100% CONCOURS PRÉPAS

SIMON BEAUMONT

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE PC

Pour assimiler le programme, s'entraîner et réussir son concours

- Rappels de cours
- 140 exercices et annales
- Solutions complètes et détaillées

EdiScience

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE PC

Pour assimiler le programme, s'entraîner et réussir son concours

Simon Beaumont
est professeur au lycée Notre-Dame-de-la-paix à Lille

EdiScience

Couverture : *Claude Lieber*

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

DANGER
LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

© Dunod, Paris, 2008
ISBN 978-2-10-053966-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Chapitre 1. Le potentiel chimique **1**

Chapitre 2. Équilibres chimiques et facteurs de l'équilibre **14**

Chapitre 3. Diagrammes binaires **41**

Chapitre 4. RMN et IR **68**

Chapitre 5. Les organomagnésiens **84**

Chapitre 6. Les alcènes (II) **104**

Chapitre 7. Les hydrocarbures aromatiques **129**

Chapitre 8. Les amines **152**

Chapitre 9. La fonction carbonyle **162**

Chapitre 10. Acides carboxyliques et dérivés **194**

Chapitre 11. Cristaux atomiques **216**

Chapitre 12. Autres cristaux **234**

12.1 Cristaux ioniques 235

12.2 Cristaux covalents 247

12.3 Cristaux moléculaires 253

Chapitre 13. Diagrammes d'Ellingham **255**

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Chapitre 14. Diagrammes potentiel-pH ; Courbes intensité potentiel **281**
14.1 Diagrammes potentiel-pH 282
14.2 Courbes intensité potentiel 304

Chapitre 15. Polymères **313**

Index **331**

*** Les astérisques en marge des exercices indiquent le niveau de difficulté.

Le potentiel chimique 1

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce que le potentiel chimique ?

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de i g_i, soit :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{\mathrm{T,\,P}}$$

Il s'agit donc d'une grandeur molaire partielle liée à l'enthalpie libre G.

Nous pouvons également exprimer la relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie libre sous la forme :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Relation connue sous le nom d'identité d'Euler.

Quelle est la relation de Gibbs-Duhem ?

Sachant que l'expression différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si nous étudions une réaction ayant lieu à température et pression constante, soit $dP = 0$ et $dT = 0$, alors nous en déduisons la relation dite de Gibbs-Duhem sous la forme :

$$dG = VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Quelle est la condition d'équilibre d'un système ?

Si nous étudions un système constitué de deux phases, le potentiel chimique d'un corps présent dans les deux phases en équilibre est le même :

$$\mu_{\text{phase1}} = \mu_{\text{phase2}}$$

Donc, lors d'un changement d'état d'un corps pur, le potentiel chimique de ce corps reste continu.

Quelles sont les influences de la modification de paramètres intensifs sur le potentiel chimique ?

Influence de la température :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S_i$$

Influence de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_i$$

Quelles sont les expressions du potentiel dans le cas des gaz ?

Dans le cas d'un gaz parfait seul, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln a$$

Dans le cas d'un mélange de i gaz parfaits, l'expression se transforme en :

$$\mu = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

Si le mélange est constitué de gaz réels dont le comportement diffère de manière importante de celui d'un gaz parfait, l'activité sera modifiée par un coefficient d'activité γ :

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0}$$

Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas des corps purs condensés ?

Dans la plupart des cas, l'activité des corps purs condensés, qu'ils soient liquides ou solides, est proche de 1. Il en résulte une expression très simple de leur potentiel chimique :

$$\mu = \mu^0(T)$$

Quelles sont les expressions du potentiel chimique dans le cas des solutions ?

Pour une solution considérée comme idéale, l'expression du potentiel chimique s'exprime sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i + V_{mi}(P - P^0)$$

Où x_i représente la fraction molaire d'un constituant de la solution et V_{mi} le volume molaire de ce même constituant.

Comme dans la plupart des cas, l'influence de la pression est négligeable sur une phase condensée, nous simplifions l'expression en :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Si le constituant i étudié est le solvant, et que nous ayons affaire à une solution suffisamment diluée, nous pouvons considérer que sa fraction molaire x est proche de 1, ce qui nous amène à :

$$\mu_S = \mu_i^0$$

Exercice 1.1

* Étude d'un équilibre liquide vapeur (d'après Agrégation 2006)

On considère un mélange liquide vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

a. Définir le potentiel chimique μ_i pour une espèce chimique i, et établir une relation entre μ_i, l'enthalpie molaire partielle h_i et l'entropie molaire partielle s_i du constituant i.

b. Exprimer le potentiel chimique du cyclohexaneμ_2^v(T,P) dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de μ_2^{*v}(T,P) , potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T, et de x_2^v, fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.

c. Que devient cette expression pour un gaz réel ?

d. Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

a. Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de i g_i, soit :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}}$$

L'enthalpie libre G étant donnée par la relation $G = H - TS$, nous obtenons au final :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}} = \left(\frac{\delta (H - TS)}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}} = \left(\frac{\delta H}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}} - \left(\frac{\delta TS}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}} = h_i - Ts_i$$

b. Le potentiel chimique d'un gaz parfait s'exprime comme suit :

$$\mu_i^v\,(\text{T,P}) = \mu_i^{*v}\,(\text{T,P}) + RT \ln a_i$$

où a_i représente l'activité du constituant i.
Cette expression donne finalement :

$$\mu_i^v\,(\text{T,P}) = \mu_i^{*v}\,(\text{T,P}) + RT \ln x_2^v$$

c. Dans le cas d'un gaz réel, l'activité du gaz est affectée d'un coefficient d'activité tel que $a_{i,\text{réel}} = \gamma_i \cdot a_{i,\text{parfait}}$. Plus la valeur de ce coefficient d'activité s'approche de 1, et plus le gaz réel a un comportement proche de celui d'un gaz parfait.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Nous savons que l'équilibre physique est atteint lorsque le potentiel du constituant est le même dans les deux phases liquide et solide, soit :

$$\mu_i^v\,(\mathrm{T,P}) = \mu_i^l$$

La phase liquide contenant du cyclohexane pur, nous pouvons écrire que le potentiel chimique dans la phase liquide est le même que le potentiel chimique du cyclohexane pur, soit :

$$\mu_i^l = \mu_i^{*l}\,(\mathrm{T,P})$$

Nous obtenons donc finalement :

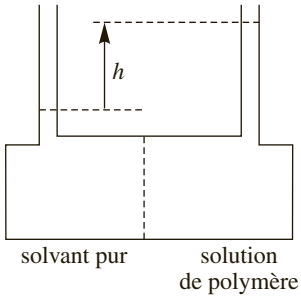
$$\mu_i^{*v}\,(\mathrm{T,P}) + RT\ln \mathrm{x}_2^{\mathrm{v}} = \mu_i^{*l}\,(\mathrm{T,P})$$

Exercice 1.2

** **Détermination d'une masse molaire d'un polymère (d'après Centrale 2004)**

La masse molaire moyenne en nombre d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymères beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.

Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre ($g = 9{,}81\ \mathrm{m{\cdot}s^{-2}}$) :



a. Dans un mélange, pour le constituant B_J, donner l'expression de $\left(\dfrac{\partial \mu_J}{\partial_P}\right)_{T,n_i}$.

b. En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S, dans le compartiment de droite, à la pression P, en fonction de la fraction molaire du polymère x_P, de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).

c. Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R, T, g, V_{mS}, x_P, h et ρ.

Remarque
le produit ρgh correspond à la pression osmotique s'exerçant sur les liquides.

a. D'après la définition du potentiel chimique, nous pouvons dire que :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{\text{T, P}}$$

donc :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

Or par identification avec la relation $dG = VdP - SdT$, nous en déduisons que $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ à une température fixe ($dT = 0$).

Nous obtenons donc au final :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_i$$

Cette relation démontre l'influence de la pression sur le potentiel chimique.

b. Dans le cas du solvant, nous pouvons établir la relation générale du potentiel d'une entité sous la forme :

$$\begin{aligned}\mu_S(T,P) &= \mu_S^0(T) + RT\ln x_S + V_{mS}(P - P^0)\\ &= \mu_S^0(T) + RT\ln\left(1 - x_p\right) + V_{mS}(P - P^0)\end{aligned}$$

c. Pour une même altitude, le solvant est en équilibre entre les deux compartiments, puisque la membrane semi-perméable ne laisse passer que ces molécules de solvant.

Le potentiel chimique du solvant est donc le même dans le compartiment de gauche (μ_{Sg}) et dans celui de droite (μ_{Sd}).

D'après ce que nous avons écrit précédemment, nous savons que le potentiel du solvant dans le compartiment de droite s'écrit (avec P_d la pression dans ce compartiment) :

$$\mu_{Sd}(T,P) = \mu_S^0(T) + RT\ln\left(1 - x_p\right) + V_{mS}(P_d - P^0)$$

Pour le compartiment de gauche ne contenant que du solvant pur, nous obtenons (avec la fraction molaire du solvant pur égale à 1 et P_g la pression dans ce compartiment) :

$$\begin{aligned}\mu_{Sg}(T,P) &= \mu_S^0(T) + RT\ln x_S + V_{mS}(P_g - P^0)\\ &= \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0)\end{aligned}$$

L'égalité entre les deux potentiels nous amène donc à :

$$\begin{aligned}\mu_{Sd}(T,P) &= \mu_{Sg}(T,P)\\ \mu_S^0(T) + RT\ln\left(1 - x_p\right) + V_{mS}(P_d - P^0) &= \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0)\\ V_{mS}(P_d - P_g) &= -RT\ln\left(1 - x_p\right)\end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Or la différence des deux pressions $P_d - P_g$ n'est autre que la pression osmotique égale à $\rho g h$.

Nous obtenons donc finalement la relation demandée, soit :

$$V_{mS}\rho g h = -RT \ln\left(1 - x_p\right)$$

Exercice 1.3

*** **À propos de l'iode (d'après Centrale 2003)**

On considère une solution diluée considérée comme idéale formée d'un unique soluté (noté 2) dans un solvant (noté 1). En négligeant la dépendance à la pression, donner l'expression, à une température T donnée :

a. Du potentiel chimique $\mu_{2,C}$ du soluté en fonction de la concentration molaire C_2 et du potentiel chimique standard $\mu^\circ_{2,C,\infty}$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.

b. Du potentiel chimique du soluté $\mu_{2,x}$ en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu^\circ_{2,x,\infty}$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée dans l'échelle des fractions molaires.

c. Du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ°_1 défini par référence au corps pur liquide.

Application au diiode

d. Sachant que la du diiode dans l'eau pure à 25 °C vaut :

$$s = 1{,}36 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu^{0\text{aq}}_{2,C,\infty}$ et $\mu^{0\text{aq}}_{2,x,\infty}$. On pose $\mu^0_{I_{2(s)}} = 0$.

Équilibre de partage du diiode entre 2 solvants :

On réalise, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau. La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_2^{\text{org}} = 7{,}40 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage.

On titre 100,0 ml de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $1{,}24 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; L'équivalence est observée à V = 13,7 mL.

e. Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?

f. À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 noté $\mu^{0\text{org}}_{2,C,\infty}$.

g. Commentez ce résultat.

Solubilité du diiode dans CCl_4 :

h. Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 à 25 °C.
Données :
Constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.
Masse volumique de l'eau liquide $\rho = 1\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$.
Potentiels standard $E°$ en V à 25 °C

$$I_{2(aq)}/I^- = 0{,}62\ \mathrm{V} \qquad S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0{,}09\ \mathrm{V}$$

a. La solution diluée est considérée comme idéale d'après l'énoncé. Nous pouvons donc considérer que l'activité du soluté 2 est égale à sa concentration, puisque les coefficients d'activité sont égaux à 1. Nous obtenons donc la relation suivante :

$$\mu_{2,C} = \mu^0_{2,C,\infty} + RT \ln C_2$$

b. La même expression faisant intervenir la fraction molaire à la place de la concentration nous amène à :

$$\mu_{2,x} = \mu^0_{2,x,\infty} + RT \ln x_2$$

c. De la même manière que pour l'expression précédente, nous pouvons exprimer pour le solvant 1 son potentiel :

$$\mu_1 = \mu^0_1 + RT \ln x_1$$

d. L'équilibre de solubilité du diiode dans l'eau s'écrit :

$$I_{2(s)} = I_{2(aq)}$$

Nous savons que lorsqu'un équilibre est atteint, il y a égalité des potentiels dans les deux phases participant à l'équilibre, soit $\mu_{2(s)} = \mu_2^{aq}$. Le diiode se répartit entre diiode solide et diiode aqueux solvaté.
D'après les expressions données précédemment, nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned}\mu_{2(s)} &= \mu_2^{aq} \\ &= \mu^{0aq}_{2,C,\infty} + RT \ln C_2\end{aligned}$$

Or nous savons que le potentiel d'un corps pur solide est égal à son potentiel standard, qui lui-même est nul comme le rappelle l'énoncé.
Nous obtenons donc :

$$\mu_{2(s)} = 0 = \mu^{0aq}_{2,C,\infty} + RT \ln C_2$$

L'expression de la solubilité s d'après l'équilibre de solubilité nous amène à $s = [I_2] = C_2$, ce qui nous permet de calculer le potentiel standard demandé :

$$\begin{aligned}\mu^{0aq}_{2,C,\infty} &= -RT \ln C_2 \\ &= -RT \ln s \\ &= -8{,}31 \times 298 \times \ln 1{,}36 \cdot 10^{-3} \\ &= 16{,}3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous avons vu précédemment que le potentiel du diiode aqueux peut également s'exprimer en utilisant la fraction molaire x_2, d'où l'égalité suivante :

$$\mu_{2,C,\infty}^{0\text{aq}} + RT \ln s = \mu_{2,x,\infty}^{0} + RT \ln x_2$$

soit
$$\mu_{2,x,\infty}^{0} = \mu_{2,C,\infty}^{0\text{aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{x_2}\right)$$

La valeur de la fraction molaire x_2 lorsque l'équilibre est atteint se déduit d'une solution saturée prise pour un volume arbitraire de 1 litre. Cette fraction molaire est égale au rapport du nombre de mole de diiode n_2 en solution sur le nombre de mole total de la solution, soit $n_2 + n_1$, avec n_1 le nombre de mole de solvant eau.
Nous obtenons donc :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + \frac{m_1}{M_1}}$$

Nous savons que le nombre de mole de diiode n_2 dans 1 litre de solution saturée est égal à la solubilité s.
La masse m_1 de 1 litre d'eau solvant est de $1 \cdot 10^3$ g, et sa masse molaire M_1 est de 18 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Nous pouvons calculer la fraction molaire x_2 :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + \dfrac{m_1}{M_1}} = \frac{s}{s + \dfrac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^3}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{1{,}36 \cdot 10^{-3}}{1{,}36 \cdot 10^{-3} + \dfrac{1 \cdot 10^3}{18}} = 2{,}45 \cdot 10^{-5}$$

Cette valeur de la fraction molaire x_2 nous permet de calculer la valeur du potentiel standard :

$$\begin{aligned}
\mu_{2,x,\infty}^{0} &= \mu_{2,C,\infty}^{0\text{aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{x_2}\right) \\
&= 16{,}3 \cdot 10^3 + \left\{8{,}31 \times 298 \times \ln \left(\frac{1{,}36 \cdot 10^{-3}}{2{,}45 \cdot 10^{-5}}\right)\right\} \\
&= 26{,}3 \cdot 10^3 \ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

e. Lors du dosage, le diiode de couleur brune va être transformé en ions iodures incolores. L'équivalence va donc se traduire par la disparition de la couleur brune de la solution.

f. Le diiode se partage entre la phase aqueuse et la phase organique suivant l'équilibre :

$$\text{I}_{2(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{org})}$$

Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité des deux potentiels, soit :

$$\mu_2^{\text{aq}} = \mu_2^{\text{org}}$$
$$\mu_{2,C,\infty}^{0\text{aq}} + RT \ln C_2^{\text{aq}} = \mu_{2,C,\infty}^{0\text{org}} + RT \ln C_2^{\text{org}}$$

Nous pouvons donc exprimer la relation donnant la valeur du potentiel standard du diiode dans la phase organique :

$$\mu^{0\text{org}}_{2,C,\infty} = \mu^{0\text{aq}}_{2,C,\infty} + RT \ln \frac{C_2^{\text{aq}}}{C_2^{\text{org}}}$$

La concentration du diiode dans la phase organique a été donnée dans l'énoncé.
Il nous reste donc à déterminer la concentration du diiode dans la phase aqueuse. Cette concentration se détermine d'après les résultats du dosage fournis dans l'énoncé ainsi que d'après l'équation de ce dosage.
L'équation du dosage s'écrit :

$$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$

Ce qui implique que lors de l'équivalence, $n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V$.
Puisque le titrage a été réalisé sur une prise d'essai de 100,0 mL, nous obtenons la concentration du diiode dans la phase aqueuse :

$$\frac{C_2^{\text{aq}}}{100 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V \Rightarrow C_2^{\text{aq}} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{2} \times 1{,}24 \cdot 10^{-2} \times 13{,}7 \cdot 10^{-3}$$
$$= 8{,}50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Nous pouvons maintenant calculer la valeur du potentiel demandé :

$$\begin{aligned}\mu^{0\text{org}}_{2,C,\infty} &= \mu^{0\text{aq}}_{2,C,\infty} + RT \ln \frac{C_2^{\text{aq}}}{C_2^{\text{org}}} \\ &= 16{,}3 \cdot 10^3 + 8{,}31 \times 298 \times \ln \frac{8{,}50 \cdot 10^{-4}}{7{,}40 \cdot 10^{-2}} \\ &= 5{,}24 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

g. Nous observons que la valeur du potentiel est inférieure dans la phase organique par rapport à l'eau. Le diiode est donc plus soluble dans la phase organique que dans l'eau.

h. Nous étudions maintenant la solubilité du diiode dans CCl_4. L'équilibre de solubilité s'écrit donc :

$$\text{I}_{2(\text{s})} = \text{I}_{2(\text{org})}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité des deux potentiels, soit :

$$\begin{aligned}\mu_{2(s)} &= \mu_2^{\text{org}} \\ &= \mu^{0\text{org}}_{2,C,\infty} + RT \ln C_2^{\text{org}} \\ &= \mu^{0\text{org}}_{2,C,\infty} + RT \ln s^{\text{org}}\end{aligned}$$

Car la concentration du diiode solubilisé dans la phase organique est égale à sa solubilité dans ce solvant.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La solubilité dans le CCl_4 vaut donc :

$$\begin{aligned} s^{\text{org}} &= \exp\left(-\frac{\mu_{2,C,\infty}^{0\text{org}}}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{5{,}24\cdot 10^3}{8{,}31\times 298}\right) \\ &= 1{,}21\cdot 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Nous confirmons que la solubilité du diiode dans CCl_4 est supérieure à celle dans l'eau.

Exercice 1.4

*** **Montée de la sève dans les arbres ; Pression osmotique (d'après Agrégation 2007)**

Le saccharose de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$ est présent au printemps dans la sève d'érable, solution aqueuse de sucres contenant environ 65 % de saccharose et de plus faibles quantités de fructose et de glucose. Le sirop d'érable est un concentré de sève recueilli en faisant des trous dans l'écorce de l'arbre au printemps.

On s'intéresse ici à la montée de la sève dans les arbres.

On considère un récipient formé de deux compartiments, gauche et droite, de même volume V et de même température T, séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable au solvant A mais imperméable à un soluté B.

Le compartiment de gauche contient une solution supposée idéale du soluté B dans A, celui de droite le solvant pur sous la pression P.

a. Rappeler la définition du potentiel chimique μ_A(P,T) du corps pur A à la pression P et à la température T.

b. À partir de l'expression de la variation d'enthalpie libre dG, exprimer la variation $d\mu_A$ du potentiel chimique du corps pur A en fonction du volume molaire V_m de A et de la variation de pression dP qui en est la cause à température T fixée.

c. En supposant que V_m ne dépend pas de la pression, donner l'expression du potentiel chimique du solvant A dans chaque compartiment.

d. Écrire la condition que doit vérifier le solvant lorsque le système est à l'équilibre.

La pression osmotique est la pression minimale que l'on doit exercer pour empêcher le passage du solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée, à travers une membrane semi-perméable. On suppose que la solution est peu concentrée et que la membrane est indéformable.

e. Montrer que la pression osmotique est de la forme $\pi = n_B \dfrac{RT}{V}$ où n_B est la quantité de matière du soluté B.
Nous appliquons les résultats précédents au cas de la sève d'érable. On prendra $T = 290$ K ; masse volumique de la sève : $\rho_{\text{sève}} = 10^3$ kg·m^{-3}.
La concentration du sucre dans une sève normale, assimilée à une solution aqueuse, est environ $C = 10$ g·L^{-1}.

f. Calculer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau du sol autour des racines.

g. À quelle hauteur la sève peut-elle monter sous l'effet de la surpression ?

h. La pression osmotique peut-elle expliquer la montée de la sève dans les grands arbres (hauteur supérieure à 20 m) ?

a. Le potentiel chimique d'un corps pur A est défini à partir de l'enthalpie libre molaire partielle d'après l'expression :

$$\mu_A = g_A = \left(\frac{\delta G}{\delta n_A}\right)_{\text{T, P}}$$

b. Établissons l'expression différentielle de l'enthalpie libre G :

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A$$

La température étant constante, le terme SdT s'annule, ce qui nous amène à :

$$dG = VdP + \mu_A dn_A$$

Or d'après la définition initiale du potentiel chimique, nous savons que :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) = \frac{\partial}{\partial n_A}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

Le volume est égal (pour une pression P et un nombre de mole n_A constants) à $V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.
Nous obtenons donc au final :

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_{T,n_A} = \frac{\partial V}{\partial n_A} = V_m \quad \text{soit} \quad d\mu_A = V_m dP$$

c. Le compartiment de gauche contient une solution idéale de B dans le solvant A, ce qui nous donne l'expression du potentiel $\mu_{A,g}(T, P)$ du solvant A dans ce compartiment à la pression P_g :

$$\mu_{A,g}(T, P) = \mu_A^0(T) + RT \ln x_A + V_m(P_g - P^0)$$

où x_A représente la fraction molaire du solvant A.
Pour le compartiment de droite, il n'y a que du solvant pur, ce qui simplifie l'expression du potentiel :

$$\mu_{A,d}(T, P) = \mu_A^0(T) + V_m(P_d - P^0)$$

puisque la fraction molaire x_A vaut maintenant 1.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. L'équilibre entre les deux compartiments étant atteint, nous pouvons écrire l'égalité des deux potentiels des deux compartiments, soit :

$$\begin{aligned}\mu_{A,g}(T,P) &= \mu_{A,d}(T,P)\\ \mu_A^0(T) + RT\ln x_A + V_m(P_g - P^0) &= \mu_A^0(T) + V_m(P_d - P^0)\\ V_m(P_g - P^0) - V_m(P_d - P^0) &= -RT\ln x_A\\ V_m(P_g - P_d) &= -RT\ln x_A\end{aligned}$$

La différence $P_g - P_d$ correspond à la pression osmotique π, ce qui nous donne :

$$V_m\pi = -RT\ln x_A$$

e. Faisons apparaître dans l'expression de la pression osmotique la fraction molaire x_B en soluté B :

$$\pi = \frac{-RT}{V_m}\ln x_A = \frac{-RT}{V_m}\ln(1 - x_B)$$

La solution étant très diluée, nous pouvons dire que x_B est très inférieure à 1, soit que $\ln(1 - x_B) = -x_B$.
L'expression précédente devient donc :

$$\pi = \frac{RT}{V_m}x_B$$

Exprimons la fraction molaire x_B en fonction des quantités n_A et n_B :

$$\pi = \frac{RT}{V_m}x_B = \frac{RT}{V_m}\left(\frac{n_B}{n_A + n_B}\right) = \frac{RT}{V_m}\left(\frac{n_B}{n_A}\right)$$

Puisque la quantité n_B est négligeable devant n_A.
Nous pouvons de même exprimer le volume molaire V_m en fonction des quantités de A et de B :

$$\pi = \frac{RT}{V_m}\frac{n_B}{n_A} = RT\frac{n_B}{n_A\left(\frac{V}{n_A+n_B}\right)}$$

Là encore, nous pouvons négliger n_B devant n_A, ce qui nous donne l'expression demandée :

$$\pi = RT\frac{n_B}{n_A\frac{V}{n_A}} = RT\frac{n_B}{V}$$

f. La concentration massique C_{mas} en saccharose de la sève s'exprime sous la forme :

$$C_{\text{mas}} = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V}$$

Soit en injectant dans l'expression de la pression osmotique :

$$\pi = RT\frac{n_B}{V} = RT\frac{C_{\text{mas}}V}{VM_B} = RT\frac{C_{\text{mas}}}{M_B}$$

Lors de l'application numérique, il faut prendre garde à exprimer les masses en kg et les volumes en m^3. La masse volumique du saccharose est ainsi de 342 $g \cdot mol^{-1}$, soit $342 \cdot 10^{-3}$ $kg \cdot mol^{-1}$.

$$\begin{aligned}\pi &= RT\frac{C_{\text{mas}}}{M_B}\\ &= 8{,}31 \times 290\frac{10}{342 \cdot 10^{-3}}\\ &= 7{,}1 \cdot 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

g. Nous savons que la pression osmotique est équivalente à $\rho g h$, ce qui nous permet de calculer la hauteur h à laquelle la sève peut monter :

$$\pi = \rho_{\text{sève}} g h \Rightarrow h = \frac{\pi}{\rho_{\text{sève}} g} = \frac{7{,}1 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^3 \times 9{,}81} = 7 \text{ m}$$

La montée de la sève ne peut donc pas excéder 7 m sous l'effet de la seule pression osmotique.

h. La pression osmotique ne peut expliquer seule la montée de la sève jusqu'à de très grandes hauteurs.
C'est en fait l'évaporation de l'eau au niveau des feuilles qui entraîne une dépression dans les vaisseaux où se situe la sève. Exactement comme dans une paille, cette dépression entraîne la montée de la sève.

2 Équilibres chimiques et facteurs de l'équilibre

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce que l'affinité chimique *A* ?

L'affinité chimique A est égale à l'opposé de la variation d'enthalpie libre de la réaction, soit :

$$A = -\Delta_r G \quad \text{ou encore} \quad A^0 = -\Delta_r G^0$$

Ce qui nous permet, grâce aux relations thermodynamiques de l'enthalpie libre standard, d'écrire :

$$A = A^0 - RT \ln Q$$

Où Q représente le quotient de la réaction.

Nous pouvons également rappeler que l'affinité chimique est proportionnelle à la création d'entropie S.

Quel est l'intérêt de travailler avec l'affinité chimique ?

Le principal intérêt de cette affinité apparaît lorsque le système se trouve dans son état d'équilibre. En effet, dans ce cas nous pouvons écrire :

$$A = 0$$

L'état d'équilibre se définit alors par une constante d'équilibre K dont l'expression nous est donnée par la loi d'action de masse :

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Nous pouvons également définir cette constante d'équilibre$K$ d'après la variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \Rightarrow K^0 = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$$

Comment prévoir le sens d'évolution d'un système hors équilibre ?

Si le système n'est pas dans son état d'équilibre, alors l'affinité chimique A n'est pas nulle.

Le signe de l'affinité permet alors de prévoir le sens d'évolution du système :

- Si $A > 0$, alors $d\xi > 0$ et le système évolue dans le sens direct 1 ;
- Si $A < 0$, alors $d\xi < 0$ et le système évolue dans le sens indirect 2.

Peut-on prévoir autrement l'évolution d'un système ?

Le fait que le quotient de la réaction Q ne soit pas égal à la constante d'équilibre K permet également de savoir que le système n'est pas dans son état d'équilibre.

- Si $Q < K$, alors le système évolue dans le sens 1 ;
- Si $Q > K$, alors le système évolue dans le sens 2.

Quel est l'effet de la modification d'un facteur du système sur l'équilibre de ce système ?

Il est possible d'utiliser une loi empirique des équilibres chimiques connue sous le nom de loi de modération :

Lors de la modification d'un facteur, l'état d'équilibre évolue dans le sens de la minimisation de cette modification.

Quel est l'effet de la température sur l'état d'équilibre ?

D'après la loi de modération, nous pouvons prédire l'influence de la température sur l'état d'équilibre :

- Une élévation de température favorise le sens endothermique ;
- Une baisse de température favorise le sens exothermique.

Par contre, si la réaction est athermique, la température n'influera pas l'état d'équilibre.

Ces conclusions peuvent être obtenues par application de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Quel est l'effet de la pression sur l'état d'équilibre ?

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'état d'équilibre, il faut étudier l'évolution des quantités de matière des composés à l'état gazeux.

- Si la quantité de composés gazeux diminue, une augmentation de pression favorise le sens direct 1 ;
- Si la quantité de composés gazeux augmente, une augmentation de la pression favorise le sens 2.
- Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous constatons là encore que ces résultats obéissent à la loi de modération.

Ces conclusions peuvent également être obtenues par la loi de Le Châtelier :

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de composés à l'état gazeux.

Quel est l'effet de l'introduction d'un constituant actif ?

L'introduction d'un constituant actif, donc participant à l'équilibre chimique, dans le milieu déplace l'équilibre dans le sens de la consommation du composé ajouté.

Exercice 2.1

* **Synthèse de l'acide éthanoïque (d'après Capes 2004)**

Le procédé industriel Monsanto de synthèse de l'acide éthanoïque a été mis au point en 1971. Il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Il permet la fabrication de plus d'un million de tonnes d'acide éthanoïque par an.

L'équation de la réaction de synthèse industrielle de l'acide éthanoïque par le procédé Monsanto est la suivante :

$$CH_3OH_{(g)} + CO_{(g)} = CH_3CO_2H_{(g)}$$

a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

b. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Justifier le signe de cette entropie standard.

Composé	$CH_3OH_{(g)}$	$CO_{(g)}$	$CH_3CO_2H_{(g)}$
$\Delta_r H^\circ{}_f (\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	−201,5	−110,5	−460,8
$S^\circ (\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})$	2 239,8	197,7	282,4

a. Nous appliquons le premier principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \sum \Delta_r H^0_{\text{produits}} - \sum \Delta_r H^0_{\text{réactifs}} \\ &= \Delta_r H^0_{CH_3CO_2H} - \left(\Delta_r H^0_{CO} + \Delta_r H^0_{CH_3OH}\right) \\ &= -460{,}8 - (-110{,}5 - 201{,}5) \\ &= -148{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

La réaction est donc exothermique.

b. Calculons l'entropie standard de cette réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \sum S^0_{\text{produits}} - \sum S^0_{\text{réactifs}}\\ &= S^0_{CH_3CO_2H} - \left(S^0_{CO} + S^0_{CH_3OH}\right)\\ &= 282{,}4 - (197{,}7 + 239{,}8)\\ &= -155{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variation d'entropie standard étant négative, le désordre diminue. Nous constatons bien à la lecture de l'équation bilan que le nombre de moles de gaz diminue lors de la synthèse de l'acide éthanoïque.

Exercice 2.2

* Critère d'évolution d'un système hors équilibre (d'après Agrégation 2006)

L'équation d'une réaction chimique associée à toute transformation chimique :

$$|\nu_1|\,\text{B}_1 + |\nu_2|\,\text{B}_2 + \cdots = \nu_1\text{B}_1 + \nu_{i+1}\text{B}_{i+1} + \cdots$$

Est notée avec le symbolisme mathématique suivant :

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \text{ où } \nu_i > 0 \text{ pour les produits et } \nu_i < 0 \text{ pour les réactifs.}$$

a. Définir l'avancement ξ d'une transformation chimique.

b. Pour une évolution élémentaire d'un système fermé subissant une transformation chimique, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes, établir une relation entre la création d'entropie élémentaire δS_i, et l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G(T, P, \xi)$. En déduire la condition d'évolution d'un système hors équilibre.

a. L'avancement ξ de la réaction est défini par la relation :

$$\mathrm{d}\xi = \frac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i}$$

Il s'agit donc de la quantité dn_i de réactif ou de produit qui disparaît ou qui apparaît dans un temps dt.
Par intégration de cette relation, nous obtenons que l'avancement est égal à :

$$\int_0^{\xi} \mathrm{d}\xi = \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

Où n_i représente la quantité de i à un instant t, et n_{i0} la quantité de i à l'instant 0.

b. Nous savons que l'énergie de Gibbs ou enthalpie libre est donnée par la relation :

$$G = U + PV - TS, \quad \text{soit} \quad \mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T - T\delta S_i \qquad (1)$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Où δS_i représente la variation d'entropie, c'est-à-dire l'entropie créée à l'intérieur du système suite à une transformation irréversible.
Cette transformation irréversible doit être réalisée à pression et température constantes (transformation isobare et isotherme).
Nous pouvons également écrire que lors d'une réaction chimique :

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T - \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \qquad (2)$$

En rapprochant les relations (1) et (2), nous obtenons que :

$$\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi = -T\delta S_i$$

Nous observons que si le système n'évolue pas, ξ est nul, de même que δS_i, ce qui amène à la relation simplifiée :

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$$

Le second principe de la thermodynamique nous indique que la variation d'entropie est toujours positive ou nulle, soit que :

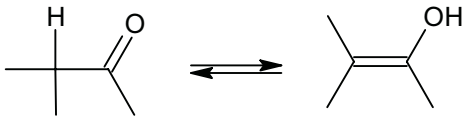
$$\delta S_i \geq 0, \quad \text{donc que} \quad \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \leq 0$$

Un système hors état d'équilibre va donc évoluer de telle manière que $\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \leq 0$, jusqu'à ce qu'il atteigne son état d'équilibre.

Exercice 2.3

* Équilibre céto-énolique (d'après Agrégation 2004)

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



forme énol

Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est $\Delta_r G^\circ = 40{,}5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énol présente à l'équilibre, à 25 °C.

On donne constante du gaz parfait : $R = 8{,}314\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

À l'équilibre, la variation d'enthalpie libre ΔG est nulle, soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \text{ avec } K^0 = \prod_i a_{i\mathrm{eq}}^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

donc

$$K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{-RT}\right) = \exp\left(-\frac{40{,}5\cdot 10^3}{8{,}314 \times 298}\right) = 7{,}96\cdot 10^{-8}$$

Puisque $K^0 = \frac{[\text{énol}]}{[\text{céto}]}$, nous en déduisons que le pourcentage de forme énol n'est que de l'ordre de $8\cdot 10^{-6}$ %, ce qui est bien évidemment négligeable.

Exercice 2.4

*** **Étude d'une réaction d'estérification (d'après Agrégation 2006)**

On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanoïque (noté A) et 2,00 mol de pentan-1-ol (noté P). On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $P = 1$ bar, 1,32 mol d'acétate d'amyle (noté E). On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

a. Définir, puis calculer, la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.

b. À partir des données ci-dessous, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification à 298 K. Conclure sur cette valeur.

c. En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K.

d. Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.

e. D'après la réponse précédente, pourquoi chauffe-t-on habituellement le mélange réactionnel lors d'une estérification ?

f. L'équilibre étant réalisé, on ajoute à température et pression constante, 2,00 moles d'acide éthanoïque. Prévoir le sens d'évolution du système physico-chimique et déterminer la composition à l'équilibre. Un raisonnement quantitatif est attendu.

Corps	$CH_3COOH_{(l)}$	$C_5H_{11}OH_{(l)}$	$CH_3COO(CH_2)_4CH_{3(l)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_{vap}H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	41,6	52,5	43,9	44,0

Constante du gaz parfait : $R = 8{,}314$ J·mol^{-1}·K^{-1}.

a. Nous savons qu'à l'équilibre la variation d'enthalpie libre $\Delta G = 0$, soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \quad \text{avec} \quad K^0 = \prod_i a_{i\text{eq}}^{\nu_i}$$

où $a_{i\text{eq}}^{\nu_i}$ représente les activités des différents constituants i du système à l'équilibre et ν_i le coefficient stœchiométrique.

La réaction étudiée ici est :

$$A + P = E + H_2O$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous obtenons donc l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{a_E^{éq} \cdot a_{H_2O}^{éq}}{a_A^{éq} \cdot a_P^{éq}} = \frac{x_E^{éq} \cdot x_{H_2O}^{éq}}{x_A^{éq} \cdot x_P^{éq}} = \frac{n_E^{éq} \cdot n_{H_2O}^{éq}}{n_A^{éq} \cdot n_P^{éq}}$$

Pour le calcul de cette constante, il nous faut les quantités des réactifs et des produits à l'équilibre. Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	A +	P =	E +	H_2O
EI	2,00	2,00	0	0
EF	$2{,}00 - \xi_f = 0{,}68$	$2{,}00 - \xi_f = 0{,}68$	1,32	1,32

La constate d'équilibre K° vaut donc :

$$K^0 = \frac{1{,}32 \times 1{,}32}{0{,}68 \times 0{,}68} = 3{,}77$$

b. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction d'estérification, nous allons devoir utiliser les enthalpies standard de dissociation des liaisons. Mais puisque ces enthalpies sont calculées à partir de composés dans leur état gazeux, il va nous falloir envisager quatre phases correspondant aux énergies mises en jeu lors :

- (1) : De la vaporisation des réactifs (A) et (P) ;
- (2) : De la dissociation des liaisons des réactifs (A) et (P) ;
- (3) : De la formation des liaisons des produits (E) et eau ;
- (4) : De la condensation des produits (E) et eau.

Or si nous écrivons les formules des différents composés, réactifs et produits, nous nous apercevons que les liaisons créées sont de même type et en même quantité que les liaisons rompues. Les énergies mises en jeu dans les étapes (2) et (3) sont donc opposées et s'annulent. Nous n'avons donc à prendre en compte que les énergies mises en jeu dans les étapes (1) et (4), soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_{vap}A + \Delta_{vap}P - \Delta_{vap}E - \Delta_{vap}H_2O \\ &= 41{,}6 + 52{,}2 - 43{,}9 - 44{,}0 \\ &= 5{,}9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction d'estérification est donc légèrement endothermique.

c. Utilisons les relations liant l'enthalpie libre standard d'une part à la constante d'équilibre, et d'autre part à la variation d'entropie, soit à l'équilibre :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -RT \ln K^0 \\ &= -8{,}314 \cdot 10^{-3} \times 298 \times \ln 3{,}77 \\ &= -3{,}29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

Ce qui nous donne pour la variation d'entropie :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{-T}\\ &= \frac{-3{,}29 - 5{,}9}{-298}\\ &= 3{,}08\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

d. Le chauffage déplace l'équilibre dans le sens de la compensation, c'est-à-dire dans le sens endothermique. Le rendement de l'estérification doit donc théoriquement augmenter. Mais la valeur de $\Delta_r H^\circ$ est si faible que l'augmentation sera probablement négligeable.
Cette conclusion peut être obtenue en utilisant l'affinité chimique A. L'expression générale de l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q$$

Exprimons la dérivée de l'affinité en fonction de la température T, soit :

$$\mathrm{d}A = -\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0}{\mathrm{d}T} + R \ln Q\right) \mathrm{d}T \text{ avec } \frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^0 \text{ et } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$
$$= \frac{\Delta_r H^0}{T}\,\mathrm{d}T$$

Nous savons que l'évolution d'un système chimique est donnée par la relation $A\cdot\,\mathrm{d}\xi > 0$, soit ici (avec une température positive $T > 0$) :

$$\Delta_r H^0\,\mathrm{d}T\cdot\,\mathrm{d}\xi > 0$$

Lors d'une élévation de température, $\mathrm{d}T > 0$; La réaction d'estérification étant endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$, donc $\mathrm{d}\xi > 0$. La réaction est donc favorisée dans le sens 1.

e. Le chauffage pendant la réaction d'estérification permet d'augmenter la cinétique de la réaction : on atteint l'état d'équilibre plus vite. Il permet également, comme indiqué plus haut, de déplacer légèrement l'équilibre dans le sens 1, mais son rôle principal reste d'améliorer la cinétique.

f. On introduit un constituant actif dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire un composant intervenant dans l'équilibre chimique étudié.
Nous savons que l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q$$

À l'équilibre, $A = 0$, et donc $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$
Si nous rapprochons les deux relations précédentes, nous obtenons alors que :

$$A = RT \ln K^0 - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^0}{Q}$$

Le quotient de la réaction Q se calcule à partir des quantités initiales (l'instant initial de cette question se situe quand l'état d'équilibre est atteint) de réactifs

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

et de produits, en tenant évidemment compte des 2,00 moles d'acide éthanoïque ajoutée, soit :

$$Q = \frac{n_E^i \cdot n_{H_2O}^i}{n_A^i \cdot n_P^i} = \frac{1{,}32 \times 1{,}32}{0{,}68 \times 2{,}68} = 0{,}96$$

Ceci nous permet de calculer l'affinité A du système, soit :

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = 8{,}314 \times 298 \times \ln \frac{3{,}77}{0{,}96} = 3{,}40 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous observons que la valeur de l'affinité A est positive. Le critère d'évolution d'un système étant que $A \cdot \mathrm{d}\xi > 0$, il s'en suit que $\mathrm{d}\xi > 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la fabrication de l'ester.

Pour déterminer la composition du système lorsque le nouvel état d'équilibre sera atteint, il faut considérer que l'état initial correspond au premier état d'équilibre, et que l'introduction des 2,00 moles d'acide éthanoïque a amené le système à un second état d'équilibre. Nous pouvons alors résumer la situation par le tableau d'avancement suivant :

	A	+	P	=	E	+	H_2O
EI	2,68		0,68		1,32		1,32
EF	$2{,}68 - \xi_f$		$0{,}68 - \xi_f$		$1{,}32 + \xi_f$		$1{,}32 + \xi_f$

La constante de ce nouvel état d'équilibre vaut donc :

$$K^0 = \frac{n_E^{éq} \cdot n_{H_2O}^{éq}}{n_A^{éq} \cdot n_P^{éq}} = \frac{(1{,}32 + \xi_f)^2}{(2{,}68 - \xi_f)(0{,}68 - \xi_f)}$$

Ce qui nous amène au polynôme suivant :

$$2{,}77\xi_f^2 + 4{,}9\xi_f + 5{,}54 = 0, \quad \text{soit} \quad \xi_f = 0{,}36$$

La composition finale du système est donc :

	A	+	P	=	E	+	H_2O
EI	2,68		0,68		1,32		1,32
EF	$2{,}68 - \xi_f = 2{,}32$		$0{,}68 - \xi_f = 0{,}32$		$1{,}32 + \xi_f = 1{,}68$		$1{,}32 + \xi_f = 1{,}68$

Exercice 2.5

* Comportement de l'aluminium en présence d'eau (d'après Centrale 2002)

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium :

$$2\ Al(OH)_{3(s)} = Al_2O_{3(s)} + 3\ H_20_{(l)}$$

a. Calculer l'affinité standard de cette réaction.

b. Conclure quant à la stabilité de l'hydroxyde d'aluminium.
On donne :
Enthalpie libre molaire standard de formation de $H_2O_{(l)} = -236{,}6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie libre molaire standard de formation de $Al(OH)_{3(s)} = -1\,128\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie libre molaire standard de formation de $Al_2O_{3(s)} = -1\,583\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

a. L'affinité standard se calcule à partir des variations d'enthalpie libre molaire standard des produits et des réactifs de la réaction, soit :

$$\begin{aligned} A^0 &= 2\Delta_f G^0_{Al(OH)_3} - \Delta_f G^0_{Al_2O_3} - 3\Delta_f G^0_{H_2O} \\ &= (2 \times -1\,128) - (-1\,583) - (3 \times -236{,}6) \\ &= 36{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b. La valeur de l'affinité standard étant positive, nous en déduisons que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium. Ce composé est donc instable.

