction vers 900 °C. Après avoir amorcé la réaction, est-il nécessaire de poursuivre le chauffage ? Une fois l'oxyde de zinc obtenu, il faut le réduire. La figure ?? donnée en annexe à la fin de l'énoncé représente le diagramme d'Ellingham du système  $\text{C}/\text{CO}/\text{CO}_2$  et du couple  $\text{ZnO}/\text{Zn}$ .

- 6 En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? Quelle est la conséquence sur l'allure des courbes ?
- 7 On peut utiliser le carbone C pour réduire l'oxyde de zinc. Écrire l'équation bilan de cette réaction. Selon la figure ??, à partir de quelle température la réaction sera-t-elle favorisée ? Calculer précisément cette valeur à partir des données. Pourquoi faut-il travailler en présence d'un excès de carbone ? Sous quel état se trouve le zinc obtenu ?
- 8 Peut-on utiliser le monoxyde de carbone comme réducteur ? Justifier votre réponse. Quels seraient les avantages ou inconvénients de ce choix. Le zinc obtenu par pyrométallurgie n'est pur qu'à 98.5 %. Les principales impuretés sont le fer, le cadmium, le plomb. Il faut donc le plus souvent le purifier.

## 4 Production du zinc par hydrométallurgie

### 4.1 Étude préliminaire

La figure ?? (cf annexes) représente le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc. Il a été tracé pour une concentration totale en élément zinc de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

- 9 Quelle est l'équation bilan de la réaction relative au couple  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Zn}(\text{OH})_2$  ? Calculer la constante d'équilibre. En déduire l'équation de la droite séparant les domaines de prédominance ou d'existence de ces deux espèces. La figure ?? représente le diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Les espèces prises en compte sont : Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- 10 Affecter l'espèce correspondante à chaque domaine de prédominance ou d'existence numéroté de la figure ??. Justifier.
- 11 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples de l'eau ainsi que les relations de Nernst correspondantes. On prendra comme convention les pressions partielles des gaz égales à 1.
- 12 Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potentiel relative au couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  peut avoir des allures différentes (figure ??). Comment s'appelle le segment AB ? Expliquer sa présence (vous pourrez vous aider d'un schéma).

### 4.2 Préparation d'une solution de sulfate de zinc acidifiée

Après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.

- 13 Écrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

- 14 Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène. Justifier que l'on puisse facilement éliminer l'élément fer par ce procédé.

Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

- 15 A l'aide de la figure ??, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions ? Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

### 4.3 Electrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée

On obtient une solution de sulfate de zinc à  $2 \text{ mol L}^{-1}$  que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à  $1.5 \text{ mol L}^{-1}$ . Le pH de la solution sera considéré égal à 0.

Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathodes en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

- 16 Nous considérerons dans la suite que les ions sulfates ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? à l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer ?
- 17 A l'aide la figure ?? donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. A quoi sont dus ces changements ? Si on impose une densité de courant de  $500 \text{ A m}^{-2}$ , quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ?
- 18 La différence de potentiel est en réalité de 3.5 V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.

## 5 Utilisation du Zinc

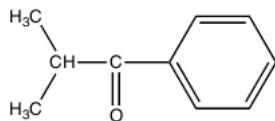
**A.** On réalise les expériences suivantes : Un clou (assimilé à du fer) est plongé dans une solution aqueuse gélifiée contenant du chlorure de sodium, de la phénolphthaléine (indicateur incolore qui devient rose en présence d'ions  $\text{HO}^-$ ) et de l'hexacyanoferrate (III) de potassium (indicateur incolore qui devient bleu en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ). On observe une coloration bleue autour de la tête et la pointe et une coloration rose autour de la partie centrale du clou. On refait la même expérience en enroulant un ruban de zinc autour de la partie centrale du clou. Il n'y a pas de coloration bleue mais un voile blanchâtre autour du zinc.

- 19 Dans quels cas des zones différentes d'une même pièce métallique peuvent-elles avoir un comportement électrochimique différent ?
- 20 Expliquer le phénomène observé dans la première expérience en écrivant les différentes réactions qui ont lieu dans la solution.
- 21 Que se passe-t-il dans la deuxième expérience ? En déduire une utilisation du zinc dans la vie courante.

**B.** Le zinc est utilisé comme réducteur lors de l'ozonolyse réductrice. Soit le (Z)-3-méthylpent-2-ène, noté **A**.

- 22 Donner en la justifiant la formule semi-développée de **A**.  
On effectue une ozonolyse de **A** en présence de zinc et d'acide éthanoïque.
- 23 Quels sont les produits obtenus ?
- 24 Quels seraient les produits obtenus en l'absence de zinc ?

On va utiliser cette réaction afin de déterminer la position d'une double liaison  $\text{C}=\text{C}$  dans un alcène, après identification des produits obtenus. L'ozonolyse suivie d'hydrolyse d'un alcène **B** conduit à une cétone chirale **C** de formule  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  et à la cétone **D** représentée ci-dessous :



- 25 Représenter la formule semi-développée de **C**. Représenter le stéréoisomère (R) en justifiant.
- 26 Représenter la formule semi-développée de **B**. Est-elle totalement déterminée ?

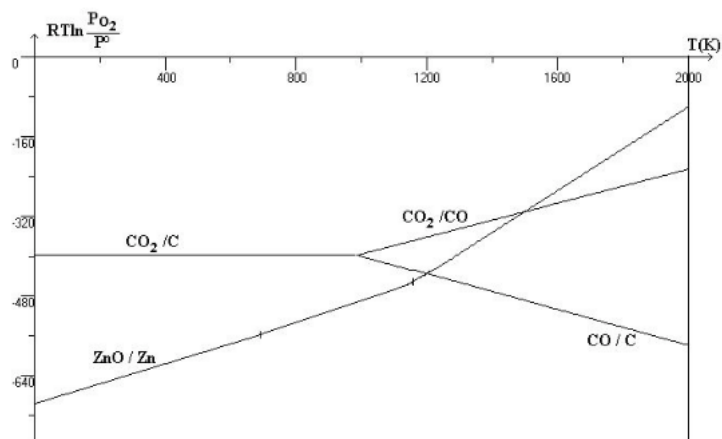


FIGURE 1 – Diagramme d'Ellingham.

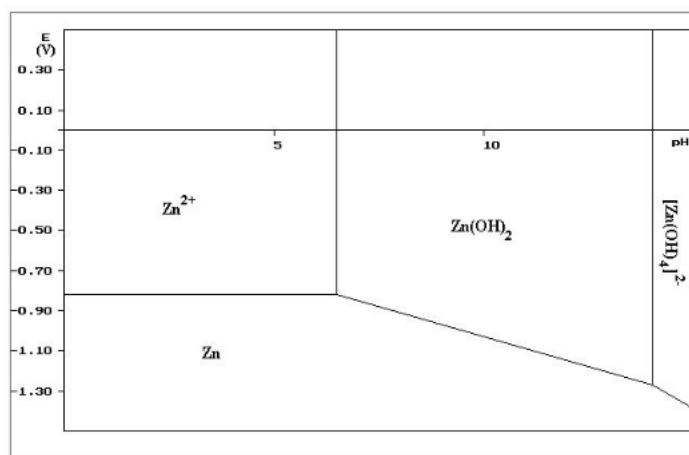


FIGURE 2 – Diagramme E-pH du zinc.

