

Électrochimie & Chimie Organique

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

2019-02-06

Question de cours :

Nous allons revoir certaines utilisations de l'électrochimie en solution en nous intéressant au diagramme de Pourbaix (auss appelé diagrammes E-pH) du fer. Vous construirez le diagramme du fer et celui de l'eau en considérant une concentration de trace à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Vous préciserez sous quel état le fer peut exister en milieu aéré et désaéré.

Données : À 298 K,

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{V}/\text{ESH}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44\text{V}/\text{ESH}$$

$$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(s)) = 15.1$$

$$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(s)) = 37.0$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0\text{V}/\text{ESH}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}/\text{ESH}$$

Exercice 1.A : Le sodium (d'après CPP PC 2017)

Document 1 - Le sodium

Le sodium, de symbole Na, est un élément présent à hauteur de 2,6 % dans la couche terrestre. Il est présent dans de nombreuses roches sous forme de silicates et de silicoaluminates de sodium. On le trouve également sous forme de sels tels que le chlorure ou le carbonate de sodium. Les applications industrielles du sodium et de ses dérivés sont aussi nombreuses que variées.

Le sodium est situé dans la première colonne et dans la troisième période de la classification périodique. Il possède une vingtaine d'isotopes identifiés. Seul le noyau du sodium ^{23}Na est stable, ce qui en fait un élément monoisotopique, la plupart des autres radioisotopes du sodium ayant une demi-vie inférieure à une minute, voire une seconde. Le sodium ^{22}Na et le sodium ^{24}Na , dont les abondances naturelles sont très faibles, ont respectivement une demi-vie de 2,6 ans et de 15 heures. Le sodium ^{22}Na , émetteur β^+ , est utilisé comme source de positrons ^0_1e . Le sodium ^{24}Na , émetteur β^- d'électrons $^0_{-1}\text{e}$, est utilisé en médecine nucléaire pour mesurer notamment le volume sanguin d'un patient (cf. question Q.4).

Le sodium métallique, de rayon $R_{\text{Na}} = 186 \text{ pm}$, a un aspect blanc argenté, légèrement rosé. Ce métal cristallise dans une structure de type cubique centrée. Dans une telle structure cristalline, seuls les sommets et le centre du cube de la maille conventionnelle sont occupés par un atome de sodium, la coordination valant [8].

Par ailleurs, le sodium métallique flotte sur l'eau, mais réagit avec elle de manière violente et quantitative. La chaleur libérée par la réaction peut alors conduire à une explosion. Le sodium métallique se transforme lentement au contact de l'air en un oxyde qui se dissout aisément dans l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue vire au rose fuchsia lorsque quelques gouttes de phénolphaléine sont ajoutées.

Étude du noyau du sodium

- 1 Écrire la configuration électronique du sodium dans son état fondamental et nommer la famille à laquelle appartient cet élément. Préciser la composition du noyau du sodium ^{23}Na .
- 2 Rappeler la définition de la « demi-vie » d'un radionucléide. Pourquoi utiliser en médecine nucléaire le sodium ^{24}Na et non le sodium ^{22}Na ?
- 3 Écrire les équations de réaction modélisant les transformations nucléaires des isotopes du sodium ^{22}Na et ^{24}Na . Exprimer la loi de vitesse de ces transformations et la « demi-vie » notée T d'un radionucléide. On notera k la constante cinétique. Afin de mesurer le volume sanguin V sang d'un patient masculin d'une masse de 80 kg, on lui injecte dans le sang, à l'instant $t = 0$, un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium $^{24}\text{NaCl}$ de concentration molaire $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Au bout de 6 heures, on lui prélève un échantillon sanguin de 10 mL. À cet instant, on mesure dans cet échantillon une quantité de matière de sodium ^{24}Na égale à $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$. On suppose que le sodium ^{24}Na s'est uniformément réparti dans le sang de l'individu et que la décroissance par élimination biologique est négligeable sur cette durée. Pour information, le volume sanguin d'un homme est en moyenne de 75 mL kg^{-1} .
- 4 Évaluer le volume sanguin V_{sang} de ce patient. Commenter cette valeur.

Propriétés physico-chimiques du sodium

- 5 Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal.
- 6 Écrire l'équation de la réaction du sodium métallique avec l'eau. Exprimer et évaluer à 298 K, en fonction des données fournies, une constante d'équilibre permettant de justifier le caractère quantitatif de cette réaction. On souhaite évaluer, dans la question suivante, la température maximale atteinte par la solution aqueuse lorsque 230 mg de sodium métallique sont introduits dans 100 mL d'eau initialement à 298 K, la pression étant fixée à 1 bar.
- 7 Quelle grandeur thermodynamique faut-il considérer pour ce calcul ? Évaluer cette grandeur à partir des données fournies. Commenter. En exposant votre raisonnement et en particulier les hypothèses posées, évaluer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.
- 8 Proposer une formule de l'oxyde de sodium. Écrire l'équation de sa formation ainsi que celle de sa dissolution dans l'eau. Interpréter la coloration prise par la solution en présence de phénolphthaléine.
- 9 Proposer un moyen de conserver, au laboratoire, le sodium métallique.

Document 2 - Cellules d'électrolyse Downs

Le sodium métallique est généralement fabriqué par électrolyse du chlorure de sodium fondu dans des cellules de type Downs (mises au point par J.C. Downs en 1921). Pour des raisons technologiques, on utilise le chlorure de sodium en mélange avec du chlorure de calcium et du chlorure de baryum. Ce mélange permet de travailler alors à environ 600 °C. Les cellules sont actuellement constituées par 4 anodes cylindriques en graphite entourées par 4 cathodes en acier, séparées par un diaphragme constitué par une fine toile en acier. Chaque cellule contient 8 tonnes de chlorure de sodium fondu. Les principales caractéristiques d'une cellule sont les suivantes :

Intensité	50 000 A	Consommation d'énergie	10 000 kWh/t
Tension	7 V	Puissance	350 kW

Tableau 1 – Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse de type Downs

Le sodium liquide se forme au sein du bain et est évacué par un collecteur situé dans la partie supérieure de la cellule. Le sodium liquide est moins dense que le chlorure de sodium et non soluble dans le sel fondu à cette température. Le sodium liquide obtenu contient certaines impuretés (de 0,5 à 1 %) facilement éliminées. Un gaz verdâtre formé à l'anode est quant à lui évacué par un collecteur en nickel. Les cellules sont alimentées de façon continue en chlorure de sodium, la fusion de ce dernier étant effectuée par effet Joule.

*D'après le site internet « Métaux et alliages » de la Société Chimique de France
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/na/cadna.htm>*

Élaboration industrielle du sodium métallique

- 10 Pourrait-on réaliser l'électrolyse à partir de chlorure de sodium dans un autre état physique : liquide pur, solide pur, ou en solution aqueuse... ? Une réponse argumentée est attendue.