Exercice 2.6

** **Le grillage de la galène (d'après Mines et Ponts 2002)**

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction effectuée à 700 °C :

$$2\ PbS_{(s)} + 3\ O_{2(g)} = 2\ PbO_{(s)} + 2\ SO_{2(g)}$$

a. Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS, O_2, PbO et SO_2. Que peut-on déduire de cette valeur ?

b. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée. Conclusion ?

c. Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?

d. Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence sur cet équilibre de la pression totale imposée par le mélange réactionnel.

e. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?
Données :
Enthalpies standard de formation à 298 K (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Composés	$O_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$PbS_{(s)}$	$PbO_{(s)}$
$\Delta_f H°$	0	–296,8	–100,4	–217,4

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Pour le calcul de la variance, nous obtenons :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 4$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, soit deux phases solides et une phase gazeuse.

La variance est donc égale à :

$$\begin{aligned} v &= (n - k - r) + 2 - \varphi \\ &= (4 - 1 - 0) + 2 - 3 \\ &= 2 \end{aligned}$$

L'état du système dépend donc de deux paramètres intensifs.

b. La variation d'enthalpie de la réaction est donnée par la loi de Hess, soit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= -2\Delta_f H^0_{\mathrm{PbS}} - 3\Delta_f H^0_{\mathrm{O_2}} + 2\Delta_f H^0_{\mathrm{PbO}} + 2\Delta_f H^0_{\mathrm{SO_2}} \\ &= -(2 \times -100{,}4) - (3 \times 0) + (2 \times -217{,}4) + (2 \times -296{,}8) \\ &= -827{,}6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

La variation d'enthalpie standard étant négative, la réaction est donc exothermique.

c. Un simple raisonnement qualitatif nous permet de dire que l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui tend à s'opposer à cette augmentation. La réaction étant exothermique, l'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2. La constante d'équilibre va donc diminuer.
Nous pourrions obtenir le même résultat en appliquant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction de la constante d'équilibre K de la réaction :

$$A = A^0 - RT \ln K \quad \text{avec} \quad K = \frac{p^2_{\mathrm{SO_2}}}{p^3_{\mathrm{O_2}}}$$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n :

$$\frac{P}{n_{\mathrm{tot}}} = \frac{p_{\mathrm{SO_2}}}{n_{\mathrm{SO_2}}} = \frac{p_{\mathrm{O_2}}}{n_{\mathrm{O_2}}} \text{ avec } n_{\mathrm{tot}} = n_{\mathrm{SO_2}} + n_{\mathrm{O_2}}$$

Ce qui nous permet de donner la nouvelle expression de la constante d'équilibre K du système :

$$K = \frac{\dfrac{n_{SO_2}^2}{n_{tot}^2}P^2}{\dfrac{n_{O_2}^3}{n_{tot}^3}P^3} = \left(\frac{n_{SO_2}^2}{n_{tot}^2}P^2\right)\left(\frac{n_{tot}^3}{n_{O_2}^3P^3}\right) = \left(\frac{n_{SO_2}^2 n_{tot}^3}{n_{tot}^2 n_{O_2}^3}\right)\left(\frac{P^2}{P^3}\right)$$

$$= \left(\frac{n_{SO_2}^2 n_{tot}}{n_{O_2}^3}\right)\left(\frac{1}{P}\right)$$

L'expression de l'affinité A devient donc :

$$\begin{aligned} A &= A^0 - RT\ln K \\ &= A^0 - RT\ln\left(\frac{n_{SO_2}^2 n_{tot}}{n_{O_2}^3}\right) - RT\ln\left(\frac{1}{P}\right) \\ &= A^0 - RT\ln\left(\frac{n_{SO_2}^2 n_{tot}}{n_{O_2}^3}\right) + RT\ln P \end{aligned}$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter elle aussi, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc vers la production d'oxyde de plomb et de dioxyde de soufre.

e. D'après la loi de Le Châtelier, un équilibre se déplace dans le sens tendant à compenser les variations qu'il subit.
Si on augmente la pression, l'équilibre va donc se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles d'entités gazeuses, c'est-à-dire dans le sens 1.

Exercice 2.7

Synthèse de l'ammoniac (d'après Centrale 2001)

**

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de dihydrogène H_2 et de diazote N_2, selon la réaction en phase gazeuse :

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$$

a. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.
On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour la transformation précédente, exprimée en $kJ\cdot mol^{-1}$:

$$\Delta_r G^0(T) = -91{,}88 + 0{,}198T$$

b. Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, supposées indépendantes de la température ? Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^0$.

c. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Donner l'expression de l'affinité chimique A de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à température ambiante T, en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, de la pression totale P et de la quantité de matière de chacun des constituants.

e. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 1$ puisqu'il n'y a qu'une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 3$.
La connaissance de trois paramètres intensifs permet donc de définir le système.

b. L'expression de la variation d'enthalpie libre standard est de la forme :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

Il nous suffit de rapprocher cette expression de celle donnée dans l'énoncé pour obtenir la variation d'enthalpie standard et celle d'entropie standard :

$$\Delta_r G^0(T) = -91{,}88 + 0{,}198T$$
$$\Delta_r H^0 = -91{,}88\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S^0 = -0{,}198T$$

La variation d'entropie standard est négative, ce qui signifie qu'il y a eu diminution du désordre. En effet, nous remarquons que la synthèse de l'ammoniac fait passer le nombre de moles de gaz de 4 à 2, ce qui entraîne une diminution de l'entropie S.

c. Le signe négatif de la variation d'enthalpie H nous indique que la synthèse de l'ammoniac est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de la température va déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire ici dans le sens 2. Le rendement de la synthèse de l'ammoniac va donc diminuer.

d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction du coefficient de la réaction Q :

$$A = A^0 - RT\ln Q = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln Q$$

D'après l'équation bilan de la synthèse de l'ammoniac, nous pouvons donner l'expression de Q :

$$Q = \frac{\left(p_{NH_3}\right)^2}{p_{N_2}\left(p_{H_2}\right)^3}$$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n :

$$\frac{P}{n_{tot}} = \frac{p_{NH_3}}{n_{NH_3}} = \frac{p_{N_2}}{n_{N_2}} = \frac{p_{H_2}}{n_{H_2}} \text{ avec } n_{tot} = n_{NH_3} + n_{O_2} + n_{H_2}$$

Nous pouvons donc remplacer les pressions partielles dans l'expression de Q en faisant apparaître la pression totale P et les quantités de matière des différentes espèces chimiques :

$$Q = \frac{\left(p_{NH_3}\right)^2}{p_{N_2}\left(p_{H_2}\right)^3} = \frac{\dfrac{P^2 n_{NH_3}^2}{n_{tot}^2}}{\dfrac{P n_{N_2}}{n_{tot}}\dfrac{P^3 n_{\widetilde{H_2}}^3}{n_{tot}^3}} = \frac{P^2 n_{NH_3}^2}{n_{tot}^2}\frac{n_{tot}^4}{P^4 n_{N_2} n_{H_2}^3} = \frac{1}{P^2}\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2$$

Nous obtenons donc l'expression de l'affinité A en fonction des différentes grandeurs demandées dans l'énoncé :

$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{1}{P^2}\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2 \end{aligned}$$

e. L'expression précédemment obtenue peut légèrement être modifiée en :

$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{1}{P^2}\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2 \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2 + 2RT \ln P \end{aligned}$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc d'augmenter le rendement de la synthèse en ammoniac.

Exercice 2.8

Le peroxyde de baryum (d'après Mines et Ponts 2001)

*** La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :

$$2\ BaO_{2(s)} = 2\ BaO_{(s)} + O_{2(g)}$$

a. Calculer la variance pour un système à l'équilibre contenant BaO_2, BaO et O_2 ; Commenter le résultat obtenu.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2, BaO et O_2 :

T °C	727	794	835	927
P (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, d'un volume de 2,40 l on introduit 8,45 g de $BaO_{2(s)}$. La température est portée à 727 °C. Les gaz sont supposés parfaits.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

c. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $BaO_{2(s)}$ et de $BaO_{(s)}$, en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent, on ajoute du dioxygène gazeux.

d. Se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?

e. Même question si l'on introduit de l'oxyde de baryum BaO en petite quantité.

f. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

g. Que peut-on dire de l'évolution de l'équilibre si la pression dans le récipient est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

h. Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.

Masses molaires (en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$) Oxygène : 16 Baryum : 137

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, deux phases solides et une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 1$.

La connaissance d'un seul paramètre intensif, la température, permet donc de définir le système.

b. L'équilibre chimique étudié permet de trouver l'expression de la constante associée :

$$K^0 = p_{O_2} = P$$

Puisque le seul composé gazeux est le dioxygène.

c. L'énoncé indique que le récipient dans lequel se déroule la réaction est porté à une température T égale à 727 °C. À cette température, la pression totale P est de 0,166 bar, ce qui correspond également à la pression partielle en dioxygène p_{O_2}. En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons déterminer la quantité de dioxygène correspondant, soit :

$$PV = n_{O_2}RT \Rightarrow n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}166\cdot 10^5 \times 2{,}40\cdot 10^{-3}}{8{,}314 \times 1\,000} = 4{,}79\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

À l'équilibre, la quantité de dioxygène formée est égale à la moitié de la quantité de BaO formé, soit :

$$n_{BaO} = 2n_{O_2} = 9{,}58\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Pour BaO_2, nous calculons d'abord la quantité initiale introduite dans le récipient :

$$n_{BaO_2} = \frac{m_{BaO_2}}{M_{BaO_2}} = \frac{8{,}45}{169} = 5{,}00\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer la quantité de BaO_2 à l'équilibre.

	$2\ BaO_2$ =	$2\ BaO$ +	O_2
EI	$5{,}00\cdot 10^{-2}$	0	0
Eq	$5{,}00\cdot 10^{-2} - 2\xi_f$	$2\ \xi_f = 9{,}58\cdot 10^{-3}$	$\xi_f = 4{,}79\cdot 10^{-3}$

Nous en déduisons la quantité de BaO_2 à l'équilibre :

$$n_{BaO_2} = 5{,}00\cdot 10^{-2} - 9{,}58\cdot 10^{-3} = 4{,}04\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

d. La réponse à cette question peut être faite en suivant deux raisonnements :

- Loi de la modération :
  L'introduction d'un produit dans le milieu réactionnel déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation, c'est-à-dire dans le sens 2.
- Affinité chimique A :
  Donnons l'expression de l'affinité A du système :

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = RT \ln \frac{K^0}{p_{O_2}}$$

  Suite à l'introduction de dioxygène gazeux, la pression va augmenter, donc le facteur $\ln \dfrac{K^0}{p_{O_2}}$ va diminuer.
  Le critère d'évolution du système est donc que $dA\cdot \mathrm{d}\xi < 0$, donc que $\mathrm{d}\xi < 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 2, c'est-à-dire vers la production de BaO_2.

e. L'expression de la constante d'équilibre K° ne faisant pas intervenir BaO, ce dernier étant à l'état solide, nous en déduisons que l'ajout de ce composé ne modifie pas l'état d'équilibre.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

f. Nous savons que la constante d'équilibre K° est liée à la température par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

L'ensemble des différentes expériences menées, dont les résultats sont consignés dans le tableau fourni avec l'énoncé, indique qu'une élévation de la température entraîne une élévation de la pression totale P, donc de la pression partielle en dioxygène.

D'après l'expression de la constante d'équilibre K°, nous observons que toute augmentation de la pression partielle en dioxygène entraîne une augmentation de la constante K°, donc le facteur $\dfrac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} > 0$.

La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^0$est donc positive, la réaction est donc endothermique.

g. Si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la production de dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 1.

Nous obtenons le même résultat en utilisant l'évolution de l'affinité A :

$$A = RT\ln\frac{K^0}{Q} = RT\ln\frac{p_{\mathrm{O_2(éq)}}}{p_{\mathrm{O_2}}}$$

Puisque $p_{\mathrm{O_2}} < p_{\mathrm{O_2(éq)}}$, alors $RT\ln\dfrac{p_{\mathrm{O_2(éq)}}}{p_{\mathrm{O_2}}} > 0$. L'affinité A est donc positive et le système évolue dans le sens 1.

Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 2$, car $\mathrm{BaO_2}$ a entièrement réagi ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 2$.

h. Nous répondons à cette question de la même manière que précédemment.

Si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la consommation du dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 2.

En utilisant la variance v, nous obtenons que $p_{\mathrm{O_2}} > p_{\mathrm{O_2(éq)}}$, alors $RT\ln\dfrac{p_{\mathrm{O_2(éq)}}}{p_{\mathrm{O_2}}} < 0$.

L'affinité A est donc négative et le système évolue dans le sens 2.

Calcul de la variance :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 2$, BaO_2 et le dioxygène en excès ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc ici encore $v = 2$.

Exercice 2.9

* Dissociation de la molécule d'eau (d'après Centrale 2004)

Comme la plupart des réactions chimiques ont lieu dans l'eau, il est important d'étudier la stabilité thermodynamique de cette molécule. La réaction de décomposition de la molécule d'eau s'écrit :

$$H_2O_{(l)} = H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$$

Données :

– S° (298 K) entropie molaire standard à 298 K ;

– $\Delta_f H^\circ$ (298 K) enthalpie standard de formation à 298 K ;

– T température en Kelvin.

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) $kJ \cdot mol^{-1}$	S° (298 K) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$H_{2(g)}$		130,46
$O_{2(g)}$		204,82
$H_20_{(l)}$	–285,58	69,87

a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ (298 K). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

b. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ (298 K). Commenter le signe du résultat obtenu.

c. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ (298 K).

d. Que vaut l'affinité A du système où l'eau liquide est en présence de dihydrogène gazeux et de dioxygène gazeux, tous deux à la pression partielle de 1 bar ? La molécule d'eau est-elle stable à la température envisagée ?

a. La loi de Hess appliquée à cet équilibre nous permet de calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_f H^0_{H_2} + \frac{1}{2}\Delta_f H^0_{O_2} - \Delta_f H^0_{H_2O}$$
$$= 285{,}58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur étant positive, la réaction est donc endothermique.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Calculons l'entropie standard de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_R S^\circ &= S^0_{H_2} + \frac{1}{2} S^0_{O_2} - S^0_{H_2O} \\ &= 130{,}46 + \left(\frac{1}{2} \cdot 204{,}82\right) - 69{,}87 \\ &= 163 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

La valeur étant positive, nous en déduisons que le désordre augmente. L'analyse de la réaction confirme cette conclusion, puisque nous formons 1,5 mole de gaz à partir de 1 mole de liquide.

c. D'après la définition de la variation d'enthalpie libre standard, nous pouvons calculer sa valeur :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= 285{,}58 \cdot 10^3 - (298 \times 163) \\ &= 237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

d. Nous savons que l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 (T) - RT \ln Q$$

D'après l'équilibre et les valeurs de pression égales à 1 bar, nous en déduisons la valeur de l'affinité A :

$$\begin{aligned}A &= -\Delta_r G^0 (T) - RT \ln Q \\ &= -\Delta_r G^0 (T) - RT \ln \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}}{a_{H_2O}} \\ &= -237 \cdot 10^3 - [8{,}31 \times 298 \times \ln 1] \\ &= -237 \cdot 10^3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'affinité A est négative, ce qui indique que l'équilibre est déplacé dans le sens 2. La décomposition de l'eau n'a donc pas lieu à température et à pression ambiante, et cette dernière est donc stable...

Exercice 2.10

** **Obtention de silicium (d'après Centrale 2004)**

Le trichlorosilane $SiHCl_3$ est réduit à 1 300 K suivant l'équilibre suivant :

$$SiHCl_3 + H_2 = Si + 3\ HCl$$

Le silicium ainsi obtenu est pur à 99,98 %

a. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 1 300 K.

b. En déduire le coefficient de dissociation de $SiHCl_3$, à pression atmosphérique, si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

c. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ? Justifier.

Données thermodynamiques :
Constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Composé (état de référence)	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$	S° (298 K) $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
$H_{2(g)}$	0	130
$HCl_{(g)}$	–90	190
$Si_{(s)}$	0	20
$SiHCl_{3(g)}$	–490	310

a. Nous savons par définition que l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard sont liées par la relation suivante :

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

Les valeurs fournies dans l'énoncé sont données pour une température de 298 K. Nous pouvons donc utiliser l'approximation d'Ellingham pour indiquer que ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température, soit :

$$\Delta_R H^0_{298} \approx \Delta_R H^0_T$$
$$\Delta_R S^0_{298} \approx \Delta_R S^0_T$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie et d'entropie standard :
Enthalpie standard :

$$\begin{aligned}\Delta_R H^0_{1\,300} &= \left(3\Delta_f H^0_{\mathrm{HCl}}\right) + \left(\Delta_f H^0_{\mathrm{Si}}\right) - \left(\Delta_f H^0_{\mathrm{SiHCl_3}}\right) - \left(\Delta_f H^0_{\mathrm{H_2}}\right)\\ &= (3 \times -90) + (0) - (-490) - (0)\\ &= 220\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

Entropie standard :

$$\begin{aligned}\Delta_R S^0_{1\,300} &= \left(3S^0_{\mathrm{HCl}}\right) + \left(S^0_{\mathrm{Si}}\right) - \left(S^0_{\mathrm{SiHCl_3}}\right) - \left(S^0_{\mathrm{H_2}}\right)\\ &= (3 \times 190) + (20) - (310) - (130)\\ &= 150\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ\\ &= 220 - \left(1300 \times 150 \cdot 10^{-3}\right)\\ &= 25\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La constante d'équilibre K est liée à la variation d'enthalpie libre standard par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Ce qui nous amène à $K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-2510^3}{8,31 \times 1\,300}} = 9{,}9 \cdot 10^{-2}$

b. Pour déterminer ce coefficient de dissociation, nous allons dresser le tableau d'avancement de la réaction :

	$SiHCl_{3(g)}$ +	$H_{2(g)}$ =	$3\ HCl_{(g)}$ +	$Si_{(s)}$
I	n_i	n_i	0	0
Eq	$n_i - \xi$	$n_i - \xi$	3ξ	ξ

La quantité totale de gaz à l'équilibre est donc de $2n_i + \xi$.
L'expression de la constante d'équilibre K peut nous être donnée par la loi d'action de masse :

$$K = \frac{p_{HCl}^3}{p_{H_2} \cdot p_{SiHCl_3}}$$

Expression dans laquelle nous pouvons remplacer les pressions partielles en faisant intervenir les quantités à l'équilibre. La pression partielle d'un gaz i étant égale à $p_i = \dfrac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$
Nous transformons l'expression de la constante K :

$$K = \frac{p_{HCl}^3}{p_{H_2} \cdot p_{SiHCl_3}} = \frac{\dfrac{(3\zeta)^3}{(2n_i + \zeta)} P_{tot}}{\dfrac{(n_i - \zeta)(n_i - \zeta)}{(2n_i + \zeta)^2} P_{tot}^2} = \frac{(3\zeta)^3}{(n_i - \zeta)^2} \frac{P_{tot}}{(2n_i + \zeta)}$$

Le coefficient de dissociation α de $SiHCl_3$ étant égal à $\alpha = \dfrac{\zeta}{n_i}$, faisons apparaître ce coefficient dans l'expression de la constante d'équilibre K en remplaçant ζ par $n_i \cdot \alpha$:

$$\begin{aligned} K &= \frac{(3\zeta)^3}{(n_i - \zeta)^2} \frac{P_{tot}}{(2n_i + \zeta)} \\ &= \frac{(3n_i\alpha)^3}{(n_i - (3n_i\alpha))^2 (2n_i + n_i\alpha)} P_{tot} \\ &= \frac{n_i^3 (3\alpha)^3}{n_i^2 (1 - \alpha)^2 n_i (2 + \alpha)} P_{tot} \\ &= \frac{(3\alpha)^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} P_{tot} \end{aligned}$$

Puisque l'énoncé nous indique que la réaction a lieu à pression atmosphérique, nous en déduisons que $P_{tot} = 1$ bar, et nous pouvons ainsi transformer l'expression précédente pour faire apparaître un polynôme du troisième degré :

$$\frac{(3\alpha)^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} = 1 \Rightarrow 27\alpha^3 = \left(1 - 2\alpha + \alpha^2\right)(2+\alpha) \quad \text{Soit} \quad 26\alpha^3 + 3\alpha - 2 = 0$$

Ce qui nous donne par résolution $\alpha = 0{,}34$.

c. Nous avons précédemment montré que la variation d'enthalpie standard de cette réaction était positive, donc que la réaction est exothermique. D'après la loi de Le Châtelier, toute augmentation de la température va donc déplacer l'équilibre dans le sens endothermique. La formation de silicium sera donc favorisée.

Exercice 2.11

**

Reformage du méthane (d'après Agrégation 2006)

La production industrielle du dihydrogène se fait notamment par reformage catalytique du méthane.

Pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de reformage, on s'appuie sur les réactions suivantes en phase homogène gazeuse.

Réaction (1) $CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$ $\Delta_r H^\circ{}_1\,(760\ ^\circ\text{C}) = 249\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Réaction (2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $\Delta_r H^\circ{}_2\,(760\ ^\circ\text{C}) = -32\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a. Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de température à pression constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? Pour l'équilibre (2) seul ?

b. Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de pression à température constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? Pour l'équilibre (2) seul ?

Les conditions de fonctionnement d'un four de reformage sont les suivantes : la réaction se déroule à 760 °C sous une pression de 33 bars, avec une charge initiale de gaz naturel dans un rapport molaire H_2O/CH_4 égal à 3. On considérera dans cette question l'équilibre homogène (3) :

$$CH_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,H_2$$

c. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ{}_3$ à 760 °C, puis la constante de l'équilibre $K^\circ{}_3$ à cette température.

d. Justifier l'intérêt de travailler en excès de vapeur d'eau.

e. À l'équilibre, le pourcentage molaire de méthane dans le mélange gazeux sortant du four est d'environ 8 %. En déduire la valeur du taux de dissociation du méthane dans ces conditions.

Données thermodynamique :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

– Entropies standard absolues à 1 033 K

Espèce	$H_2O_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CH_{4(g)}$
S° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	226	165	269	215

a. Nous savons d'après la loi de Van't Hoff que toute augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique.
La réaction (1) est endothermique car la variation de l'enthalpie standard est positive. L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, vers la formation de monoxyde de carbone CO.
La réaction (2) est exothermique car la variation d'enthalpie standard est négative. L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect, c'est-à-dire là encore vers la production de monoxyde de carbone CO.

b. La loi de Le Châtelier annonce qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de volume, donc de la quantité de matière gazeuse.
La réaction (1) sera donc déplacée dans le sens indirect (2 moles de réactifs contre 4 moles de produits), mais la réaction (2) ne sera pas influencée par cette augmentation de pression (2 moles de réactifs et 2 moles de produits).

c. Nous constatons tout d'abord que la réaction (3) est la somme des réactions (1) et (2). La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ{}_3$ est donc la somme des variations d'enthalpie des réactions (1) et (2), soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3^0 &= \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0\\ &= 249 - 32\\ &= 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variation d'entropie $\Delta_r S^\circ{}_3$ s'obtient à partir des entropies standard fournies dans l'énoncé :

$$\begin{aligned}\Delta_r S_3^0 &= \left(4S_{H_2}^0\right) + \left(S_{CO_2}^0\right) - \left(2S_{H_2O}^0\right) - \left(S_{CH_4}^0\right)\\ &= (4 \times 165) + (269) - (2 \times 226) - (215)\\ &= 262 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc exprimer la variation d'enthalpie libre standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0\\ &= 217 - \left(1033 \times 262 \cdot 10^{-3}\right)\\ &= -53{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La constante d'équilibre $K^\circ{}_3$ vaut donc :

$$\Delta_r G_3^0 = -RT \ln K_3^0 \Rightarrow K_3^0 = e^{\frac{-\Delta_r G_3^0}{RT}} = e^{\frac{53{,}610^3}{8{,}31 \times 1\,033}} = 515$$

d. D'après la loi de modération, l'excès de vapeur d'eau déplace l'équilibre dans le sens direct 1, donc augmente le rendement de la réaction.

e. Pour déterminer le taux de dissociation α du méthane, nous allons dresser un tableau d'avancement :

	CH_4 +	$2H_2O$ =	CO_2 +	$4\ H_2$
EI	n_i	$3\ n_i$	0	0
EF	$n_i(1-\alpha)$	$3n_i\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)$	$n_i\alpha$	$4\ n_i\alpha$

La quantité finale de composés gazeux est donc de :

$$n_{\text{totale}} = n_i\,(1-\alpha) + \left[3n_i\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)\right] + n_i\alpha + 4n_i\alpha =$$
$$= n_i\,(4+2\alpha)$$

Sachant que le pourcentage final de méthane sortant du four est de 8 %, nous en déduisons que :

$$\frac{n_{\text{méthane final}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_i\,(1-\alpha)}{n_i\,(4+2\alpha)} = 0{,}08$$

Soit pour α :

$$\frac{n_i\,(1-\alpha)}{n_i\,(4+2\alpha)} = 0{,}08 \Rightarrow (1-\alpha) = 0{,}08\,(4+2\alpha) \Rightarrow \alpha = 0{,}59$$

Exercice 2.12

** **Synthèse du dioxyde de titane (d'après Agrégation 2005)**

Le procédé au chlore est utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :

$$TiCl_{4(g)} + O_{2(g)} = TiO_{2(s)} + 2\ Cl_{2(g)} \text{ à } 1\,400\ ^\circ\text{C}$$

Cet équilibre est étudié à la température de 1 400 °C à laquelle la constante d'équilibre vaut $K' = 230$.

Le volume total de l'enceinte est de 100 l.

a. On part d'un mélange formé de 2 moles de chacun des réactifs $TiCl_4$ et O_2. Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

b. Dans une deuxième expérience, on part de 1 mole de dioxyde de titane et de 20 moles de dichlore. Quelle sera la composition du système lorsqu'il n'évoluera plus ?

c. Quel est l'effet d'une variation de pression totale, à composition et température constantes, sur cet équilibre.

Données

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

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Dressons un tableau d'avancement rendant compte de l'état d'équilibre du système :

	$TiCl_{4(g)}$ +	$O_{2(g)}$ =	$TiO_{2(s)}$ +	$2\ Cl_{2(g)}$
I	n_i	n_i	0	0
Eq	$n_i - \xi$	$n_i - \xi$	ξ	2ξ

Le nombre total de moles de gaz à l'équilibre est donc de $2n_i$.
La constante d'équilibre K' est donnée par l'expression :

$$K' = \frac{p_{Cl_2}^2}{p_{O_2} \cdot p_{TiCl_4}}$$

Les pressions partielles des gaz étant égales à $p_i = \dfrac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$, nous pouvons transformer l'expression de la constante d'équilibre :

$$K' = \frac{p_{Cl_2}^2}{p_{O_2} \cdot p_{TiCl_4}} = \frac{\frac{n_{Cl_2}^2}{n_{tot}^2} P_{tot}^2}{\frac{n_{O_2}}{n_{tot}} P_{tot} \cdot \frac{n_{TiCl_4}}{n_{tot}} P_{tot}} = \frac{n_{Cl_2}^2}{n_{O_2} \cdot n_{TiCl_4}} = \frac{4\xi^2}{(n_i - \xi)^2}$$

Nous en déduisons l'expression de ξ à l'équilibre :

$$K' = \frac{4\xi^2}{(n_i - \xi)^2} \Rightarrow 4\xi^2 = K' n_i^2 + K'\xi^2 - 2n_i \xi K'$$

D'où le polynôme

$$\left(4 - K'\right)\xi^2 + 2n_i K'\xi - K' n_i^2 = 0$$

$$(4 - 230)\xi^2 + (2 \times 2 \times 230)\,\xi - \left(230 \times 2^2\right) = 0$$

$$-226\xi^2 + 920\xi - 920 = 0$$

Ce polynôme se résout et amène à la valeur de $\xi = 1{,}77$ mol.
Nous pouvons donc déterminer les quantités des constituants à l'équilibre :

	$TiCl_{4(g)}$ +	$O_{2(g)}$ =	$TiO_{2(s)}$ +	$2\ Cl_{2(g)}$
Eq	$n_i - \xi = 0{,}23$	$n_i - \xi = 0{,}23$	$\xi = 1{,}77$	$2\xi = 3{,}54$

La relation des gaz parfaits $PV = nRT$ nous permet de déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

$$p_{TiCl_4} = p_{O_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}23 \times 8{,}31 \times 1\,673}{100 \cdot 10^{-3}} = 0{,}32 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0{,}32 \text{ bar}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{3{,}54 \times 8{,}31 \times 1673}{100 \cdot 10^{-3}} = 4{,}9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4{,}9 \text{ bar}$$

b. Pour répondre à cette question, nous procédons comme précédemment par un tableau d'avancement :

	$TiCl_{4(g)}$ +	$O_{2(g)}$ =	$TiO_{2(s)}$ +	$2\ Cl_{2(g)}$
I	0	0	n_0	$20n_0$
Eq	ξ'	ξ'	$n_0 - \xi'$	$20n_0 - 2\xi'$

Faisons apparaître les quantités de matière dans l'expression de la constante d'équilibre K' :

$$K' = \frac{p_{Cl_2}^2}{p_{O_2} \cdot p_{TiCl_4}} = \frac{\frac{n_{Cl_2}^2}{n_{tot}^2} P_{tot}^2}{\frac{n_{O_2}}{n_{tot}} P_{tot} \cdot \frac{n_{TiCl_4}}{n_{tot}} P_{tot}} = \frac{n_{Cl_2}^2}{n_{O_2} \cdot n_{TiCl_4}} = \frac{\left(20n_0 - 2\xi'\right)^2}{\xi'^2}$$

Nous obtenons là encore un polynôme du second degré que nous allons résoudre :

$$K' = \frac{\left(20n_0 - 2\xi'\right)^2}{\xi'^2} \Rightarrow K'\xi'^2 = (20n_0)^2 + \left(2\xi'\right)^2 - 2\left(20n_0 \times 2\xi'\right)$$

D'où le polynôme (avec $n_0 = 1$)

$$K'\xi'^2 - \left(2\xi'\right)^2 + 2\left(20n_0 \times 2\xi'\right) - (20n_0)^2 = 0$$

$$\left(K' - 4\right)\xi'^2 + 80n_0\xi' - 400n_0^2 = 0$$

$$226\xi'^2 + 80\xi' - 400 = 0$$

Nous obtenons l'avancement $\xi' = 1{,}17$ mol.

Mais nous observons que cette valeur théorique de l'avancement ne peut pas être atteinte car la quantité d'oxyde de titane initiale n'est que de 1 mole, ce qui nous amènerait à une quantité négative à l'équilibre...

Il faut donc admettre que la réaction est totale, et que le réactif en défaut, à savoir l'oxyde de titane est entièrement consommé au cours de la réaction, soit que $\xi' = 1$ mol.

Nous pouvons donc compléter le tableau d'avancement qui nous donne la composition du système à l'état d'équilibre :

	$TiCl_{4(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$TiO_{2(s)}$	+	$2\ Cl_{2(g)}$
Eq	1		1		0		18

c. La quantité de réactifs et de produits à l'état gazeux est la même. Il n'y a donc pas de variation de la quantité de matière à l'état gazeux, aussi une modification de pression, qu'elle quel soit, n'aura pas d'influence sur cet équilibre.

Exercice 2.13

* Sulfure de fer (d'après Agrégation 2005)

Si tous les minerais d'oxyde de fer étaient épuisés, on pourrait utiliser les minerais à base de sulfure de fer FeS. On pourrait dans ce cas convertir FeS en FeO, plus facilement réductible, puis réduire FeO en Fe.

a. Écrire l'équation de la réaction de conversion de FeS en feO et la faire apparaître comme une combinaison des réactions (1), (2) et (3) fournies dans les données.

b. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 1 273 K.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

c. Indiquer si la transformation de FeS en FeO peut être couronnée de succès à cette température.

Données :

(1) $1/2\ S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$ $\quad \Delta_r G^\circ_1 = -361{,}5 \cdot 10^3 + 73{,}0T\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$;

(2) $Fe_{(s)} + 1/2\ S_{2(g)} = FeS_{(s)}$ $\quad \Delta_r G^\circ_2 = -150{,}0 \cdot 10^3 + 52{,}5T\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$;

(3) $Fe_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} = FeO_{(s)}$ $\quad \Delta_r G^\circ_3 = -264{,}0 \cdot 10^3 + 64{,}6T\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

a. Si nous combinons les équilibres (1), (2) et (3) fournis dans l'énoncé, nous pouvons faire apparaître la conversion de FeS en FeO sous l'effet du dioxygène :

$$\begin{array}{ll}
(1) & \frac{1}{2}\,S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)} \\
 & (-2)\,FeS_{(s)} = Fe_{(s)} + \frac{1}{2}\,S_{2(g)} \\
(3) & Fe_{(s)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = FeO_{(s)} \\
\hline
 & FeS_{(s)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} = FeO_{(s)} + SO_{2(g)}
\end{array}$$

Cette combinaison nous permet donc d'exprimer la variation d'enthalpie libre standard de cette conversion :

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^0 &= \Delta_r G^0_1 - \Delta_r G^0_2 + \Delta_r G^0_3 \\
&= \left(-361{,}5 \cdot 10^3 + 73{,}0T\right) - \left(-150{,}0 \cdot 10^3 + 52{,}5T\right) + \left(-264{,}0 \cdot 10^3 + 64{,}6T\right) \\
&= -475{,}5 \cdot 10^3 + 85{,}1T
\end{aligned}$$

b. La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

Ce qui nous donne à la température demandée de 1 273 K :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{-475{,}5 10^3 + (85{,}1 \times 1\,273)}{8{,}31 \times 1\,273}} = 1{,}19 \cdot 10^{15}$$

La réaction est donc très largement favorisée dans le sens direct, et peu d'ailleurs être considérée comme totale.

c. Étant donné la valeur très importante de la constante d'équilibre à cette température, la réaction sera évidemment couronnée de succès.

Diagrammes binaires 3

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'un diagramme binaire ?

Il s'agit de matérialiser l'équilibre qui s'établit entre deux corps purs, d'où le nom de binaire, d'après les différents paramètres gérant cet équilibre.

On place donc en abscisse la fraction de l'un des deux corps purs, et en ordonnée l'un des paramètres variables, la température ou la pression, l'autre paramètre étant fixé.

On est donc amené à étudier des diagrammes isothermes ou isobares, suivant que l'on fixe la température ou la pression. De même, on peut étudier des équilibres liquide/vapeur ou solide/liquide.

Comment sont tracés ces diagrammes ?

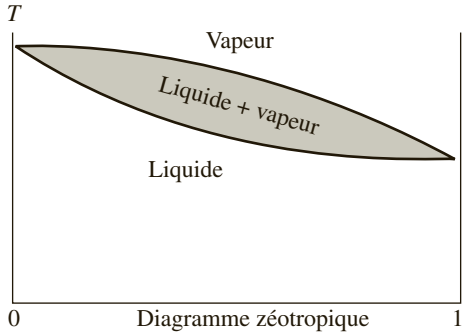
Bien qu'ils puissent l'être par des calculs complexes, la méthode la plus employée consiste à déduire point par point des courbes de refroidissement (ou de chauffage) l'allure du diagramme binaire.

On constitue différents mélanges des deux corps purs et on observe les températures pour lesquelles on obtient des changements de pente (traduisant l'apparition d'une nouvelle phase) ou des paliers (traduisant l'apparition de deux phases, ou encore le changement d'état d'un corps pur).

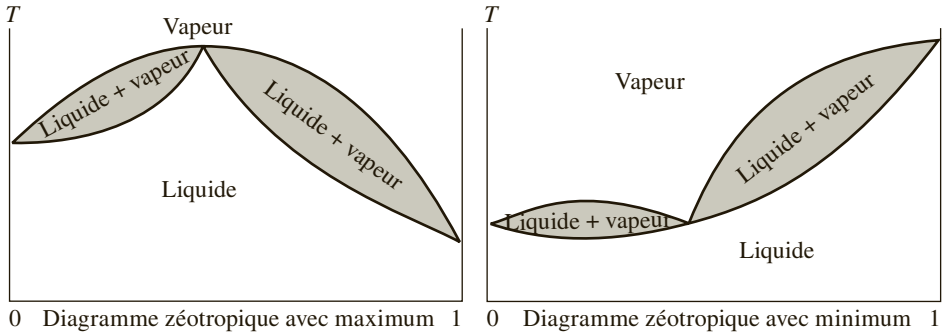
Quels sont les différents aspects des diagrammes liquide/vapeur ?

Nous obtenons globalement trois types de diagramme liquide/vapeur, même si ces derniers peuvent encore être subdivisés en sous catégories.

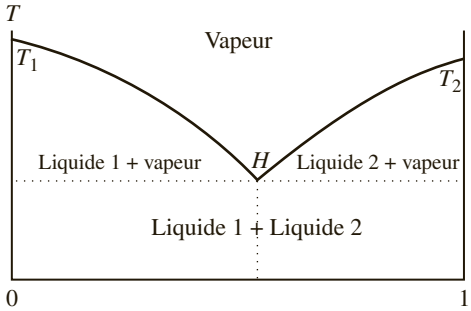
Le premier type a l'aspect d'un fuseau simple, et traduit le cas d'une solution idéale pour laquelle les interactions entre les deux corps sont identiques aux interactions entre les corps eux-mêmes. On parle parfois de mélanges zéotropiques.



Le second type de diagramme montre l'existence d'un extremum (maximum ou minimum) qui porte alors le nom d'azéotrope. On parle parfois de diagrammes homoazéotropiques.



Le troisième type concerne des mélanges pour lesquels la miscibilité des deux liquides est partielle, voire totalement nulle. Il apparaît alors sur le diagramme un point particulier appelé hétéroazéotrope. On remarque alors que la phase liquide contient les deux constituants non miscibles. Les deux courbes d'ébullition sont maintenant des droites verticales.



Quels sont les diagrammes liquide/vapeur les plus employés ?

Ce sont les diagrammes isobares qui sont les plus employés, c'est-à-dire ceux représentant les variations de la température en fonction de la fraction molaire de l'un des constituants du mélange.

À quoi correspondent les deux courbes sur ce type de diagramme ?

La courbe donnant la composition de la phase vapeur porte le nom de courbe d'ébullition.

La courbe donnant la composition de la phase liquide porte le nom de courbe de rosée.

On peut noter que la position de ces courbes est inversée suivant que le diagramme est isotherme ou isobare. En effet, aux pressions élevées, nous sommes en phase liquide, alors qu'aux températures élevées, nous sommes en phase vapeur.

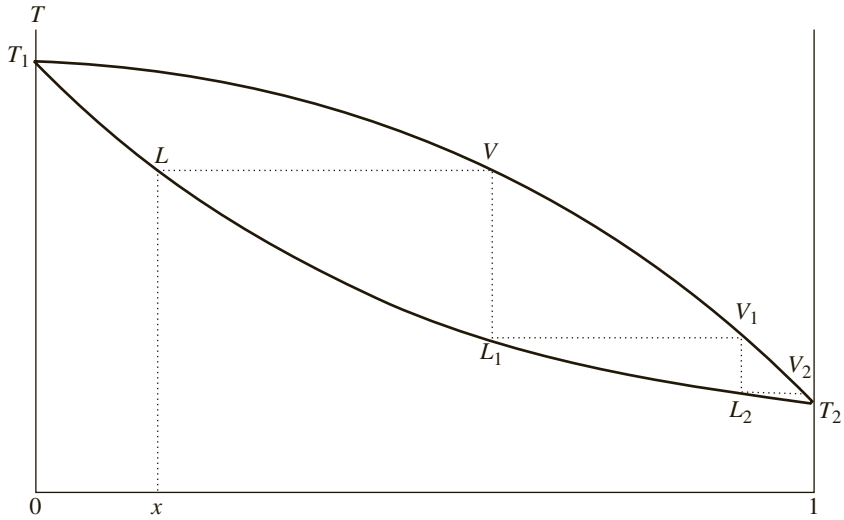
Quelles sont les conséquences de l'existence d'un azéotrope ?

Nous savons qu'un azéotrope correspond à un extremum (de pression ou de température). Aussi, lorsqu'un mélange de deux corps pur possède la composition de l'azéotrope, la phase liquide et la phase vapeur ont la même composition. Cette conséquence est parfois connue sous le nom de théorème de Gibbs-Konovalov.

À quoi servent ces diagrammes liquide/vapeur ?

Ils permettent notamment d'expliquer les opérations de distillation, qu'elles soient simples ou fractionnées. On constate en effet que le chauffage d'un mélange de deux liquides entraîne l'apparition de la première bulle de vapeur enrichie en constituant le plus volatil. Mais on note cependant que ce constituant n'est pas obtenu pur ; Ainsi le simple chauffage d'un mélange de deux liquides ne permet-il pas de séparer les deux constituants.

En revanche, si on réalise une distillation fractionnée, l'ensemble des cycles de vaporisation/liquéfaction va permettent d'obtenir une vapeur qui s'enrichit progressivement en composé le plus volatil, puis finalement donne le composé pur.



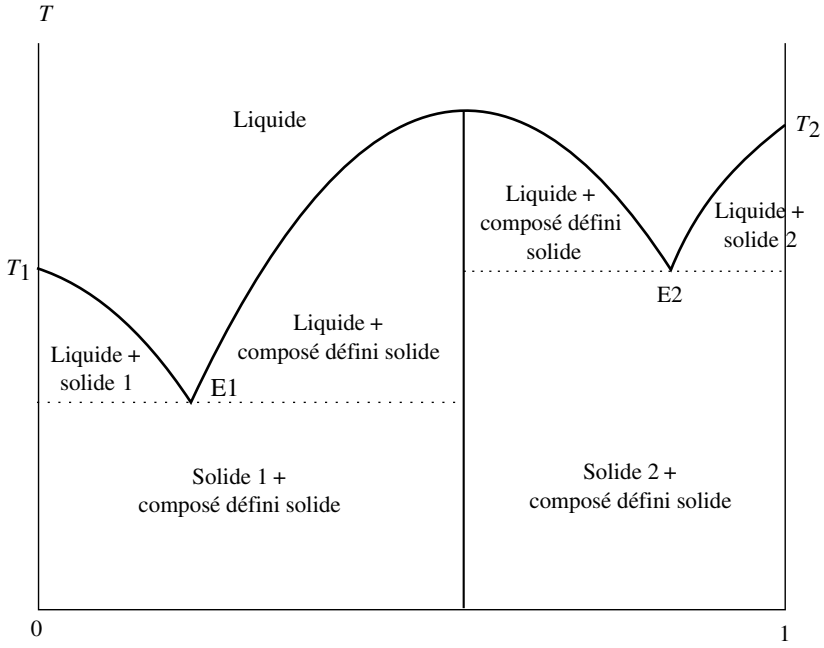
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Quels aspects ont les diagrammes solide/liquide ?

Ils présentent sensiblement le même aspect que les diagrammes liquide/vapeur. Lorsque les deux composés sont miscibles, on observe un fuseau simple pour les cas idéaux, et l'existence d'un point analogue à l'azéotrope pour les solutions réelles.

Dans le cas de composés non miscibles, il y a apparition d'un point analogue à l'hétéroazéotrope nommé point eutectique.