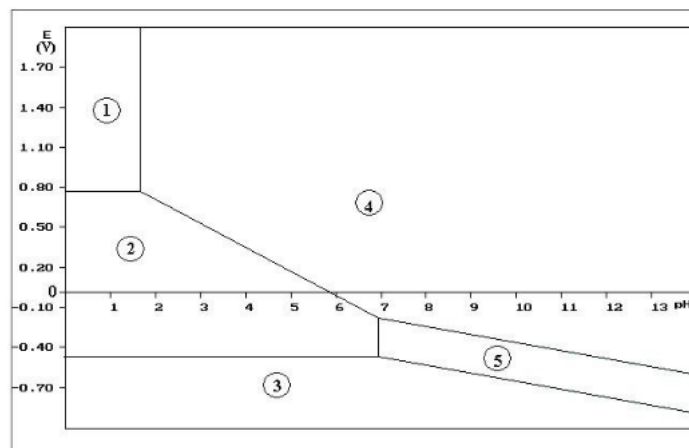


FIGURE 3 – Diagramme E-pH du fer.

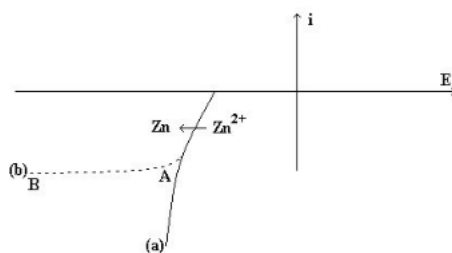


FIGURE 4 – Courbe  $i$ - $E$  du zinc [a :  $Zn^{2+}$  concentré, b :  $Zn^{2+}$  dilué].

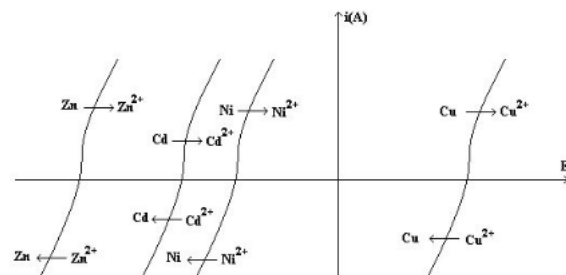


FIGURE 5 – Courbes i-E pour différents métaux.

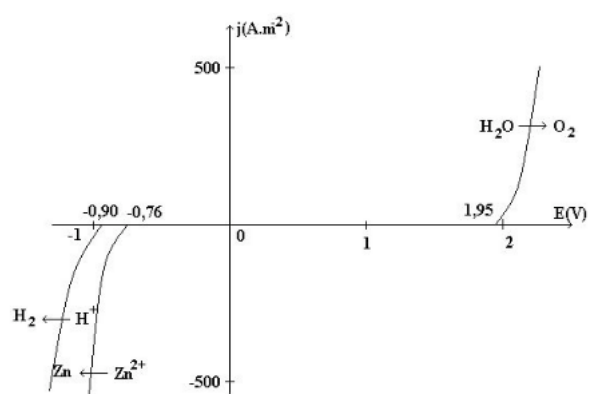


FIGURE 6 – Courbes i-E pour l'eau et l'ion zinc.

# Électrochimie & Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Vous comparerez l'hydratation du 1-méthylcyclohex-1-ène en milieu acide sulfurique dilué à 50 percent à l'hydroboration oxydative du 1-méthylcyclohex-1-ène par le borane  $\text{BH}_3$ . Vous mettrez en valeur le mécanisme, les types de contrôle ainsi que la sélectivité de ces 2 réactions (régio-, stéréo- et diastéréo-).

Vous pourrez vous appuyer sur les couples suivants en milieu aqueux pris à 298 K pour présenter vos propos.

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s)) = -0.76\text{V}/ESH$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)) = +0.34\text{V}/ESH$$

## Exercice 1.B : L'électron en chimie, de l'atome au métal (inspiré de CCP PC 2013)

### 1 Données :

— Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

— Numéro Atomique & Energie 1s :

Élément	F	P	S
$Z$	9	15	16

— Energie des orbitales :

$$E_{1s}(H) = -13.6\text{eV} \quad E_{2s}(F) = -37.9\text{eV} \quad E_{2p}(F) = -19.4\text{eV}$$

— Coefficient d'absorption molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25 °C :

$$\epsilon = 4700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

— Constante de Faraday :

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

— Constante d'état des gaz parfaits :

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

— Enthalpie molaire standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

— Entropies molaires standards à 298 K :

Élément	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	205	131	70

## 2 De l'atome à la molécule

- 1 Écrire la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. Donner, pour chacun d'eux, leur nombre d'électrons de valence. À quelles colonnes de la classification périodique appartiennent les éléments phosphore et soufre ?
- 2 Qu'est-ce que l'énergie de première ionisation ? Comment évolue-t-elle dans la classification périodique ? Expliquer le fait que l'énergie de première ionisation du phosphore ( $1\,012\text{ kJ mol}^{-1}$ ) soit légèrement supérieure à celle du soufre ( $1\,000\text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Dans tout ce qui suit, OA et OM correspondent respectivement à orbitale atomique et orbitale moléculaire. On s'intéresse à la répartition des électrons dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF.

- 3 Écrire la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de fluor dans leur état fondamental.

On se propose de tracer le diagramme des OM de la molécule de fluorure d'hydrogène HF. On procède par combinaison des OA en se limitant aux OA des électrons de valence. On choisit l'axe  $z$  comme axe de la molécule.

- 4 Expliquer les règles de construction des OM d'une molécule diatomique. On précise que les règles utilisées pour construire les diagrammes d'OM des molécules homonucléaires sont généralisables aux molécules hétéronucléaires.

Justifier le fait que l'interaction entre l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène et l'orbitale  $2s$  de l'atome de fluor puisse être négligée. Quelles sont alors les interactions entre OA de l'atome d'hydrogène et OA de l'atome de fluor à prendre en compte ?

- 5 Représenter, sur un diagramme d'énergie, les différentes OM de HF. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. On précise ici qu'une OA qui ne peut pas interagir avec une autre OA conduit à une OM non liante.
- 6 Placer les électrons dans les OM représentées à la question A1.5.
- 7 Quel est l'indice de liaison de HF ? Est-il compatible avec ce qui est attendu en utilisant le modèle de Lewis ?

## 3 L'électron solvaté dans l'ammoniac

Lorsqu'on ajoute du sodium dans de l'ammoniac liquide, on obtient une solution dont la couleur devient bleu foncé. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Plus précisément, on observe la formation d'électrons solvatés dans l'ammoniac.

- 1 Écrire l'équation de la réaction de formation, en présence de sodium, de l'électron solvaté dans l'ammoniac. On symbolisera par  $e_{(am)}$  l'électron solvaté dans l'ammoniac.
- 2 Expérimentalement, on forme l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à une date  $t = 0$ , puis on étudie sa cinétique de disparition, en mesurant, en fonction du temps, l'évolution de l'absorbance de la solution placée dans une cellule de  $1\text{ cm}$  d'épaisseur à une longueur d'onde de  $800\text{ nm}$ .