Pour la question suivante, on suppose que le sel fondu n'est composé que de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. Ces deux solides sont supposés non miscibles et ne donnant pas de composés définis ou de solutions solides.

- 11 Expliquer, à l'aide de la construction simplifiée d'un diagramme de phase, pourquoi la présence de chlorure de calcium dans le chlorure de sodium permet de travailler avec un sel fondu aux alentours de 600 °C. Préciser la nature et la composition des phases dans les différents domaines et indiquer un point représentatif de ce diagramme pour lequel cette condition (sel fondu aux alentours de 600 °C) est obtenue.
- 12 Quelle est la nature chimique du gaz qui se forme à l'anode ? Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu sur chaque électrode.
- 13 Évaluer, à 298 K, la tension minimale qui devrait être appliquée pour réaliser cette électrolyse en solution aqueuse. Comparer cette valeur à celle fournie par le site de la Société Chimique de France (document 2, page 3). Commenter.
- 14 Identifier la nature des impuretés présentes dans le sodium liquide obtenu par électrolyse.

Document 3 - Accumulateur soufre-sodium

Le soufre est un non métal se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux. Le soufre est instable dans l'eau en milieu alcalin.

Les accumulateurs soufre-sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à 350 °C) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (1) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (2) contenant du sodium liquide.

Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (1). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (1), en anions trisulfure S_3^{2-} . Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (1).

La tension, mesurée à intensité nulle aux bornes de l'accumulateur, est de 1,79 V à 350 °C. Elle diminue de 0,90 mV par degré Celsius. Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse	1,75 kg	Capacité	240 A.h
Intensité de décharge	24 A	Tension de décharge	1,65 V

Tableau 2 – Caractéristiques du prototype d'accumulateur soufre-sodium

*D'après les Ressources documentaires des Techniques de l'Ingénieur
Référence D3355 – Jack Robert, Jean Alzieu (10 août 2005)*

Utilisation du sodium métallique

- 15 Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en figure 14, page 5, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F). Justifier que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S .
- 16 Écrire les équations des transformations chimiques possibles du soufre dans l'eau en milieu alcalin. Nommer ces transformations.
- 17 Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} en supposant que cet anion est acyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central.
- 18 Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié, le sens de déplacement des porteurs de charge.

- 19 Montrer que la force électromotrice ou f.e.m. de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou f.e.m.[°]. En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ du trisulfure de sodium Na_2S_3 à 350 °C en détaillant la démarche suivie.
- 20 Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le tableau 2 (document 3). Commenter.

Document 4 - Hydrure de sodium

L'hydrure de sodium NaH est un solide ionique pouvant être envisagé comme solution de stockage de dihydrogène généré à partir de cet hydrure et d'un réactif adéquat. L'hydrure de sodium NaH est également utilisé comme base forte en synthèse organique. Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) de l'hydrure de sodium permet une interprétation possible de la polarité de la liaison Na-H et de son caractère ionique.

Polarité de la liaison Na-H

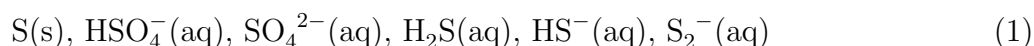
- 21 Indiquer, sur le schéma de Lewis de NaH à représenter, la polarité de la liaison. Proposer un exemple de réactif adéquat susceptible de transformer NaH en dihydrogène ainsi qu'un exemple de transformation, en chimie organique, nécessitant l'utilisation entre autres de NaH en tant que base forte.

Pour construire le diagramme des OM de NaH, on suppose que, si l'écart énergétique entre deux orbitales atomiques (OA) est supérieur à 10 eV, on néglige alors l'interaction entre ces deux OA. On nomme l'axe internucléaire (Oz). Les valeurs d'énergie d'orbitales atomiques sont fournies dans les données.

- 22 Indiquer les interactions possibles entre les OA de l'hydrogène et du sodium. Représenter sur un diagramme d'énergie l'allure des OM de NaH. Préciser la symétrie (σ ou π), le caractère liant, anti-liant ou non-liant de ces OM.
- 23 Écrire la configuration électronique de NaH dans son état fondamental. Le diagramme permet-il de retrouver la polarité de la liaison et son caractère ionique ?

Données : Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E-pH du soufre et représentées en pointillé.

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du soufre représenté ci-après sont les suivantes :



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

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

Faraday : $F \approx 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Énergies des OA 3s et 3p du sodium : $-5,2 \text{ eV}$; $-3,1 \text{ eV}$

Énergie de l'OA 1s de l'hydrogène : $-13,6 \text{ eV}$

Température de fusion en °C :

Espèce chimique	CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂ -NaCl pour $x_{\text{NaCl}} = 0,48$	Ca	Na
Température de fusion (°C)	772	800	500	840	98

Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho_{\text{eau}} = 1,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Conductivité σ (en S.cm^{-1}) de conducteurs ioniques tels que NaCl :

- à l'état solide : 10^{-16} à 10^{-2}
- à l'état liquide : 10^{-1} à 10^3
- en solution aqueuse (solution saturée à 360 g.L^{-1}) : 1

Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et capacités thermiques molaires standard à pression fixée C_p° à 298 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	C_p° (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
Na ⁺ (aq)	-240	50
HO ⁺ (aq)	-230	-150
H ₂ O(l)	-290	80
H ₂ (g)		30
Na(s)		30

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel standard E° à 298 K et pH = 0

Couple	Cl ₂ (aq)/Cl ⁻ (aq)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)	Na ⁺ (aq)/Na(s)	Ca ²⁺ (aq)/Ca(s)	Ba ²⁺ (aq)/Ba(s)
$E^\circ(\text{en V})$	1,36	1,23	0,00	-2,71	-2,87	-2,91

Caractéristiques de la phénolphtaléine :

Phénolphtaléine	Forme acide incolore	Zone de virage pH = 8,2 à pH = 10,0	Forme basique rose
-----------------	-------------------------	--	-----------------------

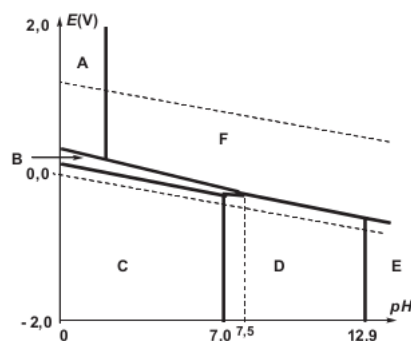


FIGURE 1 – Diagramme E-pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Électrochimie & Chimie Organique

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

2019-02-06

Question de cours :

Vous comparerez l'hydratation du 1-méthylcyclohex-1-ène en milieu acide sulfurique dilué à 50 % à l'hydroboration oxydative du 1-méthylcyclohex-1-ène par le borane BH_3 . Vous mettrez en valeur le mécanisme, les types de contrôle ainsi que la sélectivité de ces 2 réactions (régio-, stéréo- et diastéréo-).