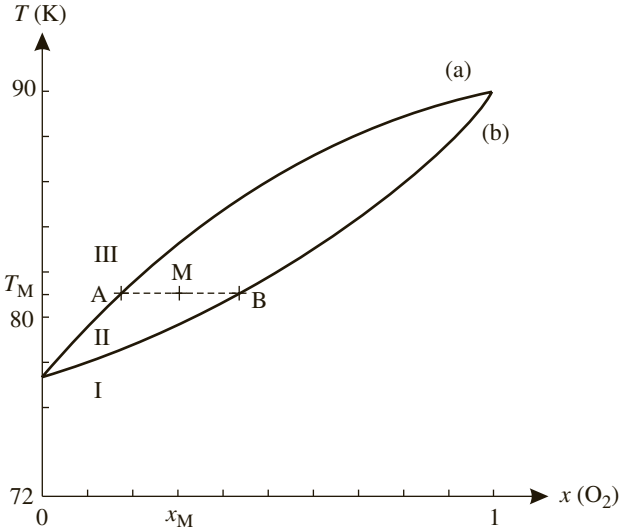
La différence majeure apparaît lorsque les deux solides peuvent former un ou plusieurs composés définis. Ce nouveau composé se comporte alors comme un corps pur, et le diagramme binaire ressemble à la juxtaposition de deux diagrammes binaires simples.



Exercice 3.1

* * **Mélange binaire dioxygène-diazote (d'après Agrégation 2006)**

Le changement d'état des mélanges binaires O_2-N_2 s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



a. Peut-on considérer les mélanges O_2-N_2 comme idéaux d'après ce diagramme ?

b. Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?

c. Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?

d. Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?

e. On considère n moles d'un mélange de composition x_M, que l'on porte à la température T_M. Soit n^L le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que $n^L.AB = n \cdot AM$.

On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).

f. À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?

g. À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?

h. Quelle masse m^L de liquide récupère-t-on ?

Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$) : O = 16 N = 14

a. L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.

b. S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.

c. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.

d. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.

e. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur).
Le nombre de mole n du mélange se répartit donc en phase vapeur (n^V) et en phase liquide (n^L), soit la relation :

$$n = n^V + n^L$$

Cette relation peut donc s'écrire pour le seul dioxygène :

$$n(\mathrm{O_2}) = n^V(\mathrm{O_2}) + n^L(\mathrm{O_2})$$

Si nous appelons les fractions molaires en dioxygène x^V et x^L respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation :

$$(x^V \cdot n^V) + (x^L \cdot n^L) = n \cdot x_M \quad \text{avec} \quad n^V = n - n^L$$

Relation qui se transforme donc en :

$$n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$$

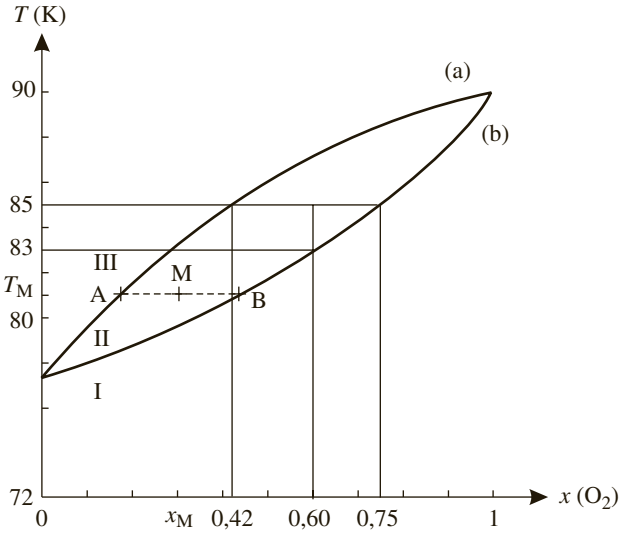
La différence $x^L - x^V$ correspondant au segment AB, et la différence $x_M - x^V$ au segment AM, nous obtenons finalement la relation demandée :

$$n^L \cdot \mathrm{AB} = n \cdot \mathrm{AM}$$

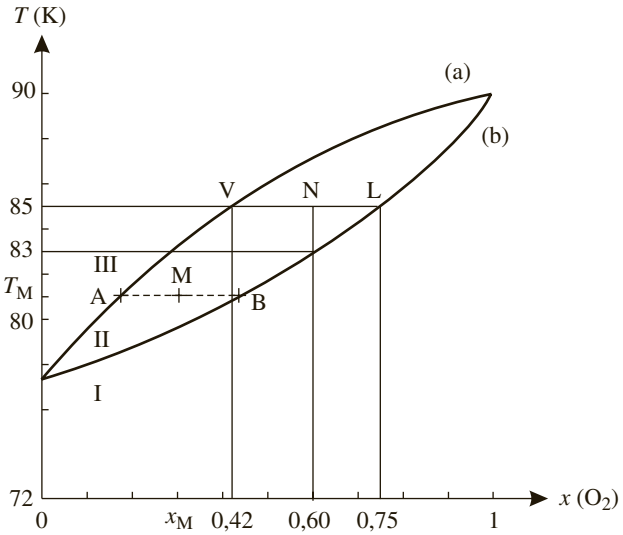
Remarque
Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme :$n^L\overline{\mathrm{MB}}+n^V\overline{\mathrm{MA}} = 0$. Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

f. La composition du mélange indique une fraction en dioxygène de $x = 0{,}60$. La première goutte de vapeur apparaît donc à une température de 83 K.

g. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de $x = 0{,}75$. Nous obtenons sur le diagramme une température proche de 85 K.



h. Pour un tel mélange où $x^L = 0{,}75$ en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de $x^V = 0{,}42$.



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide n^L :

$$n^L \mathrm{VL} = n\mathrm{VN} \Rightarrow n^L = n\frac{\mathrm{VN}}{\mathrm{VL}} = n\frac{\left(x - x^V\right)}{\left(x^L - x^V\right)}$$

Le nombre de mole total n du mélange est donné par la relation :

$$n = \frac{m}{\left(0{,}6M_{O_2}\right) + \left(0{,}4M_{N_2}\right)}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous obtenons donc finalement :

$$n^L = n\frac{\mathrm{VN}}{\mathrm{VL}} = \frac{m}{\left(0{,}60M_{\mathrm{O}_2}\right) + \left(0{,}40M_{\mathrm{N}_2}\right)}\frac{\mathrm{VN}}{\mathrm{VL}}$$

$$= \frac{1\cdot 10^6}{(0{,}60 \times 32) + (0{,}40 \times 28)}\frac{(0{,}60 - 0{,}42)}{(0{,}75 - 0{,}42)} = 1{,}8\cdot 10^4 \text{ mol}$$

Cette quantité de liquide correspond à un mélange dont la composition est de 75 % de dioxygène et de 25 % de diazote. La masse molaire d'un tel mélange est donc de :

$$M^L = \left(0{,}75M_{\mathrm{O}_2}\right) + \left(0{,}25M_{\mathrm{N}_2}\right)$$
$$= (0{,}75 \times 32) + (0{,}25 \times 28)$$
$$= 31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La masse de liquide récupérée est donc de :

$$m^L = n^L M^L = 1{,}8\cdot 10^4 \times 31 = 5{,}6\cdot 10^5 \text{ g}$$

Exercice 3.2

*** **Isobare samarium-cobalt (d'après Polytechnique 2005)**

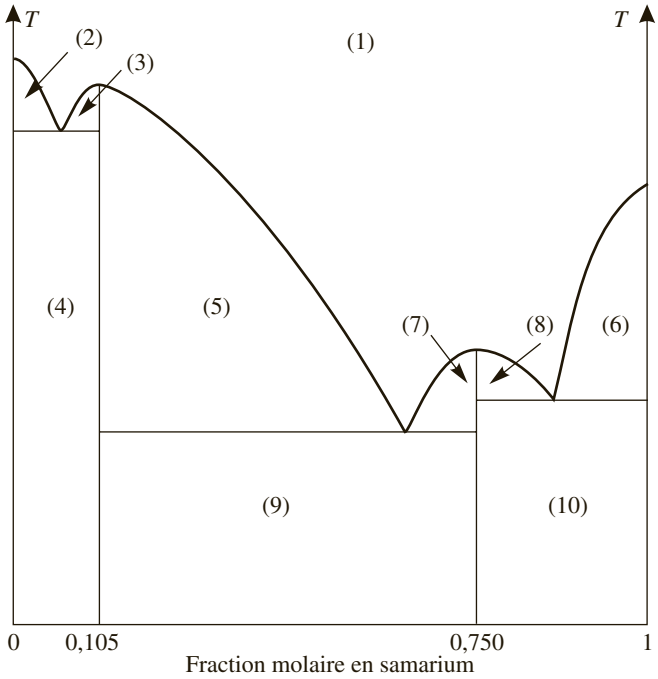


Figure 3.1 Diagramme binaire isobare en samarium-cobalt.

a. Quel renseignement sur la particularité du mélange nous apporte l'aspect du diagramme de la figure 3.1 ?

b. Que représentent les droites verticales ?

c. Combien de points eutectiques observe-t-on sur ce diagramme ?

d. Déduire du diagramme les formules des composés définis samarium-cobalt.

e. Comment se comportent les composés définis ? En déduire la variance particulière de ces composés.

f. Préciser les phases en présence dans les différents domaines de (1) à (10).

a. L'allure du diagramme nous indique immédiatement que le mélange solide samarium-cobalt n'est pas miscible.

b. Les droites verticales correspondent aux courbes de solidus.

c. Trois points eutectiques sont observables sur le diagramme.

d. Nous observons que le mélange samarium-cobalt peut donner naissance à deux composés définis correspondant aux deux droites verticales de fraction molaire en samarium égale à 0,105 et 0,750.

Le premier composé défini correspond donc à 1 atome de samarium pour 9 de cobalt, soit Co_9Sa.

Le second composé défini correspond à 1 atome de samarium pour 3 atomes de cobalt, soit Co_3Sa.

e. Les composés définis ont des comportements identiques à un corps pur. La variance est donc de 1.

f. La composition des dix domaines est la suivante :

- (1) : liquide ;
- (2) : liquide + cobalt solide ;
- (3) : liquide + Co_9Sa solide ;
- (4) : cobalt solide + Co_9Sa solide ;
- (5) : liquide + Co_9Sa solide ;
- (6) : liquide + samarium solide ;
- (7) : liquide + Co_3Sa solide ;
- (8) : liquide + Co_3Sa solide ;
- (9) : Co_3Sa solide + Co_9Sa solide ;
- (10) : Co_3Sa solide + samarium solide.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 3.3

*
* **Étude du mélange binaire liquide-solide LiCl-KCl (d'après concours commun Polytechnique 2003)**

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T = 625$ K, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

a. Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.

b. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?

c. Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.

d. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T = 625$ K ?

e. Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ? Détailler succinctement.

Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$) :
$M_{Cl} = 35{,}5$ $M_K = 39{,}1$ $M_{Li} = 6{,}9$

Températures de fusion sous 1 bar :
$T_{fus(LiCl)} = 883$ K $T_{fus(KCl)} = 1043$ K

a. Nous allons transformer la fraction massique de KCl w_1 en fraction molaire x_1.

$$w_1 = \frac{m_{KCl}}{m_{KCl} + m_{LiCl}} = \frac{n_{KCl} M_{KCl}}{(n_{KCl} M_{KCl}) + (n_{LiCl}\, M_{LiCl})}$$
$$= \frac{74{,}6 n_{KCl}}{(74{,}6 n_{KCl}) + (42{,}4 n_{LiCl})} = 0{,}55$$

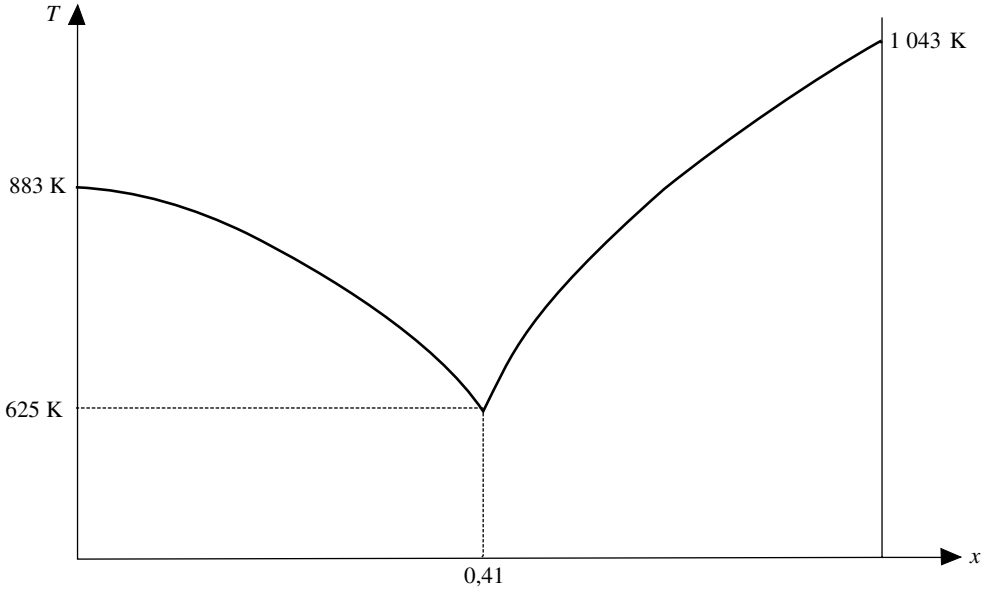
soit $n_{LiCl} = 1{,}44 n_{KCl}$

$$x_1 = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + n_{LiCl}} = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + 1{,}44 n_{KCl}} = \frac{1}{2{,}44} = 0{,}41$$

La fraction molaire en KCl du mélange eutectique est donc de 41 %.

b. Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible. C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.
De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

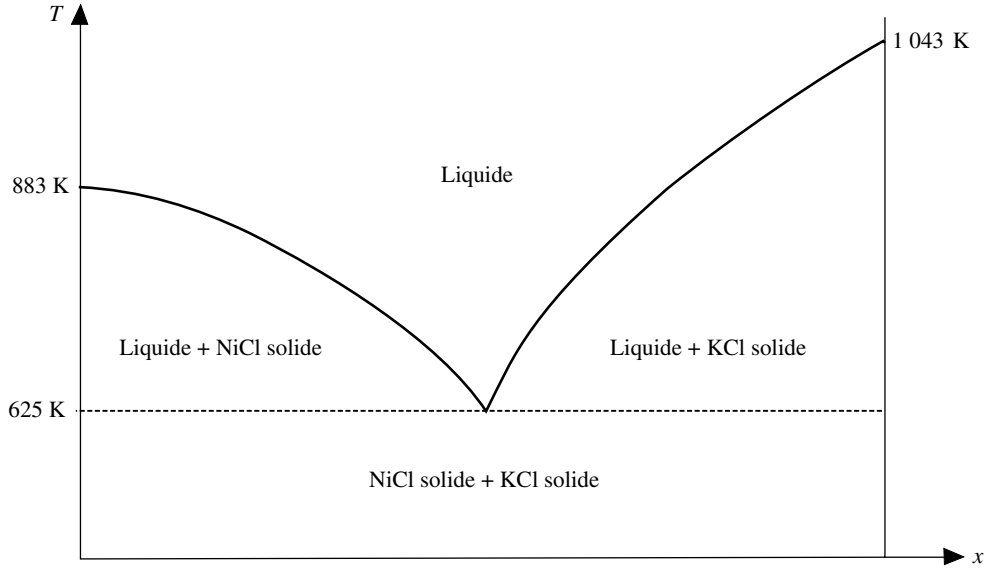
c. Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide.

Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

d. La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :



e. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite.

Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

Exercice 3.4

*
*

Alliage magnésium-nickel (d'après Polytechnique 2004)

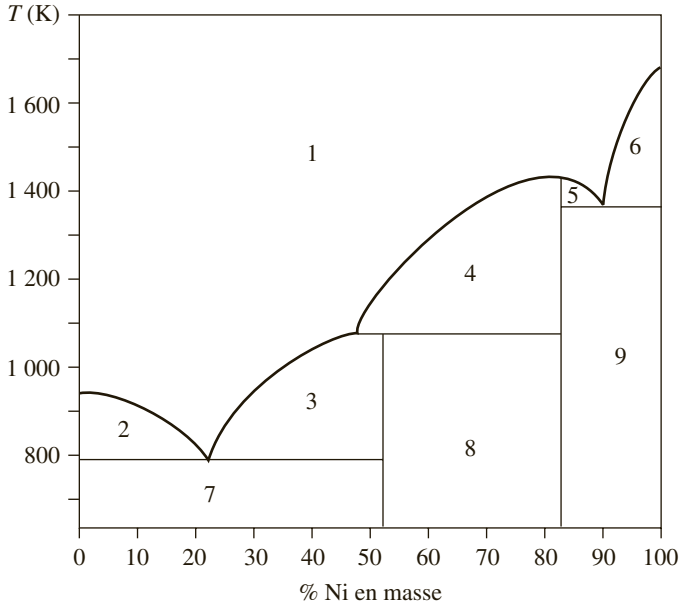
Le diagramme de phases du système Mg-Ni (P = 1 bar) est donné sur la figure 1. En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en % de Ni. Il présente deux eutectiques E_1 ($\%_{Ni}$ = 24 ; T_{E1} = 783 K) et E_2 ($\%_{Ni}$ =90 ; T_{E2} = 1 368 K). On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide.

On donne les températures de fusion suivantes :

$$T_{fus}(Mg) = 923\ K\ ; \quad T_{fus}(Ni) = 1\ 726\ K\ ; \quad T_{fus}(Ni_2Mg) = 1\ 418\ K$$

Le composé $NiMg_2$ se décompose à 1 033 K pour donner le composé Ni_2Mg et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %.

a. Compléter le diagramme dans les domaines (1,5,6,9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système.

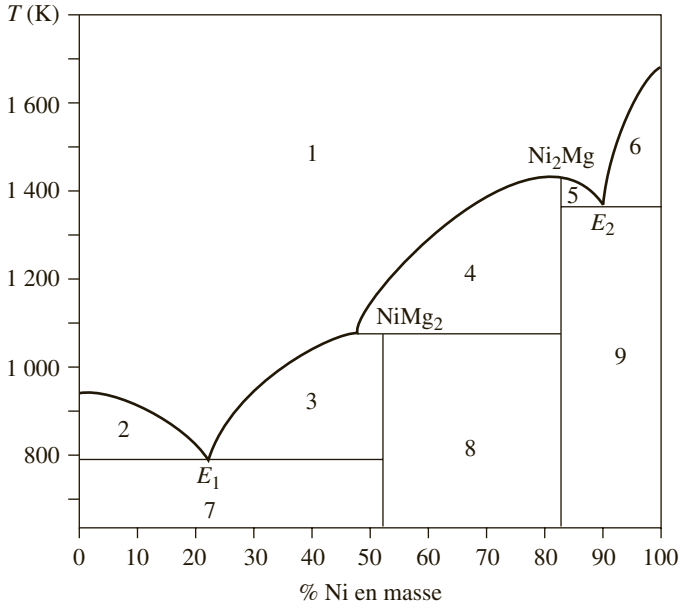


b. Donner l'allure de la courbe de refroidissement isobare de l'alliage liquide de titre $\%_{Ni}$ = 60 dans l'intervalle 1 700 K – 700 K.

a. L'énoncé nous donne les coordonnées des deux points eutectiques E_1 et E_2, ainsi que l'existence de deux composés définis. Les indications fournies permettent de placer ces deux composés sur le diagramme :

- Ni_2Mg : la température de fusion est de 1 418 K ;
- $NiMg_2$: se décompose à 1 033 K pour donner Ni_2Mg et un liquide contenant 48 % de Ni en masse.

Nous pouvons donc compléter le diagramme suivant en portant toutes ces indications :



Nous pouvons donc donner la nature des phases dans les domaines demandés :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 5 : liquide + composé défini Ni_2Mg solide ;
- Domaine 6 : liquide + Ni solide ;
- Domaine 9 : composé défini Ni_2Mg solide + Ni solide.

Nous pouvons maintenant exprimer la variance réduite v' dans chacun de ces domaines, puisque nous pouvons considérer que l'influence de la pression sur une phase condensée est négligeable.
Cette variance réduite v' vaut donc $v' = C + 1 - \varphi$.

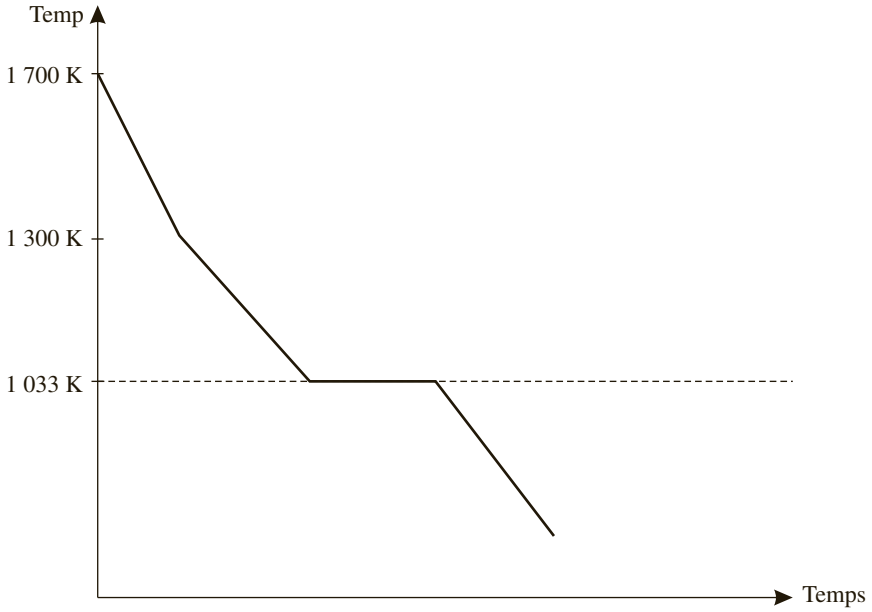
- Domaine 1 : $v' = 2 + 1 - 1 = 2$;
- Domaine 5 et 6 : $v' = 2 + 1 - 2 = 1$;
- Domaine 9 : $v' = 2 + 1 - 2 = 1$.

b. Le liquide se refroidit de 1 700 K à environ 1 300 K. À cette température, le solide Ni_2Mg cristallise ce qui entraîne un refroidissement plus lent, et donc un changement de pente. Deux phases coexistent alors, une phase liquide et le composé défini solide Ni_2Mg.
À partir de 1 033 K, le composé défini $NiMg_2$ apparaît. En ce point coexistent alors trois phases : liquide, et les deux composés définis solides Ni_2Mg et $NiMg_2$.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La variance réduite vaudra zéro, et on observera un palier pendant lequel le liquide disparaît au profit des deux composés définis solides.

En deçà de 1 033 K, les deux composés définis solides se refroidissent.



Exercice 3.5

** **Détermination du binaire eau-chlorure de lithium (d'après Mines et Ponts 2006)**

On considère le diagramme binaire eau-chlorure de lithium qui sera étudié sous forme très simplifiée sous la pression $P = P^\circ = 1$ bar, dans le domaine de fraction molaire x_1 en chlorure de lithium [0, 1/6]. Eau et chlorure de lithium sont miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide.

Pour la composition $x_1 = 1/6$, il se forme un composé défini (à fusion congruente) dont la température de fusion vaut : $T_3 = -64$ °C. Le diagramme comporte un point eutectique de coordonnées : $x_{1E} = x_E = 1/8$ et $T_E = -75$ °C.

Les notations suivantes seront utilisées :

Composé	Fraction molaire en phase liquide	Température de fusion
LiCl	x_1	T_1
H_2O	x_2	T_2
Composé défini		T_3

a. Quelle est la formule du composé défini ?

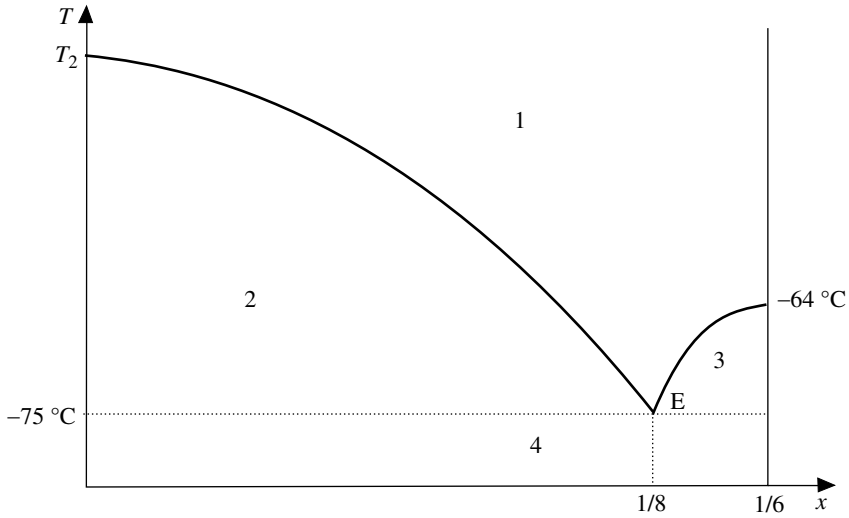
b. Représenter schématiquement le diagramme binaire.

c. Préciser le nom des courbes ainsi que la composition qualitative de chaque domaine.

d. En supposant que LiCl soit inoffensif, serait-il intéressant d'en déposer sur les routes en hiver ? Justifier.

a. Le composé défini ayant une fraction molaire en LiCl de 1/6, nous en déduisons qu'il contient une fraction molaire en eau de 5/6.
La formule de ce composé est donc $LiCl(H_2O)_5$.

b. Traçons le diagramme binaire compris entre 0 et 1/6 de fraction molaire en LiCl faisant apparaître un point eutectique et le composé défini aux coordonnées indiquées dans l'énoncé :



c. La courbe allant de T_2 à T_3 en passant par E est la courbe de liquidus. Elle indique la composition de la phase liquide du mélange.
Les deux droites représentant les solidus sont verticales allant de $x = 0$ à T_2 pour l'eau, et allant de $x = 1/6$ à T_3 pour le composé défini. Ces deux droites nous donnent la composition de la phase solide.
Les différents domaines sont donc composés comme suit :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 2 : liquide + eau solide ;
- Domaine 3 : liquide + composé défini solide ;
- Domaine 4 : eau solide + composé défini solide.

d. LiCl forme un composé défini avec l'eau ayant une température de fusion de −64 °C. Si l'on déverse du LiCl solide sur les routes, ce dernier va donc abaisser la température de fusion de l'eau, et ainsi empêcher la formation de glace, donc de verglas.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

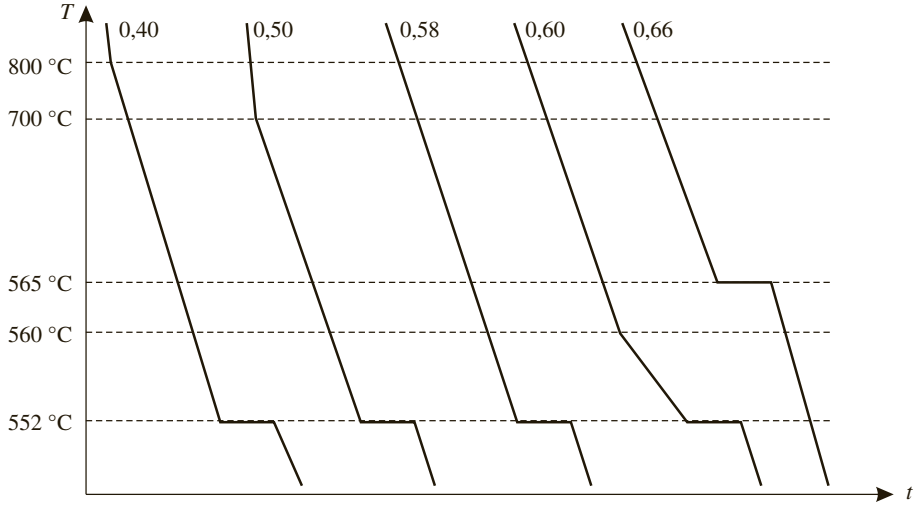
Exercice 3.6

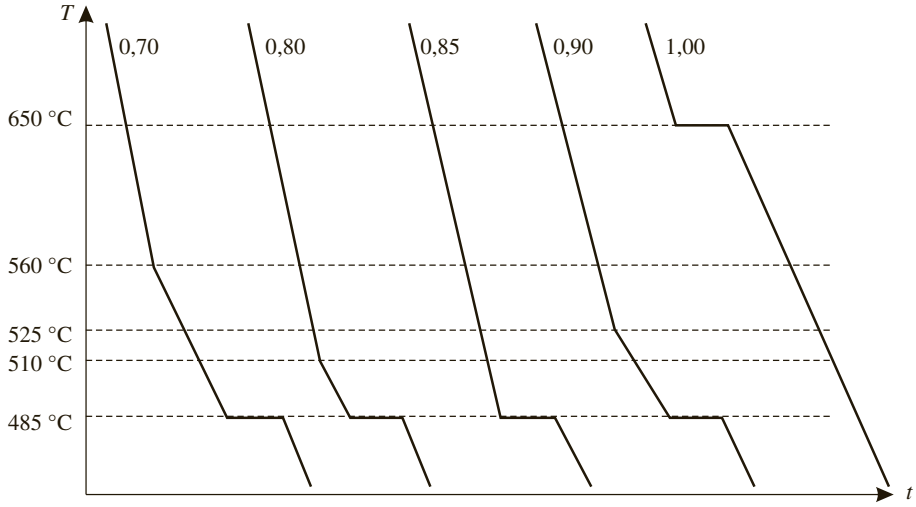
* * * **Détermination du binaire cuivre-magnésium (d'après concours commun Polytechnique 2003)**

Le diagramme binaire cuivre-magnésium est étudié ci-après pour des fractions molaires en magnésium comprises entre 0,40 et 1,00. Les solides sont totalement immiscibles, aucune démixtion à l'état liquide n'est observée.

Les courbes de refroidissement de dix mélanges, initialement liquides, sont données ci-dessous ; t est la variable de temps et T la température. Pour faciliter la lecture de ces courbes, l'échelle des ordonnées n'est pas volontairement respectée. Un dispositif assure une évacuation de chaleur régulière

a. À partir des courbes de refroidissement, donner l'allure du diagramme binaire Cu-Mg dans le domaine de fractions molaires comprises entre 0,4 et 1,0.





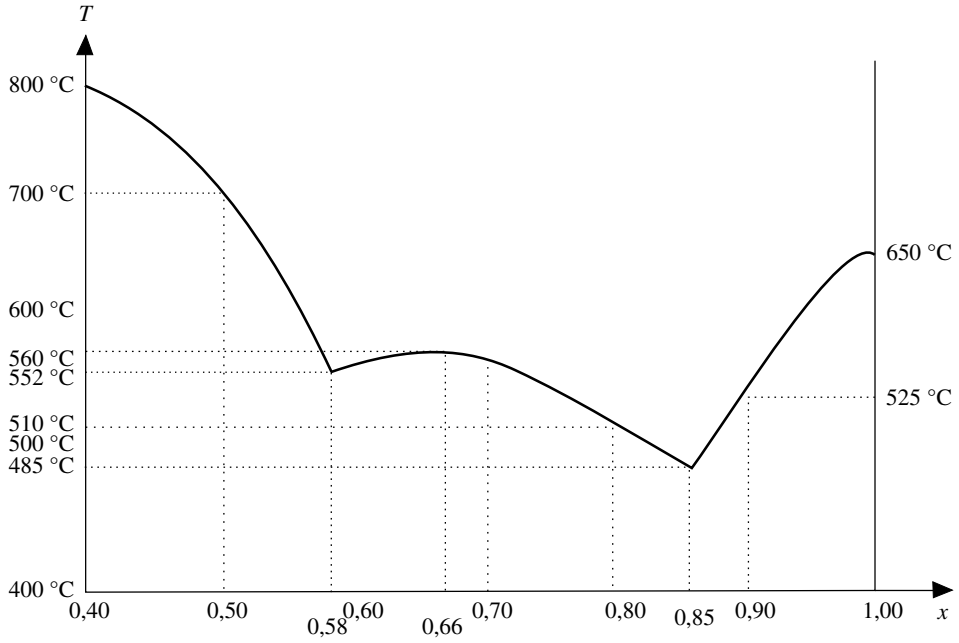
b. Ce diagramme fait apparaître un composé défini. Quelle est sa composition ?

c. Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et leur contenu dans les différents domaines.

d. Un liquide a une composition initiale de fraction molaire 0,7. Indiquer la nature des phases et la composition de celles-ci lorsque ce mélange est refroidi à $T = 485$ °C.

a. Le diagramme se trace point par point à l'aide des courbes de refroidissement fournies dans l'énoncé.

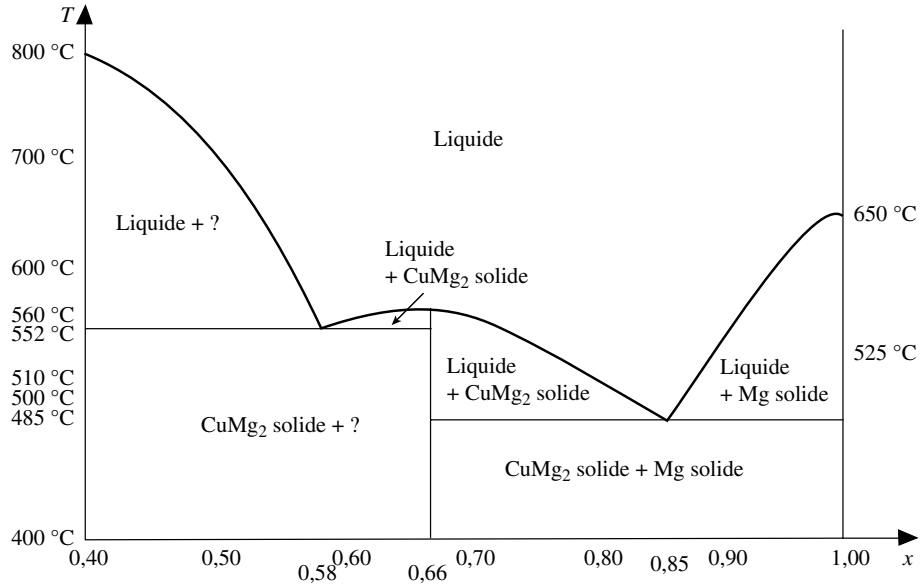
On note rapidement que quatre courbes sont particulières car elles présentent un seul palier sans aucun changement de pente. Ces courbes de refroidissement ressemblent à celle d'un corps pur, et il ne peut donc s'agir que d'un point eutectique, d'un composé défini, ou évidemment d'un corps pur (ce qui sera le cas de la courbe de fraction 1)



b. Le composé défini correspond à une fraction en magnésium égale à 0,66. Ce composé a donc pour formule $CuMg_2$ (2 atomes de magnésium pour 1 de cuivre).

c. Plaçons sur le diagramme précédent les différents domaines pour en donner la composition. Par contre, étant donné que l'allure du diagramme pour des fractions inférieures à 0,40 ne nous est pas fournie, il n'est pas possible de déterminer la nature de la phase en présence, d'où les points d'interrogations apparaissant dans le diagramme.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

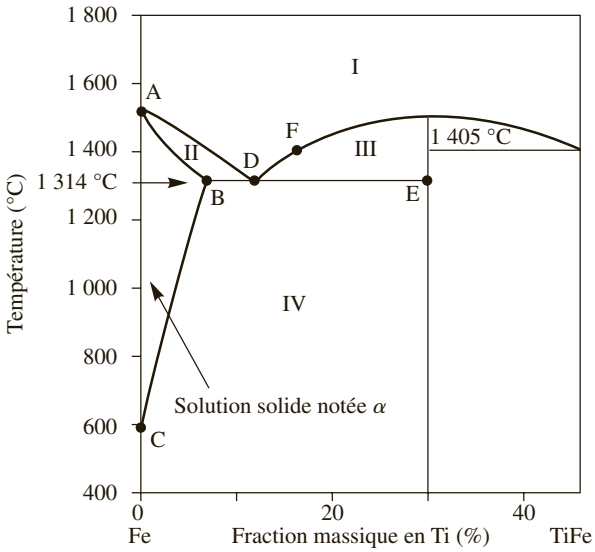


d. Pour un mélange de fraction en magnésium égale à 0,70 et à la température de 485 °C, il y a coexistence de trois phases : liquide, $CuMg_2$ solide et Mg solide. Le liquide aura la composition de l'eutectique, à savoir 0,85 de magnésium.

Exercice 3.7

* * **Diagramme fer-titane (d'après Agrégation 2005)**

On a représenté ci-dessous le diagramme binaire isobare solide liquide d'un mélange fer-titane. Ce diagramme est limité au domaine compris entre le fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe.



À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600 °C. Il se forme alors une solution solide notée α.

Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$)

Fe = 55,85 Ti = 47,88

a. Quelle est la composition molaire du composé défini E correspondant à l'abscisse 0,30 ?

b. Donner la nature des phases présentes dans les domaines de I à IV.

c. Calculer la variance d'un mélange de composition en titane compris entre la composition de B d'abscisse 0,075 et la composition de E d'abscisse 0,30. Conclure sur cette valeur.

a. Il faut tout d'abord transformer la fraction massique en titane w_i en fraction molaire x_i.

$$w_i = \frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Fe}} = \frac{n_{Ti} M_{Ti}}{(n_{Ti} M_{Ti}) + (n_{Fe} M_{Fe})} = \frac{47{,}88 n_{Ti}}{(47{,}88 n_{Ti}) + (55{,}85 n_{Fe})} = 0{,}30$$

soit

$$n_{Ti} = 0{,}5 n_{Fe}$$

$$x_i = \frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + n_{Fe}} = \frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + 2n_{Ti}} = \frac{1}{3}$$

Puisque la fraction molaire en titane est de 0,33, cela signifie que dans la formule du composé défini, il y a deux atomes de fer pour un total de trois atomes. La formule du composé défini est donc $TiFe_2$.

b. Donnons la nature des phases dans les quatre domaines demandés :

- Domaine I : liquide homogène constitué de fer et de titane ;
- Domaine II : liquide + solution solide α, mais qui est saturée en fer sur la courbe de solidus ABC ;
- Domaine III : liquide + $TiFe_2$ solide ;
- Domaine IV : Il faut envisager deux compositions différentes en fonction de la température ; Au-dessus de 600 °C, on obtient $TiFe_2$ solide + solution solide α saturée en fer sur la courbe de solidus ; En dessous de 600 °C, on obtient $TiFe_2$ solide + fer solide.

c. Nous savons que pour un diagramme binaire solide liquide, la pression n'a pratiquement pas d'influence. Nous pouvons donc utiliser la variance réduite donnée par la relation $v' = C + 1 - \varphi$.

Dans un équilibre solide liquide, $C = 2$, et la variance ne dépend donc que du nombre de phases en présence. Dans le domaine étudié, il y a trois phases : une liquide, une solide pour la solution solide α et la dernière solide pour $TiFe_2$.

La variance réduite v' vaut donc $v' = C + 1 - \varphi = 2 + 1 - 3 = 0$. Le système est donc zérovariant. La température d'équilibre ainsi que la composition de chaque phase sont donc parfaitement déterminées.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 3.8

* * **Étude du diagramme binaire isobare liquide vapeur eau-cyclohexane (d'après Agrégation 2006)**

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document ci-dessous. On note B_1 l'eau, et B_2 le cyclohexane.

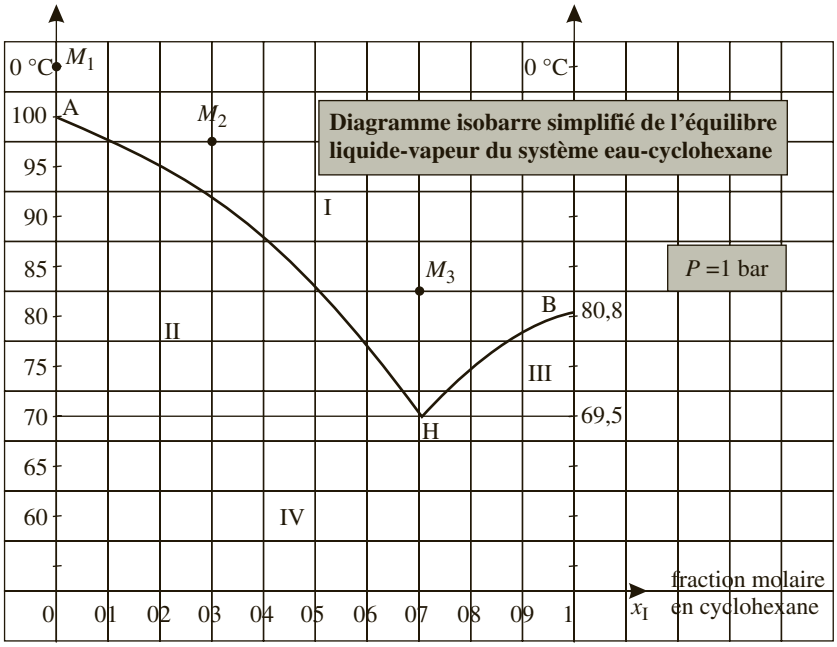
a. Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?

b. Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ?

c. Que vaut la variance en ce point ? Interpréter cette valeur.

d. Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M_1, M_2 et M_3.

e. Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0{,}30$ à 80 °C ? Quelle est la composition des phases en présence ?



a. Cette courbe s'appelle la courbe de rosée.

b. Le point H correspond à l'hétéroazéotrope ; En ce point coexistent trois phases, les deux phases liquides et une phase vapeur de composition correspondante à H.

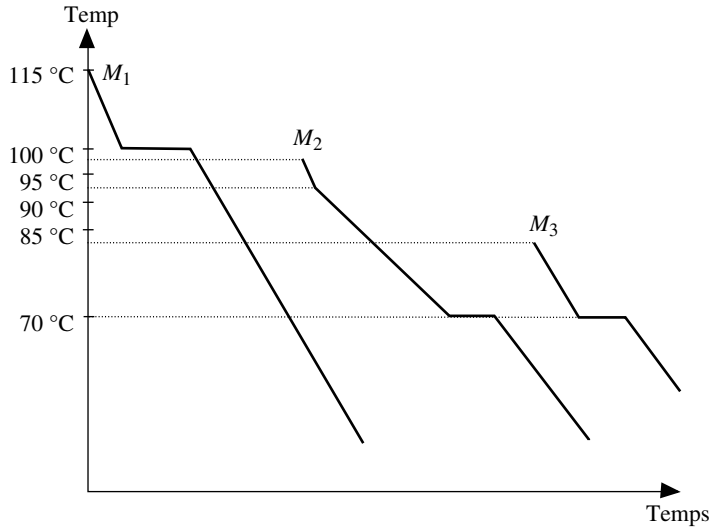
c. La variance v est donnée par la relation $v = C + 2 - \varphi$ où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases.

Nous savons que $C = n - k - r$ où n représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases φ, k le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et r le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.

Au point H, la variance vaut donc $v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$.

Il découle de ce résultat, puisque la pression est fixée (diagramme isobare), que le nombre de degré de liberté de cet équilibre est nul, donc que la température est parfaitement définie. Il existe donc une seule température pour laquelle les trois phases coexistent.

d. Les courbes d'analyse thermique par refroidissement sont représentées ci-dessous pour les trois points demandés :



e. Un tel mélange se trouve sous deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse.

La composition des deux phases est donnée en traçant l'horizontale au point d'abscisse x_2 et d'ordonnée 80 °C.

La phase liquide est donc constituée du liquide 1 pur, c'est-à-dire de l'eau.

La phase vapeur a une composition correspondant à $x_2 = 0{,}55$. La vapeur est donc constituée de 55 % de cyclohexane et 45 % d'eau.

Exercice 3.9

** Alliages arsenic/plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des plombs de chasse (alliage à 1 % d'arsenic). La figure 3.2 donnée en annexe représente le diagramme isobare d'équilibre solide/liquide du mélange binaire arsenic/plomb.

a. Indiquer l'état physique et la nature des phases présentes pour chacun des quatre domaines du diagramme.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Les alliages plomb/arsenic sont-ils homogènes ou hétérogènes ?

c. Comment nomme-t-on l'alliage contenant 2,8 % d'arsenic en masse ? Quelle est sa particularité ?

d. Tracer schématiquement les courbes de refroidissement correspondant à deux mélanges liquides contenant respectivement 2,8 % et 50 % en masse d'arsenic.