Les évolutions de l'absorbance  $A$ , mesurée à  $800\text{ nm}$ , ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-dessous. On considère que cette absorbance est uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution. Déterminer la valeur de la concentration molaire en électron solvaté à l'instant  $t = 0$ .

- 3 En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps  $[0\text{ }\mu\text{s}; 1\text{ }\mu\text{s}]$  et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.
- 4 On peut supposer que l'électron disparaît par réaction avec une autre espèce qui a une concentration molaire identique à celle de l'électron. La constante de vitesse particulière,



Temps ( $\mu\text{s}$ )	Absorbance $A$	$-\frac{dA}{dt}$ (en $10^5$ ) $\text{s}^{-1}$
0	0.298	-
0.2	0.189	3.104
0.4	0.141	1.845
0.6	0.113	1.256
0.8	0.093	0.906
1.0	0.078	0.679
1.2	0.065	0.507
1.4	0.056	0.402
1.6	0.049	0.328
1.8	0.043	0.269
2.0	0.038	0.225
2.5	0.028	0.146
3.0	0.022	0.106
3.5	0.017	0.076

$k_{diff}$ , limitée par la diffusion de ces deux espèces, peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$k_{diff} = 4\pi rD$$

où  $r$  représente la distance d'approche des deux espèces et  $D$  est la somme des coefficients de diffusion de ces espèces dans l'ammoniac. On prendra ici  $r = 0.57 \text{ nm}$  et  $D = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Calculer la constante de vitesse molaire limitée par la diffusion en utilisant les unités L, mol et s. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale obtenue dans la question précédente. Commenter.

- 5 On s'intéresse désormais à la totalité de la courbe de disparition de l'électron solvaté.
  - a Montrer que l'hypothèse d'un ordre 2 n'est plus satisfaite pour l'ensemble des données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s}; 3.5 \mu\text{s}]$ .
  - b Montrer alors que la totalité de la courbe peut être interprétée par une compétition entre un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2. Pour cela, on pourra exprimer  $-\frac{dA}{dt}$  en fonction de  $A$  et de  $A^2$ .
  - c En utilisant la fonction  $-\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt}$ , déterminer les deux constantes de vitesse associées aux mécanismes d'ordre 1 et d'ordre 2, sans utiliser la valeur de la constante de vitesse trouvée à la question 3 précédente.

## 4 Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide)  $e$ . La température est notée  $T$ . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

- 1 Exprimer le travail électrique élémentaire  $\delta W_e$  transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice  $e$ , du nombre  $nd\xi$  d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire  $d\xi$  associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
- 2 En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire  $dG$  de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire  $\delta W_e$  transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que  $\Delta_r G = -nFe$ , où  $\Delta_r G$  est l'enthalpie libre de la réaction.
- 3 Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r H$ ) en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $T$  et  $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{p,\xi}$ .

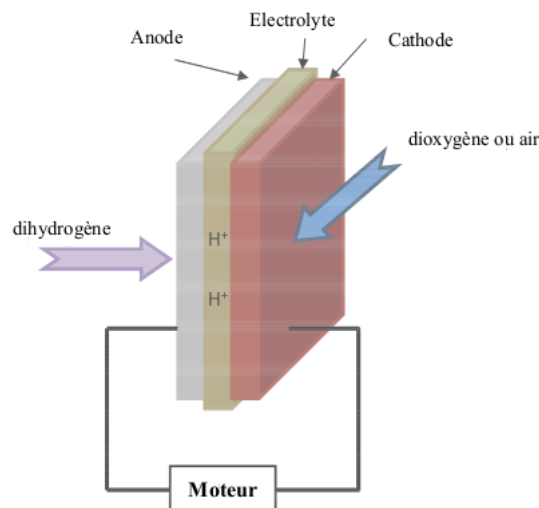


FIGURE 7 – Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

4 Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

5 On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air :  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

Le schéma (ci-dessous) de la pile est donné é dans le document-réponse document. Compléter le schéma de la pile sur le document-réponse en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions  $\text{H}^+$  seront considérés dans l'électrolyte.

6 Le rendement énergétique  $\eta$  d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r H$  caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile. On pourra utiliser les réponses à la question Q4.2.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

7 Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

8 Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

9 Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice  $e$  en fonction de la température  $T$ . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.

10 La tension fournie par la pile est de 0.7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

11 Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

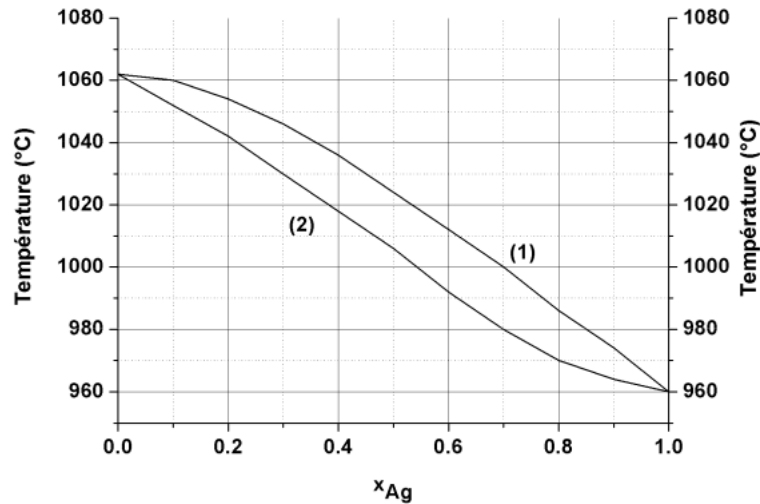


FIGURE 8 – Diagramme binaire S/L de l'alliage Ag/Au.

## 5 Les métaux

- 1 Comment se comportent les électrons dans un métal ? Quelles sont les propriétés des métaux ?

Dans ce qui suit, on étudiera le métal argent, ainsi qu'un alliage or-argent. L'argent a un rayon atomique  $R = 144$  pm. Il cristallise selon une maille cubique à faces centrées (cfc). La masse molaire de l'argent est de  $108 \text{ g mol}^{-1}$ .

- 2 Calculer la masse volumique de l'argent.
- 3 L'argent et l'or cristallisent en formant un alliage. Cet alliage peut être un alliage d'insertion ou de substitution. Le rayon atomique de l'or a pour valeur  $R' = 147$  pm et sa masse molaire vaut  $M = 197 \text{ g mol}^{-1}$ .
  - a Définir ces deux types d'alliage.
  - b Représenter les deux types de sites interstitiels après les avoir définis.
  - c Calculer le rayon  $R_O$  d'un site octaédrique. Calculer également le rayon  $R_T$  d'un site tétraédrique.
  - d L'alliage or-argent est-il un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier.
- 4 Le diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. La fraction molaire en argent est représentée en abscisse.
  - a Quels sont les noms des courbes (1) et (2) de ce diagramme ? A quoi correspondent-elles ?
  - b L'argent et l'or sont-ils miscibles à l'état solide ? Justifier.
  - c Tracer la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange initialement liquide, de fraction molaire en argent égale à 0,5. Commenter.
  - d Un mélange initialement solide de fraction molaire  $x_{Ag} = 0.6$  contenant 10 mol d'argent et d'or est porté à la température de  $1\,000 \text{ °C}$  sous 1 bar.  
 Quelle quantité d'argent, exprimée en mol, se trouve sous forme liquide ?  
 Quelle quantité d'or, exprimée en mol, reste-t-il dans le solide ?