Exercice 1.B : l'I.T.O. (inspiré de Mines-Ponts 2017)

L'indium est le 49ème élément de la classification périodique des éléments, découvert en 1863 par F. Reich et H.T. Richter. Sa production a progressivement augmenté tout au long du 20ème siècle. De nos jours, la demande en indium est très forte en raison de son utilisation massive pour l'élaboration de couches minces d'I.T.O. (Indium Tin Oxide, oxyde d'indium dopé à l'étain) qui assurent la fonction d'électrode transparente dans des dispositifs tels que les écrans LCD.

L'I.T.O. est typiquement composé de 90 % en masse d'oxyde d'indium In_2O_3 et 10 % d'oxyde d'étain SnO_2 . Ce sujet se propose d'aborder la chimie de l'indium et des I.T.O. ainsi que l'aspect essentiel du recyclage des déchets électroniques, sachant que les ressources primaires en indium seront selon plusieurs estimations épuisées d'ici 50 ans.

A - Structure.

- 1 En expliquant la démarche, donner les numéros des période et colonne de la classification périodique auxquelles appartient l'élément indium.
- 2 Déterminer la teneur massique en indium dans l'I.T.O. .
- 3 Déterminer la coordinence des atomes d'oxygène dans la structure représentée dans la figure 2 donnée à la fin de cette partie.
- 4 Déterminer le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille complète. En déduire la population en indium dans cette même maille.
- 5 Calculer la distance entre un atome d'oxygène et un atome d'indium.
- 6 Les rayons ioniques de l'indium et de l'oxygène valent respectivement 80 pm et 140 pm. Qu'en concluez-vous ?

B - Lixiviat de "e-déchets". *Le traitement des e-déchets est une source potentielle importante d'indium. Après un démontage manuel, les écrans LCD sont séparés puis broyés. Des procédés de séparation (aimants, séparateurs à hautes capacité, tamis) permettent d'obtenir diverses fractions qui sont recyclées séparément. Pour les métaux, le procédé hydrométallurgique est le plus étudié et repose sur la lixiviation acide des matériaux solides.*

- 7 Rappeler la valeur de la pente des courbes en pointillés. Déterminer la pente de la frontière entre les espèces $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{In}(\text{s})$ et vérifier la cohérence avec le diagramme.

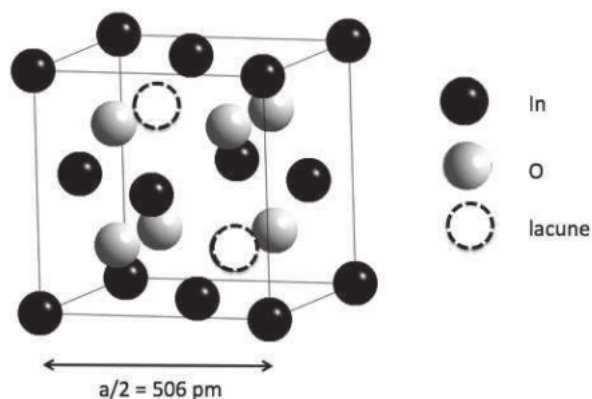


FIGURE 2 – Structure de l'oxyde d'indium. [Seul un huitième de la maille cubique est représenté par souci de lisibilité. Les atomes d'indium occupent les centres des faces et les sommets du cube, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques en laissant $\frac{1}{4}$ vacant. La structure de l'I.T.O. découle de celle-ci en substituant des atomes d'indium par des atomes d'étain.

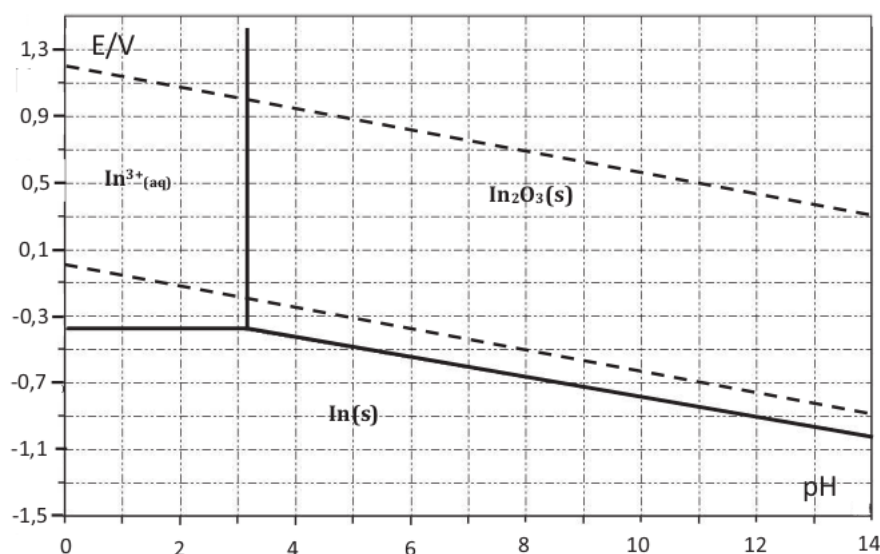


FIGURE 3 – Diagramme E-pH simplifié de l'indium tracé pour une concentration en espèce dissoute de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

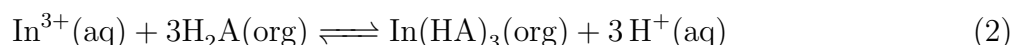
- 8 Discuter de la stabilité de l'indium métallique dans l'eau en fonction du pH.
- 9 Écrire l'équation (1) de la réaction qui se produit quand l'oxyde d'indium est en milieu acide. On normalisera l'écriture de l'équation en considérant 1 (seul) atome d'indium impliqué.
- 10 Calculer la constante d'équilibre thermodynamique (à 298 K) de la réaction (1) à l'aide du diagramme.
- 11 En utilisant les données, montrer qu'on peut séparer l'indium et l'étain au degré d'oxydation $+IV$ lors de la lixiviation de l'I.T.O.. Choisiriez-vous plutôt l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique (justifier) ?
- 12 Montrer à l'aide des données que la lixiviation n'est pas sélective si l'étain est réduit au degré d'oxydation $+II$.