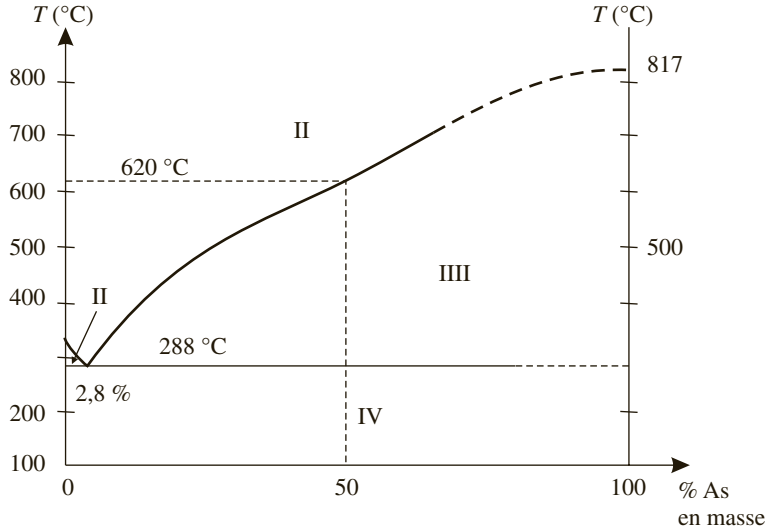


Figure 3.2 Diagramme isobarre d'équilibre liquide/solide du mélange binaire arsenic/plomb.

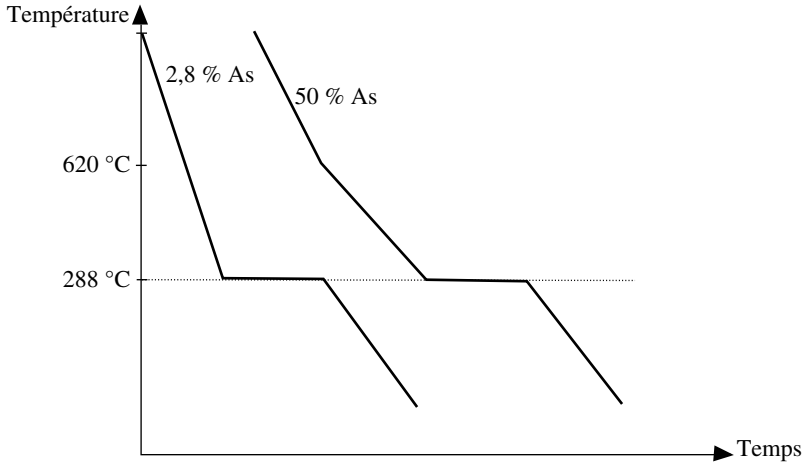
a. La courbe de liquidus qui apparaît sur le diagramme indique la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase solide. On peut donc donne la nature des phases et leur état dans les quatre domaines :

- Domaine I : As et Pb liquides ;
- Domaine II : liquide avec As et Pb, et Pb solide ;
- Domaine III : liquide avec As et Pb, et As solide ;
- Domaine IV : deux phases solides avec As et Pb.

b. Le fait qu'il existe deux phases solides dans le domaine IV montre que les alliages arsenic-plomb sont hétérogènes.

c. L'alliage à 2,8 % d'arsenic correspond à l'eutectique, c'est-à-dire à la composition du liquide ayant la température de solidification la plus faible. Nous pouvons également dire que le mélange eutectique se solidifie à une température bien définie.

d. La différence dans les courbes de refroidissement viendra de la composition particulière de l'eutectique qui se solidifie en un seul palier, alors que le mélange à 50 % présentera un changement de pente avant d'atteindre le palier de solidification complète. En résumé, la courbe de refroidissement du mélange eutectique ressemble à celle d'un corps pur.



Exercice 3.10

*** **Diagrammes de phases de céramiques contenant du silicium (d'après Centrale 2001)**

Une céramique est définie ici comme un matériau non métallique. Les diagrammes de phases étudiés dans cette partie sont isobares.

Système anorthite-silice :

L'anorthite est un silicate de formule : $2SiO_2$, CaO, Al_2O_3 et la silice a pour formule : SiO_2. Le diagramme binaire solide-liquide est donné à la figure 1 ci-dessous. La silice présente ici deux variétés allotropiques à envisager : la tridymite si la température est inférieure à 1 470 ˚C et la cristobalite si la température est supérieure à 1 470 ˚C.

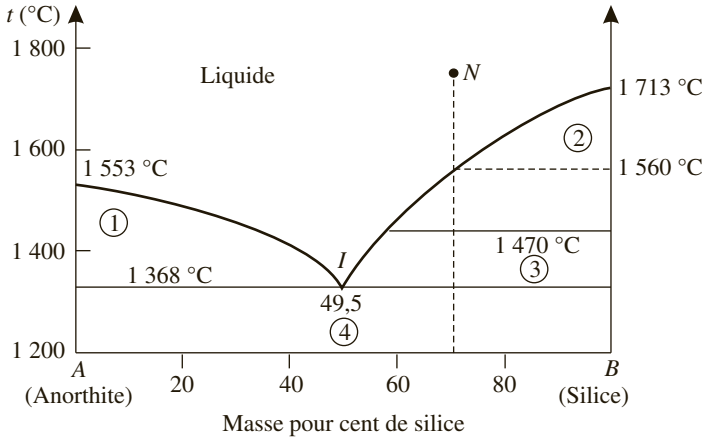


Figure 1

a. Préciser la nature des phases en présence dans les plages 1, 2, 3 et 4.

b. Que représente le point *I* à 1 368 ˚C et à 49,5 % ?

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

c. On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à de silice en masse. À quelle température commence-t-il à se solidifier ? Quelle est alors la nature des cristaux déposés ?

d. On continue de refroidir jusqu'à 1 368 °C. Donner l'allure qualitative de la courbe indiquant la variation de la composition du liquide en fonction de la température, depuis la température du point. Donner, pendant ce temps, la (les) nature (s) du (des) solide (s) en équilibre avec le liquide.

e. Lorsque la température arrive à 1 368 °C, calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.

f. Pourquoi, pendant un certain temps, tout en continuant de refroidir, la température reste égale à 1 368 °C ?

g. Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue à refroidir.

h. Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1 280 °C ?

i. Comment interprétez-vous l'existence du segment horizontal à 1 470 °C sur la figure 1 ?

Système silicate monocalcique-aluminate monocalcique :

Les mélanges fondus de silicate monocalcique (CaO, SiO_2) et d'aluminate monocalcique (CaO, Al_2O_3) peuvent, par refroidissement, fournir des cristaux purs de silicate et d'aluminate et aussi des cristaux d'un composé appelé gehlénite. L'analyse du diagramme binaire solide-liquide de la figure 2 permet d'interpréter ces résultats.

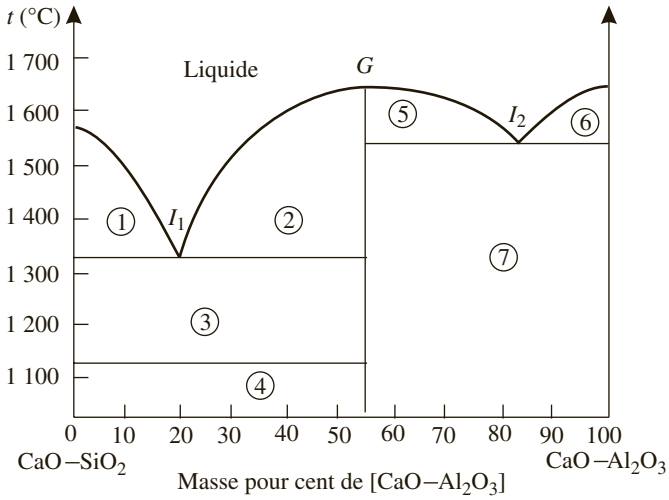


Figure 2

j. Donner la formule chimique de la gehlénite, sous la forme : x CaO, ySiO_2, zAl_2O_3 où (x, y, z) est un triplet de nombres entiers de valeurs minimales, que l'on déterminera.

k. Préciser la nature des phases en présence dans les domaines 1 à 7.
Données :
Le silicate monocalcique apparaît sous deux formes allotropiques : la pseudo-wollastonite en dessous de 1 125 °C et la wollastonite au-dessus de 1 125 °C.
Masses atomiques molaires en $g \cdot mol^{-1}$ des atomes suivants :
Ca : 40 ; Si : 28 ; Al : 27 et O : 16.

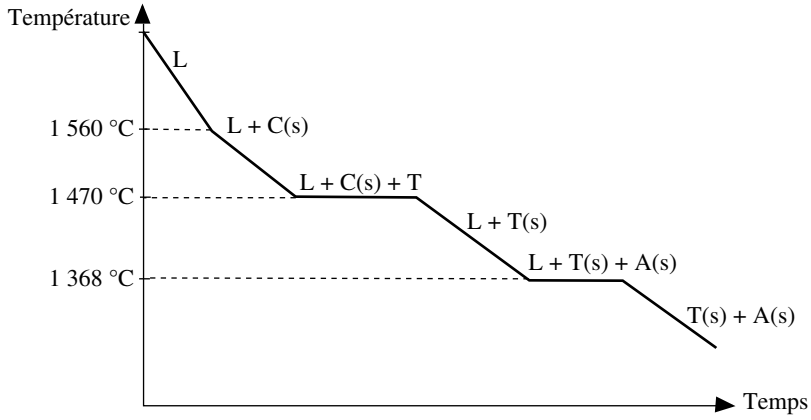
a. Donnons la nature des phases ainsi que leur état dans les quatre domaines considérés :

- Domaine 1 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de l'anorthite solide ;
- Domaine 2 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de la silice solide qui correspond à de la cristobalite ($T > 1\ 470$ °C) ;
- Domaine 3 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de la silice solide qui correspond à de la tridymite ($T < 1\ 470$ °C) ;
- Domaine 4 : anorthite solide et tridymite solide en mélange hétérogène.

b. Le point *I* correspond à l'eutectique. Il apparaît en ce point, c'est-à-dire pour un mélange de 49,5 % en masse de silice et à une température de 1 368 °C, trois phases distinctes.
Il s'agit d'une phase liquide constituée de 49,5 % en masse de silice (et le reste d'anorthite liquide), d'anorthite solide et de tridymite solide.

c. Le mélange considéré dans cette question apparaît sous la dénomination du point *N* dans le diagramme de la figure 1.
Le début de solidification se produit à 1 560 °C (les premiers cristaux solides apparaissent) ; Ces derniers sont constitués de cristobalite pure.

d. La courbe de refroidissement est relativement complexe puisqu'il ne faut pas oublier le changement de variété allotropique à 1 470 °C qui se traduira par un palier.



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. Pour répondre à cette question, nous devons appliquer le théorème des moments au point figuratif M de coordonnées 70 % en masse de silice et 1 368 °C de température.
Nous obtenons donc :

$$m_s\,(100-70) = m_l\,(70-49{,}5) \quad \text{donc} \quad \frac{m_s}{m_l} = \frac{(70-49{,}5)}{(100-70)} = 0{,}68$$

Avec m_s qui représente la masse de la phase solide et m_l la masse de la phase liquide.

f. À 1 368 °C, l'anorthite commence à cristalliser, ce qui correspond à une réaction lente et exothermique. De plus, si nous effectuons un calcul de variance, nous obtenons :

$$v = C + 2 - \varphi$$

Où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases. La variance vaut donc :

$$v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Le diagramme étant isobare, la pression est donc fixée, et les autres paramètres intensifs le sont également. La température reste donc constante tant que cohabitent ces trois phases.

g. Après la cristallisation totale, nous nous retrouvons avec un système ne contenant plus que de la tridymite et de l'anorthite solides, mais non miscibles.
La variance vaut alors :

$$v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

Ce résultat nous montre que deux paramètres intensifs peuvent maintenant être fixés ; Or la pression étant déjà fixée, seule la température peut varier et va donc diminuer.

h. Si nous nous plaçons à 1 280 °C, nous sommes en présence d'un mélange hétérogène d'anorthite et de tridymite solides, dont la composition est donnée par l'abscisse du point, à savoir 70 % en masse.
Il y a donc 70 % en masse de tridymite et 30 % en masse d'anorthite.

i. Cette température correspond au changement de variété allotropique de la silice. Le segment horizontal traduit donc l'équilibre entre ces deux variétés :

$$\text{Cristobalite}_{(s)} = \text{Tridymite}_{(s)}$$

j. La seule possibilité pour expliquer l'existence de la gehlénite est la formation d'un composé défini qui va se comporter comme un corps pur. La lecture du diagramme binaire de la figure 2 nous montre donc que le point G correspond à la gehlénite.
Ce composé présente donc un pourcentage massique de 57 % de (CaO, Al_2O_3). Pour obtenir la composition statistique de la gehlénite, il faut donc exprimer ce pourcentage massique en une fraction molaire.

Nous considérons tout d'abord que la gehlénite s'est formée à partir de **A** moles de (CaO, SiO_2) appelé pour la suite composé1, et de **B** moles de (CaO, Al_2O_3) appelé pour la suite composé 2.
D'après la composition statistique de la gehlénite $xCaO$, $ySiO_2$, zAl_2O_3, nous en déduisons que :

$$x = \mathbf{A} + \mathbf{B} \qquad y = \mathbf{A} \qquad z = \mathbf{B}$$

Le pourcentage massique du point G est égal au rapport de la masse de 1 sur la masse totale de 1 et 2, soit :

$$0{,}57 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2}$$

Avec $M_1 = 116\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M_2 = 158\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. En remplaçant n_1 et n_2 respectivement par **A et B**, nous obtenons :

$$0{,}57 = \frac{158\mathrm{B}}{158\mathrm{B} + 116\mathrm{A}}$$

A et **B** peuvent eux-mêmes être respectivement remplacés par y et z, soit :

$$0{,}57 = \frac{158\mathrm{z}}{158z + 116y}, \quad \text{soit} \quad 68z = 66y$$

Nous observons donc que z est pratiquement égal à y, et donc que x vaut approximativement 2.
La formule statistique de la gehlénite est donc :

$$2CaO,\ SiO_2,\ Al_2O_3$$

k. Donnons la composition et la nature des phases dans les différents domaines :

- Domaine 1 : mélange liquide de (CaO, SiO_2) et (CaO, Al_2O_3), wollastonite solide ;
- Domaine 2 : mélange liquide de (CaO, SiO_2) et (CaO, Al_2O_3), gehlénite G solide ;
- Domaine 3 : wollastonite (CaO, SiO_2) solide et gehlénite G solide en mélange hétérogène ;
- Domaine 4 : pseudo-wollastonite (CaO, SiO_2) solide et gehlénite G solide en mélange hétérogène ;
- Domaine 5 : mélange liquide de (CaO, SiO_2) et (CaO, Al_2O_3), gehlénite G solide ;
- Domaine 6 : mélange liquide de (CaO, SiO_2) et (CaO, Al_2O_3), (CaO, Al_2O_3) solide ;
- Domaine 7 : (CaO, Al_2O_3) solide et gehlénite G solide en mélange hétérogène ;

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

4 RMN et IR

Ce qu'il faut savoir

Quels sont les différents niveaux d'énergie dans les molécules ?

On peut considérer que l'énergie d'une molécule est la somme de quatre termes (classés par ordre décroissant d'importance énergétique) :

- Ee : Énergie électronique (chaque électron se trouve dans un niveau d'énergie quantifié).
- Et : Énergie de translation de la molécule (énergie cinétique).
- Ev : Énergie de vibration (oscillations effectuées par les noyaux autour de leur position d'équilibre).
- Er : Énergie de rotation de la molécule autour de son centre de masse.

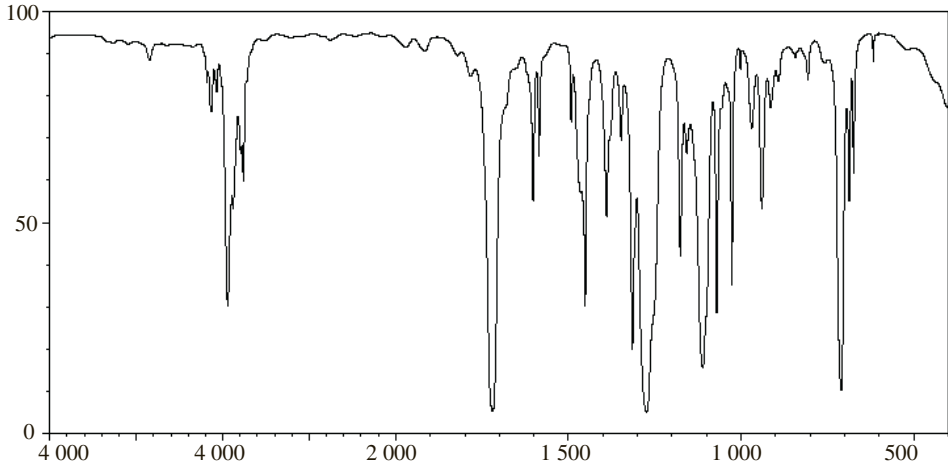
Comment peut-on provoquer des transitions énergétiques dans une molécule ?

Selon l'énergie apportée par la radiation électromagnétique, on observe différents types de transitions entre les niveaux énergétiques de la molécule, et donc différents types de spectres. Suivant les radiations, on observera donc des transitions très différentes, ce qui amènera à des spectres d'allures très différentes.

Ces modifications vibrationnelles se font autour des liaisons chimiques de la molécule.

Quelles transitions énergétiques la spectroscopie infrarouge met-elle en jeu ?

L'énergie du rayonnement infrarouge entraîne principalement une modification de l'énergie vibrationnelle de la molécule, accompagnée de nombreuses modifications de l'énergie rotationnelle. Le spectre infrarouge présente donc de larges bandes d'absorption (modification de l'énergie vibrationnelle) accompagnées de bandes beaucoup plus fines (modifications de l'énergie rotationnelle).

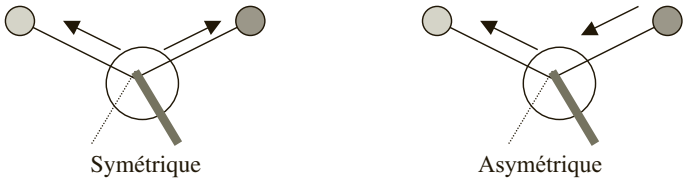


Quels sont les différents types de modifications vibrationnelles que peut subir une liaison chimique ?

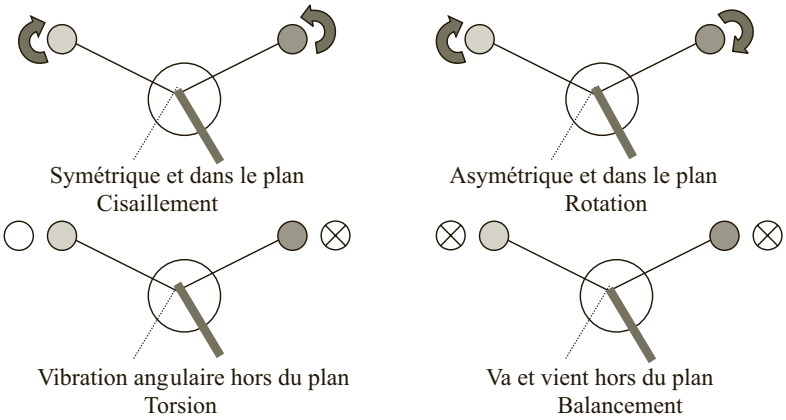
En première approximation, nous pouvons assimiler une liaison chimique à un oscillateur. La vibration de cette liaison est alors équivalente à une vibration d'élongation qui aurait lieu suivant l'axe de cette liaison.

Cependant, il existe de nombreuses autres possibilités de vibration, notamment parce que les molécules sont rarement constituées uniquement de deux atomes. Le cas le plus fréquent étant le carbone tétragonal, nous pouvons utiliser ce cas pour décrire ces autres modes de vibration :

– Vibrations d'élongation symétriques ou asymétriques :



– Vibrations de déformation

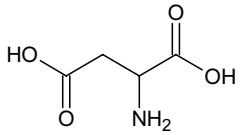


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 4.1

* Spectre RMN de l'acide aspartique (d'après Mines et Ponts 2003)

L'acide aspartique est un α-aminoacide de formule semi-développée :



Le spectre RMN de l'acide aspartique présente les signaux suivants :

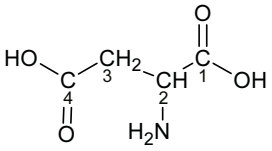
- singulet large à 11 ppm, intégration 2 ;
- triplet à 3,8 ppm, intégration 1 ;
- doublet à 2,7 ppm, intégration 2 ;
- singulet très large à environ 2 ppm, intégration 2.

Attribuer les signaux observés et interpréter les déplacements chimiques ainsi que la multiplicité des pics.

Données de RMN :

Type de proton	δ (ppm)
Carbonyle $RCH_2CR{=}O$	2,0 - 3,0
Acide RCO_2H	9,5 - 13
Amine RNH_2	1,0 - 5,0

Numérotons tout d'abord les atomes de l'acide aspartique pour mieux les identifier :



Il y a donc dans cette structure 7 atomes d'hydrogène, ce qui correspond bien à la somme des intégrations de l'ensemble des pics.

Attribuons maintenant les différents signaux à l'ensemble de ces atomes d'hydrogène :

- Le singulet large à 11 ppm intégrant pour 2 correspond aux deux hydrogènes des deux fonctions acide carboxylique. Ces hydrogènes n'ont pas de voisins car les carbones 1 et 4 ne portent pas d'hydrogènes.
- Le triplet à 3,8 ppm intégrant pour 1 correspond à un seul hydrogène ayant deux hydrogènes équivalents pour voisin. Il s'agit de l'hydrogène porté par le carbone 2 ayant les deux hydrogènes du carbone 3 comme voisin. Cet hydrogène intègre

au niveau d'une fonction carbonyle car le carbone de la fonction carboxyle se comporte comme tel.

- Le doublet à 2,7 ppm intégrant pour 2 correspond à 2 hydrogènes n'ayant qu'un seul hydrogène voisin. Il s'agit des deux hydrogènes portés par le carbone 3 ayant l'hydrogène du carbone 2 comme voisin.
- Le singulet à 2 ppm intégrant pour 2 correspond à 2 hydrogènes n'ayant pas d'hydrogènes voisins. Il s'agit des deux hydrogènes de la fonction amine.

Exercice 4.2

**

Détermination de structure (d'après Mines et Ponts 2004)

Soit un composé inconnu **A**, de formule brute $C_5H_6O_3$, dont on va établir la structure. Le spectre RMN du proton du composé **A** présente un quintuplet à 1,95 ppm, d'intensité relative 1, et un triplet à 2,75 ppm d'intensité relative 2. **A** ne présente pas d'absorption infrarouge significative au-dessus de 3 000 cm^{-1}, et possède deux bandes d'absorption relativement intenses vers 1 750 et 1 800 cm^{-1}.

Trouver la formule développée de **A**, en indiquant le raisonnement complet.

Données de RMN :

Type de proton		δ/ppm
Alkyle	$\mathbf{RCH_3}$	0,8 – 1,0
Alkyle	$\mathbf{RCH_2R}$	1,2 – 1,4
Benzylique	$\mathbf{C_6H_5CH_3}$	2,2 – 2,5
Éther	$\mathbf{ROCH_2R}$	3,3 – 3,9
Acide carboxylique	$\mathbf{RCO_2H}$	9,5 – 14,0
Aldéhyde	**RCOH**	9,0 – 10,0
Dérivé d'acide	$\mathbf{RCH_2CO_2R}$	2,0 – 3,0

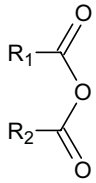
Déplacements chimiques des protons.
L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille plus grosse.

Groupe fonctionnel	Fréquence cm^{-1}
Alcanes **C-H**	2 850 – 2 960
Alcools **O-H**	3 600 libre
Alcools **O-H**	3 300 – 3 550 lié
Acides **O-H**	3 000 large

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

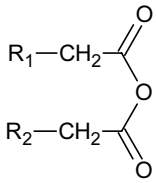
Groupe fonctionnel	Fréquence cm^{-1}
Aldéhydes **C**=O	1 720 – 1 740
Aldéhydes **C-H**	2 700 – 2 800
Anhydride **C**=O	1 740 – 1 800
Acides **C=O**	1 740 – 1 800

Le spectre IR indiquant l'absence d'absorption au-delà de 3 000 cm^{-1}, nous en déduisons l'absence de fonction alcool. Les deux fortes bandes d'absorption à 1 750 et 1 800 cm^{-1} indiquent la présence d'une fonction acide carboxylique ou anhydride d'acide. Mais comme la formule brute démontre la présence de trois atomes d'oxygène, la présence d'une fonction anhydride d'acide semble plus probable.

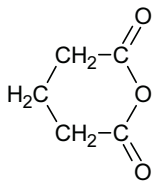


Il reste donc trois atomes de carbone et six atomes d'hydrogène à placer dans la structure. L'intensité des pics de la RMN présente une difficulté, car l'intensité 1 représente 2 atomes d'hydrogène, et l'intensité 2 représente donc 4 atomes d'hydrogène.

À 2,75 ppm, les atomes d'hydrogène sont voisins d'une fonction dérivée d'acide, et puisqu'ils résonnent au même niveau, c'est que leur environnement est identique ; On peut donc penser à une structure du type :



Il ne reste donc plus qu'un seul atome de carbone et deux atomes d'hydrogène à placer. La RMN du proton indique que ces deux hydrogènes ont quatre voisins équivalents et sont au sein d'une chaîne alkyle, pendant que ces quatre voisins ont eux-mêmes deux hydrogènes équivalents comme voisins. La seule possibilité est donc une structure cyclique du type :

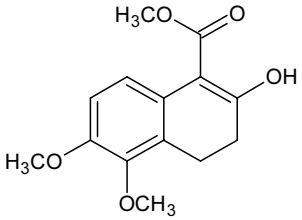


Exercice 4.3

** **Attribution de signaux (d'après Mines et Ponts 2005)**

Les signaux observés sur le spectre de RMN 1H de la molécule ci dessous, enregistré en solution dans $CDCl_3$ à la fréquence de 300 MHz, sont présentés dans le tableau suivant :

δ (ppm)	Intégration	allure du signal
13,11	1 H	singulet
7,39	1 H	doublet
6,76	1 H	doublet
3,90	3 H	singulet
3,86	3 H	singulet
3,78	3 H	singulet
2,89	2 H	triplet
2,47	2 H	triplet



Attribuer autant que faire se peut les différents signaux de RMN 1H (données de RMN 1H à la fin de l'énoncé). Justifier la multiplicité des signaux.

Données de RMN 1H :

Déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène. L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille de caractère plus grande.

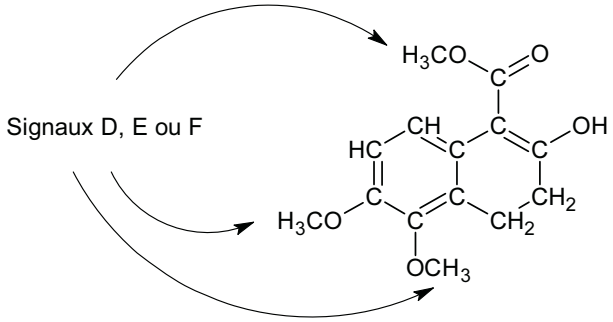
Type de noyau 1H	δ (ppm)
RCH_3	0,8 - 1,0
RCH_2R	1,2 - 1,4
$C_6H_5CH_3$	2,2 - 2,5
RCH_2CO_2R	2,0 - 3,0
ROCH_2R	3,3 - 3,9
RCOH	9,0 - 10,0
RCO_2H	9,5 - 13,0

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

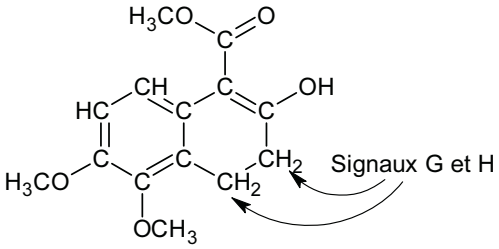
Dans un souci de clarté, nous allons attribuer à chaque signal une lettre, pour pouvoir clairement identifier sur la formule les protons concernés.

δ (ppm)	Intégration	allure du signal	identification
13,11	1 H	singulet	A
7,39	1 H	doublet	B
6,76	1 H	doublet	C
3,90	3 H	singulet	D
3,86	3 H	singulet	E
3,78	3 H	singulet	F
2,89	2 H	triplet	G
2,47	2 H	triplet	H

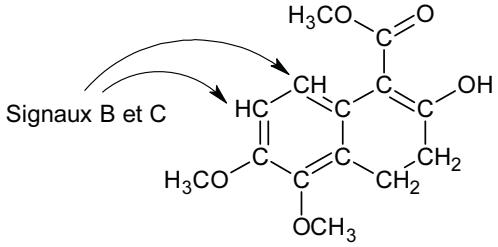
- Signaux D, E et F : il s'agit de groupes de trois protons qui ne possèdent pas de protons comme voisins. Leur déplacement indique que ces protons sont au sein d'une fonction éther.
  Nous avons donc identifié les protons des trois groupes $ROCH_3$:



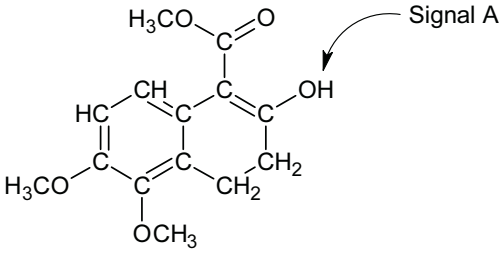
- Signaux G et H : nous avons deux groupes de deux protons ayant deux protons équivalents comme voisins. L'environnement complexe de ces protons ne permet cependant pas d'interpréter correctement leur déplacement.
  Ces deux groupes sont donc :



- Signaux B et C : il s'agit de deux groupes d'un proton ayant pour voisin un seul proton. Le déplacement ne nous renseigne pas car il ne correspond à aucun de ceux fournis dans les données. La seule possibilité correspond donc aux deux protons situés dans le noyau benzénique :



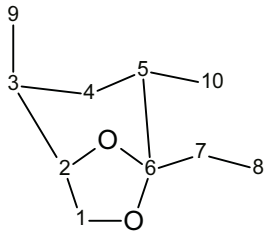
- Pour le signal A, il ne reste qu'un seul proton, à savoir celui de la fonction alcool :



Exercice 4.4

* Étude de la δ-multistriatine (d'après Polytechnique 2002)

La δ-multistriatine est la phéromone sexuelle d'une variété de coléoptères parasitant les ormes européens. L'élucidation de sa structure a conduit à la représentation topologique suivante :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

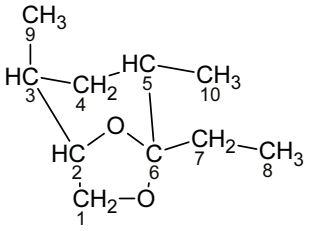
Le spectre RMN 1H de ce composé présente les signaux suivants :

Déplacement	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Couplage J (Hertz)
0,74	3	doublet (d)	6
0,86	3	triplet (t)	7
1,10	3	doublet (d)	7
1,2-2,0	6	massif non résolu (m)	
3,68	2	doublet (d)	4
4,08	1	multiplet (m)	

Effectuer en justifiant les attributions de ces différents signaux d'après les données ci-dessous.

$-C(-)-CH_3$	0,7-1,1	$-C(=O)-C(-)-H$	2,5-2,9
$-O-C(-)-CH_3$	1,1-1,4	$-O-CH_2-C(-)-$	3,4-4,4
$-C(=O)-CH_3$	2,0-2,6	$-O-C(-)-H$	3,4-4,8
$-C(-)-CH_2-C(-)-$	1,2-1,4	$-C(=O)-C(H)-Br$	5,0-5,5
$O-C(-)-CH_2-C(-)-$	1,5-2,0	$-O-H$	variable 1,0-5,0 souvent élargi

Pour simplifier la résolution de l'exercice, nous allons faire apparaître les différents atomes d'hydrogène de la structure :



Nous repérons immédiatement trois groupes de trois protons qui correspondent aux trois premiers signaux.

- Le signal 2 à 0,86 ppm indique trois protons ayant 2 protons équivalents comme voisin : il s'agit donc des 3 protons portés par le carbone C_8 du groupe éthyl CH_2-C**H$_3$**.
- Les signaux 1 et 3 à 0,74 et 1,10 ppm correspondent donc aux deux groupes méthyls des carbones C_9 et C_{10}.
- Le signal 5 à 3,68 ppm représente 2 protons voisins d'un atome d'oxygène et d'un seul proton ; Il s'agit donc des deux protons portés par le C_1.
- Le signal 6 à 4,08 ppm correspond à l'hydrogène porté par le C_2.
- Le signal 4 correspond à l'ensemble des 6 protons restants, c'est-à-dire ceux portés par les carbones C_3, C_4, C_5 et C_7. Cette importance de protons explique que le déplacement soit compris entre 1,2 et 2,0 ppm, de même que l'allure du « pic » soit un massif non résolu.

Exercice 4.5

** **Étude de la cyclohexane-1,3-dione (d'après Polytechnique 2006)**

Les déplacements chimiques des protons du spectre RMN, obtenus de manière expérimentale, d'une solution de cyclohexane-1,3-dione dans le chloroforme deutérié sont comparés ci-dessous avec ceux calculés, obtenus par simulation du spectre RMN de la même molécule.

	Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité des protons (nombre de protons obtenus par intégration)			
Spectre de la solution de B dans $CDCl_3$	2,01 multiplet (2H)	2,26-2,77 multiplet (4H)	5,5 singulet (1H)	11,25 singulet (1H)
Spectre de B simulé	1,85 quintuplet (2H)	2,45 triplet (4H)	3,61 singulet (2H)	-

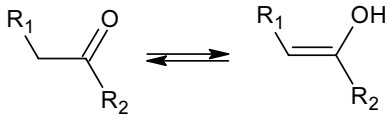
En outre, le spectre IR de la solution de la dione révèle deux bandes caractéristiques : une bande principale forte à 1 586 cm^{-1}, et une bande très large entre 2 200 et 3 200 cm^{-1} centrée sur 2 800 cm^{-1}.

a. Attribuer de façon claire les différents déplacements chimiques des protons du spectre simulé de la cyclohexane-1,3-dione.

b. Sachant que les cétones subissent l'équilibre céto-énolique décrit ci-dessous, expliquer le spectre expérimental de la cyclohexane-1,3-dione, et indiquer la

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

forme prépondérante de cette molécule.



Données en RMN du proton

CH_3-C- 0,9-1,1	CH_3-C=C- 1,6-2,0	CH_3-C-CO- 1,3-1,4	CH_3-O- 3,4-4,0	-CH_2-O- 3,6-4,4
-CH_2-CO- 2,2-2,8	-CH_2-C-CO- 1,7-2,1	-OC-CH_2-CO- 3,4-3,8	-CH=CH- (cycle) 5,2-6,0	HO-C=C- 10-12

Déplacements chimiques δ en ppm

Données de spectroscopie infrarouge (I.R.)

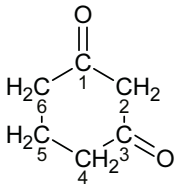
R-CHO	-C=CH-CHO	R-CO-R′	-C=C-CO-R′
1 720-1 740	1 680-1 690	1 705-1 720	1 665-1 680

Nombres d'onde des bandes d'absorption du carbonyle en cm^{-1}
(R, R′ groupes aliphatiques saturés)

-HO (alcool)
3 650-3 600 (libre) 3 500-3 250 (lié)

Nombres d'onde des bandes d'absorption du OH en cm^{-1}

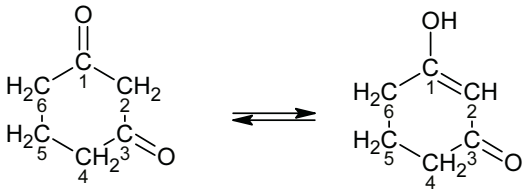
a. Faisons apparaître les différents protons de la molécule étudiée :



Le premier signal intégrant pour 2 protons montre la présence de 4 protons équivalents comme voisins (ceux des carbones C_4 et C_6) : il s'agit donc des 2 protons portés par le C_5.
De même, les 4 protons des carbones C_4 et C_6 sont équivalents et ont les 2 protons du carbone C_5 comme voisins. Ils ont donc le même déplacement chimique intégrant pour 4 protons vers 2,45 ppm proches d'une fonction carbonyle.
Il ne reste donc que les 2 protons du carbone C_2 qui n'ont aucun proton comme voisin et sont proches de deux fonctions carbonyle ; Ils correspondent donc au dernier signal vers 3,61 ppm.

b. D'après l'équilibre décrit dans l'énoncé, nous pouvons écrire l'équilibre subi par la cyclohexane-1,3-dione.

Le principal problème provient de la présence des deux fonctions cétone : subissent-elles toutes les deux cet équilibre, ou bien une seule. Le spectre expérimental nous renseigne avec le pic à 11,25 ppm qui correspond à un seul proton dans une fonction énol. Il semble donc qu'une seule fonction cétone subisse l'équilibre décrit :



Cette structure « nouvelle » explique les différences du spectre expérimental par rapport au spectre simulé :

- Comme déjà indiqué, le signal à 11,25 ppm correspond à un proton dans la fonction énol, soit le proton de la fonction OH portée par le C_1.
- Le proton unique donnant le singulet à 5,5 ppm est intégré dans une double liaison C=C. Il ne peut donc s'agir que du proton porté par le C_2 qui n'a aucun proton comme voisin.
- Le signal multiplet à 2,01 ppm correspond à 2 protons situés près d'une fonction carbonyle, soit les 2 protons portés par le C_4.
- Le signal multiplet entre 2,26 et 2,77 ppm correspond aux 4 protons portés par les carbones C_5 et C_6.

Nous voyons que seule l'observation de ce spectre a permis de comprendre qu'une seule fonction cétone sur les deux présentes dans la molécule subissait l'équilibre céto-énolique.

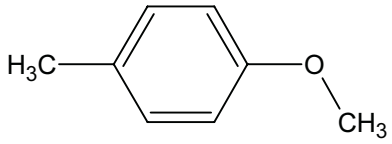
De même, le spectre IR montre une large bande de 2 200 à 3 200 cm^{-1} qui peut être due à la fonction OH de la fonction céto-énolique.

Exercice 4.6

* Interprétation d'un spectre (d'après Mines et Ponts 2002)

Le spectre RMN du proton ^1H du composé ci dessous est donné sur la figure 1.

Interpréter l'allure du spectre, et montrer qu'il correspond bien à ce composé. (Voir données de RMN en fin d'énoncé)



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

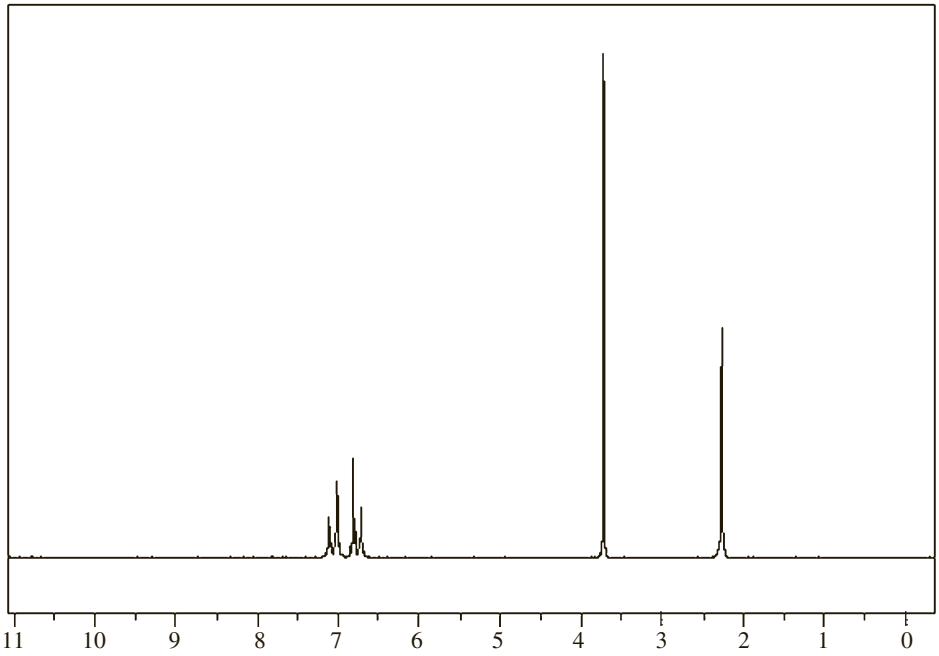


Figure 1 La fréquence de l'appareil est de 89,56 MHz.

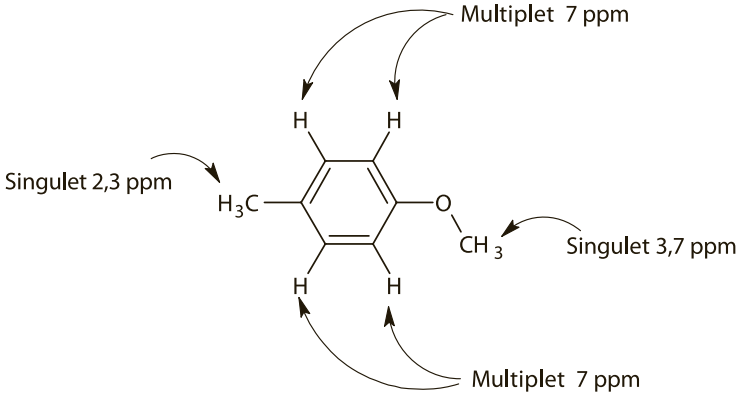
Type de proton		δ/ppm
Alkyle	$RC\mathbf{H}_3$	0,8-1,0
Alkyle	$RC\mathbf{H}_2R$	1,2-1,4
Benzilique	$C_6H_5C\mathbf{H}_3$	2,2-2,5
Éther	$ROC\mathbf{H}_2R$	3,3-3,9
Aromatique	$C_6H_5\mathbf{H}$	6,0-9,5
Phénolique	$C_6H_5O\mathbf{H}$	4,7-7,7

Déplacement chimique des protons
L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille plus grosse et en caractère gras.

La principale difficulté dans l'interprétation de ce spectre est que nous ne savons pas à quel nombre de protons correspondent les différents pics. Cependant les déplacements chimiques vont nous permettre d'attribuer à chaque pic les protons concernés.

- Multiplet vers 7 ppm : il s'agit des quatre protons du cycle aromatique. L'environnement particulier de ces protons explique le multiplet.
- Singulet vers 2,3 ppm : il s'agit des trois protons benzyliques. Ils apparaissent sous la forme d'un pic unique car ces protons n'ont pas d'autres protons voisins.

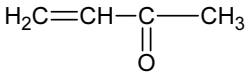
- Singulet vers 3,7 ppm : Il s'agit des trois protons de la fonction éther. N'ayant pas de protons voisins, ils apparaissent eux aussi sous la forme d'un pic unique. Il paraît cependant surprenant que la hauteur du pic ne soit pas la même que celle du pic précédent puisqu'ils correspondent tous les deux à un même nombre de protons. Il se peut donc que l'aire sous le pic soit la même, mais la qualité du document ne permet pas de s'en rendre compte.