# Électrochimie & Chimie Organique

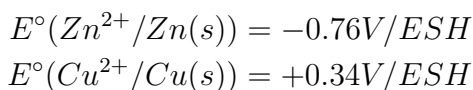
Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Fonctionnement d'une cellule électrochimique en générateur ou récepteur. Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Lien entre affinité chimique et f.e.m.. Formule de Nernst. Calcul de  $K^\circ$  redox.

Vous pourrez vous appuyer sur les couples suivants en milieu aqueux pris à 298 K pour présenter vos propos.



## Exercice 1.C : Catalyse Asymétrique (inspiré de Centrale PC 2018)

Si l'industrie pharmaceutique est régulièrement citée pour illustrer la nécessité de développer des synthèses énantiosélectives (en 2016, les ventes de médicaments énantio-purs devaient atteindre 150 milliards de dollars dans le monde, avec une croissance annuelle de 13 %), les industries des polymères, des cosmétiques et de l'agrochimie sont également concernées.

Le monde vivant a toujours été une source d'inspiration pour les chimistes. Les enzymes, de part leurs remarquables efficacité et énantiosélectivité, sont des archétypes pour la catalyse asymétrique. Si les chimistes utilisent souvent des catalyseurs à base de métaux ou de complexes métalliques environ la moitié des enzymes connues ne contiennent pas d'élément métallique dans leur site actif.

Au cours de ces dernières années, il a été établi que de petites molécules organiques, des acides aminés notamment, peuvent catalyser avec une très grande efficacité et une remarquable énantiosélectivité, de nombreuses transformations fondamentales en chimie fine. L'organocatalyse asymétrique connaît actuellement un développement spectaculaire qui s'explique, non seulement par les performances atteintes par certains organocatalyseurs, mais aussi par la facilité de mise en œuvre des procédés et leur bonne adéquation avec les exigences de la chimie verte.

Ce sujet porte sur différents types de catalyseurs utilisés dans des synthèses énantiosélectives : métaux de transition et complexes de métaux de transition, acides -aminés, enzymes, résines échangeuses d'ions. Ce sujet comporte, en fin d'énoncé, une annexe constituée de deux documents et de données utiles au problème. Tout élément de réponse sera valorisé s'il est justifié et cohérent. Le candidat pourra être amené à estimer certaines pour parvenir aux résultats. Catalyse valeurs asymétrique par les métaux de transition et complexes de métaux de transition, acides  $\alpha$ -aminés, enzymes, résines échangeuses d'ions.

Ce sujet comporte, en fin d'énoncé, une annexe constituée de deux documents et de données utiles au problème.

# 1 Catalyse asymétrique par les métaux de transition

Historiquement, les premiers résultats marquants dans le domaine de la catalyse asymétrique sont à replacer dans le cadre des réactions d'hydrogénation. Des exemples de réactions d'hydrogénation sont proposés figure ??.

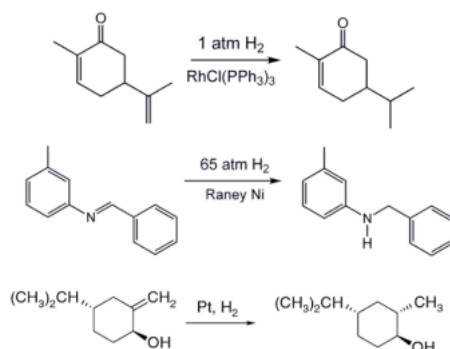


FIGURE 9 – Exemple de réaction d'hydrogénation.

- 1 Analyser ces exemples en commentant les conditions de réaction et les résultats obtenus en termes de sélectivité et d'apport dans les stratégies de synthèse.

## 1.1 Orbitales moléculaires d'un complexe de géométrie plan-carré

Le complexe de Wilkinson est un des premiers complexes à avoir été utilisé pour réaliser l'hydrogénation des alcènes. Ce complexe, de formule  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ , comprend trois ligands triphénylphosphine et un ligand chlorure.

Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydurorhodiumate (I)  $[\text{RhH}_4]^{3-}$ . Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

- fragment  $\text{H}_4^{4-}$ , obtenu en disposant quatre ions hydruure aux sommets d'un carré ;
- fragment rhodium,  $\text{Rh}^+$ , placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle  $[\text{RhH}_4]^{3-}$  seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment  $\text{H}_4^{4-}$  sont représentées figure ?? . En figure ?? sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de  $[\text{RhH}_4]^{3-}$  sur lequel les orbitales moléculaires constituant le « bloc d » du complexe sont encadrées.

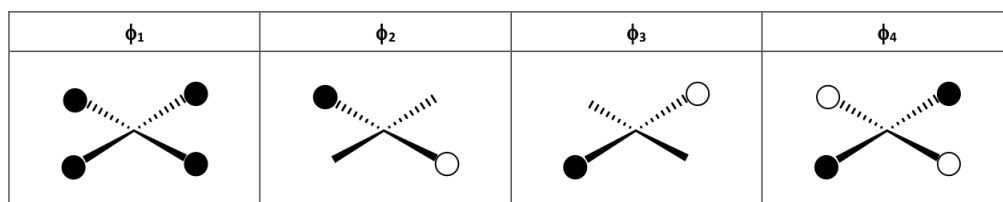


FIGURE 10 – Orbitales moléculaires du fragment  $\text{H}_4^{4-}$ .

- 2 Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I)  $\text{Rh}^+$  et de l'ion hydruure  $\text{H}^-$  dans leur état fondamental.
- 3 En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  et  $\Phi_4$  a été combinée.
- 4 Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.
- 5 Les complexes de géométrie plan-carré sont rarement observés dans le cas où le complexe compte 18 électrons de valence. Proposer une explication simple en vous appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires.