C - Extraction par solvant Comme la matière première est rarement de l'I.T.O. pur mais contient d'autres parties des écrans LCD, et qu'en outre l'étain de l'I.T.O. est partiellement réduit, les solutions obtenues après lixiviation contiennent de nombreux éléments métalliques autres que l'indium (Zn, Fe, Pb, Cu, As, Sb, Sn, Tl, Ga, ...). Ces lixiviats peuvent subir divers traitements mais les voies actuelles privilégient l'utilisation de techniques d'extraction

par solvant qui sont adaptées aux solutions diluées et qui permettent une meilleure sélectivité. Nous reprenons ici une étude tirée de la publication de J. Yang et al., *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, Article ID 186768.

Pour simplifier les écritures, pour une espèce M, on notera $[M]_a$ la concentration molaire volumique en M dans la phase aqueuse et la concentration molaire volumique en $[M]_o$ dans la phase organique. Au contact d'une solution organique de D2EHPA (extractant noté H_2A) dans le kérosène (non miscible à l'eau), les espèces métalliques dissoutes en solution aqueuse sont susceptibles d'être transférées de la phase aqueuse vers la phase organique ou vice versa. On peut quantifier ce transfert par le rapport noté D entre la quantité totale de M en phase organique et celle en phase aqueuse. Nous considérerons dans la suite des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique (rapport $\theta = 1$), ce qui permet d'écrire $D = \frac{[M]_o}{[M]_a}$.

La réaction notée (2) qui a lieu lors du contact entre la solution organique et la solution aqueuse contenant l'indium acidifiée par de l'acide sulfurique peut s'écrire :



À 300 K : $\Delta_r H_2^\circ = -29 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_2^\circ = -49 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

13 Qualifier la réaction (2) pour l'indium concernant son effet thermique.

14 Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ$ à 300 K de la réaction (2). Commenter la valeur obtenue.

Nous envisageons à présent le cas de solutions d'acide chlorhydrique plutôt que sulfurique.

15 En détaillant le raisonnement, affecter aux différents domaines du diagramme suivant les espèces en solution aqueuse : In^{3+} , $In(OH)^{2+}$, $In(OH)_2^+$, $In(OH)_3$, $In(OH)_4^-$, $In(OH)Cl^+$, $InCl^{2+}$, $InCl_2^+$ et $InCl_3$.

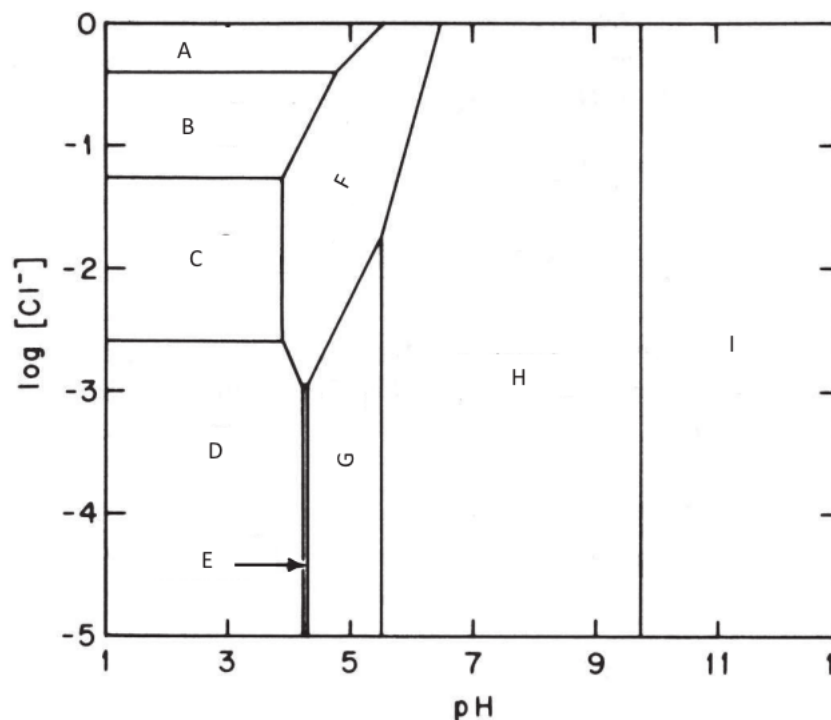


FIGURE 4 – Diagramme $\log(Cl^-) - pH$.

On donne dans les figures suivantes (figure 5 & 6) l'évolution du coefficient D en fonction de la concentration en extractant dans le cas de solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.

16 Est-il préférable de choisir une solution sulfurique ou chlorhydrique pour extraire l'indium avec la D2EHPA ? Comment peut-on interpréter la différence de comportement entre les deux solutions ?

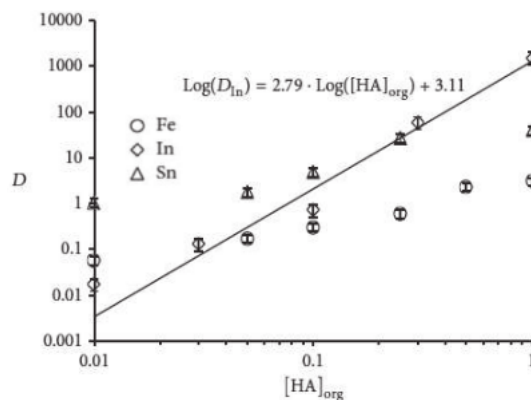


FIGURE 5 – Effet de la concentration en D2EHPA libre sur l'extraction d'éléments métalliques à partir d'une solution à 1 mol L^{-1} en H_2SO_4 à 293 K.

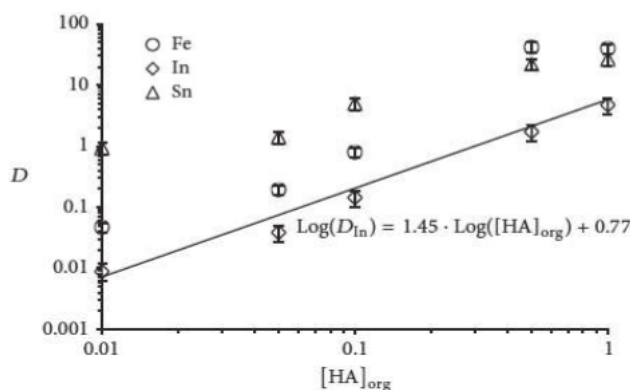


FIGURE 6 – Effet de la concentration en D2EHPA libre sur l'extraction d'éléments métalliques à partir d'une solution à 1 mol L^{-1} en HCl à 293 K.

Une étude cinétique de l'extraction par la D2EHPA d'une solution d'indium acidifiée à l'acide sulfurique, contenant aussi du fer et de l'étain, a donné le résultat suivant.