Exercice 4.7

* **Étude de la butanone et de l'un de ses précurseurs (d'après Agrégation 2000)**

Une synthèse possible de la butanone passe par le composé suivant :



Ces deux molécules peuvent être aisément distinguées par leur spectre infrarouge (IR) entre 1 500 et 2 000 cm^{-1}. L'un présente une bande intense à 1 690 cm^{-1} et une bande de moindre intensité à 1 590 cm^{-1}. L'autre présente une seule bande intense à 1 718 cm^{-1}. Attribuer ces bandes et interpréter la différence de fréquence des bandes les plus intenses.

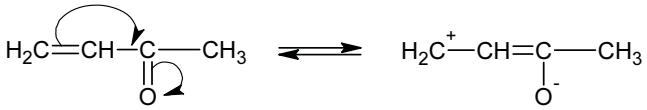
Le précurseur de la butanone présente deux groupes caractéristiques, à savoir la double liaison C=C et la fonction cétone. Ce composé va donc engendrer deux bandes dans son spectre IR.

La butanone ne possédant que la fonction cétone ne donnera qu'une seule bande.

La bande de moindre intensité à 1 590 cm^{-1} correspond donc à la double liaison C=C, les bandes intenses correspondant donc à la fonction cétone.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Mais dans le premier composé, la fonction cétone est conjuguée grâce à la double liaison C=C, ce que nous pouvons montrer dans l'équilibre ci-dessous :



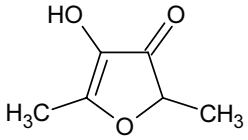
Cette délocalisation va abaisser le nombre d'onde, et la bande intense à 1 690 cm^{-1} correspond donc à la fonction cétone délocalisée, et celle à 1 718 cm^{-1} à la fonction cétone non délocalisée.

Exercice 4.8

*
*

Attribution des signaux du furanéol (d'après Centrale 2004)

La structure du furanéol est donnée ci-dessous :



Le spectre RMN du proton du furanéol présente les caractéristiques suivantes :

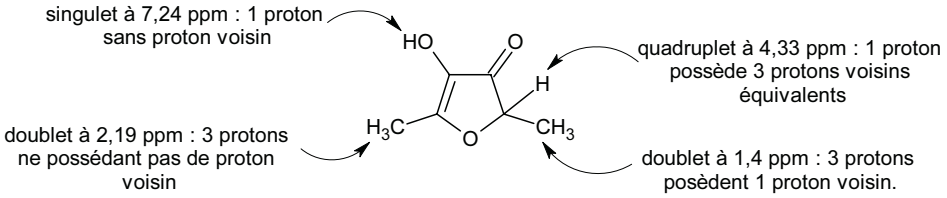
- Singulet large à 7,24 ppm (1 H) ;
- Quadruplet à 4,33 ppm (1 H) ;
- Singulet à 2,19 ppm (3 H) ;
- Doublet à 1,4 ppm (3 H).

a. À l'aide des couplages, attribuer chaque signal aux protons du furanéol.

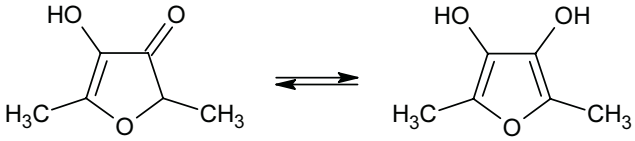
b. Le furanéol présente une forme tautomérique aromatique dans laquelle un des doublets libres de l'hétéroatome est impliqué. À l'aide du spectre RMN indiqué ci-dessus, que peut-on en conclure quant à la présence de cette forme dans l'échantillon analysé ?

a. L'attribution des différents signaux d'après la structure du furanéol peut être réalisée sans l'aide de tables de déplacement. Il suffit d'analyser la forme des pics ainsi que le nombre de protons auxquels ils correspondent. De plus, pour les valeurs de déplacement, il faut se rappeler que plus le proton est lié à des groupements attracteurs, et plus il absorbe à des champs faibles (phénomène de déblindage).

Nous pouvons donc attribuer chaque signal aux protons du furanéol :



b. L'équilibre de tautomérie met en jeu l'un des doublets non liant de l'atome d'oxygène du cycle :



Dans la seconde forme tautomérique, les groupes méthyls ainsi que les protons des fonctions alcools seraient équivalents. On observerait que deux types de signaux. Nous pouvons donc en déduire que cette forme doit être négligeable par rapport à la première.

5 Les organomagnésiens

Ce qu'il faut savoir

Que sont les organomagnésiens ?

Il s'agit de molécules dans lesquelles on trouve un atome métallique relié à un atome de carbone. On utilise le plus souvent des organométalliques mixtes contenant un atome d'halogène en plus.

On les nomme encore réactif de Grignard, du nom du savant qui en a réalisé la synthèse.

La polarité particulière du groupement MgX permet d'obtenir un carbone électronégatif, cas rare en chimie organique.

$$\overset{\delta^-}{R}—\overset{\delta^+}{Mg}—X$$

Les organomagnésiens sont-ils les seuls organométalliques ?

Non, car il existe d'autres composés que les organomagnésiens, tels les organolithiens, les organocadmiens...

Quelle est leur particularité réactionnelle ?

La particularité de ces composés est de rendre le carbone δ^-, alors qu'habituellement ce dernier est δ^+. Cette propriété permettra notamment :

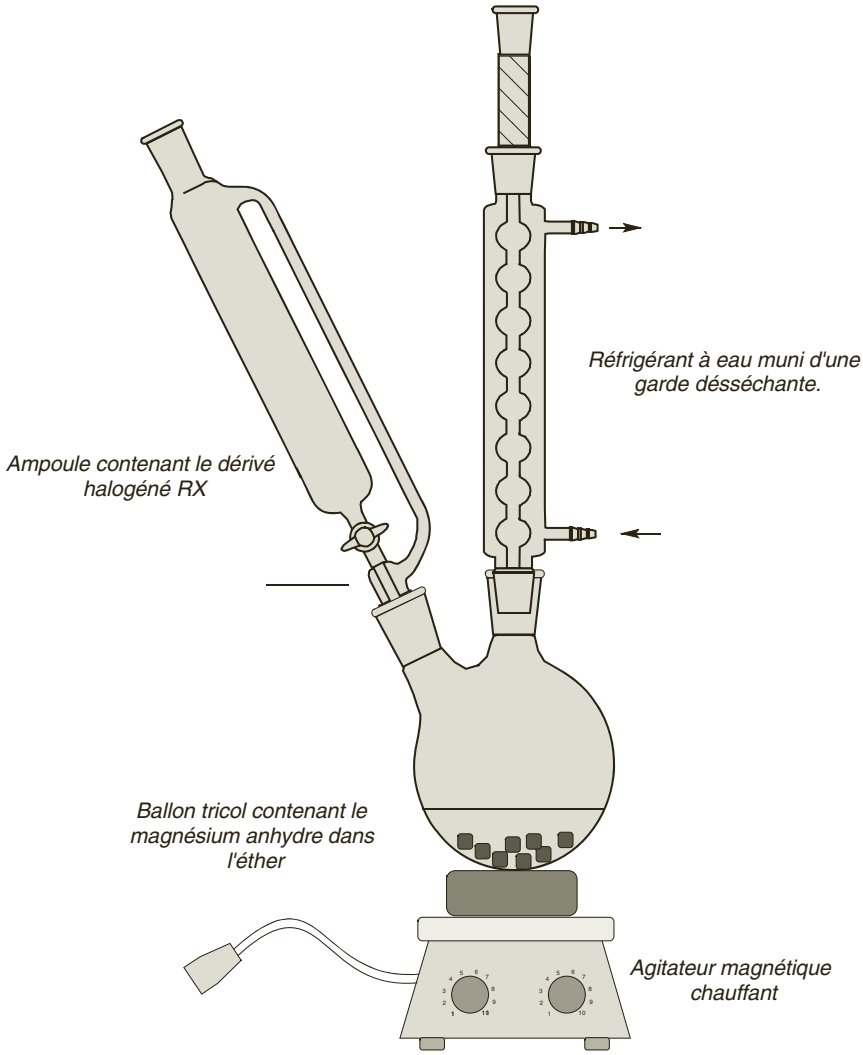
– des allongements de chaînes carbonées par la création de liaisons C-C ;

– d'apporter un fort caractère basique.

Comment les prépare-t-on ?

La synthèse se fait par action d'un dérivé halogéné sur du magnésium solide, en milieu rigoureusement anhydre.

Le mieux étant de travailler en courant de diazote, ce qui permet également d'éviter l'oxydation de l'organomagnésien avec le dioxygène de l'air.



Pourquoi cette synthèse doit-elle être réalisée en milieu rigoureusement anhydre ?

R^- est une base très forte réagissant avec tous les composés possédant un hydrogène mobile. Avec l'eau, on obtient :

$$RMgX + H_2O \rightarrow RH + \frac{1}{2}MgX_2 + \frac{1}{2}Mg\,(OH)_2\,.$$

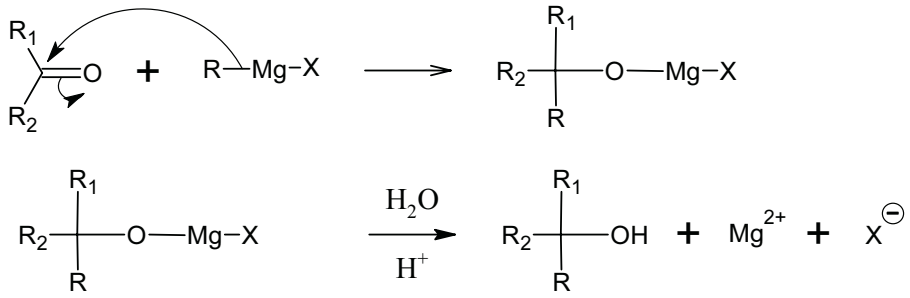
Cette réaction explique notamment que la synthèse de l'organomagnésien doit être effectuée en milieu anhydre.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Quelle est la réactivité de ces organomagnésiens ?

Les organomagnésiens sont susceptibles de réaliser des additions nucléophiles sur des composés présentant des sites électrophiles grâce à leur carbone électronégatif.

Sur les fonctions carbonyles :

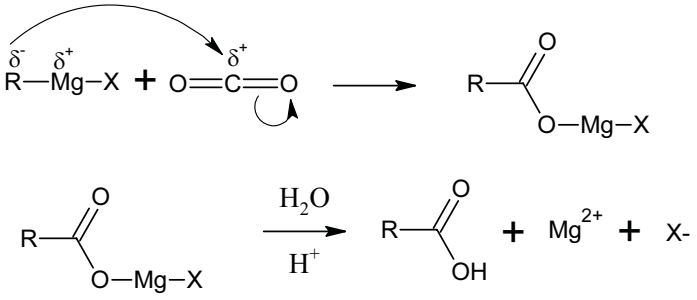


suivant le composé carbonylé de départ, on obtient :

– avec une cétone : un alcool tertiaire ;
– avec un aldéhyde : un alcool secondaire ;
– avec le méthanal : un alcool primaire.

Sur le dioxyde de carbone :

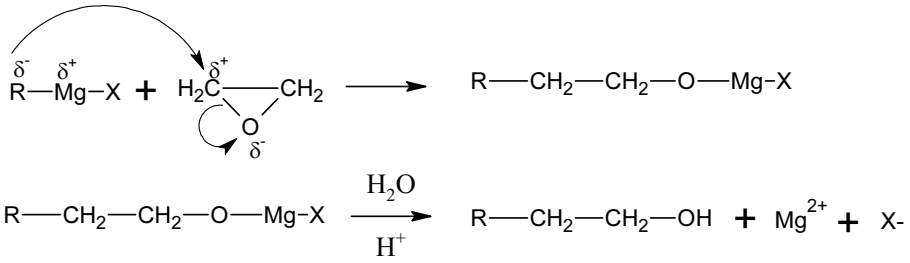
cette réaction permet la synthèse d'acides carboxyliques avec un gain de deux atomes de carbone.



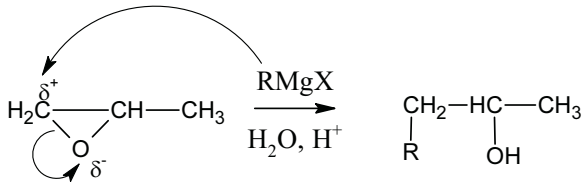
Comment les organomagnésiens agissent-ils sur les époxydes ?

Il s'agit dans ce cas d'une substitution nucléophile. Cette réaction suivie d'une hydrolyse acide permet d'obtenir des alcools avec allongement de la chaîne carbonée.

Prenons le cas de la réaction avec l'époxyéthane :



Avec un époxyde dissymétrique, l'attaque se fait sur le carbone le moins substitué de l'époxyde. On accède ainsi à un alcool de classe plus élevée :



Exercice 5.1

**

Synthèse du triphénylméthanol (d'après Capes, 2006)

Le magnésium est utilisé en chimie organique pour fabriquer des réactifs de Grignard. On se propose de préparer le bromure de phénylmagnésium, composé **C**.

a. Quels sont les réactifs à utiliser ?

b. Faire un schéma annoté du montage à utiliser.

c. Quel type de solvant utilise-t-on ? Pourquoi ?

d. Quelles sont les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse ?

e. Indiquer les réactions indésirables et les moyens de les éviter.
L'électronégativité du carbone vaut 2,25 et celle du magnésium 1,31.

f. Quels types de réactivités peut-on prévoir pour les organomagnésiens ?

La préparation du bromure de phénylmagnésium étant terminée, on le traite *in situ*. On ajoute alors par l'intermédiaire d'une ampoule à brome (ou ampoule isobare) le composé **B** (du benzoate d'éthyle C_6H_5-COO-C_2H_5) en proportion de 1 équivalent de **B** pour 2 équivalents du composé **C.**

g. Quelle réaction se produit ?

h. Donner son mécanisme.
La réaction se termine par une hydrolyse en milieu acide.

i. Quel est le composé **D** obtenu après hydrolyse ? Comment s'appelle t-il ?

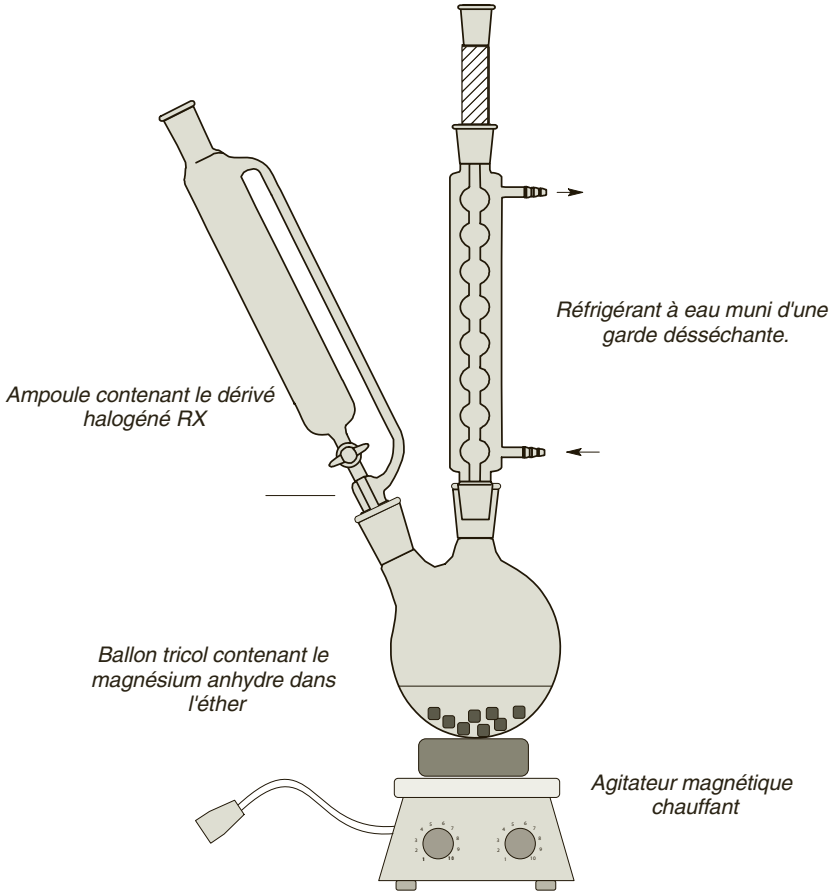
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Il faut utiliser des copeaux de magnésium solide, en présence de bromobenzène (dérivé halogéné). On veillera à décaper les morceaux de magnésium pour faciliter la réaction.

Le choix du solvant est également essentiel et sera discuté à la question c.

b. Le montage choisi est un ballon bicol muni d'un réfrigérant à eau équipé d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée isobare pour verser le dérivé halogéné.

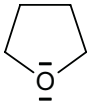
On peut cependant noter que nombre d'auteurs présentent un montage tricol ; la troisième « ouverture » permettant d'agiter le milieu à l'aide d'une agitation mécanique. Ce type de montage est cependant abandonné, car cette agitation est source de problèmes, l'humidité de l'air pouvant pénétrer et gêner la synthèse magnésienne.



c. Le solvant doit être anhydre, et ne doit pas posséder d'hydrogène mobile, ce qui détruirait l'organomagnésien. Il doit également permettre de solubiliser l'organomagnésien en lui cédant des doublets non liants (caractère base de Lewis).

L'éther remplit les deux conditions, ainsi que le THF (tétrahydrofurane) ; on préférera cependant dans cette synthèse le choix du THF, car l'atome d'oxygène est

moins encombré stériquement, ce qui est important vu l'encombrement du cycle phényl du bromobenzène.



tetrahydrofurane

d. Il faut travailler en absence totale d'eau, sinon l'organomagnésien réagit immédiatement et est détruit. La verrerie doit être parfaitement sèche (rinçage à l'éthanol, puis séchage à l'étuve), et le réfrigérant à eau muni d'une garde desséchante (chlorure de calcium par exemple).
Le chauffage doit se faire sans flamme, l'éther étant très inflammable.

e. Nous avons déjà indiqué que l'organomagnésien peut réagir avec l'eau suivant la réaction :

$$RMgX + H_2O \rightarrow RH + \frac{1}{2}MgX_2 + \frac{1}{2}Mg\,(OH)_2$$

On remarque la formation du dihydroxyde de magnésium par l'apparition d'une couleur brune dans le milieu.
Il peut également se produire une réaction parasite connue sous le nom de réaction de duplication de Wurtz : il s'agit d'une réaction entre le dérivé halogéné et l'organomagnésien formé :

$$RMgX+RX \rightarrow R\text{-}R+MgX_2\,.$$

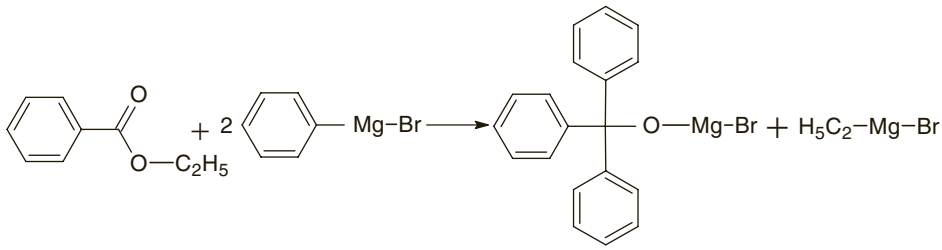
L'un des moyens de l'éviter est d'ajouter le dérivé halogéné goutte à goutte, et de travailler en excès de magnésium.

f. Le carbone étant plus électronégatif que le magnésium, la polarité de la liaison carbone-magnésium est à l'inverse de ce que l'on rencontre habituellement en chimie ; le carbone constitue le site électronégatif :

$$\overset{\delta^-}{R}\text{—}\overset{\delta^+}{Mg}\text{—}X$$

Ce carbone pourra donc attaquer les sites électropositifs en jouant le rôle de nucléophile (réactions de substitutions et d'additions nucléophiles).

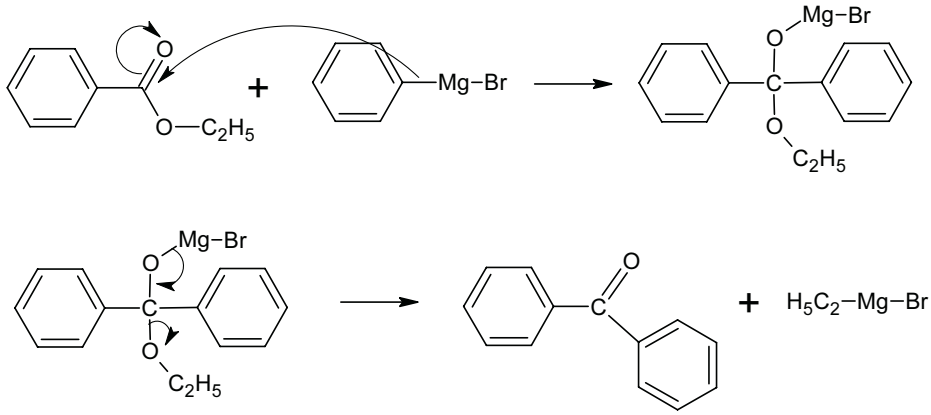
g. Le bromure de phénylmagnésium va réagir avec l'ester par une réaction d'addition nucléophile, et cela à deux reprises. Nous allons donc pouvoir greffer sur l'ester deux nouveaux phényls :



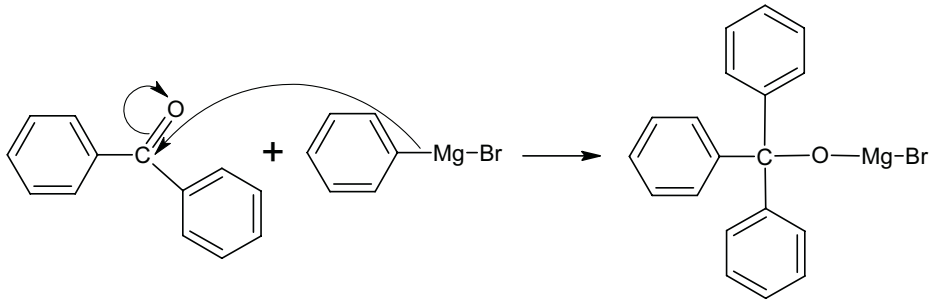
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

h. Le mécanisme peut se décrire en deux grandes étapes, suivant les deux organomagnésiens qui vont successivement intervenir.

Étape 1. Mécanisme d'addition – élimination avec production d'une cétone



Étape 2. Addition nucléophile de la seconde molécule de bromure de phénylmagnésium



i. L'hydrolyse en milieu acide va permettre de synthétiser l'alcool **D**, ici le triphénylméthanol. Cette réaction est d'ailleurs connue pour permettre la synthèse des alcools tertiaires très encombrés.

Exercice 5.2

* * **Exploitation d'une synthèse magnésienne (d'après Centrale, 1993)**

On réalise le montage classique de synthèse magnésienne pour obtenir le bromure de butylmagnésium.

a. Quels sont les deux réactifs principaux de cette synthèse ?

b. Pourquoi l'amorçage de la réaction s'avère-t-il fréquemment difficile à réaliser ? Quelles dispositions préalables proposez-vous pour le faciliter ?

On introduit lentement dans la solution magnésienne une solution d'éthanal dans le THF, puis on réalise une hydrolyse acide du milieu. On obtient un composé **A**.

c. Qualifier la réaction de l'organomagnésien sur l'éthanal.

d. Écrire le mécanisme réactionnel conduisant à **A**.

e. Quelle synthèse conduisant à **A** pourriez-vous proposer à partir de l'hex-1-ène ?

a. On travaille avec le magnésium solide et le 1-bromobutane dans un solvant base de Lewis.

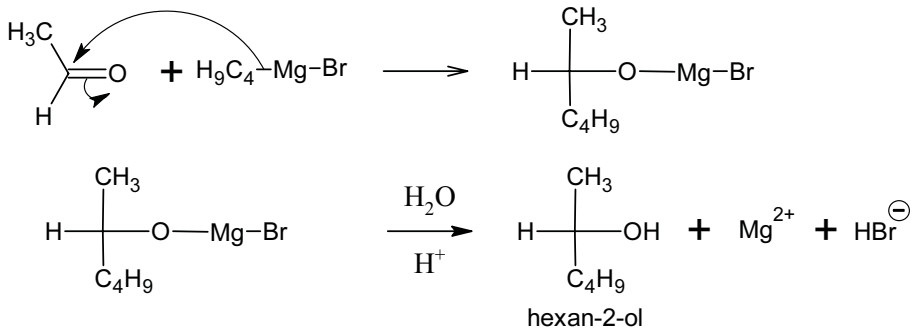
b. Il est fréquent que le magnésium soit recouvert d'une couche d'oxyde (MgO) qui gêne le démarrage de la réaction. Il faut donc, au préalable, décaper ce magnésium.

L'idéal reste de couper le magnésium en petits morceaux, ce qui permet de créer des zones totalement dépourvues d'oxyde (les zones de coupure), mais également d'augmenter la surface de contact entre les réactifs.

La réaction peut également nécessiter un léger chauffage au démarrage (vers 40 – 50 °C) dans un bain d'eau chaude ou à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant ; ensuite, la réaction étant fortement exothermique, il n'est plus nécessaire de chauffer. Il vaut mieux au contraire prévoir un bain d'eau froide pour ralentir la réaction si cette dernière s'emballe.

c. Il s'agit d'une addition nucléophile : le carbone électronégatif de l'organomagnésien attaque le carbone électropositif de la fonction aldéhyde.

d. Donnons le mécanisme entre le bromure de butylmagnésium et l'éthanal :



Nous aboutissons, après l'hydrolyse acide, à la formation de l'hexan-2-ol **A**.

e. Il faut réaliser une hydratation de l'hex-1-ène en suivant la règle de Markovnikov (l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné).

L'addition d'eau en milieu acide sur l'hex-1-ène permettra la formation de l'hexan-2-ol **A**.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 5.3

* Synthèse magnésienne (d'après Mines d'Albi, 2003)

L'utilisation du magnésium en chimie organique remonte au début du XIXe siècle avec la découverte des composés organomagnésiens. Leur intérêt en synthèse organique est considérable. Ils permettent d'obtenir une grande variété de composés ainsi que l'allongement de chaînes carbonées.

Synthèse d'un organomagnésien

a. La découverte des organomagnésiens a valu à leur inventeur le prix Nobel de chimie en 1912. Quel est le nom de ce chimiste français ?

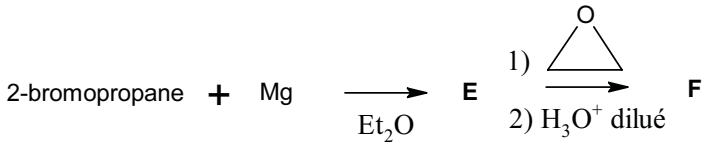
b. À partir de quels réactifs s'effectue la synthèse d'un organomagnésien ?

c. La synthèse d'un organomagnésien s'effectue dans un tricol surmonté d'un réfrigérant. Quel est le rôle de ce réfrigérant ?

Exemple d'utilisation en synthèse organique

La synthèse suivante illustre le grand intérêt des organomagnésiens en synthèse organique. Il s'agit de la synthèse au laboratoire d'un sesquiterpène (molécule odorante en C_{15}) : le calacorène, présent dans le clou de girofle notamment.

Voici une des étapes de cette synthèse.



d. Décrire le mécanisme de la réaction lors de la transformation de **E** vers **F**. Nommer clairement l'ensemble des réactifs et des produits.

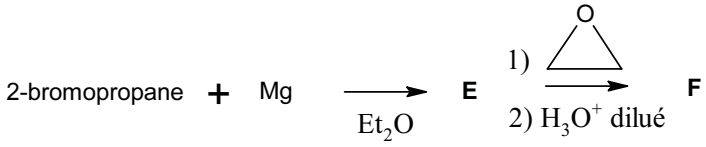
e. Pourquoi l'hydrolyse est-elle réalisée en milieu acide dilué ?

a. Il s'agit de Victor Grignard.

b. On utilise la réaction directe entre le magnésium solide et un halogénoalcane.

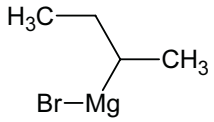
c. Le réfrigérant à eau sert à condenser les vapeurs et à travailler sur un volume constant.

d. Il s'agit de l'action d'un organomagnésien sur un époxyde :

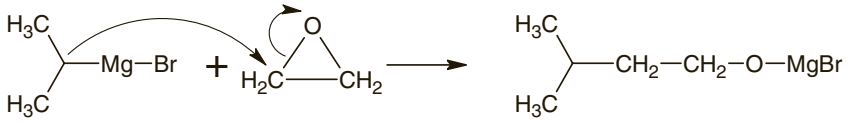


Cette réaction peut être vue comme une substitution nucléophile pour le mécanisme, mais le bilan permet également de dire qu'il s'agit d'une addition.

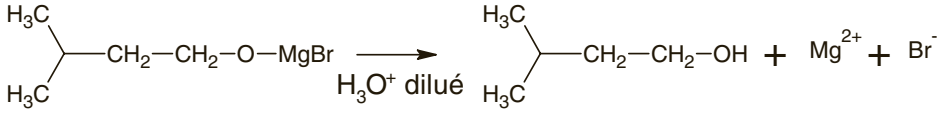
On forme dans un premier temps le bromure de 2-propylmagnésium **E** dans l'éther :



Ce composé agit ensuite sur un époxyde, l'époxyéthane (ou oxyde d'éthylène) pour former le 3-méthylbutan-1-ol **F.**



Bromure de 3-méthylbutanolate magnésium



3-méthylbutan-1-ol

Il s'agit d'une méthode classique de synthèse des alcools avec gain de deux atomes de carbone.

e. Le milieu acide dilué permet d'éviter la précipitation du dihydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Exercice 5.4

* **Synthèse d'un organomagnésien (d'après BTS chimie, 2000)**

La préparation d'un organomagnésien se fait par réaction du magnésium sur un dérivé halogéné.

a. Classer par ordre de réactivité décroissante les dérivés chlorés, bromés et iodés. Justifier.

b. On peut utiliser un étheroxyde comme solvant lors des synthèses magnésiennes. Justifier ce choix en considérant les formules de Lewis de l'étheroxyde et de l'organomagnésien.

a. La réactivité de ces composés vient de la polarisation de la liaison C-X. Or la polarité augmente avec le caractère électronégatif de l'atome d'halogène, caractère rappelé ci-dessous.

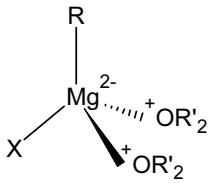
X	Cl	Br	I
Électronégativité	3,1	2,9	2,6

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La réactivité va donc diminuer dans le même ordre : dérivés chlorés > dérivés bromés > dérivés iodés.

b. Les éthers oxydes vont agir en tant que base de Lewis pour solvater l'organomagnésien. L'atome de magnésium possède deux lacunes électroniques, ce qui en fait un acide de Lewis :

Il va donc s'établir entre les doublets non liants de l'atome d'oxygène et les lacunes de l'atome de magnésium des liaisons de coordination. Nous pouvons envisager la structure suivante :



Exercice 5.5

* * **Utilisation d'un organolithien (d'après Centrale, 2003)**

On souhaite transformer la fonction acide carboxylique de **K** en une cétone méthylée pour obtenir le composé **L**.

En notant **K** sous la forme RCOOH, il s'agit d'effectuer la transformation ci-dessous.

K **L**

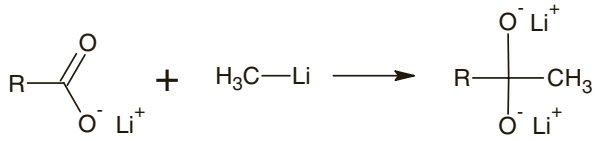
Alors que l'iodure de méthylmagnésium ne permet pas de réaliser cette transformation, l'action de deux équivalents de méthyllithium suivie d'une hydrolyse en milieu acide (MeLi plus réactif que MeMgI) est couronnée de succès.

a. Quelles réactions se produisent entre la fonction acide carboxylique et le méthyllithium ? (On appelle **K'** le produit obtenu).

b. Proposer un mécanisme pour le passage de **K'** à **L** en milieu acide.

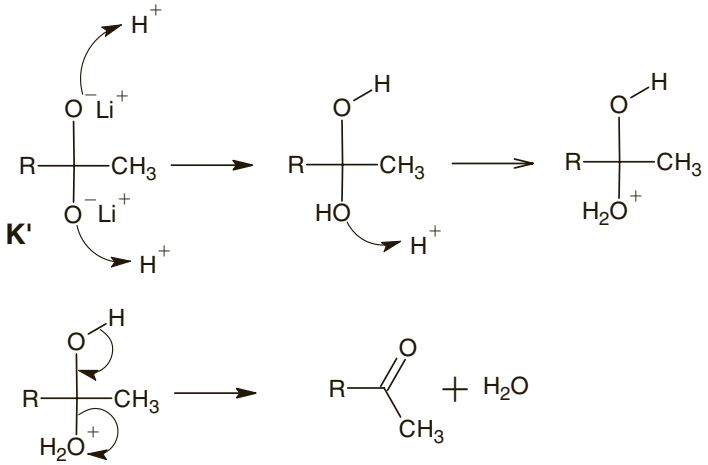
a. Les organolithiens sont de bonnes bases, bien meilleures que les organomagnésiens ; en présence d'un acide carboxylique, ils vont pouvoir arracher l'hydrogène mobile de la fonction COOH et former l'ion carboxylate :

Le méthyllithium est un composé suffisamment nucléophile pour ensuite réagir avec l'ion carboxylate précédemment formé :



K'

b. L'hydrolyse acide permet ensuite de synthétiser la cétone, après passage par un diol :

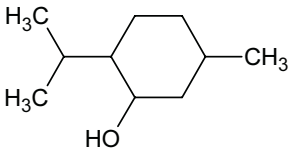


K'

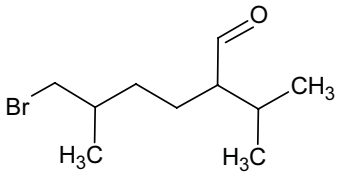
Exercice 5.6

** **Synthèse du menthol (d'après Capes, 1999)**

Le menthol, composé à odeur prononcée de menthe, existe dans l'huile essentielle de menthe poivrée sous forme d'ester. On l'obtient aussi par synthèse. Sa formule est :



La synthèse du menthol utilise le composé **A** ci-dessous :



A

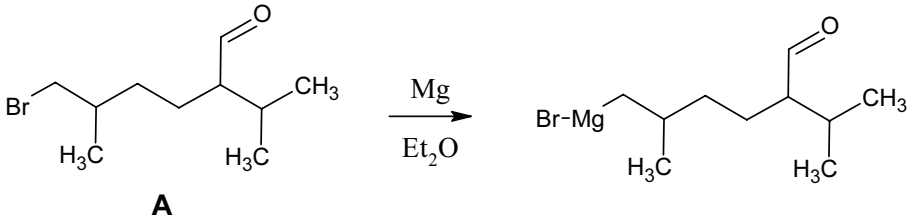
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Si l'on additionne lentement le composé **A** à du magnésium dans l'éther anhydre, et si l'on réalise ensuite une hydrolyse acide du mélange réactionnel, on obtient le menthol.

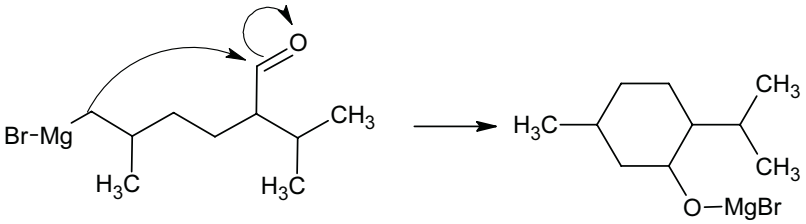
Expliquer sa formation à partir de **A**.

Il s'agit d'un cas très particulier où la réaction va entraîner une cyclisation ; l'atome de carbone lié au groupe MgBr va attaquer le carbone de la fonction cétone situé sur la même molécule. Cette attaque est rendue possible par le repliement de la chaîne carbonée.

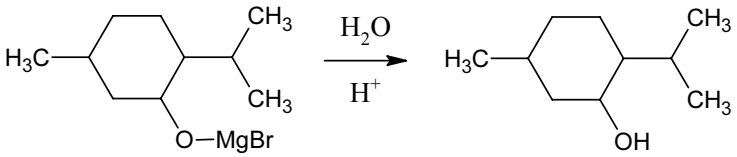
Nous formons tout d'abord l'organomagnésien par une synthèse magnésienne classique :



La seconde étape consiste en l'addition nucléophile sur la fonction cétone :



Ce composé est enfin hydrolysé pour former la fonction alcool :



Exercice 5.7

*
*

Étude de l'acide shikimique (d'après X, 2003)

L'acide shikimique est un intermédiaire métabolique très courant chez les plantes et certains microorganismes. Son nom provient de la plante *shikimi* (en japonais, anis étoilé) dont il est extrait. Son importance a considérablement augmenté ces dernières années, puisque l'industrie pharmaceutique l'utilise comme précurseur de la fabrication d'antiviraux permettant une lutte éventuelle contre certaines pendémies (tel le virus de la grippe aviaire).

On se propose d'étudier la structure de cet acide shikimique à l'aide d'une série d'expériences.

L'acide shikimique traité par quatre équivalents d'iodure de méthylmagnésium dans le diétoxyéthane anhydre produit un dégagement de quatre équivalents de méthane.

Après cette réaction, si l'on fait subir au composé une hydrolyse acide, on récupère l'acide shikimique de départ.

Une étude de spectroscopie montre la présence d'un cycle carboné à six carbones et d'une insaturation.

Une étude en spectrographie de masse donne une composition en $C_7H_{10}O_5$.

a. Donner le mécanisme d'action d'un organomagnésien sur un composé à hydrogène mobile.

b. Comment se nomme cette réaction lorsque la production de gaz est dosée.

c. En déduire le nombre de fonctions oxygénées que comporte cet acide shikimique.

d. Donner une structure possible de l'acide shikimique.

a. L'organomagnésien possède des propriétés basiques qui lui permettent d'agir sur tous les composés présentant un hydrogène mobile.

Avec l'iodure de méthylmagnésium, nous obtiendrons la réaction suivante :

$$H_3C—Mg—I \quad + \quad A—H \quad \longrightarrow \quad CH_4 \quad + \quad A—Mg—I$$

b. Lorsque l'alcane formé est gazeux, un dosage volumétrique permet de connaître la quantité d'organomagnésien utilisée : il s'agit du dosage de Zérévitinov.

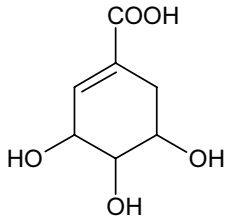
c. Puisque quatre équivalents d'organomagnésien ont réagi sur cet acide, nous en déduisons que cet acide shikimique possède quatre fonctions à hydrogène mobile. L'hydrolyse acide suivant cette réaction confirme bien que ces fonctions ont été régénérées ensuite.

Le nom de l'acide shikimique indique qu'il s'agit d'un acide carboxylique porteur d'une fonction COOH.

La formule brute indiquant la présence de cinq atomes d'oxygène, nous pouvons penser qu'il y a trois fonctions alcools en plus de la fonction acide carboxylique.

d. Sachant qu'il y a un cycle de six atomes de carbone, nous pouvons en déduire une formule possible de cet acide (la position de la double liaison ne peut être déterminée avec précision).

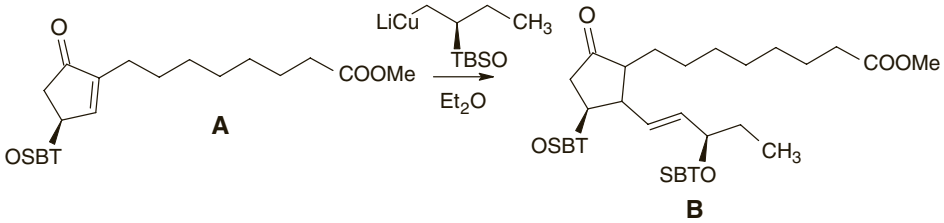
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit



Exercice 5.8

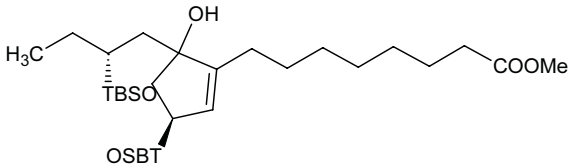
* * **Organocuprates (d'après X, 2004)**

L'adition d'un organocuprate correctement fonctionnalisé permet d'obtenir le composé **B** avec un rendement de 53 % :



Pourquoi les auteurs utilisent-ils un organocuprate et non un organolithien pour cette addition ?

Les organolithiens donneraient un mélange de deux composés : le composé **B** et un composé correspondant à l'adition nucléophile classique d'un organométallique sur la fonction cétone du cycle carboné.



Au contraire, les organocuprates réagissent avec une grande sélectivité sur les insaturations. Le mécanisme n'est pas complètement élucidé, mais les dernières hypothèses penchent en faveur de la formation d'un complexe entre le doublet π de la double liaison et l'organocuprate.

Exercice 5.9

* * **Action d'un organomagnésien sur un composé bifonctionnel (d'après BTS chimie, 2005)**

On fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur la pent-3-ène-2-one. Après hydrolyse, on obtient un mélange renfermant 75 % de 4-méthylhexan-2-one et 25 % d'un produit isomère du précédent.

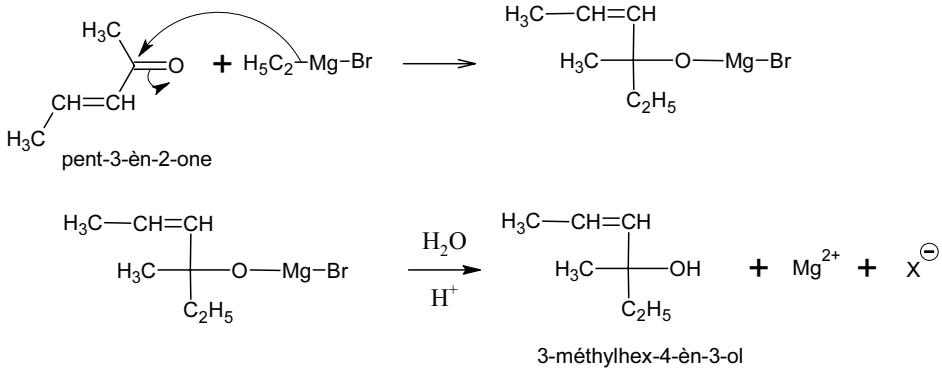
a. Donner la formule et le nom officiel de ce second produit.

b. Proposer un mécanisme pour expliquer cette formation.