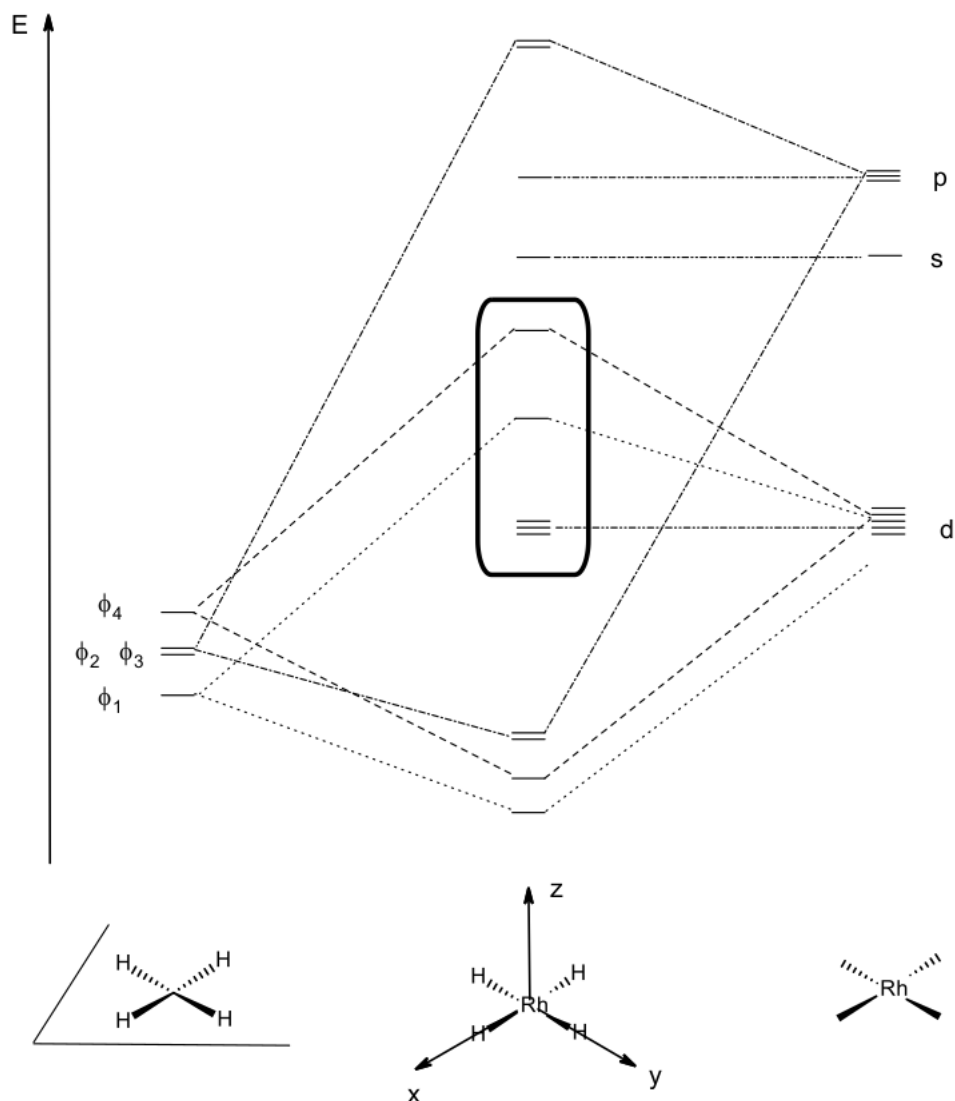


FIGURE 11 – Fragmentation, système d’axes et diagramme d’orbitales moléculaires du complexe  $[\text{RhH}_4]^{3-}$ .

## 1.2 Extension au complexe de Wilkinson

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe  $[\text{RhH}_4]^{3-}$  sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure ??.

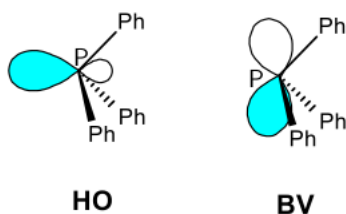


FIGURE 12 – Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine  $\text{PPh}_3$ .

- 6 Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l’atome central de phosphore et préciser l’ordre de grandeur des angles entre les liaisons.
- 7 Les ligands sont qualifiés de  $\sigma$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs. Identifier l’orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l’interaction orbitalaire

illustrant les caractéristiques de ce ligand.

### 1.3 Étude du mécanisme d'hydrogénation

Le cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation des alcènes est reproduit figure ??.

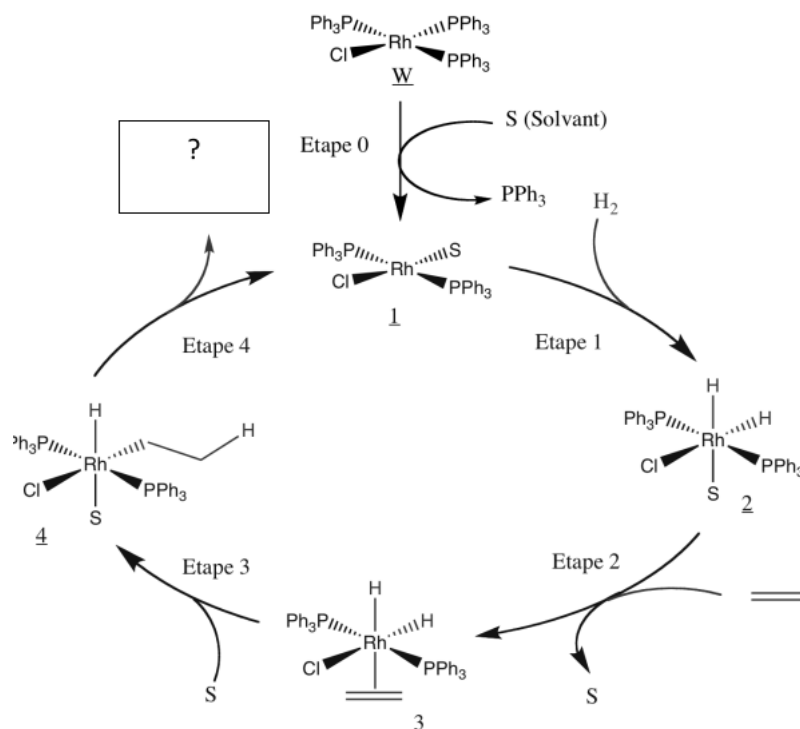


FIGURE 13 – Cycle catalytique de l'hydrogénation des alcènes.

Si le complexe de Wilkinson est stable à l'état solide, il subit, dans l'éthanol, la substitution d'un ligand phosphine par une molécule de solvant (notée  $S$  dans le cycle catalytique).

Lors de la première étape, le complexe **1** fixe une molécule de dihydrogène. Afin de modéliser l'approche des réactifs, on suppose que la molécule de dihydrogène approche le complexe **1** dans le plan ( $yz$ ) parallèlement à l'axe des  $y$ , comme cela est visualisé figure ??.

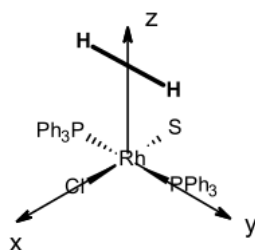


FIGURE 14 – Approche d'un ligand dihydrogène  $H_2$ .

- 8 Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.
- 9 Le complexe de Wilkinson est-il le catalyseur de cette réaction ? Justifier.
- 10 Reconnaître la nature des étapes 1 et 3 en justifiant précisément la réponse.

### 1.4 Hydrogénation énantiosélective en présence d'un complexe à ligand chiraux.

La DIOP, représentée figure ??, est une diphosphine qui présente plusieurs stéréoisomères et dont la première application industrielle a été la synthèse de la L-Dopa (dérivé de la phénylalanine, médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson) par l'équipe de

Knowles (prix Nobel 2001) de la société Monsanto. Le complexe de rhodium utilisé pour cette synthèse est  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+\text{BF}_4^-$  où COD est le cycloocta-1,5-diène et L une phosphine chirale de type DIOP.