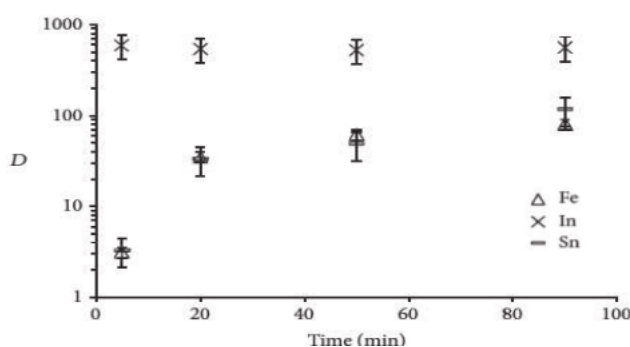


FIGURE 7 – Cinétique d'extraction des métaux en utilisant une solution à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en H_2SO_4 et $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en D2EHPA dans le kérosène.

17 Que concluez-vous de cette étude quant à la sélectivité de l'extraction de l'indium vis-à-vis du fer et de l'étain ?

Une autre étude cinétique a été menée sur l'opération inverse ("back extraction" ou stripping), consistant à traiter la solution de D2EHPA chargée par une solution d'acide chlorhydrique. Le coefficient D se réfère donc dans ce cas au transfert vers la phase aqueuse chlorhydrique.

18 Que concluez-vous de cette étude quant à la sélectivité de la "back extraction" ?

19 À partir des résultats et données relatives aux parties B et C, proposer un procédé d'extraction sélective de l'indium à partir d'I.T.O.

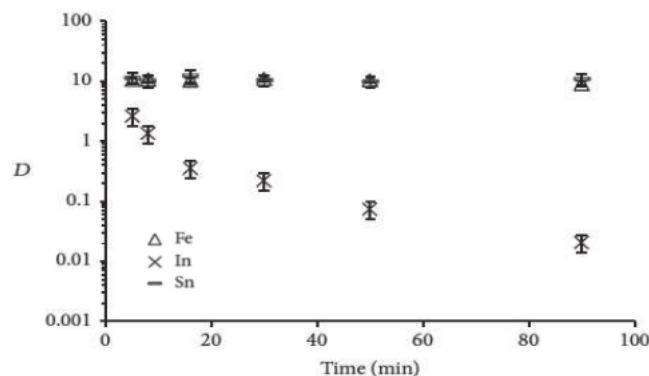


FIGURE 8 – Cinétique de la « back-extraction » par une solution à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

D - Récupération de l'indium métallique La solution d'indium récupérée après plusieurs extractions contient 95,7 % en masse d'indium, les autres métaux étant essentiellement du fer et du cuivre. Elle peut alors être traitée en vue de récupérer l'indium métallique. Une première électrolyse permet d'obtenir le métal avec une pureté de l'ordre de 95 %. Une étape d'électro-raffinage est alors nécessaire pour atteindre une pureté en indium proche de 99.99 %.

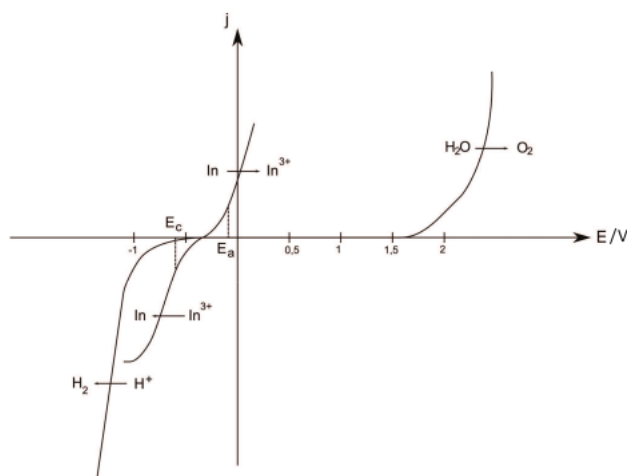


FIGURE 9 – Courbes I-E (en ordonnée la densité de courant, en abscisse le potentiel de l'électrode de travail). E_a désigne le potentiel auquel est porté l'anode et E_c , celui de la cathode.

L'anode est constituée d'indium impur, la cathode est en titane et l'écartement entre les deux électrodes est de l'ordre de 25 à 30 mm. Un panier anodique permet de récupérer les boues formées par les impuretés, il est constitué d'une toile en polypropylène dont les pores sont de $2 \mu\text{m}$. On évite ainsi la dissémination de ces boues dans l'électrolyte. L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de chlorure de sodium à 100 g L^{-1} dont le pH est ajusté à 2 par ajout d'acide chlorhydrique.

Dans la suite, on considèrera pour simplifier que les seules impuretés présentes avec l'indium sont le cuivre et le fer.

- 20 Evaluer la surtension cathodique η_c du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ sur l'électrode de titane.
- 21 Quel(s) phénomène(s) cause(nt) la différence l'allure des branches anodique et cathodique pour l'indium (présence ou non d'un palier) ?
- 22 Compte tenu de la composition de l'anode et de la valeur du potentiel imposé, indiquer les réactions envisageables à cette électrode.
- 23 On constate un léger dégagement gazeux à la cathode, identifier le gaz dégagé.
- 24 Indiquer, en justifiant, sous quelle(s) forme(s) le cuivre et le fer, présents initialement avec l'indium, sont récupérés.

E - Procédé pyrométallurgique. Les figures suivantes sont extraites de l'article de S.Itoh et K.Maruyama, *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 30 (2011), pp. 317322. Sur la figure , le %_{CO} se réfère à un mélange CO/CO₂.

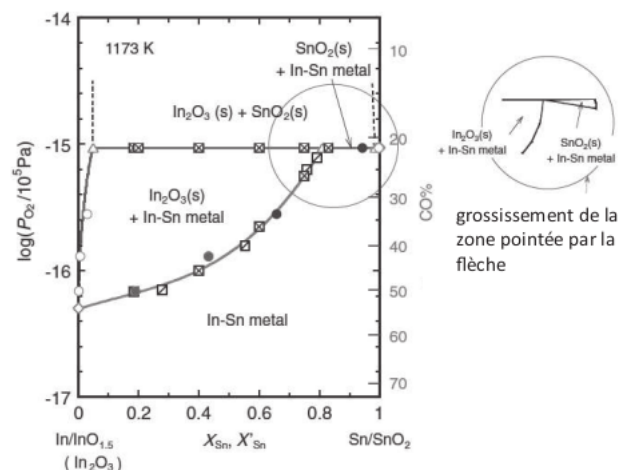


FIGURE 10 – Relation entre la pression partielle en dioxygène et la composition de la phase condensée à 1173 K, X_{Sn} et X'_{Sn} correspondent respectivement à la fraction molaire dans l'alliage métallique et dans la phase oxyde.