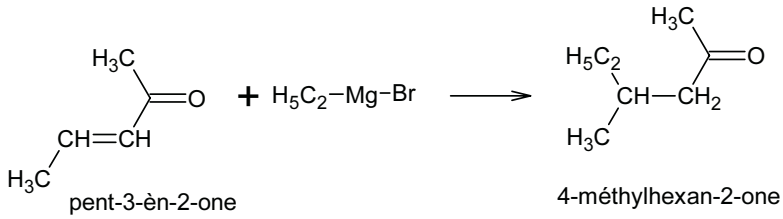
c. Proposer un mécanisme de réaction permettant d'expliquer la formation de la 4-méthylhexan-2-one.

a. Le second produit isomère du précédent correspond à l'addition nucléophile classique d'un organomagnésien sur le carbone d'une fonction carbonylée.
Il s'agit donc du 3-méthylhex-4-èn-3-ol.

b. On forme donc un alcool tertiaire par le mécanisme suivant :



c. Pour former la 4-méthylhexan-2-one, il faut envisager l'action de l'organomagnésien sur la double liaison C=C. Bien que le mécanisme ne soit pas complètement élucidé, comme nous l'avons déjà indiqué, on suppose l'intervention d'un complexe avec le doublet π de la double liaison C=C.
Nous obtenons donc :



Exercice 5.10 : Problème complet (d'après Capes)

*** **Dosage d'un organomagnésien**

On a réalisé une synthèse de bromure d'éthylmagnésium en faisant réagir du bromoéthane (21,8 g) et un excès de magnésium ; le solvant étant l'oxyde de diéthyle. Le volume de la solution magnésienne obtenue est de 180 mL. Pour la doser on en prélève 5,0 mL qui sont versés dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique à 1,0 mol·L^{-1}, contenant de la phénolphtaléine. On observe le virage de l'indicateur acido-basique quand on a ajouté 4,6 mL de soude 1,0 mol·L^{-1}.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Calculer le titre du magnésien.

b. Calculer le rendement de la synthèse sachant que les masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$ sont H = 1,0 ; C = 12,0 ; Br = 79,9.

Réaction avec les dérivés carbonylés

On fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur l'éthanal.

c. Quel produit **A** obtient-on ?

d. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

e. Quel produit **B** obtient-on quand on hydrolyse **A** par une solution de chlorure d'ammonium ? Écrire la réaction.

Synthèse industrielle du 2-phényléthanol

La première synthèse industrielle du 2-phényléthanol, utilisée en parfumerie pour son odeur de rose, a été réalisée en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le 2-chloroéthanol.

f. Quel est le type de la réaction du phénylmagnésium sur l'halogénure d'alkyle ?

g. Pourquoi faut-il deux équivalents de magnésien ?

h. Donner le mécanisme montrant clairement l'intervention des deux équivalents de magnésien.

a. L'organomagnésien va réagir avec les ions oxonium grâce à son caractère basique. Les ions oxonium ont donc été placés en excès, et cet excès est dosé par les ions hydroxydes provenant de la soude.
Écrivons la réaction entre les ions oxonium et l'organomagnésien :

$$\text{R-MgX} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2}\,\text{MgX}_2 + \frac{1}{2}\,\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}\,.$$

Un équivalent d'organomagnésien réagit donc avec un équivalent d'ions oxonium. De même, nous savons qu'un équivalent d'ions hydroxydes (provenant de la soude) réagit avec un équivalent d'ions oxonium.
Nous pouvons donc écrire que :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+\text{ en excès}} = n_{\text{HO}^-\text{ versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+\text{ total}} - n_{\text{RMgX}}\,.$$

Donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{RMgX}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+\text{ total}} - n_{\text{HO}^-\text{ versé}} = \left(C_{\text{H}_3\text{O}^+} \times V_{\text{H}_3\text{O}^+}\right) - \left(C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^-}\right) \\ &= \left(1{,}0 \times 10{,}0 \cdot 10^{-3}\right) - \left(1{,}0 \times 4{,}6 \cdot 10^{-3}\right) \\ &= 5{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.} \end{aligned}$$

Cette quantité était contenue dans un prélèvement de 5,0 mL, soit une concentration de :

$$C = \frac{n_{\text{RMgX}}}{V} = \frac{5{,}4 \cdot 10^{-3}}{5{,}0 \cdot 10^{-3}} = 1{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. On a utilisé pour cette synthèse magnésienne 21,8 g de bromoéthane, soit une quantité théorique de

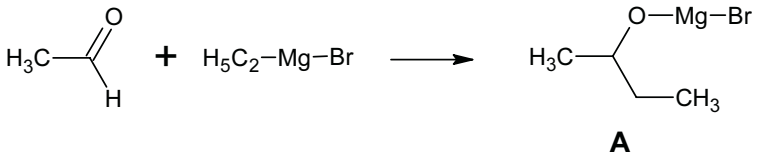
$$n_{\text{th}} = \frac{m}{M} = \frac{21{,}8}{108{,}9} = 0{,}20 \text{ mol.}$$

Nous aurions pu former la même quantité d'organomagnésien lors de la synthèse. Or il ne s'est formé qu'une quantité expérimentale de :

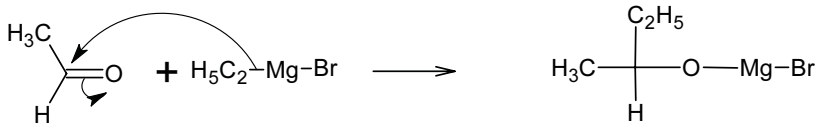
$$n_{\text{exp}} = C \times V = 1{,}1 \times 180 \cdot 10^{-3} = 1{,}98 \cdot 10^{-1} \text{ mol.}$$

Le rendement de la synthèse est donc de $r = \dfrac{1{,}98 \cdot 10^{-1}}{0{,}20} = 0{,}99$, soit 99 %.

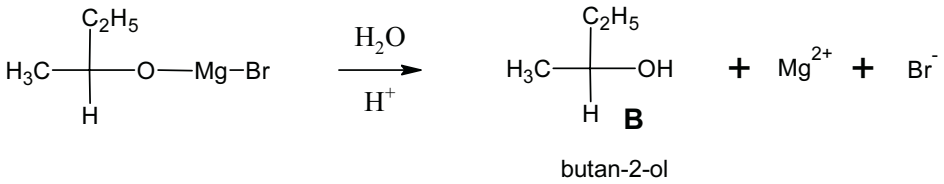
c. Il s'agit d'une addition nucléophile sur la double liaison de l'aldéhyde. On forme donc :



d. Le mécanisme est classique :



e. L'hydrolyse permet de former l'alcool secondaire correspondant, soit le butan-2-ol :

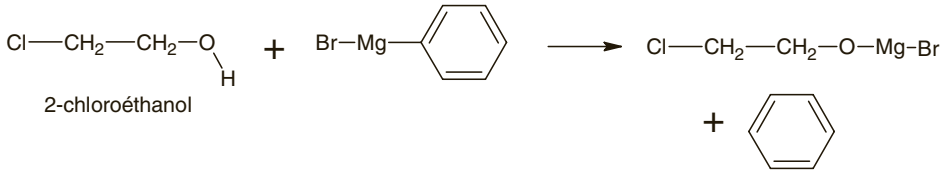


f. Il s'agit d'une substitution nucléophile du magnésien sur le carbone porteur de l'atome d'halogène.

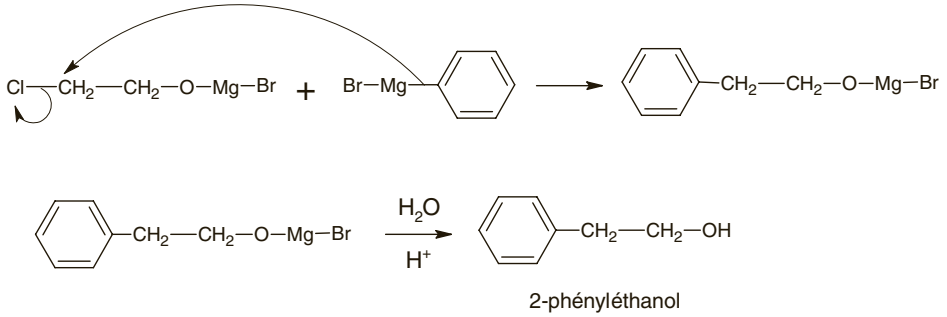
g. Il faut deux équivalents de magnésien car le 2-chloroéthanol possède un hydrogène mobile sur la fonction alcool. Le premier équivalent de magnésien va donc réagir par son caractère basique sur cette fonction, puis le second équivalent va réaliser la substitution nucléophile avec le départ de l'halogènure.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

h. Donnons les deux étapes principales :
Réaction acidobasique entre le magnésien et la fonction alcool :



Substitution nucléophile entre le second équivalent de magnésien et l'atome d'halogène :



Exercice 5.11

* * **Synthèse d'alcools (d'après Capes)**

Les organomagnésiens peuvent réagir avec les aldéhydes et les cétones.

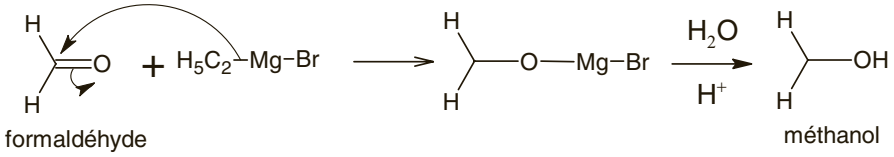
a. Quel intérêt présentent ces réactions ?

b. Choisir trois exemples particuliers permettant d'obtenir les trois classes d'alcool.

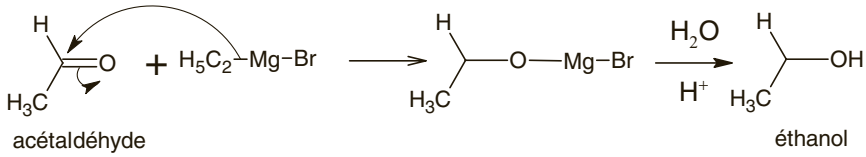
a. Suivant le composé choisi, on peut accéder aux trois classes d'alcool.

b. Le schéma réactionnel ci-dessous présente la synthèse de ces trois classes d'alcool en utilisant à chaque fois le bromure d'éthyl magnésium et un composé carbonylé particulier :

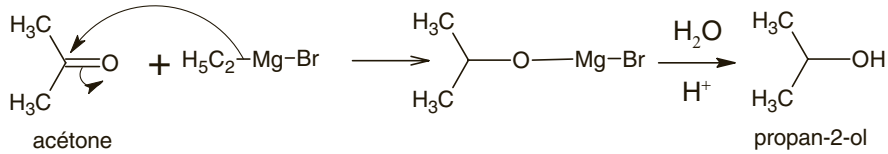
Alcool primaire



Alcool secondaire



Alcool tertiaire



Exercice 5.12

** **Le bromure de butylmagnésium (d'après Agrégation 2003)**

La première étape de la synthèse du bombykol, phéromone sexuelle du bombyx du mûrier, nécessite l'emploi de bromure de butylmagnésium.

a. Pourquoi doit-on synthétiser ce réactif juste avant son emploi.

b. En justifiant brièvement la réponse, indiquer quelles doivent être les propriétés du solvant choisi pour la synthèse du bromure de butylmagnésium.

c. Citer deux méthodes permettant de doser le bromure de butylmagnésium.

a. Les organomagnésiens sont des composés très réactifs qui peuvent donc être facilement détruits par des molécules présentes dans le milieu : réaction avec l'eau et le dioxyde de carbone notamment.

b. Les solvants choisis pour les synthèses magnésiennes doivent réunir certaines caractéristiques :

- Être un solvant aprotique, c'est-à-dire non donneur de protons, car les organomagnésiens étant des bases très fortes, ils réagiraient immédiatement avec le solvant ;
- Ne pas posséder de sites électrophiles de par le caractère nucléophile des organomagnésiens ;
- Être une base de Lewis, pour pouvoir céder un (ou plusieurs) doublet(s) électronique(s) à l'organomagnésien, et ainsi le solvater.

D'après toutes ces caractéristiques, on emploie fréquemment l'éther ou le THF.

c. Il existe plusieurs méthodes permettant de doser un organomagnésien :

- Dosage acido-basique en présence d'un acide ;
- Dosage par le diiode en retour : le diiode réagit avec l'organomagnésien, puis l'excès de diiode est dosé par le thiosulfate.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

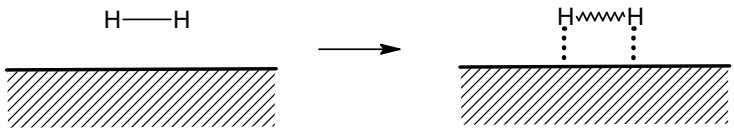
6 Les alcènes (II)

Ce qu'il faut savoir

Peut-on diminuer le nombre d'insaturations d'un alcène ?

Il est possible de diminuer le nombre de doubles liaisons d'un alcène en effectuent une addition d'atome d'hydrogène, donc une hydrogénation. Il suffit de mettre en présence l'alcène et du dihydrogène gazeux en présence d'un catalyseur comme le nickel de Raney (Alliage de nickel et d'aluminium ayant subi un traitement basique).

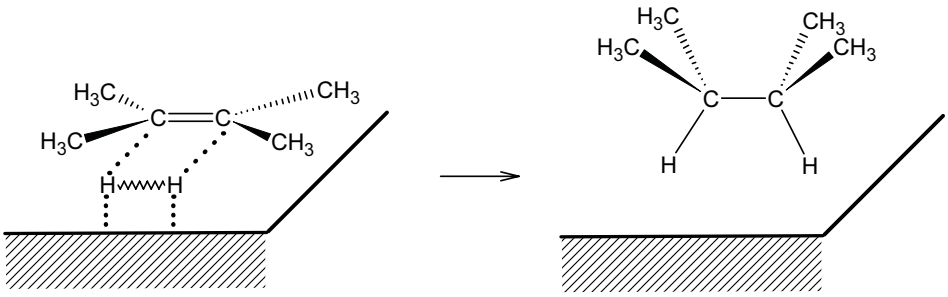
Le catalyseur permet une chimisorption du dihydrogène gazeux à sa surface en affaiblissant la liaison entre les atomes d'hydrogène.



Surface du catalyseur

Il s'agit donc d'une catalyse hétérogène.

L'hydrogénation se fait en *syn* : les deux atomes s'additionnent du même coté de la double liaison. La réaction est donc stéréosélective. Même si les atomes d'hydrogène se positionnent du même coté de la double liaison, l'alcène peut se présenter de deux façons près du catalyseur, et on peut obtenir au final un mélange de deux produits qui formeront un couple d'énantiomères.



Cette réaction est très sensible à l'encombrement stérique de la double liaison : la vitesse de réaction diminue en fonction de l'encombrement stérique de la double liaison.

Quel est l'intérêt de cette réaction d'hydrogénation ?

L'intérêt de cette réaction est double :

- Industriel :
  Le point de fusion des composés augmente quand le nombre d'insaturations diminue. En hydrogénant des huiles végétales, on augmente ainsi leur point de fusion. De liquide à température ambiante, elles deviennent solides : c'est le principe de fabrication des margarines qui allient l'intérêt nutritionnel des acides gras insaturés végétaux avec la consistance du beurre animal.
- Analytique :
  En mesurant le volume de dihydrogène utilisé, donc la quantité, on arrive à en déduire le nombre d'insaturations que possédait le composé, mais pas leur position.

Les alcènes peuvent-ils être oxydés ?

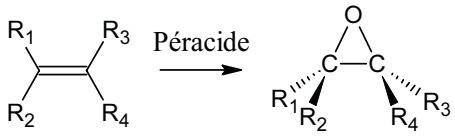
Les alcènes peuvent subir deux types d'oxydation :

- Oxydations ménagées : à terme, il y aura création d'un diol par la présence de deux fonctions alcools en lieu et place de la double liaison C=C.
- Oxydations dures : la double liaison sera clivée pour engendrer deux dérivés carbonylés, aldéhydes ou cétones.

Comment réalise-t-on une oxydation ménagée ?

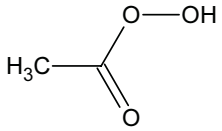
Il existe deux grandes réactions, l'une utilisant un peracide, l'autre du permanganate dilué à froid ou du tétraoxyde d'osmium.

- Utilisation d'un peracide :
  L'utilisation de peracides permet d'obtenir des époxydes, éther oxydes cycliques. Le cycle de trois atomes est très tendu et instable, ce qui rend ces composés très réactifs, et en fait des intermédiaires de synthèse très utilisés.



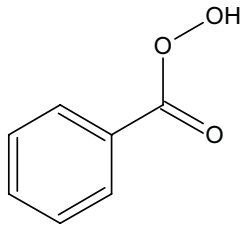
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Voici quelques-uns des peracides utilisés :

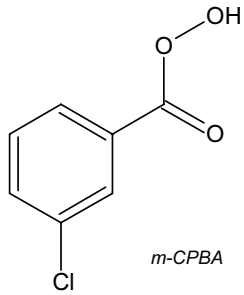


Acide péroxyéthanoïque

(ou péracétique)

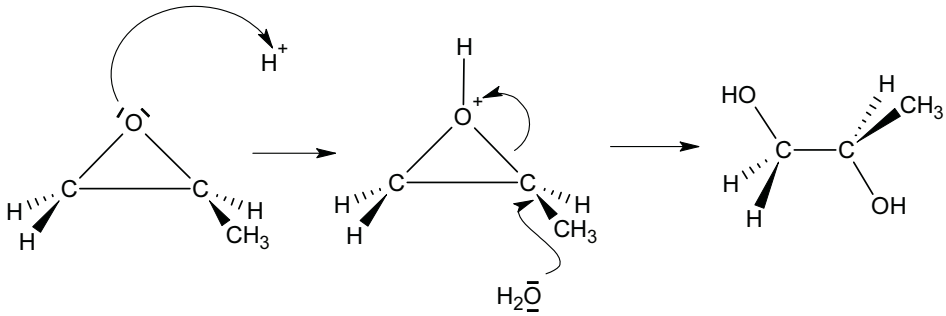


Acide péroxybenzoïque



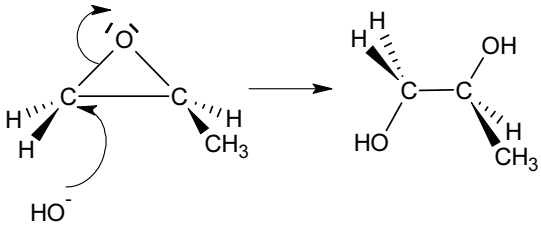
m-CPBA

L'époxyde peut ensuite être ouvert soit en milieu acide, soit en milieu basique :
Ouverture du cycle en milieu acide



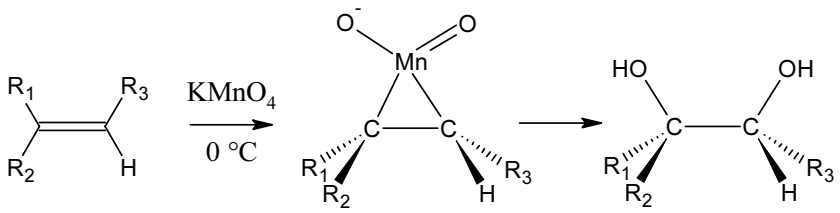
Ion oxonium cyclique

On constate que l'eau attaque le carbone le plus substitué (le plus proche du carbocation le plus stable) : réaction régiosélective.
Le diol obtenu est en anti, et on parle donc d'anti-dihydroxylation : réaction stéréospécifique et régiosélective.
Ouverture du cycle en milieu basique



Le mécanisme est celui d'une SN2 avec attaque nucléophile directe par l'ion hydroxyle. On constate que l'ion hydroxyde attaque le carbone le moins substitué (le moins encombré) : réaction régiosélective.
La réaction est encore une anti-dihydroxylation : réaction stéréospécifique et régiosélective.

- Utilisation du permanganate dilué à froid ou du tétraoxyde d'osmium :
  On obtient cette fois la formation d'un diol par addition de deux fonctions hydroxyles OH sur les carbones de la double liaison.
  Le mécanisme fait intervenir un transfert circulaire, ce qui explique que l'addition soit syn.



  On obtient le même résultat avec un mécanisme très semblable par utilisation du tétraoxyde d'Osmium OsO_4^-. Son coût très élevé et sa toxicité entraînent son utilisation en tant que catalyseur avec d'autres oxydants tels que l'eau oxygénée H_2O_2.

Quelle différence fondamentale présentent ces différentes oxydations ménagées ?

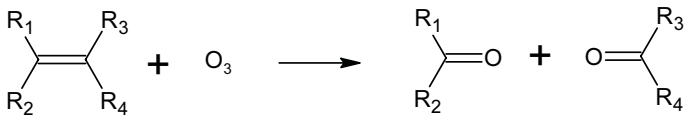
Suivant le réactif, on peut obtenir dans le cas des peracides une antidihydroxylation, et dans le cas du tétraoxyde d'osmium une syndihydroxylation.

De plus, avec les peracides, l'époxyde formé peut être ouvert soit en milieu acide, soit en milieu basique. Dans le premier cas, l'eau attaque le carbone le plus substitué (celui qui ressemble le plus au carbocation le plus stable), alors que dans le deuxième cas, les ions hydoxyde attaquent le carbone le moins encombré stériquement.

Comment réalise-t-on une coupure oxydante ?

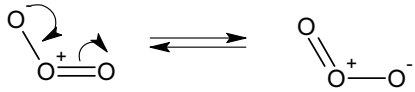
Il faut utiliser soit du permanganate concentré et à chaud, soit de l'ozone :

- Permanganate concentré et à chaud :
  Le bilan est le même que celui de l'ozonolyse développé ci après.
- Ozone :
  Il s'agit d'une coupure oxydante qui s'opère au niveau des doubles liaisons C=C en créant des composés carbonylés (aldéhydes et cétones). Cette réaction est donc utilisée en laboratoire pour identifier la position des doubles liaisons par analyse des produits formés.

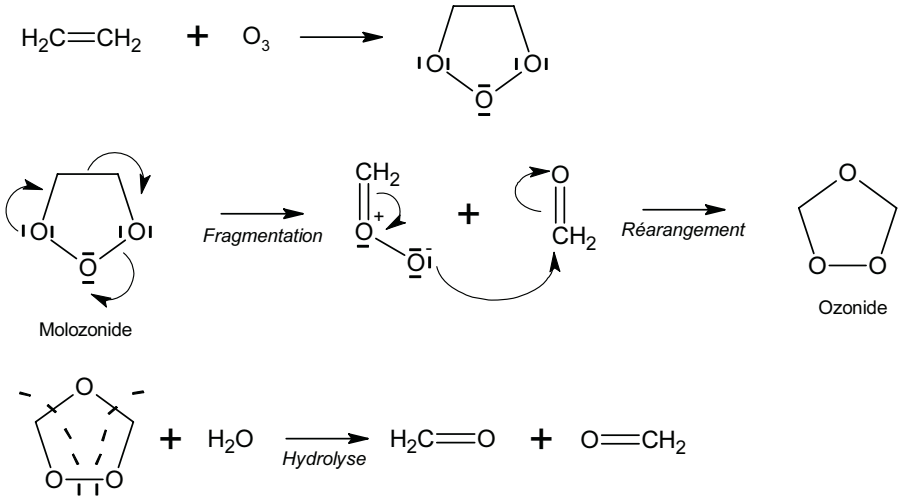


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Le réactif employé est l'ozone O_3 qui est formé par décharge électrique dans le dioxygène.



L'action de l'ozone forme un molozonide instable qui se réarrange immédiatement en ozonide, puis l'hydrolyse forme les composés carbonylés.

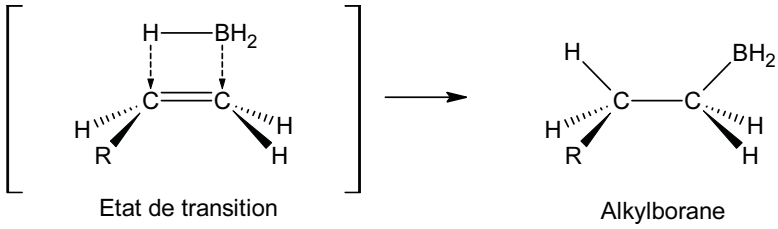


Quel est l'intérêt de l'hydroboration d'un alcène ?

L'hydroboration permet, au même titre que les additions radicalaires rencontrées en première année, d'effectuer des additions en anti-Markovnikov. Le réactif utilisé est le borane de formule BH_3.

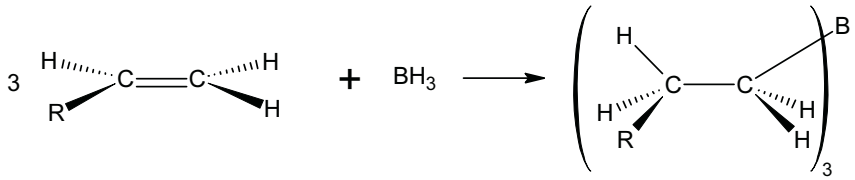
L'hydroboration permet de former dans un premier temps des alkylboranes, plus exactement des trialkylboranes.

Il se forme l'équivalent d'un ion ponté (mais ici non chargé).



Le borane se place sur le carbone le moins substitué, donc le moins encombré.

Cette réaction se reproduit deux fois, soit un bilan de trois alcènes qui réagissent avec une seule molécule de borane, pour former un trialkylborane.



Ces trialkylboranes pourront ensuite servir en synthèse anti-Markovnikov :

– S'ils sont traités par un oxydant, nous formerons des alcools ;

– S'ils sont traités par un dihalogène, nous formerons des halogénoalcanes.

Exercice 6.1

*** **Réactions du butadiène (d'après Agrégation 2000)**

a. Définir les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique.

b. Qu'appelle-t-on postulat de Hammond ?

c. Dans quels cas peut-on dire que la cinétique d'une réaction élémentaire est contrôlée par la stabilité des produits ou par l'interaction des réactifs ?

La réaction en solution d'un équivalent de HCl sur le buta-1,3-diène peut donner a priori trois régioisomères **A, B** et **C.**

Dans la première partie de l'exercice, les questions seront discutées par les méthodes de la chimie classique, sans faire appel aux notions orbitalaires.

d. Donner les formules de **A, B** et **C.**

e. En fait, seuls les régioisomères **A** et **B** sont obtenus en quantités appréciables. Expliquer pourquoi en donnant le mécanisme de leur formation.

f. Si la réaction est effectuée à – 60 °C, on obtient **A** et **B** dans les proportions respectives de 80 % et 20 %. Si on laisse le mélange à la température ambiante, ces proportions tendent à s'inverser pour donner 20 % de **A** et 80 % de **B**. Que signifie ce résultat ?

Dans la seconde partie de l'exercice, on utilise les données fournies en fin d'énoncé sur les orbitales moléculaires (OM) de type π de systèmes permettant de discuter les réactions de formation de **A, B** et **C.**

g. Donner l'expression mathématique de l'OM occupée de plus haute énergie (HO) et de l'OM vacante de plus basse énergie (BV) du buta-1,3-diène. Préciser la nature des orbitales Φ_i qui y figurent.

h. Définir et calculer l'énergie de résonance (ou de délocalisation) du buta-1,3-diène.

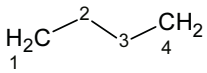
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

i. Expliquer la formation préférentielle de **A** à basse température.

j. Comment applique-t-on dans la discussion de ce mécanisme les notions des questions b et c ?

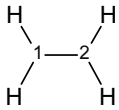
Données :

Les tableaux ci-dessous donnent les énergies et les coefficients des différentes OM (les énergies sont en eV).



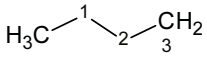
buta-1,3-diène

E	1	2	3	4
−14,37	0,35	0,48	0,48	0,35
−12,80	0,54	0,37	−0,37	−0,54
−8,11	0,64	−0,47	−0,47	0,64
−5,75	−0,49	0,73	−0,73	0,49



éthylène

E	1	2
−13,55	0,63	0,63
−7,65	0,83	−0,83



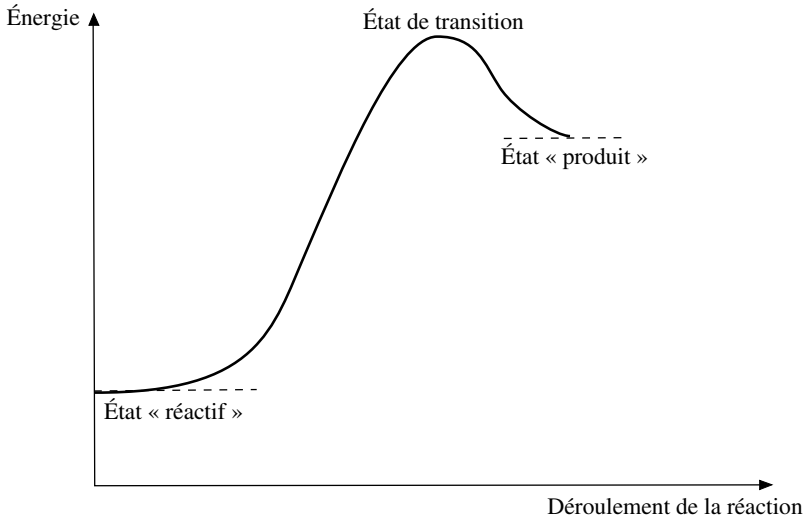
Butényle

E	1	2	3
−13,81	0,36	0,60	−0,47
−10,83	−0,75	−0,03	0,70
−6,54	−0,61	0,86	−0,57

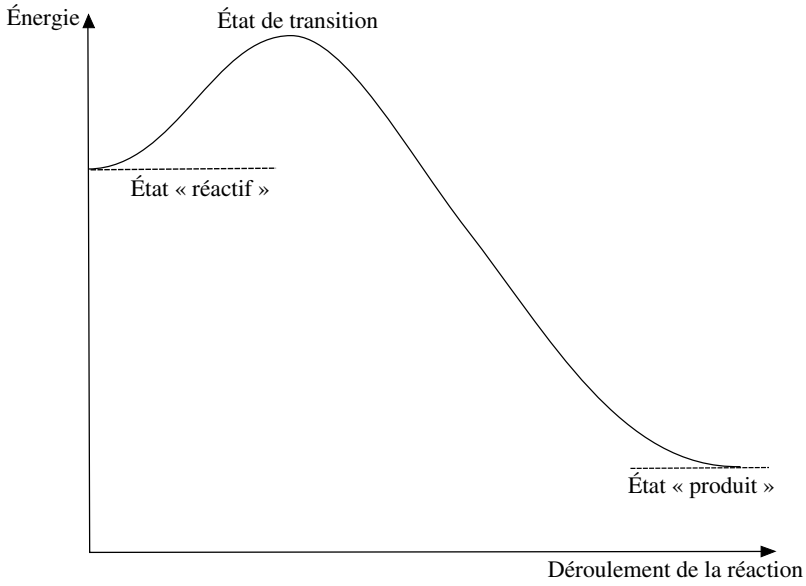
a. Le contrôle cinétique indique que le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.
Le contrôle thermodynamique indique que le produit le plus abondant est le plus stable.

b. Le postulat de Hammond permet de discuter de l'orientation d'une réaction en s'intéressant non pas à l'état de transition, mais en fonction des cas, directement aux produits ou aux réactifs.
Hammond s'occupe de l'étape limitante d'une réaction complexe, ou à l'unique étape d'une réaction élémentaire.

- Si l'étape est endothermique, Hammond postule que l'état de transition très élevé énergétiquement ressemble structurellement aux produits.
  Il s'agit du cas le plus fréquent.



- Si l'étape est exothermique, Hammond postule maintenant que l'état de transition est de faible énergie, et ressemble structurellement aux réactifs.

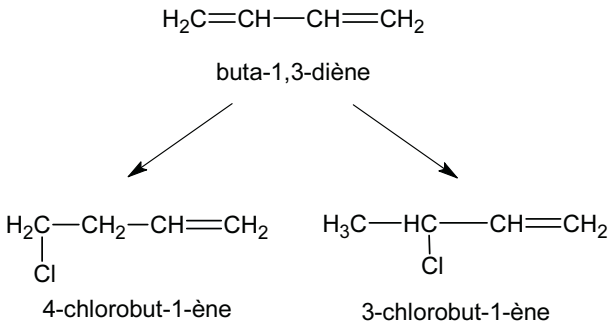


c. À la lumière des deux premières réponses, nous devons donc distinguer deux cas :

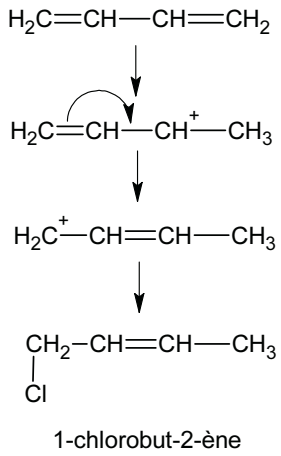
- Pour une étape endothermique pour laquelle l'état de transition ressemble aux produits, le contrôle se fait sur le produit formé qui doit être le plus stable.
- Pour une étape exothermique pour laquelle l'état de transition ressemble aux réactifs, le contrôle se fait sur l'interaction des réactifs.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Lors de cette réaction, nous obtenons facilement les deux premiers régioisomères correspondant à l'addition de la molécule HCl sur la double liaison C=C.



Pour obtenir le troisième régioisomères, il faut faire intervenir un déplacement de la charge positive du carbocation.

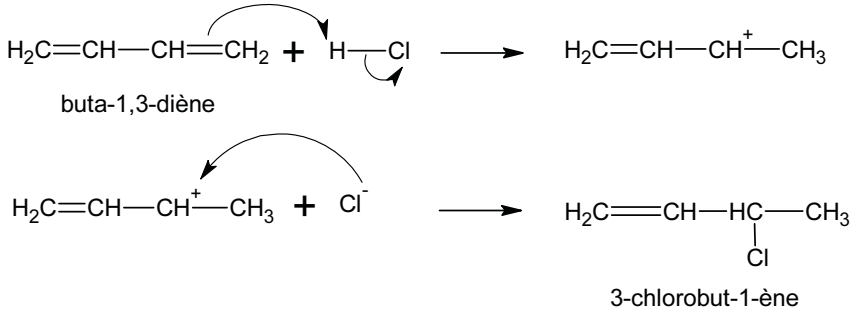


Nous pouvons noter que ce troisième composé existe sous deux diastéréoisomères, *Z* et *E*.

> **Remarque**
> À ce stade de la résolution de l'exercice, il est impossible d'attribuer à l'une de ces trois formules l'identification **A, B** ou **C**.

e. L'un des régioisomère correspond à l'addition électrophile classique sur une double liaison, addition qui obéit à la règle de Markovnikov : le nucléophile se positionne sur le carbone le plus substitué. Il s'agit donc du 3-chlorobut-1-ène.

Le mécanisme est classique, déjà largement abordé en première année :



Il est donc raisonnable de penser que le régioisomère **C** correspond à l'addition en anti-Markovnikov, ce qui explique qu'il ne soit formé qu'en quantité négligeable. Il s'agit donc du 4-chlorobut-1-ène.

Le dernier des trois composés formé est donc le 1-chorobut-2-ène, dont le mécanisme de formation est le même, si ce n'est l'intervention au départ de la théorie de la mésomérie pour expliquer le déplacement de la charge du carbocation déjà évoqué.

f. Tout d'abord, l'inversion des proportions en fonction de la température indique que l'on change de contrôle : à basse température, on est en contrôle cinétique, à haute température en contrôle thermodynamique.

En effet, le contrôle cinétique correspond à une réaction exothermique, réaction qui est donc favorisée si la température est faible.

Le contrôle thermodynamique correspond à une réaction endothermique qui est donc favorisée par une température élevée.

Le produit **A** est donc formé sous contrôle cinétique, le produit **B** sous contrôle thermodynamique.

Le produit **B** étant le plus stable, il s'agit de l'alcène le plus substitué, donc le 1-chlorobut-2-ène. Le produit **A** est donc le 3-chlorobut-1-ène.

g. La structure du buta-1,3-diène montre l'existence de 4 électrons π délocalisés sur l'ensemble de la molécule. La lecture du tableau fourni indique l'existence de quatre OM.

Nous en déduisons facilement que les OM d'énergies –14,37 eV et –12,80 eV sont occupées, alors que celle de –8,11 eV et –5,75 eV sont vacantes.

La haute occupée (HO) a donc une énergie de –12,80 eV, et la basse vacante (BV) une énergie de -8,11 eV.

Leurs expressions mathématiques se déduisent là encore du tableau fourni :

HO $\quad E = -12{,}80$ eV $\quad \Psi_{HO} = 0{,}54\varphi_1 + 0{,}37\varphi_2 - 0{,}37\varphi_3 - 0{,}54\varphi_4$

BV $\quad E = -8{,}11$ eV $\quad \Psi_{BV} = 0{,}64\varphi_1 - 0{,}57\varphi_2 - 0{,}47\varphi_3 + 0{,}64\varphi_4$

Où Ψ représente l'orbitale moléculaire, φ l'orbitale atomique de l'atome et le coefficient mathématique son poids statistique (c'est-à-dire sa contribution dans l'OM).

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

h. Les quatre électrons π sont placés sur les deux premières OM, soit les OM liantes. Ceci va apporter au système une grande stabilité énergétique que nous allons mesurer par l'énergie de résonance de ce système.

Elle se détermine par la différence entre l'énergie du système conjugué (ici le buta-1,3-diène) et celle d'un système équivalent de référence possédant le même nombre de doubles liaisons non conjuguées (ici, deux molécules d'éthylène).

Les énergies de chaque molécule se calculent en utilisant les énergies des OM occupées par des électrons, multipliées par le nombre d'électrons qui les occupent :

Énergie du buta-1,3-diène $E_1 = (2 \times -14{,}37) + (2 \times -12{,}80) = -54{,}34$ eV

Énergie de référence $E_2 = 2\,(2 \times -13{,}55) = -54{,}20$ eV

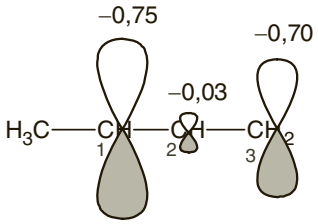
Énergie de résonance $E_1 - E_2 = -54{,}34 - (-54{,}20) = -0{,}14$ eV

i. Nous devons prendre en compte le contrôle orbitalaire de cette réaction de formation de **A.** Les OM du carbocation dans la théorie de Huckel sont données par le tableau du butényle fourni dans l'énoncé.

Lors de la formation de **A**, l'ion chlorure Cl^- va attaquer le carbocation en jouant le rôle de nucléophile. Le carbocation joue donc le rôle d'électrophile lors de cette attaque.

La théorie des orbitales frontières nous indique que le recouvrement maximum doit avoir lieu entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile. Or la BV du carbocation correspond à l'OM d'énergie $-10{,}83$ eV.

Le contrôle orbitalaire d'une réaction nous indique que le recouvrement entre les orbitales frontières doit être maximum, c'est-à-dire que le recouvrement de la HO de l'ion chlorure doit se faire sur le site du carbocation présentant le plus grand coefficient dans la BV. Le site n° 1 présente un coefficient de -0,75 le plus élevé de cette BV. C'est donc sur lui que se fera l'attaque de l'ion chlorure, ce qui correspond bien à la structure finale du produit **A**.



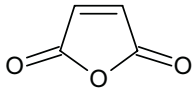
j. La formation du carbocation étant endothermique, le postulat de Hammond nous indique que l'état de transition est proche structurellement au carbocation. Le carbocation préférentiellement formé est donc celui de plus basse énergie, donc le plus stable, c'est-à-dire le carbocation le plus substitué. Là encore, nous retrouvons la formation de **A** comme nous l'indiquait la règle de Markovnikov.

Exercice 6.2

** **Réaction de cycloaddition (d'après X 2004)**

Le furane **A** est susceptible de réagir en tant que diène dans la réaction de Diels-Alder. Ce type de réaction permet notamment de protéger momentanément la double liaison de l'anhydride maléique **B**.

A



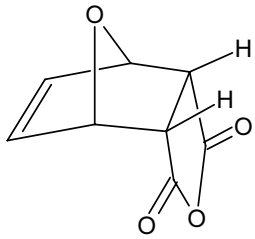
B

a. Écrire l'équation de la réaction entre les composés **A** et **B**.

b. D'après le tableau des OM fourni, indiquer quelle est l'OM la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV)

c. Quelles orbitales frontières interagissent de façon prépondérante lors de l'approche de ces deux réactifs ?

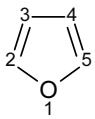
Le mélange chauffé pendant 30 minutes à 40 °C dans l'acétonitrile conduit au produit de réaction 3endo :



d. Comment peut-on interpréter la formation du composé 3endo ?

e. Représenter le composé 3exo.

Données :

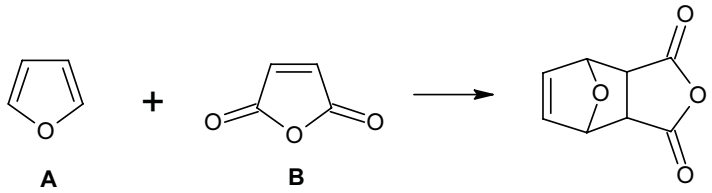


Atomes \ E des OM	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
0	0,84	0,44	0,00	0,32	0,00
2	0,33	–0,19	–0,60	–0,60	0,37
3	0,20	–0,60	–0,37	0,31	–0,60
4	0,20	–0,60	0,37	0,31	0,60
5	0,33	–0,19	0,60	0,60	–0,37

(Les indices des énergies des OM sont par ordre croissant d'énergie.)

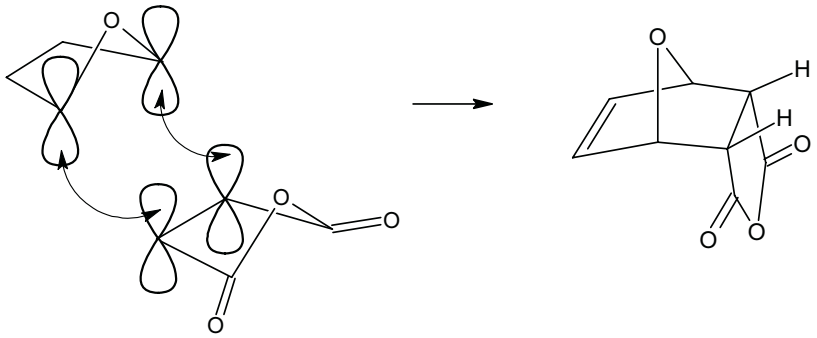
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



b. Le furane **A** joue le rôle d'un diène cyclique alors que l'anhydride maléique joue le rôle d'un diénophile. C'est donc la haute occupée (HO) du diène qui va interagir avec la basse vacante (BV) du diénophile :

> **Remarque**
> Il semble que dans certains cas, ce soit la BV du diène qui réagisse avec la HO du diénophile ; On parle alors de demande inverse d'électrons. Le sujet ne le précisant pas, nous nous plaçons donc dans le cas général.



c. La formation du composé endo peut s'expliquer de deux manières :

- La formation du composé endo est favorisée par effet stérique, l'approche du diénophile étant facilité.
- Les deux composés se trouvant du même coté du plan des liaisons, il y a apparition d'interactions secondaires, c'est-à-dire que les OM des atomes 3 et 4 du furane **A** vont se recouvrir avec certaines OM du diénophile **B**. Ces interactions secondaires vont alors favoriser le composé endo.

Exercice 6.3

* * **Action du permanganate (d'après Capes)**

On fait réagir du permanganate de potassium concentré et à chaud sur le 2-méthylbut-2-ène.

a. Quels sont les produits obtenus ?

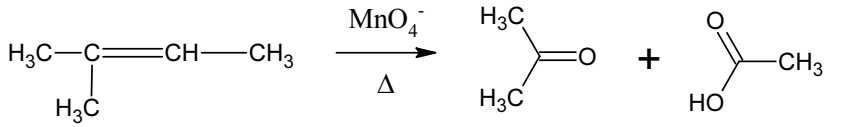
On fait maintenant réagir du permanganate très dilué sur le (*Z*) but-2-ène.

b. Quel est le produit final de la réaction ? Préciser sa stéréochimie.

c. Comment pourrait-on expliquer simplement cette stéréochimie ?