FIGURE 15 – Formule topologique de la DIOP (gauche) et d’une espèce organique de type DIOP (droite).

L’étape-clé de la synthèse de la L-Dopa est une hydrogénation énantiosélective représentée figure ?? . Cette étape présente un excès énantiomérique :  $ee = 95\%$ , avec  $ee = |x_R - x_S|$  où  $x_R$  et  $x_S$  représentent les fractions molaires respectives des énantiomères  $R$  et  $S$ .

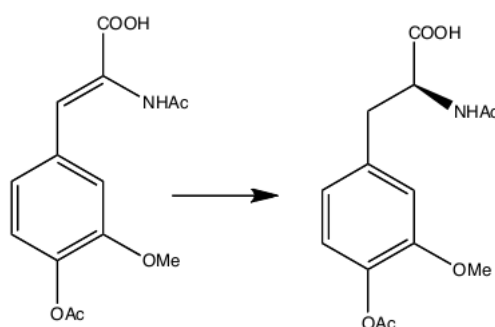


FIGURE 16 – Étape-clé de la synthèse de la L-Dopa.

- La DIOP est synthétisée à partir de l’acide tartrique (ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque). Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration que présente l’acide tartrique.
- Proposer une séquence réactionnelle utilisant des composés organiques et minéraux et permettant d’obtenir l’espèce organique de type DIOP représentée figure ?? à partir de l’acide tartrique. Préciser les conditions expérimentales permettant de réaliser ces transformations avec un bon rendement.
- Proposer une séquence réactionnelle pour obtenir la DIOP à partir du composé organique précédent en utilisant, entre autres, le réactif  $\text{KPPH}_2$ .
- La première synthèse de la (–)-DIOP fut réalisée par l’équipe du chimiste français H. Kagan en 1971 à partir du stéréoisomère ( $R, R$ ) de l’acide tartrique. En supposant les configurations des atomes de carbone asymétriques inchangées, donner une représentation spatiale de la (–)-DIOP. On expliquera soigneusement le raisonnement.
- Déterminer le pourcentage de chaque énantiomère formé après l’étape-clé.

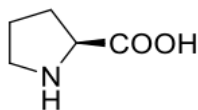
## 2 Catalyse asymétrique par des acides $\alpha$ -aminés ou organocatalyse asymétrique

Les acides *alpha*-aminés chiraux peuvent être utilisés comme inducteurs asymétriques pour accélérer des transformations chimiques : ce procédé est qualifié « d’organocatalyse asymétrique ». Les avantages de ce procédé sont nombreux : les conditions réactionnelles ne sont généralement pas sensibles à l’humidité et à l’oxygène, les acides aminés sont facilement accessibles, de faible coût et non toxiques. L’ensemble de ces avantages peut conférer à ce type de réaction un bénéfice immense par rapport à la catalyse avec les complexes de métaux de transition pour la synthèse de composés d’intérêt médical.



## 2.1 À propos de la (S)-proline

La (S)-proline, représentée à droite, est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. Elle est caractérisée, à 25 °C, par un pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D^{25} = -86^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ mL g}^{-1}$ .



- 16 Indiquer la signification des signe, symboles, lettres et unités du pouvoir rotatoire spécifique.
- 17 Représenter la forme prédominante de la (S)-proline en solution aqueuse neutre.

## 2.2 Étude préliminaire sur le groupe alcool

Le groupe alcool est fréquemment rencontré en chimie organique. Son utilisation en tant qu'électrophile nécessite souvent une activation ; sa réactivité peut aussi nécessiter une protection. Des informations sont fournies sur les protections-déprotections dans le document 1.

Une méthode très utilisée pour activer le groupe hydroxyle des alcools est la réaction de Mitsunobu. Dans cette réaction, un zwitterion résultant de l'addition d'une phosphine ( $\text{PPh}_3$ ) sur l'azodicarboxylate de diéthyle (DEAD) transforme le groupe hydroxyle en bon groupe partant. Ceci permet, entre autres, d'opérer des réactions de substitutions nucléophiles. Par exemple, en présence d'acide carboxylique et d'un centre stéréogène sur l'alcool, une « inversion-estérification » est réalisée ; un exemple est schématisé figure ?? . La force motrice de cette réaction est la formation d'un oxyde de phosphine (composé à liaison double  $\text{P}=\text{O}$ ) et l'hydrogénation de la liaison  $\text{N}=\text{N}$ .

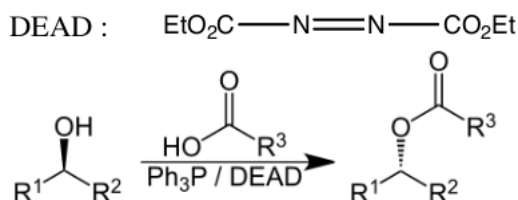


FIGURE 17 – Schéma d'une « inversion-estérification » après réaction de Mitsunobu.

- 18 À partir du modèle de la mésomérie, expliquer pourquoi un des atomes d'azote de la molécule de DEAD constitue un site électrophile. En déduire la structure du zwitterion intervenant dans la réaction de Mitsunobu de la figure ??.
- 19 Proposer un mécanisme justifiant l'inversion observée.

## 2.3 Synthèse du caryophyllène avec étape énantiosélective en présence de (S)-proline.

Le caryophyllène (ou  $\beta$ -caryophyllène) est un sesquiterpène naturel bicyclique composé d'un macrocycle à 9 atomes de carbone, accolé à un noyau cyclobutane, ce qui est exceptionnel pour un composé naturel. On le retrouve dans de nombreuses huiles essentielles (giroflie, chanvre cultivé, romarin et houblon). Cette structure représente un véritable enjeu en termes d'approche synthétique. Les auteurs Larionov O. et Corey E.J. ont publié une nouvelle voie de synthèse pour cette famille de composés.

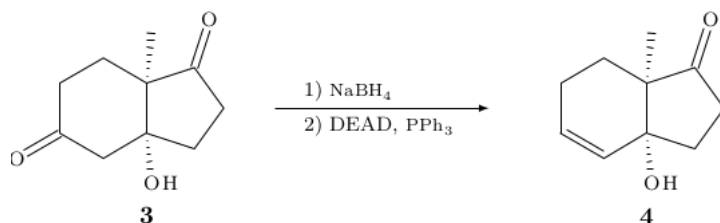
La synthèse du caryophyllène est réalisée en plusieurs séquences.

Caryophyllène	$\beta$ -dicétone <b>1</b>	Précurseur <b>3</b>

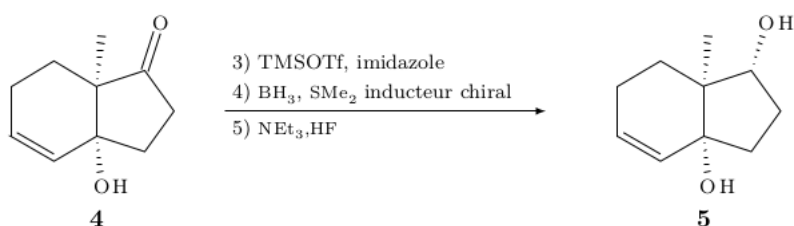
FIGURE 18 – Schéma d’une « inversion-estérification » après réaction de Mitsunobu.