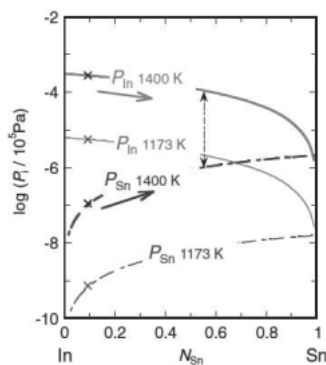


FIGURE 11 – Pressions de vapeur de l'indium et de l'étain pour des alliages In–Sn.

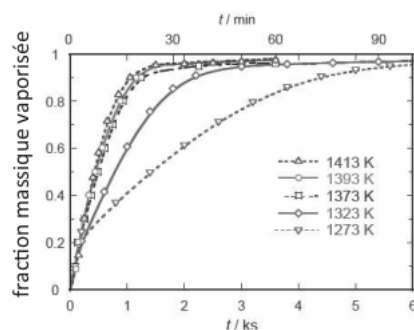


FIGURE 12 – Fraction massique vaporisée en fonction du temps pour des températures entre 1273 K et 1413 K. Échantillon : alliage In–Sn réduit par CO à partir d'I.T.O. .

- 25 À partir des figures , et , proposer un procédé pyrométallurgique de récupération d'indium à partir d'I.T.O. en indiquant les réactions impliquées et leurs conditions expérimentales.

Numéros atomiques : C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$), In ($Z = 49$)

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

Produit ionique de l'eau à 298 K: $K_e = 10^{-14}$

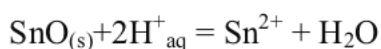
Masses molaires en g.mol^{-1} :

In	Sn	O
115	119	16

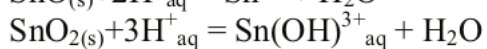
Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 25°C et pH = 0, en Volt:

$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	$In_2O_{3(s)}/In_{(s)}$	$Fe^{2+}/Fe_{(s)}$
0	1,23	-0,19	-0,44
$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$	$In^{3+}/In_{(s)}$		
0,34	-0,34		

Equilibres chimiques à 298 K:



$$\log K_{s,II} = 2,1$$



$$\log K_{s,IV} = -6,5$$



$$\log K_c = 5,5$$

La complexation de l'étain au degré d'oxydation +IV par les espèces sulfates est trop faible pour être mesurée expérimentalement.

FIGURE 13 – Données

Électrochimie & Chimie Organique

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

2019-02-06

Question de cours :

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

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.C : Synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine (inspiré de CCP 2017)

L'émergence de bactéries multi-résistantes à différentes classes d'antimicrobiens a intensifié, ces dernières années, les programmes de recherche en nouveaux antibiotiques. Les streptogramines sont des macrolides antibiotiques, utilisés dans le cas d'infections pulmonaires atypiques telles que la légionellose. Les effets secondaires et les interactions médicamenteuses sont limités, aucun germe bactérien ne présentant de résistance acquise aux streptogramines. La griséoviridine **1**, représentée figure 14, appartient à l'un des groupes des streptogramines :

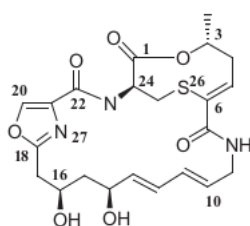


FIGURE 14 – Représentation de la griséoviridine **1**.

Stéréochimie de la griséoviridine

24 La griséoviridine **1** est-elle chirale ? Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique (configuration absolue) R ou S des deux atomes de carbone numérotés **3** et **24** de la griséoviridine **1**.

On s'intéresse, dans la suite de ce problème, à une voie de synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** inspirée du mémoire de Thèse de G. Chaume : *Vers la synthèse totale de la griséoviridine, antibiotique de type streptogramine* (thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2003). Le schéma rétrosynthétique de l'élaboration de la lactone (ester cyclique) soufrée correspondant au fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** est présenté figure 15 :

Nous étudions principalement la préparation des différents synthons, ainsi que l'étape de macrolactonisation du synthon **2** en fragment Nord-Est.

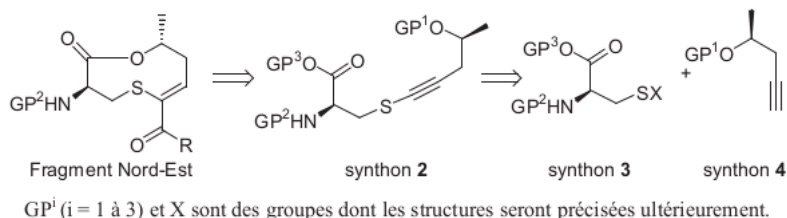


FIGURE 15 – Analyse rétrosynthétique de l'élaboration du fragment Nord-Est de la griséoviridine 1.

Document 5 - Protocole expérimental

L'un des stéréoisomères du synthon 4, noté **4a**, est préparé à partir de l'oxyde de propylène **5** en deux étapes présentées **figure 3** :

$\text{5} \xrightarrow[\text{acétylure de lithium}]{\text{oxyde de propylène}} \xrightarrow[\text{éthylène diamine}]{\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2} \text{6} \xrightarrow[\text{imidazole}]{\text{chlorure de triéthylsilyle TESCl}} \text{4a}$

Figure 3 – Préparation de 4a

L'obtention du composé **6** (**étape 1**) se fait selon le protocole opératoire suivant :

À une suspension du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule (CH₃)₂SO (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH₄Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé **6** (10 g, 80 mmol) de formule C₅H₈O, obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante (**étape 2**).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ¹H du composé **6**, réalisé dans le chloroforme deutéré CDCl₃, présente les signaux regroupés dans le **tableau 3** :

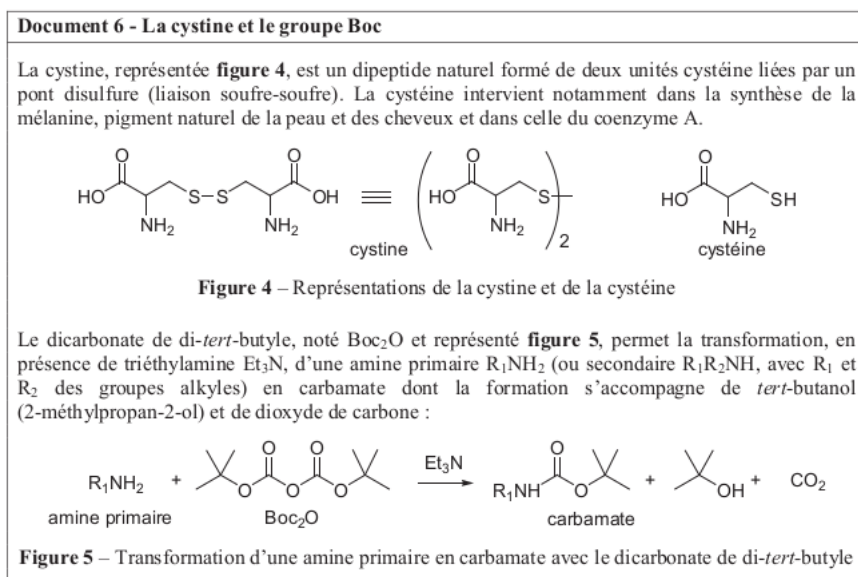
protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H _a	1,26	douplet	3 H
H _b	1,98	singulet large	1 H
H _c	2,04	triplet	1 H
H _d	2,29 - 2,39	multiplet	2 H
H _e	3,96	multiplet	1 H