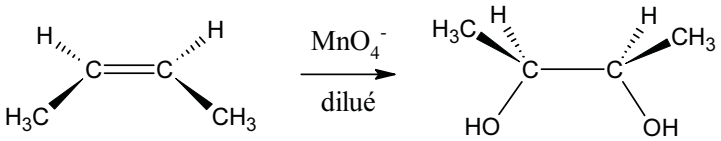
d. Quel(s) serait (seraient) le (les) produit(s) obtenu(s) si on remplaçait le (*Z*) but-2-ène par le (*E*) but-2-ène ?

a. Le permanganate concentré et à chaud entraîne une coupure oxydante de la double liaison des alcènes. On forme donc deux dérivés carbonylés, un aldéhyde et une cétone. Mais la présence des ions permanganate dans le milieu va immédiatement oxyder l'aldéhyde en acide carboxylique, et nous formerons finalement :



b. L'action du permanganate dilué entraîne cette fois une syndihydroxylation, c'est-à-dire la formation d'un diol vicinal avec les deux fonctions alcools greffées du même coté de la double liaison.

Nous obtenons donc le produit suivant :

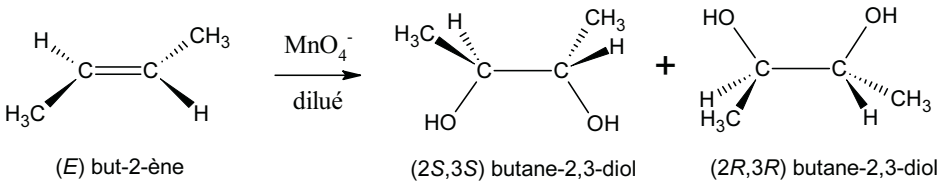


Quel que soit la face de l'alcène sur laquelle a lieu l'addition des deux groupements hydroxyle, nous obtenons toujours et uniquement le (*2R, 3S*).

Cette réaction est donc stéréospécifique syn, puisqu'elle permet la production d'un seul isomère à partir de l'isomère (*Z*).

c. Bien que le mécanisme ne soit pas au programme, on peut penser à une cycloaddition, c'est-à-dire à la formation d'un intermédiaire cyclique mettant en jeu l'ion permanganate et la double liaison C=C.

d. Avec le composé (*E*) comme réactif, l'addition des deux fonctions alcools n'est plus équivalente suivant la face sur laquelle elle se produit. Il se forme donc un mélange de deux composés comme montré ci-dessous :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Il s'agit donc d'un couple d'énantiomères formé dans des proportions équivalentes, soit un mélange racémique.

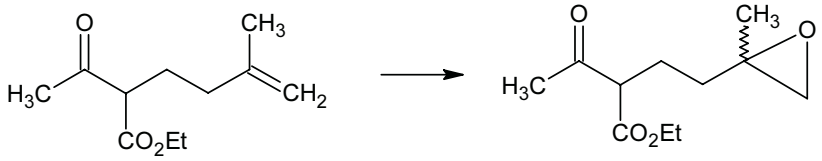
Exercice 6.4

*
*

Étude d'une étape de la synthèse de la frontaline (d'après Agrégation)

Nous étudions une étape de la synthèse de la frontaline, phéromone utilisée par une espèce de scarabée.

L'étape étudiée est reproduite ci-dessous :



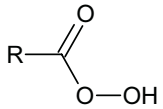
a. Comment s'appelle le groupe fonctionnel formé au cours de la réaction ?

b. Proposer un réactif permettant d'effectuer cette transformation.

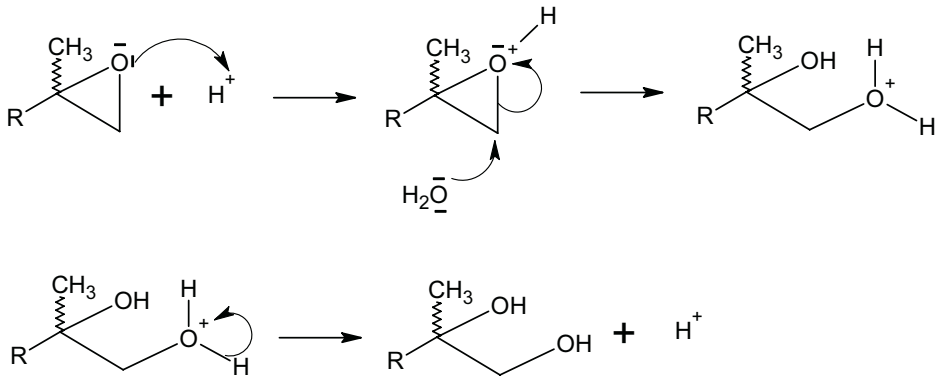
c. Un milieu acide catalyse l'ouverture du cycle par un nucléophile ; Écrire, pour illustrer cette propriété, le mécanisme d'hydrolyse en milieu acide de ce cycle.

a. Ce groupe nouvellement crée est un époxyde (ou cyclooxapropane).

b. Les réactifs les plus communément employés sont les peroxoacides (ou acides peroxycarboxyliques) :



c. L'ouverture d'un époxyde en milieu acide nécessite le catalyseur H^+ pour former un ion oxonium cyclique, qui sera ensuite attaqué par une molécule d'eau :

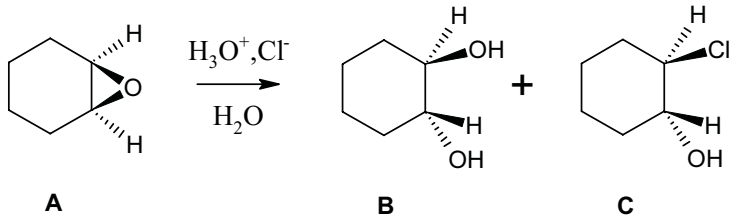


La dernière étape permet la régénération du catalyseur H^+.

Exercice 6.5

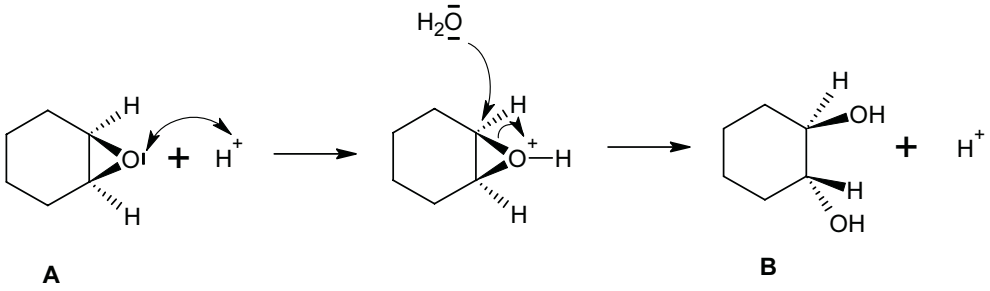
Ouverture d'un époxyde (d'après Mines et Ponts 2005)

Traité par une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique, l'époxycyclohexane **A** donne deux produits : le trans-2-chlorocyclohexanol **C** et le trans-cyclohexane-1,2-diol **B**.

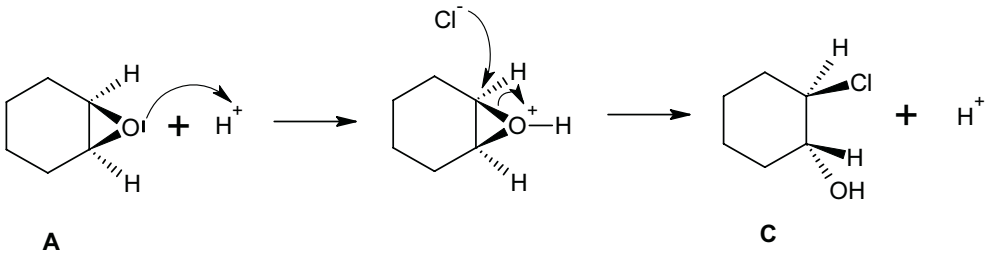


Expliquer la formation de ces deux composés **B** et **C**.

Le composé **B** se forme par le mécanisme classique d'ouverture d'un époxyde en milieu acide de type SN2, ce qui engendre la création d'un diol en anti :



Le composé **C** se forme lui aussi par une SN2, mais le nucléophile est dans ce cas l'ion chlorure :



Remarque

Les deux carbones porteurs de la fonction époxyde étant équivalents, nous n'avons pas ici à nous préoccuper d'une quelconque régiosélectivité de l'attaque par le nucléophile.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 6.6

*
* **Le zinc en chimie organique (d'après Mines et Ponts 2006)**

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

a. Donner la formule semi-développée de **A**.

On effectue une ozonolyse de **A** en présence de zinc et d'acide éthanoïque.

b. Quels sont les produits obtenus ?

c. Quels seraient les produits obtenus en absence de zinc ?

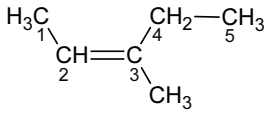
On va utiliser cette réaction afin de déterminer la position de la double liaison C=C dans un alcène, après identification des produits obtenus. L'ozonolyse suivie d'hydrolyse d'un alcène **B** conduit à une cétone chirale de formule $C_6H_{12}O$ et à la cétone **D** représentée ci-dessous :

d. Représenter la formule semi-développée de **C**.

e. Représenter le stéréoisomère (*R*) en justifiant votre réponse.

f. Représenter la formule semi-développée de **B**. Est-elle totalement déterminée ?

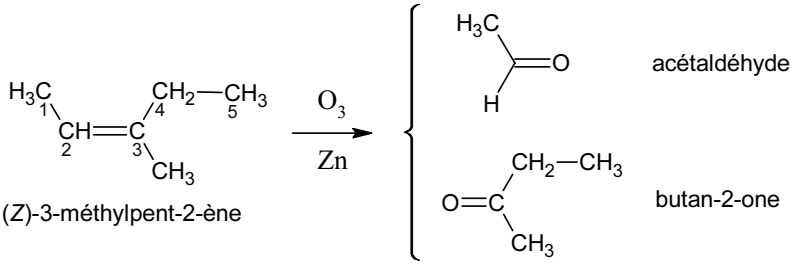
a. Donnons la formule semi-développée de **A** :



(*Z*)-3-méthylpent-2-ène

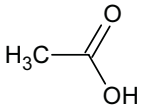
> **Remarque**
> Une erreur classique consiste à croire que le composé ci-dessus est l'isomère (*E*) car les deux groupes méthyls CH_3 apparaissent de part et d'autre de la double liaison C=C ; Or il n'en est rien, puisque dans les règles de Cahn, Ingold et Prelog, ce sont les deux groupements majoritaires qui doivent être du même coté de la double liaison pour l'isomère (*Z*). Le groupe méthyl est prioritaire pour le C_2, et le groupe éthyl est prioritaire pour le C_3.

b. L'action de l'ozone entraîne la formation de deux dérivés carbonylés :



c. La présence d'un oxydant fort dans le milieu en absence de zinc va entraîner la poursuite de l'oxydation des produits formés.

La butan-2-one ne sera pas modifiée, mais l'acétaldéhyde poursuivra son oxydation jusqu'au stade d'acide éthanoïque :

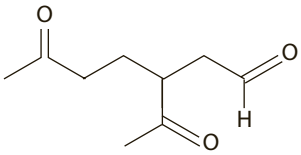


Exercice 6.7

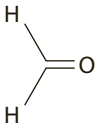
** **Détermination de structure (d'après Paris-sud 2005)**

L'hydrocarbure **A** de formule brute $C_{10}H_{16}$ conduit par hydrogénation catalytique au composé **B** de formule brute $C_{10}H_{20}$. On se propose de trouver la structure de **A** à partir des éléments suivants :

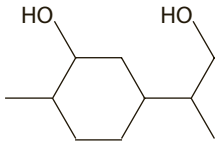
- L'ozonolyse de **A** suivie d'une hydrolyse en présence d'un réducteur conduit aux composés **C** et **D**.
- L'hydroboration de **A** suivie du traitement par H_2O_2, NaOH conduit majoritairement au diol **E**.



(C)



(D)



(E)

a. Donner le degré d'insaturation des molécules **A** et **B**.

b. En rappelant les bilans de l'ozonolyse et de l'hydroboration, proposer une structure pour le composé **A**.

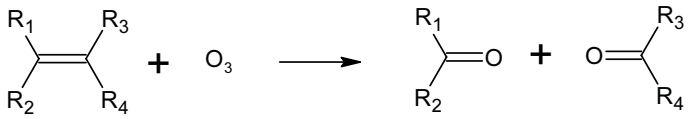
c. L'hydratation de **A** catalysée par un acide fort conduit majoritairement à un diol, isomère de **E**, lequel et pourquoi ? Justifier votre réponse.

a. Si nous exceptons un hydrocarbure cyclique, il faudrait 2n+2 hydrogènes pour un composé saturé, soit pour le composé **A** un total de 22 hydrogènes. La différence avec la formule brute de **A** étant de 6 hydrogènes, nous en déduisons la présence de 3 insaturations.

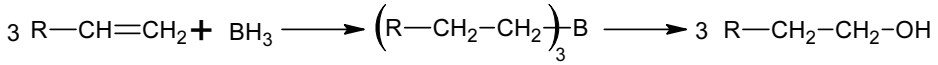
Un raisonnement similaire pour le composé **B** nous amène à une seule insaturation.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. L'ozonolyse entraîne une coupure oxydante au niveau des doubles liaisons avec la formation d'une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) :



L'hydroboration quant à elle entraîne la formation d'une fonction hydroxyle au niveau d'un des deux carbones de la double liaison C=C en anti-Markovnikov, c'est-à-dire que la fonction OH se place sur le carbone le moins substitué :

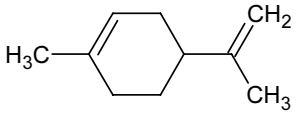


D'après la structure du composé **D**, nous observons la présence de seulement deux fonctions alcools, au lieu des trois attendues ; mais nous remarquons également la présence d'un cycle. Il n'y a donc pas trois insaturations dans le composé **A** mais seulement deux, le cycle intervenant comme une insaturation dans la formule brute.

L'observation du composé **C** montre que le cycle a été ouvert par ozonolyse, donc que la double liaison y était placée.

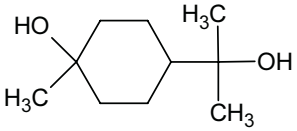
Le composé **D** ne contenant qu'un seul atome de carbone nous indique que la double liaison qui n'était pas dans le cycle se situait obligatoirement en extrémité de chaîne.

La structure de **A** est donc :



c. L'hydratation d'un alcène en présence d'un acide entraîne une addition qui suit la règle de Markovnikov. On passe par le carbocation le plus stable, le nucléophile se fixe donc sur le carbone le plus substitué.

Nous obtenons donc l'alcool suivant :



Exercice 6.8

*** **Détermination de la structure du limonène (d'après Capesa 2004) :**

Le limonène L fixe deux molécules de dibrome. Son hydrogénation complète sur nickel de Raney donne le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane ($(CH_3)_2CH$- est le groupe isopropyle). La monohydrogénation du limonène sur nickel de Sabatier donne le 4-isopropyl-l-méthylcyclohexène. On indique ici que le nickel de Sabatier obtenu par réduction de NiO est moins réactif que le nickel de Raney ; seules les doubles liaisons peu encombrées sont hydrogénées en présence de nickel de Sabatier.

Réaction avec le dibrome :

a. Quelle est la fonction mise en évidence par ce test caractéristique ?

b. Donner le mécanisme de cette réaction sur un exemple de molécule simple et préciser les caractéristiques stéréochimiques de cette réaction.

c. Quelle information concernant la structure du limonène obtient-on en considérant que deux équivalents de dibrome réagissent ? Que peut-on en conclure ?

Hydrogénations :

d. Quel est le réactif de la réaction ?

e. Quelles sont les caractéristiques stéréochimiques de cette réaction ?

f. Quel rôle joue le nickel dans ces réactions d'hydrogénation ?

g. Donner la formule topologique du 4-isopropyl-l-méthylcyclohexène.

h. Si on ne tient pas compte de la différence de sélectivité entre nickel de Raney et nickel de Sabatier, quelles sont les formules possibles a priori pour le limonène ?

i. En tenant compte de cette différence de réactivité et sachant que le limonène n'est pas conjugué, donner sa formule topologique.

Quelques réactions du limonène :

j. Quel(s) produit(s) fournit l'ozonolyse réductrice du limonène ?

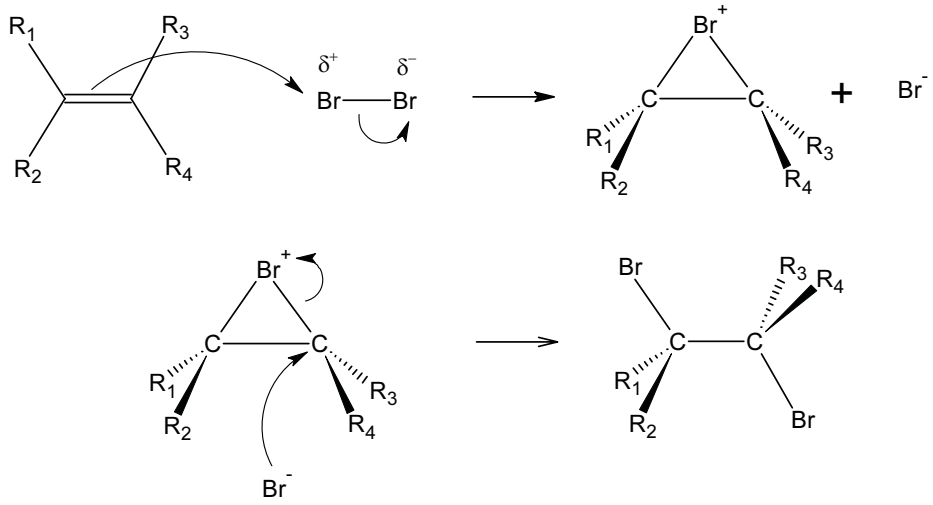
k. Même question pour une ozonolyse non réductrice.

l. Dans certaines conditions, l'hydroboration du limonène suivie d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu aqueux basique conduit à un unique composé de formule brute $C_{10}H_{18}O$. Dessiner le produit obtenu et proposer une explication de la sélectivité observée.

a. Le dibrome se fixe sur les doubles liaisons des alcènes, entraînant la formation d'un dérivé dibromé ; Cette réaction s'accompagne de la perte de la coloration brune due au dibrome, ce qui en fait un excellent test de mise en évidence des doubles liaisons C=C.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Nous savons que la dihalogénation des alcènes obéit à une addition en anti, et est donc stéréospécifique.
Nous allons présenter le mécanisme sur un alcène quelconque :



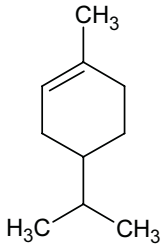
c. Puisque deux molécules de dibrome se sont fixées sur le limonène, nous en déduisons que ce composé comporte deux doubles liaisons C=C.

d. Le réactif de l'hydrogénation est le dihydrogène gazeux.

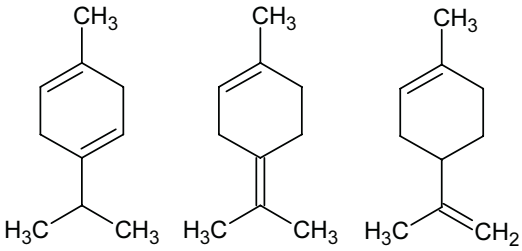
e. L'addition des atomes d'hydrogène se fait du même coté de la double liaison : il s'agit donc d'une addition syn.

f. Le nickel est le catalyseur de la réaction. Il permet l'adsorption des atomes d'hydrogène à sa surface et leur addition sur la double liaison C=C.

g. Donnons la formule topologique du 4-isopropyl-1-méthylcyclohexène :

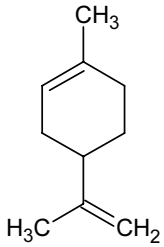


h. D'après les données de l'énoncé, nous savons qu'il y a deux doubles liaisons C=C dans le limonène. Or, il est possible de placer la deuxième double liaison à plusieurs endroits de la molécule en respectant le fait que les doubles liaisons ne doivent pas être conjuguées. Voici les différentes possibilités :

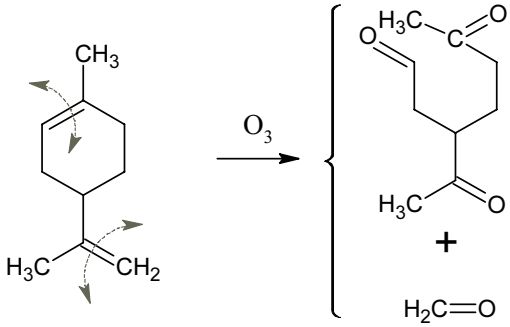


i. L'énoncé nous indique que le nickel de Sabatier ne peut hydrogéner que les doubles liaisons faiblement encombrées stériquement ; Les deux premières possibilités ne respectent pas cette obligation puisque la deuxième double liaison est fortement encombrée de par la présence du cycle.

La troisième possibilité est donc celle correspondant à la structure du limonène :

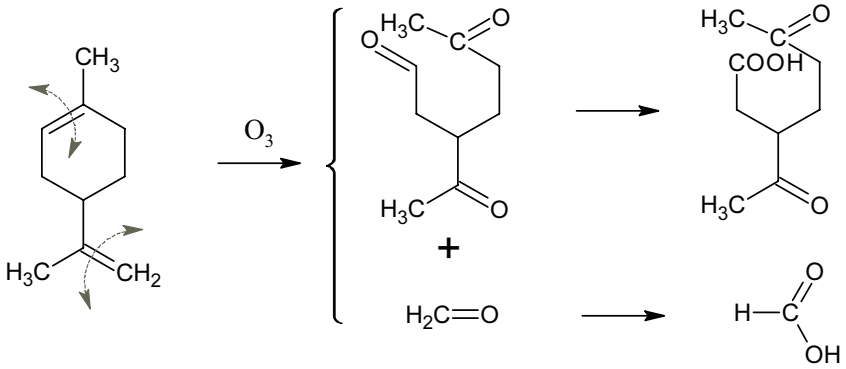


j. L'action de l'ozone sur le limonène entraîne deux coupures oxydantes au niveau des deux doubles liaisons ; l'une produira un composé monocarboné, tandis que l'autre entraînera l'ouverture du cycle :

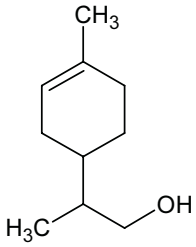


k. La présence d'un oxydant puissant dans le milieu va entraîner l'oxydation des fonctions aldéhydes formées en fonction acide carboxylique, ce qui va donc nous donner :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit



1. Le limonène possédant deux doubles liaisons C=C, nous aurions pu nous attendre à la création de deux fonctions alcools par hydroboration suivie d'une oxydation. Or la formule brute du composé formé nous indique qu'une seule fonction alcool est présente.
   Nous savons que dans le mécanisme de l'hydroboration, le borane se fixe sur le carbone de la double liaison le moins encombré, ce qui signifie que cette fixation est sensible à l'encombrement stérique. Il semble donc logique que la double liaison située dans le cycle ne puisse subir l'action du borane.
   Le composé formé doit donc être :



Exercice 6.9

** **Catalyse hétérogène (d'après Agrégation 2004)**

a. Rappeler la définition d'un catalyseur.

b. Donner la définition de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène.

c. Quelles sont les principales étapes d'une réaction chimique en catalyse hétérogène.

La molécule de dihydrogène se dissocie lors de son adsorption sur une surface de nickel, selon la réaction :

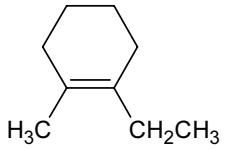
$$H_{2(g)} + * \rightarrow 2H*$$

Où * désigne le site d'adsorption sur la surface et H* l'espèce chimique H, adsorbée.

Cette dissociation conduit à la formation de liaisons chimiques entre le métal Ni et l'hydrogène H : Ni-H.

d. Compte tenu de l'électronégativité de H supérieure à celle de Ni, dans quel sens s'effectue le transfert d'électrons dans cette liaison chimique ? Est-il justifié de parler d'ions hydrures adsorbés sur la surface de nickel ?

On considère la molécule de 1-éthyl-2-méthylcyclohexène :



e. donner la configuration absolue *Z* ou *E* de cette molécule.

On effectue une hydrogénation catalytique de cette molécule sur nickel de Raney.

f. Donner la formule semi-développée du produit obtenu.

g. Combien de stéréoisomères obtient-on ? Le mélange est-il racémique ?

h. Combien le produit obtenu possède-t-il de centre stéréogènes ?

i. Représenter et indiquer la configuration absolue de chacun d'eux dans chaque stéréoisomère.

j. La réaction d'hydrogénation est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

a. Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère la cinétique d'une réaction, et qui ne participe pas à l'équation bilan de la réaction. Si ce catalyseur est consommé dans une étape de la réaction, il doit donc être régénéré ensuite.

b. Lors d'une catalyse homogène, le catalyseur est dans la même phase que les réactifs. Dans une catalyse hétérogène, il est dans une phase différente.

c. Nous pouvons résumer les principales étapes d'une catalyse hétérogène :

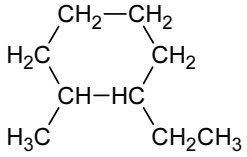
- Adsorption d'un réactif (ou de plusieurs) à la surface du catalyseur ;
- Réaction chimique ;
- Désorption des produits de la surface du catalyseur ;
- Diffusion des produits loin de la surface du catalyseur.

d. Nous savons que l'hydrogène est plus électronégatif que le nickel, donc c'est lui qui va attirer les électrons. Nous pouvons donc dire en première approximation que les atomes d'hydrogènes vont se transformer en ions hydrures H^-, même si en réalité, ces derniers ne portent pas réellement une charge entière négative.

e. D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, cette molécule correspond à un isomère *Z*, puisque les deux groupements majoritaires (et minoritaires) sont du même coté de la double liaison C=C.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

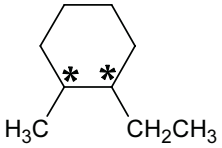
f. Donnons la formule semi-développée du produit obtenu, le1-éthyl-2-méthylcyclohexane :



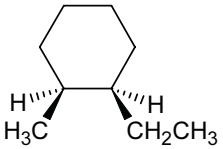
g. Nous savons que l'hydrogénation se fait en *syn* de la double liaison C=C, c'est-à-dire du même coté. Mais puisque l'alcène peut se présenter de deux manières à la surface du catalyseur, nous obtiendrons un mélange de deux énantiomères.

De plus, comme l'addition peut se faire de manière équiprobable sur les deux faces de l'alcène, les deux énantiomères seront obtenus en égale proportion ; le mélange sera donc racémique.

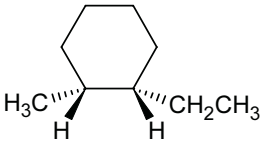
h. Nous devons comprendre par centre stéréogène les carbones asymétriques. Le produit contient deux carbones asymétriques désignés ci-dessous :



i. Représentons ci-dessous les deux énantiomères, ainsi que la configuration absolue de chaque carbone asymétrique :



(1*R*,2*S*)



(1*S*,2*R*)

j. La réaction d'hydrogénation est stéréospécifique, puisqu'elle fournit, à partir d'un stéréoisomère réactif, un stéréoisomère produit différent.

Avec cette définition, nous comprenons que tout processus stéréospécifique et obligatoirement stéréosélectif (concernant une réaction qui fournit un stéréoisomère prépondérant parmi tous ceux possibles).

Les hydrocarbures aromatiques

7

Ce qu'il faut savoir

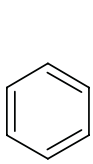
Qu'est ce qu'une molécule aromatique ?

La notion d'aromaticité a longtemps été associée au caractère odorant des molécules ; Depuis, cette notion a évolué pour être maintenant basée sur la structure électronique des molécules, même si la définition complète reste très complexe.

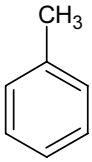
En première approximation, nous pouvons dire qu'elle concerne les composés cycliques possédant des doubles liaisons C=C conjuguées (c'est-à-dire en alternance régulière avec des liaisons simples C-C).

Est aromatique tout composé possédant 4n+2 électrons π délocalisés de manière cyclique.

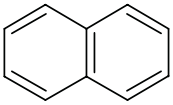
Voici quelques exemples des molécules aromatiques les plus courantes :



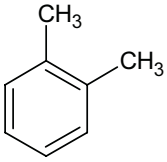
Benzène



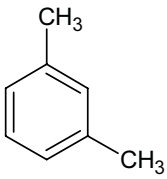
Toluène



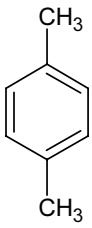
Naphtalène



ortho xylène



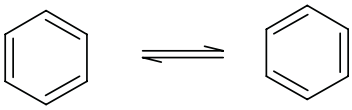
méta xylène



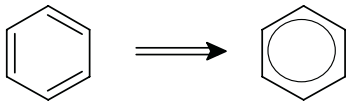
para xylène

Qu'appelle-t-on formules de Kékulé ?

La théorie de la mésomérie permet de trouver deux formes équivalentes au benzène.



Les électrons étant délocalisés sur l'ensemble de la structure, on peut écrire de manière équivalente :



Ces formes mésomères ont pris le nom de formules de Kékulé en référence au chimiste allemand qui les a découvertes.

Quelle est la réactivité particulière du noyau aromatique ?

Le noyau aromatique étant très stable, toute réaction détruisant cette aromaticité est fortement défavorisée.

Grâce à la forte densité électronique du noyau aromatique, on assistera à de nombreuses substitutions électrophiles. Dans la plupart des réactions, le critère déterminant sera la création de l'électrophile.

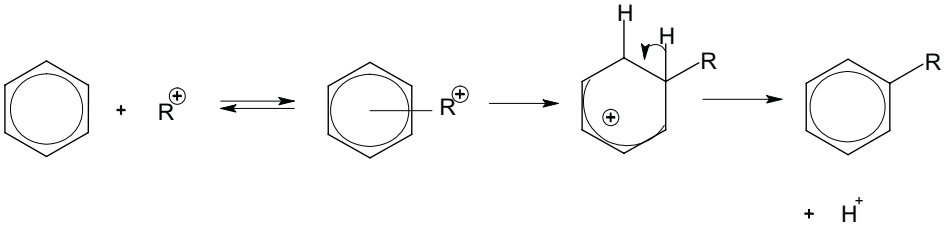
Comment s'effectue une substitution électrophile aromatique ?

Toutes les substitutions électrophiles aromatiques (SE_{Ar}) obéissent aux mêmes étapes réactionnelles :

Création de l'entité électrophile R^+.

Attaque de l'électrophile sur le noyau aromatique avec création d'un intermédiaire dit intermédiaire de Wheland.

Déprotonation avec retour à l'aromaticité pour le cycle.



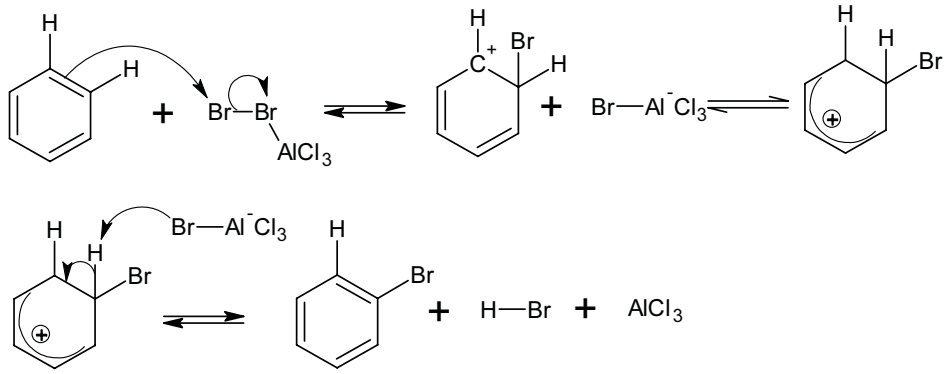
Nous remarquons la délocalisation de la charge positive sur l'ensemble de l'intermédiaire de Wheland.

Quels sont les grands types de substitutions électrophiles aromatiques ?

L'halogénation :

L'électrophile est formé par la réaction entre le dihalogène (Br_2, Cl_2 ou I_2) et un acide de Lewis tel $FeBr_3$.

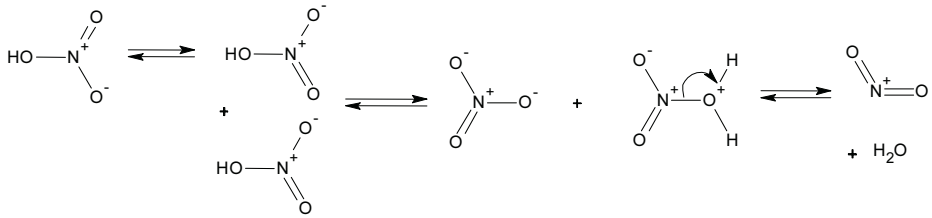
Exemple du mécanisme de la bromation en utilisant $AlCl_3$ comme catalyseur acide de Lewis :



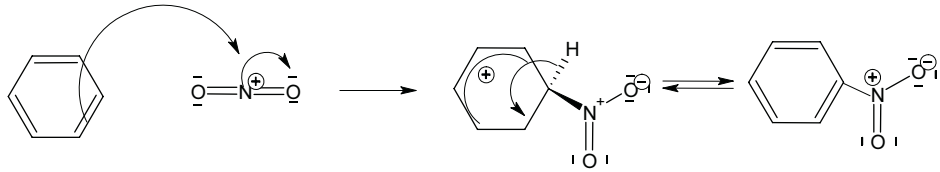
Nitration

Il y a formation de l'ion nitronium NO_2^+ qui va attaquer le site aromatique. Cet ion est formé *in situ* avec de l'acide nitrique fumant, ou en utilisant le mélange sulfonitrique fumant (mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique).

Formation de l'ion nitronium :



Substitution électrophile :



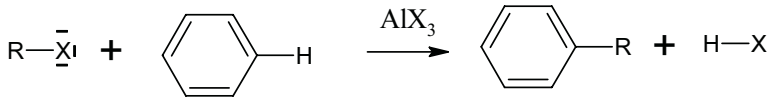
Qu'est ce qu'une réaction de Friedel et Crafts ?

Il s'agit de greffer sur le composé aromatique un groupement par la création d'une nouvelle liaison C-C. On connaît deux types de réaction de Friedel et Crafts :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

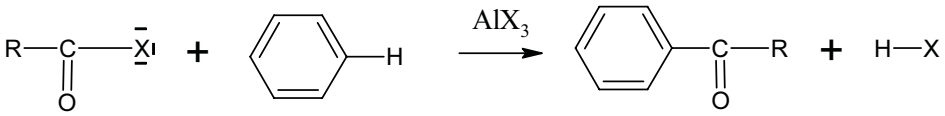
Alkylation de Friedel et Crafts

La création d'une nouvelle liaison C-C nécessite un carbone électrophile. Ce dernier sera créé par l'action (analogue à celle de l'halogénation) d'un halogénoalcane avec un acide de Lewis.



Acylation de Friedel et Crafts

Le mécanisme est pratiquement identique à celui de la réaction précédente, mais la substitution se fait maintenant par un groupement acyl.



Exercice 7.1

*
*

Étude du benzène (d'après Capes)

On fournit le tableau suivant :

Type de liaison	C-C Alcanes	C=C Alcènes	C≡C Alcynes	C C Benzène
Longueur de liaison	154 pm	134 pm	120 pm	140 pm

On s'intéresse tout d'abord à la structure du benzène.

a. Représenter schématiquement la molécule de benzène en indiquant ses caractéristiques (angles de liaison, planéité ou non planéité).

b. Quelle hybridation est-il judicieux de choisir pour les atomes de carbone ?

c. Indiquer sur un schéma clair le mode de recouvrement des orbitales atomiques (il n'est pas demandé de représenter les recouvrements conduisant aux liaisons σ).

d. Écrire les deux formules mésomères du benzène ayant la plus forte contribution à l'état réel.

e. Interpréter la longueur de liaison séparant deux atomes de carbone voisins dans le benzène, comparativement à celles observées pour les autres hydrocarbures.

Aspect énergétique du benzène.

f. Définir l'énergie de résonance du benzène.

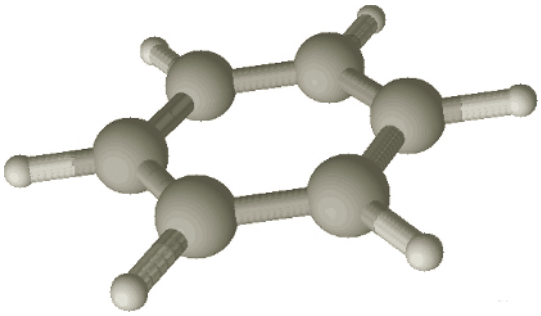
g. La calculer à partir des enthalpies molaires d'hydrogénation suivantes :

Molécule	Benzène	Cyclohexène
ΔH° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	–208	–120

Réactivité chimique

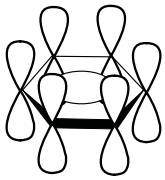
h. Quel produit monobromé obtient-on par action du dibrome sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$?

a. La molécule de benzène est une molécule plane cyclique de forme hexagonale ; Les angles de liaison valent donc 120°.

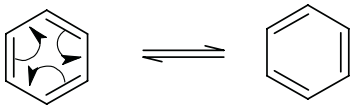


b. Les atomes de carbone effectuent trois liaisons σ, deux avec deux autres atomes de carbone et une avec un atome d'hydrogène. Ils effectuent également une liaison π.
Il semble donc judicieux de penser que les atomes de carbone sont hybridés sp2.

c. Les électrons π sont délocalisés sur l'ensemble de la structure cyclique par recouvrement des orbitales correspondantes :



d. Les deux formes mésomères limites ont été décrites par Kékulé :



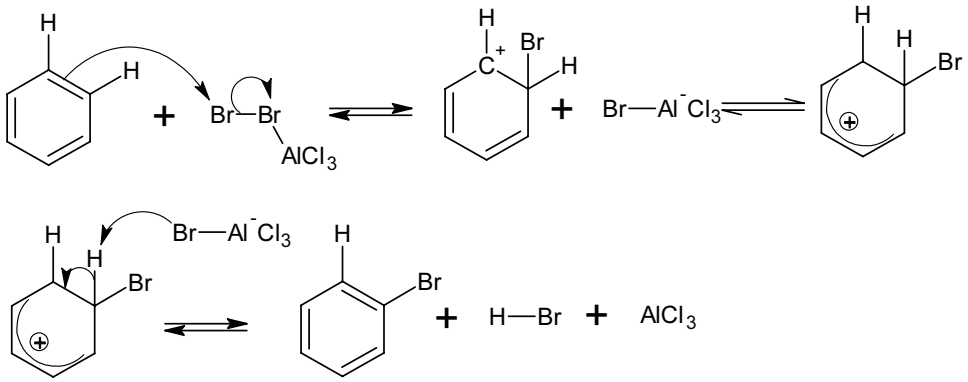
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. D'après les valeurs des longueurs de liaison fournies dans le tableau, nous observons que la longueur de la liaison carbone-carbone dans le benzène est intermédiaire entre une simple et une double liaison.
Ce résultat expérimental confirme que les doublets π sont délocalisés sur l'ensemble de la structure. Statistiquement, les liaisons ont 50 % des caractéristiques d'une liaison simple et 50 % des caractéristiques d'une double liaison. Il est donc logique que la longueur de la liaison soit intermédiaire entre les deux longueurs précédentes.

f. L'énergie de résonance du benzène correspond au gain d'énergie de cette structure par rapport à une molécule hypothétique que serait un cyclohexatriène.

g. L'enthalpie nécessaire pour hydrogéner le cyclohexène étant de $-120\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, il faudrait une enthalpie de $-360\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le cyclohexatriène. La différence d'enthalpie avec le benzène est donc de $152\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond donc à l'énergie de résonance de cette molécule.

h. La monobromation du benzène en présence de $AlCl_3$ formera le bromobenzène.
La première étape entraîne la perte temporaire de l'aromaticité du cycle, la seconde étape permettant de retrouver ce caractère aromatique.
Écrivons le mécanisme de la réaction :



Exercice 7.2

* **Le benzène (Capes 2006)**

On dispose de benzène C_6H_6.

a. Représenter les formes de Kékulé du benzène. Comment le représente-t-on aussi ?

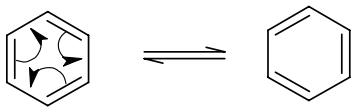
b. À quel type de composés appartient le benzène ? Donner la règle qui permet de savoir si un composé organique cyclique possède les mêmes propriétés que le benzène.

c. Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler le benzène et pourquoi ?

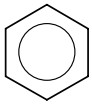
d. Quelle est la nature des réactions subies facilement par le benzène ?

e. Écrire l'équation de la réaction permettant l'obtention du bromobenzène, composé **A**, à partir du benzène.

a. Les formes de Kékulé du benzène correspondent aux deux mésomères limites dus à la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la structure cyclique :



Cette délocalisation entraîne le fait que l'on ne peut positionner les doubles liaisons à des endroits précis de la molécule. On utilise donc souvent pour le benzène la représentation suivante :



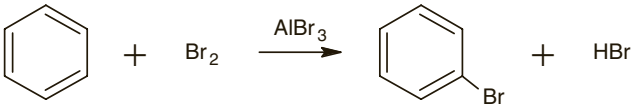
b. Il s'agit d'un composé aromatique obéissant à la règle des 4n+2 électrons π délocalisés sur une structure cyclique plane.

Tout composé respectant cette règle est un composé aromatique.

c. Le benzène est un composé hautement cancérigène, et de plus inflammable. Il doit donc être manipulé avec un maximum de précautions : travail sous hotte aspirante, port de la blouse, des lunettes et des gants, absence de flamme dans la salle. Le rejet à l'évier étant interdit, il faudra prévoir une cuve de récupération en vue du recyclage.

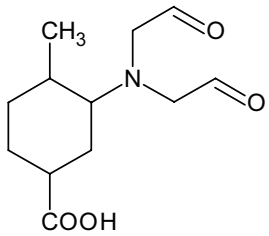
d. Comme tous les composés aromatiques, le benzène peut subir des substitutions électrophiles aromatiques.

e. L'équation de la bromation du benzène par le dibrome s'écrit :

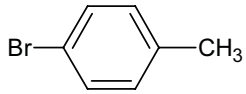


Exercice 7.3

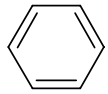
* **Synthèse d'un composé azoté (d'après Mines d'Albi 2006)**
*
* On se propose de synthétiser la molécule **I** ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène **A**.



I



A



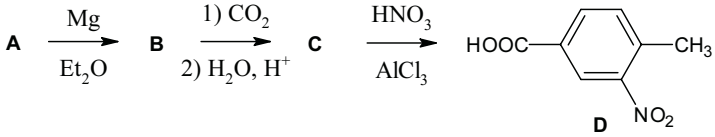
Benzène

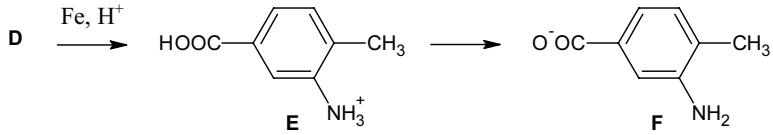
a. Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et température élevées. On obtient le cyclohexane. Écrire l'équation de la réaction.