*Séquence 1* : obtention du précurseur **3** par une réaction de Hajos-Parrish. La synthèse débute par le mélange, en milieu basique, de  $\beta$ -dicétone **1** et de but-3-èn-2-one. La trione **2** obtenue évolue en présence de (S)-proline vers le précurseur **3**.

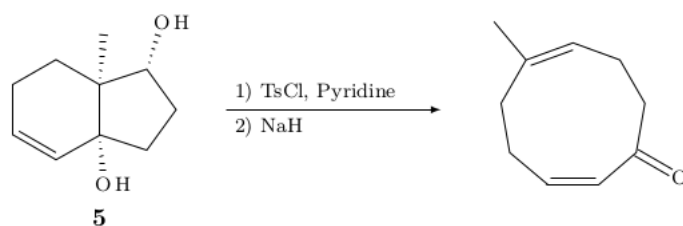
*Séquence 2* : aménagement fonctionnel



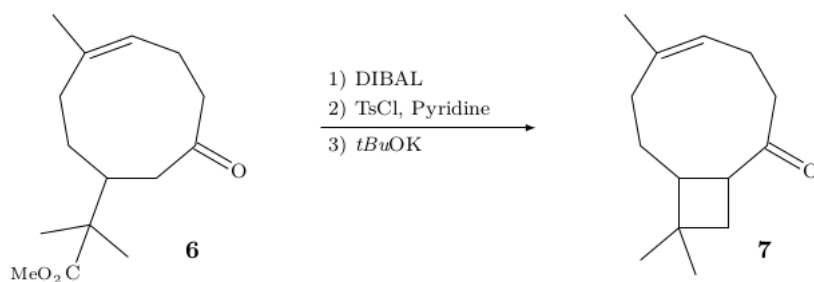
*Séquence 3* : réduction sélective



*Séquence 4* : fragmentation de Grob



*Séquence 5* : obtention du caryophyllène



20 Expliquer, de manière précise, la formation du précurseur **3** à partir de la  $\beta$ -dicétone **1**. Proposer un mécanisme réactionnel, sans tenir compte de l’aspect stéréochimique. Pour le raisonnement, on pourra s’appuyer notamment sur les orbitales frontalières de la buténone représentées figure ??.

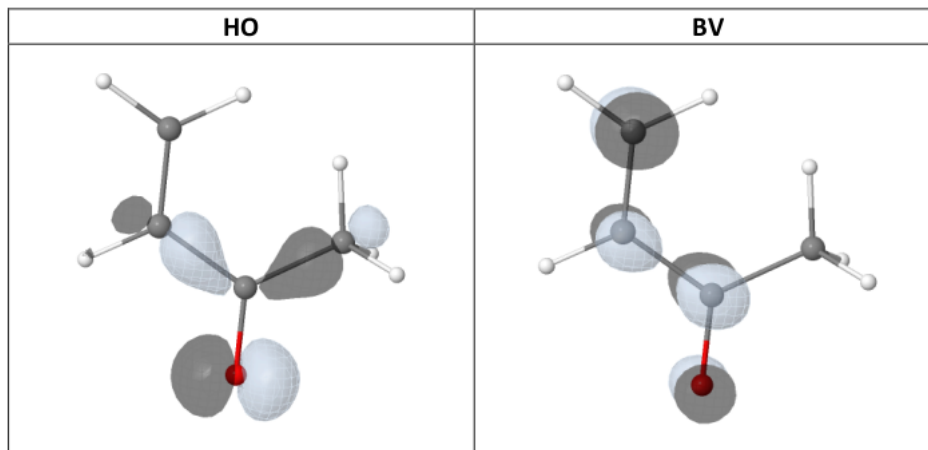


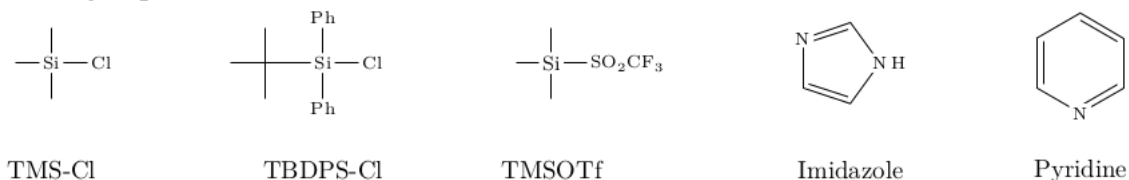
FIGURE 19 – Orbitales frontalières de la buténone

- 21 Expliquer, de manière précise, la formation du précurseur **3** à partir de la -dicétone **1**. Proposer un mécanisme réactionnel, sans tenir compte de l'aspect stéréochimique. Pour le raisonnement, on pourra s'appuyer notamment sur les orbitales frontalières de la buténone représentées figure ???. Commenter l'appellation « organocatalyseur asymétrique » attribuée à la (*S*)-proline lors de l'évolution de **2** en **3**.
- 22 Analyser la stratégie de synthèse des deux séquences **2** et **3**.
- 23 Donner la structure du composé intermédiaire formé par action d'un équivalent de chlorure de tosyloxy sur **5**, puis proposer un mécanisme pour la réaction réalisée au cours de la seconde étape de la séquence 4.
- 24 Expliquer la stratégie mise en place lors de la séquence 5 et commenter les conditions expérimentales utilisées. Comment passer du composé **7** au caryophyllène ?

**DOCUMENT 1 — Protection et déprotection des alcools par formation d'éthers silylés**

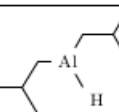
Les alcools sont facilement convertis en éthers de triméthylsilyle (TMS) par la réaction entre un alcool et le chlorure de triméthylsilyle (TMS-Cl) en présence d'une base faible (comme l'imidazole ou la pyridine). Il existe des variantes de cette réaction comme la formation d'un éther de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMS) ou de *tert*-butyldiphénylsilyle (TBDPS) ou de triméthylsilyltriflate (TMSOTf). L'avantage des éthers silylés est leur inertie vis-à-vis des bases, des nucléophiles carbonés ou azotés et des oxydants courants. On observe que plus l'atome de silicium est encombré, plus la réaction gagne en sélectivité des groupements hydroxyle. Ainsi il est possible de protéger sélectivement un alcool primaire par rapport à un alcool secondaire en utilisant le TBDPS-Cl.

La déprotection des groupements hydroxyle protégés sous forme d'éthers silylés est opérée de façon générale par action des ions fluorure  $F^-$ . L'ion fluorure est souvent apporté sous forme de fluorure d'ammonium ou bien de fluorure d'hydrogène ou encore sous forme de trifluorure de bore.