Tableau 3 – Signaux du spectre RMN ¹H du composé 6

Obtention du synthon 4

- 25 Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène **5**, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.
- 26 Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium ? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote ?
- 27 Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de **5** en **6**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène HC≡CH et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.
- 28 Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **6**.
- 29 Écrire la formule topologique du composé **6**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.
- 30 Expliquer l'intérêt des opérations de lavage des phases organiques regroupées. Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **6**.

- 31 Attribuer les différents signaux, observés en RMN ^1H , aux protons du composé **6** désignés par une lettre indiciaire dans le tableau 3 en justifiant leur multiplicité.
- 32 Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour l'étape de transformation $5 \longrightarrow 6$.
- 33 Peut-on utiliser un mélange racémique d'oxyde de propylène **5** pour former sélectivement le stéréoisomère **4a**? Justifier. Représenter, dans le cas contraire, le stéréoisomère de **5a** permettant de former sélectivement **4a** à l'issue de ces deux étapes.
- 34 Justifier que l'imidazole utilisé dans l'étape **2** est un composé basique. Indiquer le site responsable de cette propriété. Préciser le rôle de l'imidazole dans cette étape.



Obtention du synthon 3 : activation électrophile de la cystine Le synthon **3** est préparé à partir de la D-(+)-cystine **7** selon la séquence réactionnelle présentée figure 16.

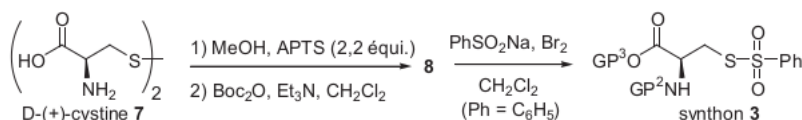


FIGURE 16 – Préparation du synthon 3.

- 36 Représenter la formule topologique du composé **7b** formé à partir de la D-(+)-cystine **7** et du méthanol en présence de 2.2 équivalents d'acide para-toluène sulfonique (APTS). Préciser le rôle de l'APTS, son intérêt et discuter des proportions (2.2 équivalents) utilisées. Proposer un mécanisme pour la formation de **7b**.
- 37 Proposer deux protocoles expérimentaux pouvant être mis en œuvre pour optimiser la formation du composé **7b** à partir de la D-(+)-cystine **7**.
- 38 Représenter la formule topologique du composé **8**. Proposer un mécanisme pour la formation du *tert*-butanol, du dioxyde de carbone et du composé **8** à partir de **7b**. Il est recommandé d'adopter une écriture simplifiée des molécules concernées pour décrire ce mécanisme.
- 39 Justifier que la transformation de **8** en synthon **3** permet d'activer l'électrophilie du soufre de la cystéine.

Formation du synthon 2 : formation de la liaison S–C Le composé **4a** est traité à basse température par une solution de méthyllithium (MeLi) dans le THF. On observe alors un dégagement gazeux. Lorsque celui-ci cesse, le synthon **3** est additionné. Après traitement opératoire usuel, le synthon **2** est alors isolé avec un rendement de 74 % :

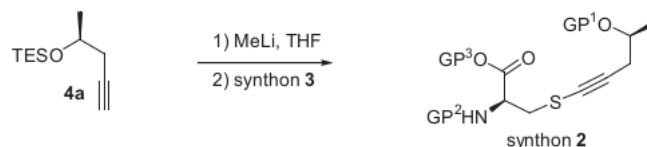


FIGURE 17 – Transformation du composé **4a** en synthon **2**.

40 Indiquer la formule du gaz formé ainsi que la nature de la transformation mise en jeu lors de sa formation.

L'hydrolyse du synthon **2** en alcool **9**, de formule $C_{14}H_{23}O_5NS$, est réalisée dans le méthanol à l'aide d'Amberlyst **15** solide. L'Amberlyst **15** est une résine dont le motif est représenté figure 18 :

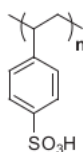


FIGURE 18 – Représentation du motif de l'Amberlyst **15**.

41 . Préciser la formule topologique du monomère susceptible de conduire à la formation d'Amberlyst **15**. Préciser le rôle et l'intérêt de cette résine dans l'étape de transformation de **2** en **9**.

L'action sur **9** d'une solution aqueuse de lithine (LiOH) conduit, avec un rendement supérieur à 90 %, à la formation d'un solide ionique **10** dont l'hydrolyse acide conduit au composé **11** représenté figure 19 :

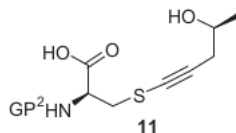


FIGURE 19 – Représentation du composé **11**.

42 Proposer une formule topologique pour les composés **9** et **10**. Nommer la transformation $9 \longrightarrow 10$. Pourquoi les transformations $6 \longrightarrow 4a$ et $2 \longrightarrow 9$ sont-elles nécessaires dans cette approche de synthèse du synthon **2** ?

Macrolactonisation selon la réaction de Mitsunobu

- 43 Montrer que le DEAD présente deux types de sites électrophiles. Proposer un mécanisme pour la macrolactonisation à partir des quatre étapes décrites (document 7). Quel peut être le moteur de la réaction de Mitsunobu par analogie avec une réaction connue ? Nommer le mécanisme limite de l'étape **4** et préciser la nature de sa stéréosélectivité. L'étape de macrolactonisation stéréosélective est réalisée à haute dilution à partir du composé **11**.
- 44 Représenter la formule topologique de la macrolactone **12** formée dans ces conditions à partir de **11**.

Aminocarbonylation La lactone **12** est transformée en iodolactone **13**, représentée figure ??, selon une suite de transformations non décrites. L'iodolactone **13**, en solution dans l'acétonitrile CH_3CN , est traitée à 50 °C par du monoxyde de carbone (8 bar), de l'amine propargylique,

Document 7 - Réaction de Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu permet une transformation stéréosélective des alcools par activation de leur électrophilie. Elle est compatible avec une grande variété de groupes fonctionnels nucléophiles tels que les acides carboxyliques. Les conditions opératoires mettent en jeu les réactifs suivants : triphénylphosphine et diéthylazodicarboxylate ou DEAD représentés **figure 10**. Ces conditions permettent l'activation nucléophile de la fonction acide carboxylique par le DEAD et l'activation électrophile de la fonction alcool par la triphénylphosphine Ph_3P . La réaction de Mitsunobu a été développée pour réaliser, entre autres, à haute dilution des macrolactonisations schématisées de façon générale **figure 10** à partir d'acide carboxylique hydroxylé.

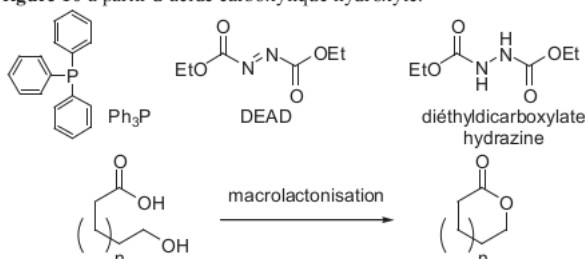


Figure 10 – Représentations de la triphénylphosphine, du DEAD, de la diéthylhydrazinedicarboxylate et schématisation de macrolactonisation à partir d'acide carboxylique hydroxylé

Un des mécanismes décrit pour cette macrolactonisation stéréosélective est le suivant :

- **étape 1** : addition nucléophile de type 1,4 de la triphénylphosphine sur le DEAD ;
- **étape 2** : activation de la nucléophilie de l'acide carboxylique selon un équilibre acidobasique ;
- **étape 3** : activation de l'électrophilie de l'alcool et formation de diéthylhydrazinedicarboxylate représentée **figure 10** ;
- **étape 4** : macrolactonisation selon une étape concertée stéréosélective.

en présence du complexe de palladium $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, noté PdCl_2L_2 avec $\text{L} = \text{PPh}_3$. On obtient alors le fragment Nord-Est selon une réaction d'aminocarbonylation mise au point par R.F. Heck, prix Nobel de Chimie en 2010.

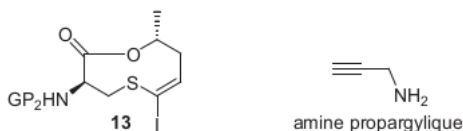


FIGURE 20 – Représentations de l'iodolactone **13** et de l'amine propargylique.

Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est présenté figure 21 dans laquelle l'iodolactone **13** est notée $\text{R}'\text{-I}$ et l'amine propargylique R_1NH_2 .

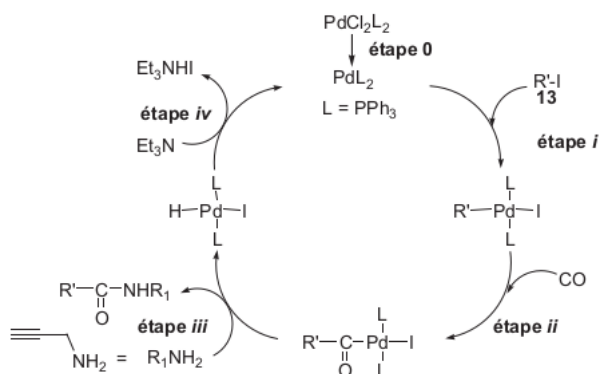


FIGURE 21 – Cycle catalytique proposé pour la réaction d'aminocarbonylation.

- Écrire l'équation de la réaction d'aminocarbonylation réalisée à partir de l'iodolactone. Préciser la nature de la catalyse.
- Identifier le précurseur et le catalyseur de cette transformation. Déterminer la variation du degré d'oxydation du palladium au cours de l'**étape 0** du cycle catalytique et indiquer la nature des **étapes i, ii** et **iv**.
- Représenter la formule topologique du fragment Nord-Est obtenu à partir de **13**.

On étudie grâce à la théorie des orbitales moléculaires la nature de la liaison Pd–CO du complexe formé lors de l'**étape ii** du cycle catalytique. On indique, figure 22, les niveaux d'énergie et la représentation conventionnelle de l'une des OM du monoxyde de carbone :

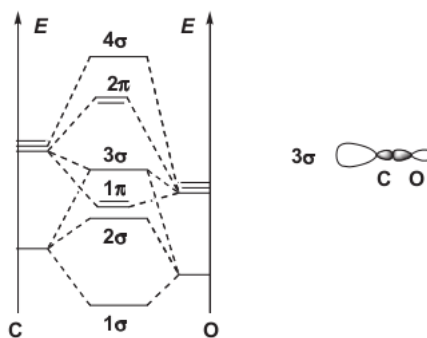


FIGURE 22 – Représentation du diagramme d'énergie des OM de CO.

Pour l'étude de la liaison Pd–CO par la théorie des orbitales moléculaires, on se limite pour les orbitales du palladium aux seules OA d et pour celles de CO à ses seules OM frontalières. La liaison métal-CO dans un complexe organométallique peut être décrite par deux phénomènes :

- transfert électronique du ligand vers le métal appelé donation ;
- transfert électronique du métal vers le ligand appelé rétro-donation.

On suppose que le ligand carbonyle CO est lié au palladium selon l'axe (Oz), axe internucléaire de la liaison CO.

- 48 Justifier que les énergies des orbitales atomiques $2s$, $2p$ de l'oxygène sont plus faibles que celles du carbone. Écrire la configuration électronique du monoxyde de carbone dans son état fondamental. Quel est l'ordre de liaison ?
- 49 Représenter un schéma de Lewis du monoxyde de carbone en accord avec cet ordre de liaison. Indiquer, à partir de ce schéma, l'atome du ligand CO qui se lie au métal.
- 50 Identifier les OM frontalières de CO. Proposer une représentation conventionnelle des OM basses vacantes de CO. En déduire une schématisation des interactions orbitales responsables des phénomènes de donation et de rétro-donation mis en jeu dans la liaison Pd–CO.

Couples	RSH/RS ⁻	RC≡CH/RC≡C ⁻
pK_a (25 °C)	10 – 13	25

TABLE 1 – Ordre de grandeur de quelques pK_a de couples acido-basiques.

Proton	–CH–C–	–CH–C=C–	H–C≡C–	–CH–C=O
δ (en ppm)	0.9 – 1.3	1.6 – 2.5	1.8 – 3.1	2.0 – 3.0
Proton	–CH–OR	–CH=C–	–CH=O	
δ (en ppm)	3.3 – 3.7	4.5 – 6.0	9.5 – 10.0	

TABLE 2 – Valeurs des déplacements chimiques δ en RMN ^1H .

Proton	–CH–CH–	(Z)–CH=CH–	(E)–CH=CH–	–HC≡C–CH–
Couplage (en Hz)	6 – 20	0 – 12	12 – 18	1 – 3

TABLE 3 – Valeurs de constantes de couplage en RMN ^1H .

Données :