## Données

### Abréviations utilisées

Groupe	Méthyle	Éthyle	Tosyle	<i>tert</i> -butyle	Acétyle	Phényle	DIBAL
Formule			-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-CO-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Abréviation	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>Ts</i>	<i>tBu</i>	<i>Ac</i>	<i>Ph</i>	

### Constante des gaz parfaits

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### pK<sub>a</sub> de différents couples acido-basiques à 25 °C

- Acide carboxylique/Carboxylate : entre 2 et 5 (exemple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : 4,8)
- Ammonium/Amine : entre 8 et 11 (exemple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> : 9,2)
- Acides aminés :
  - (S)-proline : 2,0 et 10,6 respectivement pour les couples R-COOH/R-COO<sup>-</sup> et R'-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/R'-NH<sub>2</sub>
  - Acide glutamique : 2,19 et 4,25 pour les couples R-COOH/R-COO<sup>-</sup> et 9,67 pour le couple R'-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/R'-NH<sub>2</sub>

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

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

### Masses molaires

Molécule	Styrène	Divinylbenzène	Styrène sulfoné
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	104	130	184

### Extrait du tableau périodique des éléments

<div>Hydrogène</div> <div>1</div> <div>H</div> <div>1,0080</div> <div>← Nom de l'élément</div> <div>← Numéro atomique</div> <div>← Symbole chimique</div> <div>← Masse molaire atomique</div>																		<div>Hélium</div> <div>2</div> <div>He</div> <div>4,0026</div>	
<div>Lithium</div> <div>3</div> <div>Li</div> <div>6,9395</div>		<div>Béryllium</div> <div>4</div> <div>Be</div> <div>9,0122</div>												<div>Bore</div> <div>5</div> <div>B</div> <div>10,814</div>	<div>Carbone</div> <div>6</div> <div>C</div> <div>12,011</div>	<div>Azote</div> <div>7</div> <div>N</div> <div>14,007</div>	<div>Oxygène</div> <div>8</div> <div>O</div> <div>15,999</div>	<div>Fluor</div> <div>9</div> <div>F</div> <div>18,998</div>	<div>Neon</div> <div>10</div> <div>Ne</div> <div>20,180</div>
<div>Sodium</div> <div>11</div> <div>Na</div> <div>22,990</div>		<div>Magnésium</div> <div>12</div> <div>Mg</div> <div>24,306</div>												<div>Aluminium</div> <div>13</div> <div>Al</div> <div>26,982</div>	<div>Silicium</div> <div>14</div> <div>Si</div> <div>28,085</div>	<div>Phosphore</div> <div>15</div> <div>P</div> <div>30,974</div>	<div>Soufre</div> <div>16</div> <div>S</div> <div>32,068</div>	<div>Chlore</div> <div>17</div> <div>Cl</div> <div>35,452</div>	<div>Argon</div> <div>18</div> <div>Ar</div> <div>39,948</div>
<div>Potassium</div> <div>19</div> <div>K</div> <div>39,098</div>	<div>Calcium</div> <div>20</div> <div>Ca</div> <div>40,078</div>	<div>Scandium</div> <div>21</div> <div>Sc</div> <div>44,956</div>	<div>Titane</div> <div>22</div> <div>Ti</div> <div>47,867</div>	<div>Vanadium</div> <div>23</div> <div>V</div> <div>50,941</div>	<div>Chrome</div> <div>24</div> <div>Cr</div> <div>51,996</div>	<div>Manganèse</div> <div>25</div> <div>Mn</div> <div>54,938</div>	<div>Fer</div> <div>26</div> <div>Fe</div> <div>55,845</div>	<div>Cobalt</div> <div>27</div> <div>Co</div> <div>58,933</div>	<div>Nickel</div> <div>28</div> <div>Ni</div> <div>58,693</div>	<div>Cuivre</div> <div>29</div> <div>Cu</div> <div>63,546</div>	<div>Zinc</div> <div>30</div> <div>Zn</div> <div>65,38</div>	<div>Gallium</div> <div>31</div> <div>Ga</div> <div>69,723</div>	<div>Germanium</div> <div>32</div> <div>Ge</div> <div>72,630</div>	<div>Arsenic</div> <div>33</div> <div>As</div> <div>74,921</div>	<div>Sélénium</div> <div>34</div> <div>Se</div> <div>78,971</div>	<div>Brome</div> <div>35</div> <div>Br</div> <div>79,904</div>	<div>Krypton</div> <div>36</div> <div>Kr</div> <div>83,798</div>		
<div>Rubidium</div> <div>37</div> <div>Rb</div> <div>85,467</div>	<div>Strontium</div> <div>38</div> <div>Sr</div> <div>87,62</div>	<div>Yttrium</div> <div>39</div> <div>Y</div> <div>88,906</div>	<div>Zirconium</div> <div>40</div> <div>Zr</div> <div>91,224</div>	<div>Niobium</div> <div>41</div> <div>Nb</div> <div>92,906</div>	<div>Molybdène</div> <div>42</div> <div>Mo</div> <div>95,95</div>	<div>Technétium</div> <div>43</div> <div>Tc</div> <div>[98]</div>	<div>Ruthénium</div> <div>44</div> <div>Ru</div> <div>101,07</div>	<div>Rhodium</div> <div>45</div> <div>Rh</div> <div>102,91</div>	<div>Palladium</div> <div>46</div> <div>Pd</div> <div>106,42</div>	<div>Argent</div> <div>47</div> <div>Ag</div> <div>107,87</div>	<div>Cadmium</div> <div>48</div> <div>Cd</div> <div>112,41</div>	<div>Iodine</div> <div>49</div> <div>In</div> <div>114,82</div>	<div>Étain</div> <div>50</div> <div>Sn</div> <div>118,71</div>	<div>Antimoine</div> <div>51</div> <div>Sb</div> <div>121,76</div>	<div>Tellure</div> <div>52</div> <div>Te</div> <div>127,60</div>	<div>Iode</div> <div>53</div> <div>I</div> <div>126,90</div>	<div>Xénon</div> <div>54</div> <div>Xe</div> <div>131,29</div>		
<div>Césium</div> <div>55</div> <div>Cs</div> <div>132,91</div>	<div>Baryum</div> <div>56</div> <div>Ba</div> <div>137,33</div>			<div>Rafmérium</div> <div>72</div> <div>Hf</div> <div>178,49</div>	<div>Taungstène</div> <div>73</div> <div>Ta</div> <div>180,948</div>	<div>Tungstène</div> <div>74</div> <div>W</div> <div>183,84</div>	<div>Rhénium</div> <div>75</div> <div>Re</div> <div>186,21</div>	<div>Osmium</div> <div>76</div> <div>Os</div> <div>190,23</div>	<div>Iridium</div> <div>77</div> <div>Ir</div> <div>192,22</div>	<div>Platine</div> <div>78</div> <div>Pt</div> <div>195,08</div>	<div>Or</div> <div>79</div> <div>Au</div> <div>196,97</div>	<div>Mercure</div> <div>80</div> <div>Hg</div> <div>200,59</div>	<div>Thallium</div> <div>81</div> <div>Tl</div> <div>204,38</div>	<div>Plomb</div> <div>82</div> <div>Pb</div> <div>207,2</div>	<div>Bismuth</div> <div>83</div> <div>Bi</div> <div>208,98</div>	<div>Polonium</div> <div>84</div> <div>Po</div> <div>[209]</div>	<div>Astatoine</div> <div>85</div> <div>At</div> <div>[210]</div>	<div>Radon</div> <div>86</div> <div>Rn</div> <div>[222]</div>	