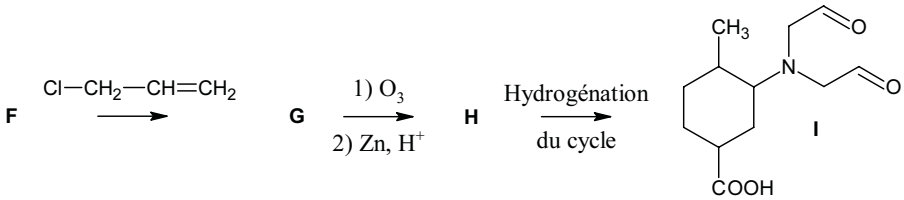
Dans les mêmes conditions, on peut hydrogéner **A**.

b. Combien la molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Représenter chacun d'eux en perspective dans la conformation la plus stable. Les nommer.

Pour obtenir le composé **I**, on réalise la suite de transformations suivantes :







c. Écrire les formules topologiques des composés **B** et **C**.

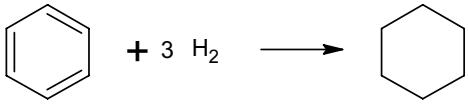
d. À quelle réaction correspond l'étape de formation de **C**. Sous quel état physique doit se trouver le dioxyde de carbone ? Pourquoi l'hydrolyse est-elle réalisée en milieu acide ?

e. Expliquer le mécanisme de la formation de **D**. On expliquera notamment la position du groupement nitré sur le noyau.

f. Sachant que **G** résulte de l'action de deux molécules de $Cl\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$ sur **F**, donner la représentation topologique de **G**.

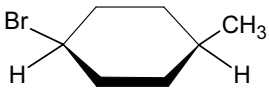
g. Comment s'appelle la transformation de **G** vers **H** ? Donner la représentation topologique de **H**.

a. Il faudra donc trois molécules de dihydrogène pour hydrogéner les trois doubles liaisons C=C du benzène et aboutir ainsi au cyclohexane :



b. Il existe deux stéréoisomères qui représentent un couple de diastéréoisomères : l'isomère *Z* où les substituants Br et CH_3 sont du même coté du plan du cycle, et l'isomère *E* où ces derniers sont de part et d'autre du cycle.

Si nous considérons hypothétiquement le cycle hexagonal comme globalement plan, cela nous donne :

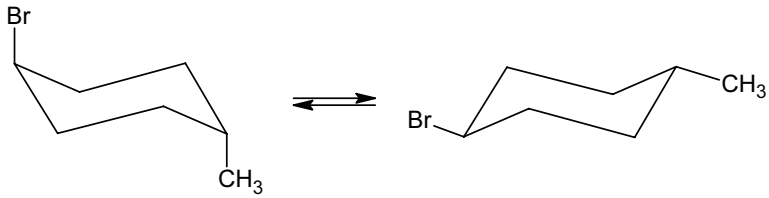


Isomère *Z*

Isomère *E*

Nous savons cependant que le cycle hexagonal n'est pas plan et subit des contraintes ; La conformation la plus stable étant la conformation chaise, les substituants sont ainsi soit en position axiale ou en position équatoriale.

Isomère E :



1-bromo-4-methylcyclohexane

Conformation chaise 1a, 4a

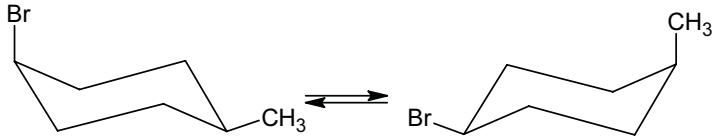
1-bromo-4-methylcyclohexane

Conformation chaise 1e, 4e

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La conformation 1e, 4e est incontestablement la plus stable puisque les deux substituants sont en position équatoriale, ce qui diminue les interactions avec les atomes du cycle.

Isomère Z :



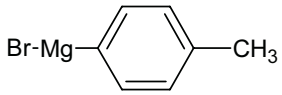
1-bromo-4-methylcyclohexane — Conformation chaise 1a, 4e

1-bromo-4-methylcyclohexane — Conformation chaise 1e, 4a

Sachant que le groupe méthyl et plus volumineux que l'atome de brome, la conformation 1a, 4e sera la plus stable.

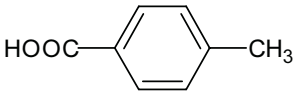
> **Remarque**
> Les questions suivantes sont très intéressantes car elles reprennent une bonne partie du programme de 1re et de 2e année sur les alcènes.

c. La formation de **B** correspond à la synthèse d'un organomagnésien :



B

La molécule **C** correspond à l'acide 4-méthylbenzoïque :



C

d. La formation de **C** correspond à la réaction entre un organomagnésien et le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est utilisé sous forme solide appelée « neige carbonique », ce qui nécessite de travailler à très basse température (–40 °C).

L'hydrolyse acide permet à l'acide carboxylique de rester sous forme COOH et lui évite de se déprotoner.

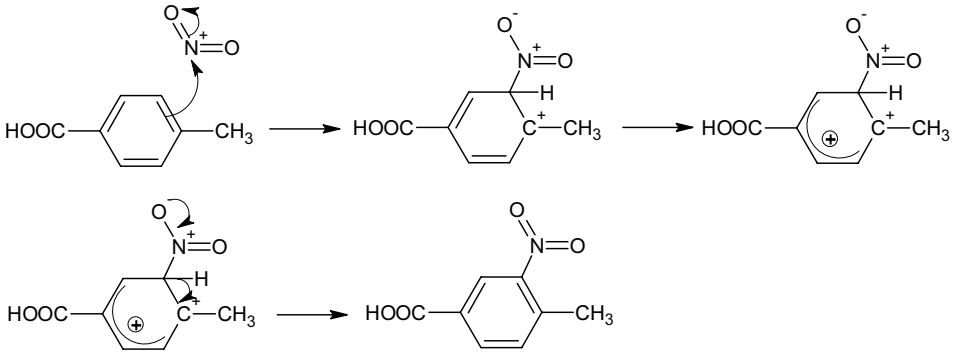
e. Il s'agit d'une substitution électrophile aromatique entraînant une nitration du noyau aromatique. Il faut d'abord former l'ion nitronium, l'espèce électrophile, qui va attaquer le noyau aromatique. On passe ensuite par un intermédiaire de Wheland avant d'obtenir la nitration.

La position de la nitration est donnée par les règles d'Holleman : Le groupe COOH oriente en méta avec une légère désactivation du cycle, alors que le groupe méthyl CH_3 active en ortho et para. Ces deux effets vont donc se combiner pour orienter la substitution sur le carbone C_3 du cycle

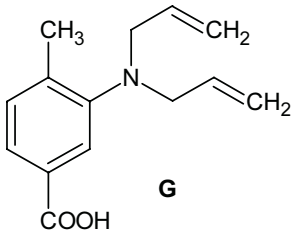
Formation *in situ* de l'ion nitronium :

$$2HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H_2NO_3^+$$
$$H_2NO_3^+ \rightarrow H_2O + NO_2^+$$

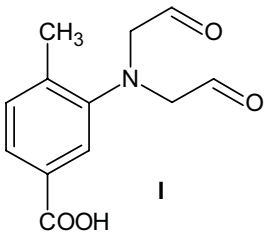
Formation du complexe de Wheland :



f. Représentation topologique de **G** :



g. La transformation de **G** vers **H** se nomme une ozonolyse ; qui va donc cliver les doubles liaisons C=C pour générer des fonctions carbonyle :

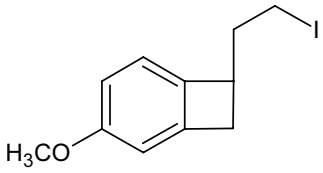


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 7.4

* * **Synthèse de l'oestrone (d'après X 2001)**

L'oestrone, une hormone stéroïdienne, est à la base de la préparation de nombreux contraceptifs oraux et sa synthèse stériquement contrôlée a été mise au point dans de nombreux travaux. Nous nous proposons d'effectuer l'étude d'une étape de sa synthèse, débutant par la formation du synthon **A :**



A

La nitration du bromobenzène par de l'acide nitrique pur en solution donne naissance à deux régioisoméres **1** et **1′**.

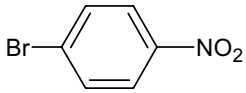
a. Quel est le mécanisme réactionnel de la réaction de nitration ? On précisera la nature du réactif et on justifiera la régiosélectivité de la réaction.

Par cristallisation fractionnée, on isole l'isomère para. Ce dernier est traité par le 1-bromo-2-cyanoéthane en présence de $AlCl_3$ pour former **2**.

b. Quel est le rôle de $AlCl_3$ dans la formation de **2** ? Quel est le réactif créé ?

c. Justifier la formule semi-développée du composé **2**. Par quel produit aurait-on pu remplacer $AlCl_3$?

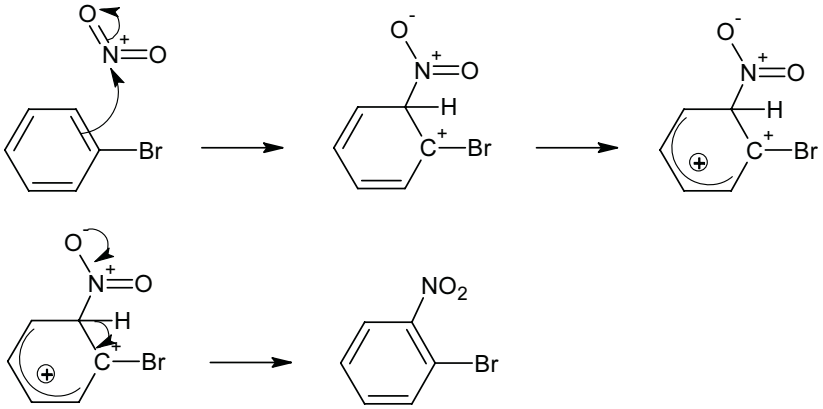
a. Las atomes d'halogènes présentent un effet –I important et un effet +M ; Ils désactivent donc légèrement le noyau en orientant les substitutions vers les positions ortho et para. Si on se limite donc à une mononitration sur le bromobenzène, nous pouvons donc penser que les régioisomères **1** et **1′** correspondent donc aux isomères ortho et para.



Pour réaliser la nitration d'un noyau aromatique par une substitution électrophile aromatique, il faut générer l'ion nitronium NO_2^+.

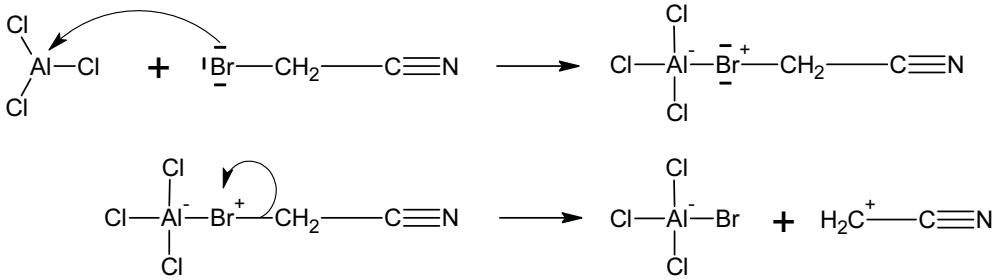
Le mécanisme est alors celui d'une substitution électrophile aromatique classique ;

Nous le présentons ci-dessous dans le cas de la formation du régioisomère ortho :



b. On réalise une alkylation de Friedel et Crafts, ce qui nécessite l'emploi d'un catalyseur acide de Lewis, rôle joué par $AlCl_3$.

$AlCl_3$ va capter l'atome de brome du 1-bromo-2-cyanoéthane et générer un carbocation susceptible de réagir avec le noyau aromatique pour engendrer la création d'une nouvelle liaison C-C.

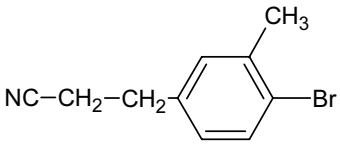


c. Le carbocation formé va réagir avec le noyau aromatique porteur des groupements Br et NO_2.

Nous avons déjà montré que le groupement Br oriente les substitutions en ortho et en para.

Le groupement NO_2 par ses effets –I et –M oriente en méta avec désactivation.

Les deux effets vont donc se combiner et nous aboutirons au composé **2** suivant :

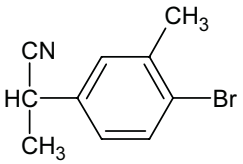


$AlCl_3$ aurait pu être remplacé par $AlBr_3$, ou encore $FeCl_3$.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Remarque

Des réarrangements internes dans la structure du carbocation permettent d'obtenir un composé plus stable car plus substitué. Il est donc possible d'obtenir également le produit ci-contre



Exercice 7.5

** **Bromation du phénol (d'après ENS)**

On désire synthétiser l'orthobromophénol à partir du phénol. Cette synthèse ne peut être faite directement par bromation du phénol.

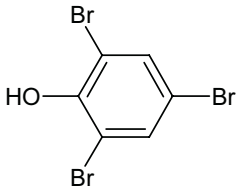
a. Expliquer pourquoi la synthèse directe est impossible.

Pour réaliser cette synthèse, on fait préalablement une sulfonation.

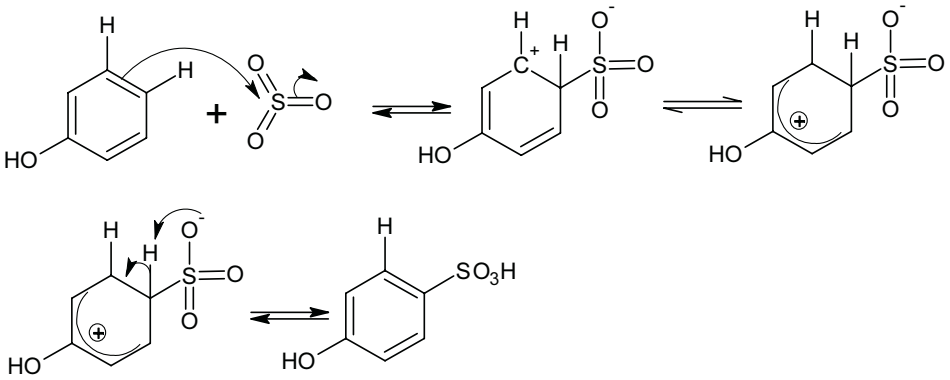
b. Donner le mécanisme de la sulfonation.

c. Sachant que la sulfonation est réversible, montrer comment l'on peut aboutir à l'orthobromophénol.

a. Le groupement hydroxyle OH possède un effet +M (mésomère donneur) important et un effet –I (inductif attracteur) beaucoup plus faible. C'est donc l'effet +M qui l'emporte. Nous savons que dans ce cas, il y a activation de la substitution avec orientation en ortho et para.
Nous obtiendrons donc une polysubstitution sur l'ensemble des sommets ortho et para :



b. La sulfonation est en générale réalisée grâce à une solution de SO_3 dans l'acide sulfurique concentré (on parle d'oléum).



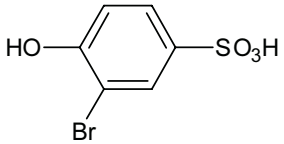
Remarque
Pour répondre correctement à la question suivante, nous ne devons envisager que la seule monosulfonation, de même qu'il faut que cette sulfonation ait lieu en para. On peut en effet penser qu'une polysulfonation sur les sommets ortho et para soit possible, mais dans ce cas, la suite de l'exercice est infaisable.

c. La bromation va maintenant se faire sur un cycle porteur de deux substituants :

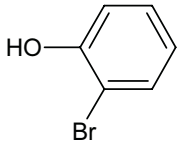
Le groupement OH active en ortho et para, mais la position para est occupée par le groupement SO_3H.

Le groupement SO_3H a un effet désactivant orientant en méta.

Les deux effets vont alors se conjuguer pour orienter la bromation sur le même sommet, et ainsi aboutir à l'intermédiaire suivant :



La sulfonation étant réversible, un simple chauffage au-delà de 100 °C dans de l'acide sulfurique permettra d'aboutir à l'orthobromophénol :



Exercice 7.6

** Acylation du ferrocène (d'après Concours Général, chimie de laboratoire 2006)

Le fer est l'élément le plus abondant de notre planète, car le noyau de la Terre est uniquement constitué de fer et de nickel mais l'abondance du fer est moindre dans la croûte terrestre (5 %).

Ce métal n'existe que très rarement à l'état natif. Le fer se trouve fréquemment combiné à l'oxygène dans les oxydes anhydres ou hydratés (l'hématite Fe_2O_3, la magnétite Fe_3O_4, la wüstite FeO), en raison de la nature oxydante de l'atmosphère terrestre.

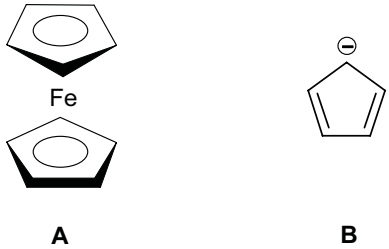
C'est l'élément fer qui a aidé l'humanité à se hisser hors de l'âge de pierre et l'a conduit à la révolution industrielle. L'acier, alliage de fer et de carbone, a été à l'origine de la société moderne (90 % des métaux élaborés).

Le fer est un des éléments de transition les plus importants pour le métabolisme des êtres vivants. Le corps humain contient environ 4 grammes de fer, dont 3 grammes dans l'hémoglobine (protéine contenue dans les globules rouges du sang qui transporte le dioxygène des poumons aux cellules).

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

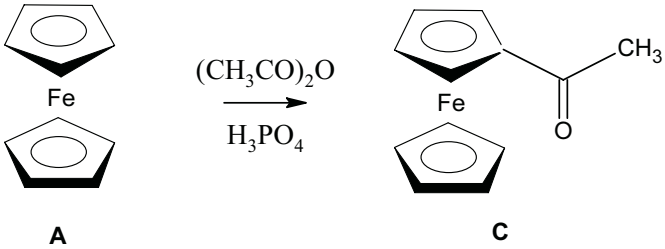
Il est également présent dans d'autres composés organiques comme le ferrocène (premier complexe organo-métallique à avoir été synthétisé en 1951). L'introduction d'un groupe ferrocényle dans les molécules présentant une activité contre le cancer, les bactéries et le paludisme augmenterait leur efficacité. Des recherches sont actuellement en cours pour vérifier ces hypothèses. Pour greffer le ferrocène sur une molécule existante, on peut procéder à une substitution aromatique.

Le ferrocène **A** est un complexe métallocène dans lequel un ion fer II est inséré entre deux anions cyclopentadiènyle **B** disposés dans deux plans parallèles :



a. Montrer que la molécule **B** est aromatique.

Si l'acylation du benzène, selon la méthode de Friedel et Crafts, requiert l'utilisation du chlorure d'aluminium comme catalyseur, le ferrocène peut être acylé selon des conditions beaucoup plus douces avec l'emploi d'acide phosphorique comme catalyseur ; On obtient alors l'acétylferrocène **C**.



Lorsque l'on réalise une seconde acylation sur **C**, l'expérience montre que le nouveau substituant se fixe préférentiellement sur le cycle non acétylé. On forme alors le 1,1'-diacétylferrocène **D**.

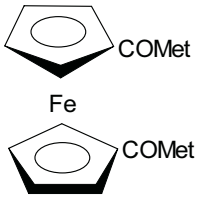
b. Expliquer cette observation expérimentale.

c. Donner la formule de **D**.

a. La molécule **B** contient deux doubles liaisons C=C, mais également un carbanion. Ce carbone est donc porteur d'un doublet non liant. Il y a donc au total six électrons π délocalisés sur un cycle plan. La molécule **B** est donc aromatique.

b. Le groupement acétyl a un effet inductif attracteur –I et un effet mésomère attracteur –M ; Un tel groupement va donc fortement désactiver le cycle aromatique pour une éventuelle seconde substitution. Il est donc normal de constater que la seconde acétylation se produit sur le cycle non acétylé.

c. Nous obtenons donc la formule suivante pour **D** :



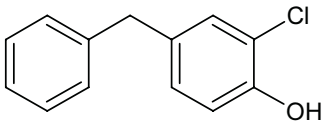
D

Exercice 7.7

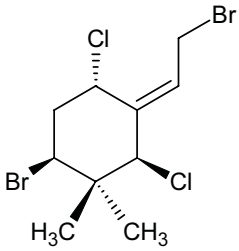
* * **Les composés organochlorés naturels et synthétiques (d'après Concours Général 2006)**

Les composés organochlorés sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Du fait de leurs caractéristiques particulières, ainsi que de la réactivité remarquable de la liaison carbone-chlore, les dérivés organochlorés sont aussi très largement utilisés dans les laboratoires de chimie comme intermédiaires de synthèse, comme réactifs et comme solvant. Les solvants organochlorés sont par ailleurs utilisés en grande quantité pour le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec, ainsi que dans les industries des peintures, des colles et des encres. L'utilisation des organochlorés et le traitement des déchets qui en résultent sont strictement réglementés, afin d'interdire leur introduction dans l'environnement.

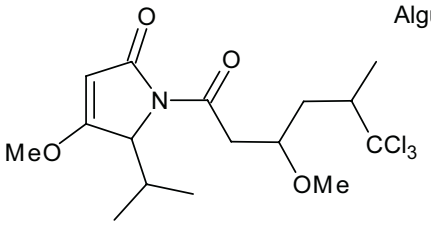
Certains de ces composés sont aussi produits par des organismes vivants (algues, éponges...). Certains organismes marins fabriquent des hydrocarbures chlorés et bromés naturels de structures parfois très complexes (exemples représentés ci-dessous) :



Algue bleue



Algue rouge



Eponge

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

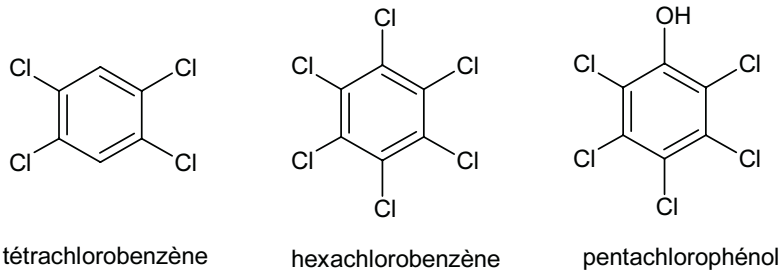
Ces organismes sont principalement des bactéries, des algues et quelques invertébrés marins. Une grande quantité d'organochloré, produits naturellement, sont très présents dans la nature et remplissent de nombreuses fonctions essentielles. Le chlore est aussi un élément essentiel des agents antibactériens et antifongiques naturels comme le chlortétracycline (sécrété par une grenouille), le chloramphénicol et le griséofulvine, qui ont révolutionné le traitement des infections bactériennes et fongiques chez les humains.

a. Indiquer le(les) composé(s) aromatique(s) dans la liste ci-dessus.

b. Que signifie ce caractère « aromatique » ?

L'aromaticité et la présence de chlore conduisent à une très grande stabilité des composés organochlorés aromatiques ainsi qu'à un caractère lipophile de ces molécules. Peu solubles dans l'eau, ces composés sont par contre très solubles dans les graisses, et ont donc une grande capacité de bioaccumulation le long des chaînes alimentaires.

De nombreux composés chlorés aromatiques sont essentiellement présents dans la famille des pesticides. Le tétrachlorobenzène utilisé pour la préparation du défoliant 2,4,5-T est à l'origine de l'accident de Seveso. L'hexachlorobenzène (HCB), un pesticide (fongicide) classé comme polluant organique persistant. Le pentachlorophénol (DPCP), un produit de protection du bois. Les produits chimiques à base de chlore se retrouvent partout, et il en était de même avant leur fabrication par l'homme. Par exemple, on a découvert du pentachlorophénol dans des sédiments de lacs, datés du XVIIe siècle.

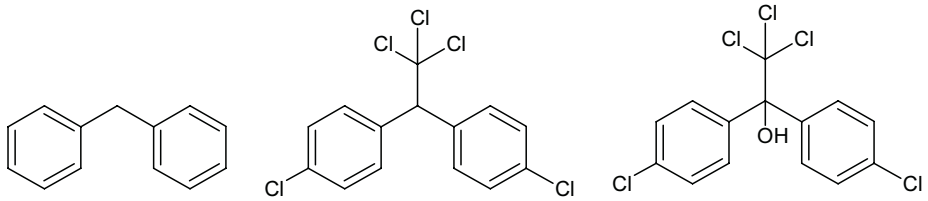


c. Écrire les formes mésomères du phénol.

d. Proposer une synthèse du phénol à partir du benzène.

e. Comment les règles d'Holleman s'appliquent-elles au monochlorobenzène et phénol ?

La structure diphényl-méthane est rencontrée chez certains pesticides (DDT et dicofol en particulier), mais aussi dans un exemple de composé organochloré naturel synthétisé par une algue bleue.



diphényl méthane DDT dicofol

f. On peut préparer le diphényl méthane à partir du benzène en utilisant un organochloré, le dichlorométhane. Expliquer cette voie de synthèse.

Le DDT pourrait être synthétisé à partir du processus suivant :

$$\text{diphényl méthane} + 2\,Cl_2 = A + 2\,HCl \;(1)$$
$$A + HO^- = B + H_2O\,(2)$$
$$B + CCl_4 = DDT + Cl^-\;(3)$$

g. Identifier les composés **A** et **B**.

h. Préciser dans quelles conditions expérimentales s'effectue la réaction (1). Justifier l'orientation de la fixation des deux atomes de chlore.

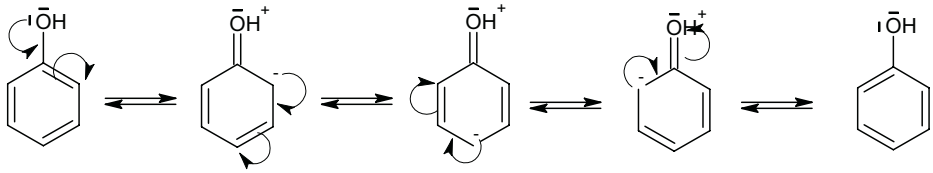
i. Préciser la nature des réactions (1), (2) et (3).

j. Quel est le rôle de **B** vis-à-vis de CCl_4 ? Donner le mécanisme de la réaction (3).

a. Le seul composé correspondant à la définition d'une molécule aromatique, à savoir la présence de 4n+2 électrons π délocalisés sur un cycle plan, est celui isolé de l'algue bleue.

b. Ce terme désignait autrefois des composés à l'odeur caractéristique, dont le chef de file était (et reste) le benzène. Actuellement, comme rappelé dans la question précédente, ce terme fait référence à une propriété structurelle énoncé par Hückel.

c. Les formes mésomères du phénol font intervenir l'atome d'oxygène en plus des doubles liaisons du noyau aromatique :

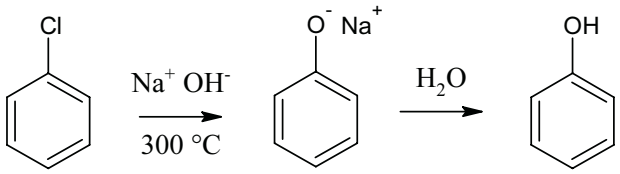


d. L'addition d'un groupement hydroxyle OH^- directement sur le benzène étant impossible, nous allons effectuer une substitution nucléophile sur un benzène porteur d'un atome d'halogène.

La synthèse de ce dérivé halogéné se fait sans problème par un mécanisme de substitution électrophile aromatique. Prenons l'exemple de la synthèse du monochlorobenzène à partir de benzène et de dichlore. Ce monochlorobenzène va ensuite

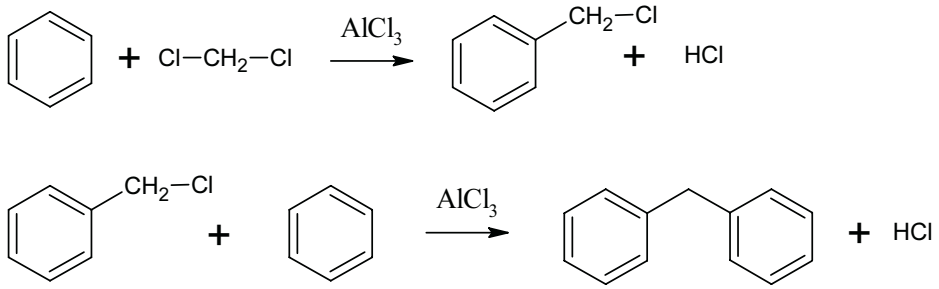
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

subir l'action de la soude à chaud par un mécanisme de substitution nucléophile :

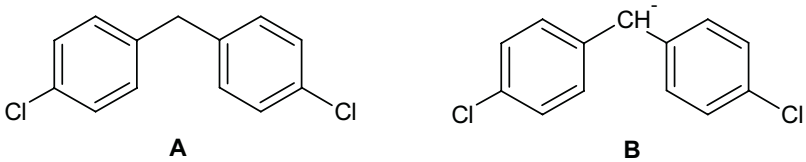


e. Pour le monochlorobenzène, l'atome de chlore présente à la fois un effet inductif attracteur –I du fait de l'électronégativité importante des atomes d'halogène, et un effet mésomère donneur +M de par la présence de trois doublets non liants. Il y a donc compétition entre ces deux effets antagonistes dans les règles de Holleman. En fait, l'effet –I intervient lorsque l'intermédiaire de Wheland n'est pas encore formé en désactivant le noyau aromatique. Par contre, l'effet +M se manifeste lorsque l'intermédiaire est formé en stabilisant la charge portée par le noyau, ce qui oriente donc en ortho et para. La résultante de la combinaison de ces deux effets est donc une désactivation avec orientation en ortho et para.
Dans le cas du phénol, l'effet prépondérant est un effet +M qui masque totalement l'effet –I. On observera donc une forte activation du noyau benzénique avec une orientation en ortho et para.

f. Le dichlorométhane présentant deux atomes de chlore sera capable d'effectuer deux alkylation de Friedel et Crafts sur deux molécules de benzène. Le schéma réactionnel sera le suivant :



g. Voici les formules des deux composés **A** et **B** :



h. La réaction (1) correspond à une double substitution électrophile aromatique par le dichlore sur chaque noyau benzénique du diphényl méthane.
Pour que cette réaction ait lieu, il faut générer dans le milieu un électrophile. Il faut pour cela ajouter un acide de Lewis (tel $FeCl_3$ ou $AlCl_3$). Cette réaction étant

exothermique, il n'est pas nécessaire de chauffer, mais prévoir au contraire un bain de glace pour refroidir éventuellement le milieu.

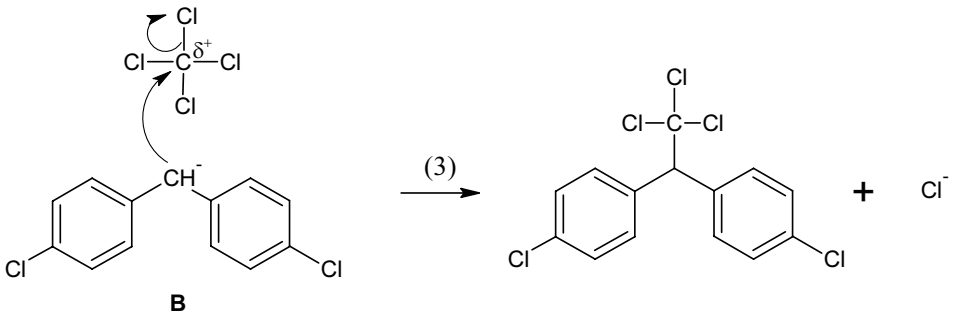
Nous pouvons considérer que chaque noyau exerce sur l'autre le rôle d'un groupement alkyle très volumineux. Ces groupements ont un effet inductif attracteur +I ce qui oriente la substitution en ortho et para. Mais étant donné l'encombrement stérique de chaque noyau, la substitution en ortho est très difficile (voire impossible) et on observera principalement une substitution en para.

i. Réaction (1) : substitution électrophile aromatique.

Réaction (2) : réaction acido-basique (les ions hydroxyde basiques captent un proton provenant de **A**).

Réaction (3) : substitution nucléophile de **B** sur CCl_4.

j. Il s'agit d'une addition de CCl_4 sur le carbanion **B ; B** joue donc le rôle de nucléophile.



Exercice 7.8

** **Étude d'une molécule antiparasitaire : l'arborescidine (d'après ENS 2005)**

Un certain nombre de dérivés bromés présentant des propriétés antiparasitaires ont été isolés à partir d'organismes marins. Nous allons étudier le début de la synthèse d'une telle molécule, l'arborescidine.

Le produit de départ de la synthèse, le 6-bromoindole, est préparé à partir du nitrobenzène. Le nitrobenzène est mis à réagir avec du dibrome en présence de fer pour former le produit **B**.

a. Donner le mécanisme de la réaction du nitrobenzène avec le dibrome. Quel est le rôle du fer ?

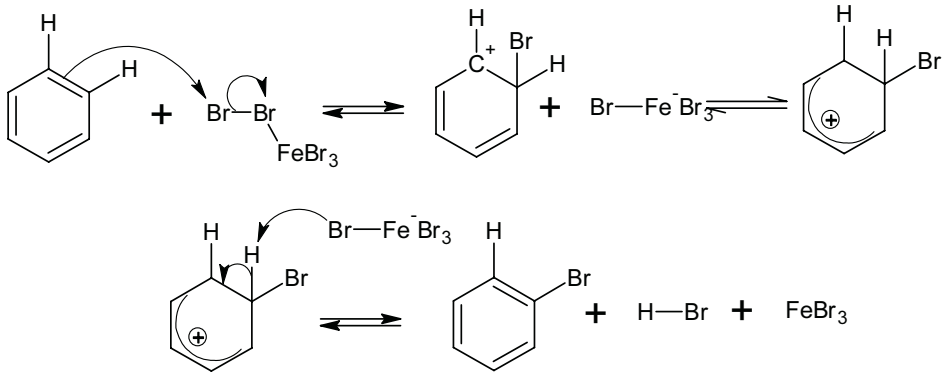
b. Quels sont les produits possibles ? Quelle est leur relation d'isomérie ?

c. On obtient majoritairement un isomère, lequel ? Pour quelle raison ce produit est-il majoritaire ?

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

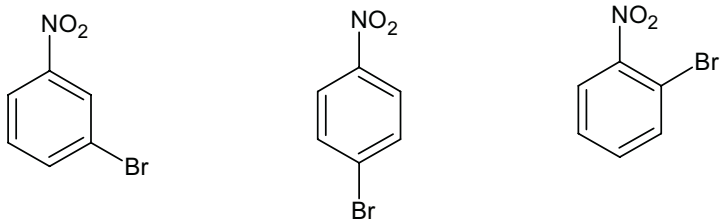
a. Il s'agit d'une substitution électrophile aromatique classique utilisant le fer comme catalyseur ; Avec le dibrome, il se produit donc une halogénation du nitrobenzène. Nous discuterons de la position de cette substitution dans les questions suivantes.

Le mécanisme est donc des plus classique avec passage par l'intermédiaire de Wheland :



Le fer va réagir dans un premier dans avec le dibrome pour former du tribromure de fer $FeBr_3$. Ce composé va jouer le rôle de catalyseur de la réaction par son caractère acide de Lewis.

b. La substitution peut théoriquement avoir lieu sur l'ensemble des positions ortho, méta et para du nitrobenzène ; Nous pouvons donc nous attendre à former les trois composés suivants :



1-bromo-3-nitrobenzène 1-bromo-4-nitrobenzène 1-bromo-2-nitrobenzène

Ces trois composés sont donc des isomères de position.

Il y a également la possibilité de former des composés polysubstitués mais que nous ne détaillerons pas ici.

c. Il s'agit d'une halogénation par le dibrome sur le nitrobenzène. La présence du groupement nitro va influer sur la substitution. Ce groupement a un fort effet inductif attracteur –I. Il va donc appauvrir la densité électronique du cycle aromatique et donc désactiver ce dernier, et va de plus orienter la substitution vers la position méta.

Le composé majoritaire est donc le 1-bromo-4-nitrobenzène.

Exercice 7.9

** **Synthèse de la méthylalanine (d'après Mines et Ponts 2002)**

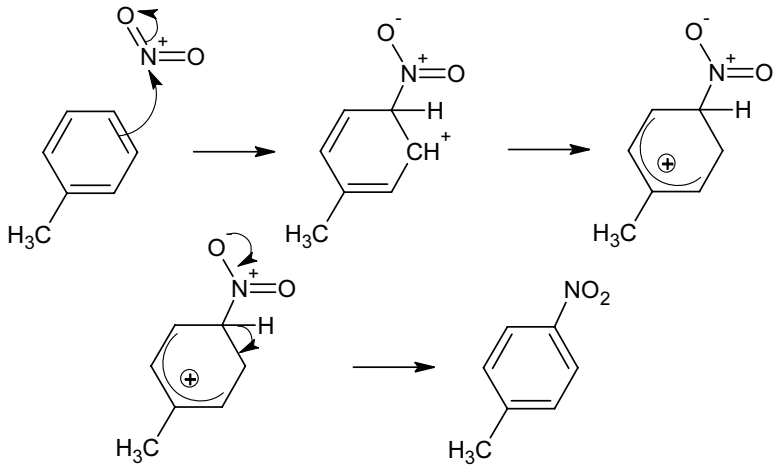
À partir du toluène, proposer en une ou plusieurs étapes, une synthèse de la 4-méthylaniline. Préciser lorsque cela est possible les mécanismes des réactions rencontrées et justifier les régiosélectivités observées au cours de la synthèse.

Nous pouvons envisager à partir du toluène une synthèse de la 4-méthylalanine en deux grandes étapes :

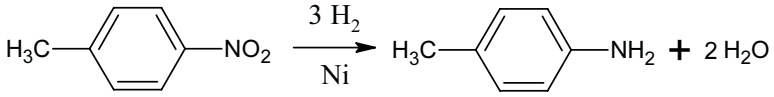
Nitration du toluène ;

Réduction du groupement nitré en groupement amino.

La nitration du toluène se fait par une substitution électrophile aromatique. Le toluène étant porteur d'un groupe méthyl, cette substitution est orientée vers les positions ortho et para. Nous ne retiendrons pour la suite que la substitution en para :



La réduction va se faire par le dihydrogène avec le nickel comme catalyseur :



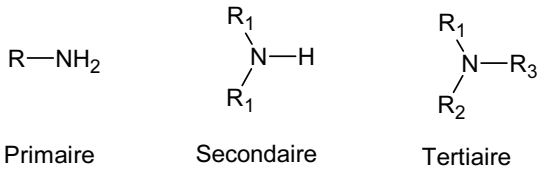
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

8 Les amines

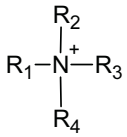
Ce qu'il faut savoir

Que sont les amines ?

Les amines sont des dérivés de l'ammoniac de formule NH_3. Il existe, comme pour les alcools, trois classes d'amines :



Lors de réactions acido-basiques, il peut y avoir la formation d'un ammonium quaternaire (azote adoptant une valence de 4) :



Quelles sont les propriétés chimiques générales des amines ?

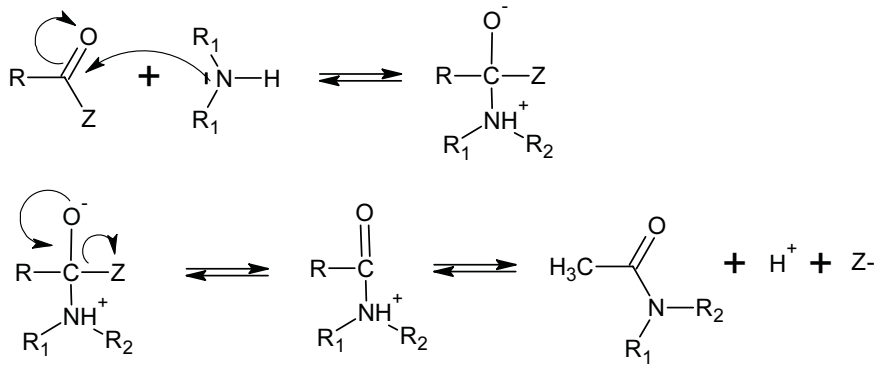
Les amines présentent :

- Un caractère basique dû à la mobilité de l'hydrogène, qui augmente avec la classe de l'amine (effet inductif donneur des groupements alkyls). On note cependant que les amines tertiaires et quaternaires n'ont pas ce caractère puisque ne présentant pas d'hydrogène mobile.
- Un caractère nucléophile dû au doublet non liant porté par l'atome d'azote.

Comment forme-t-on les amides ?

Les amines réagissent sur les fonctions dérivées des acides carboxyliques pour former des amides.

Le mécanisme est le suivant :

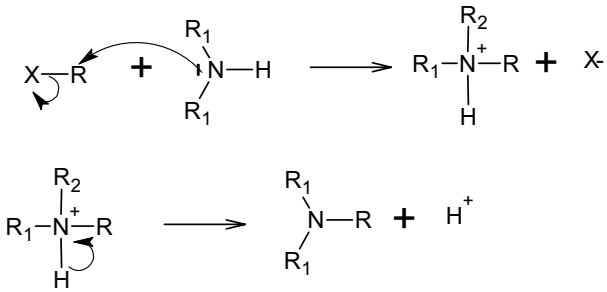


La réaction directe avec les acides carboxyliques est possible, mais il faut travailler à température élevée, car la réaction est thermodynamiquement défavorisée.

Dans les milieux biologiques, cette réaction est à la base de la formation de la liaison peptidique qui unit les acides aminés entre eux.

Qu'est ce que l'alkylation d'Hofman ?

Cette réaction permet la synthèse d'amine de classe supérieure à celle utilisée comme réactif. Le mécanisme est décrit ci dessous avec une amine secondaire :



Nous obtenons bien une amine tertiaire.

Suivant les conditions opératoires (halogène en excès, utilisation d'un dérivé halogéné très réactif, solvant basique), on aboutit à une perméthylation d'Hofman qui nous conduit à la formation d'un ammonium quaternaire.

Quelle est la réaction avec l'acide nitreux ?

Cette réaction constitue un test d'identification des trois classes d'amine

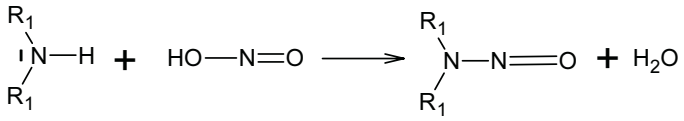
- Amine primaire :

$$RNH_2 + HO - NO \rightarrow ROH + N_{2(g)} + H_2O$$

La formation d'un gaz (le diazote) est caractéristique d'une amine primaire.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Amine secondaire :



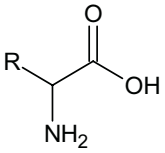
  Les composés formés étant insolubles dans l'eau, on observe l'apparition d'une nouvelle phase.
- Amine tertiaire :
  Ne possédant pas d'hydrogène mobile, il ne se passe rien.

Exercice 8.1

* Étude théorique des protéines (d'après Mines et Ponts 2007)

Dans cette partie, on s'intéresse aux protéines constituées par un enchaînement linéaire d'acides α-aminés. Ces derniers ont en commun d'être des molécules bifonctionnelles portant un groupement -NH_2 sur le carbone porteur du groupe -COOH (appelé carbone α).

Leur formule générique est :



Le groupe R est un résidu variable que l'on nomme chaîne latérale, par exemple dans le cas de l'alanine le groupe R est un méthyle, pour la sérine il s'agit d'un groupe –CH_2OH.

a. Lors de la condensation de deux acides aminés, quelle est la fonction organique créée ? Comment s'appelle la nouvelle liaison ainsi créée ?

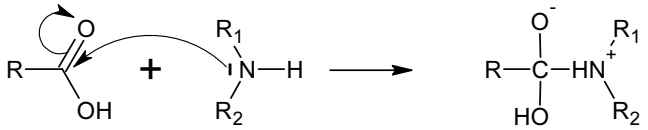
b. Donner le mécanisme de sa création.

c. Cette réaction est normalement thermodynamiquement défavorisée, et il faut un chauffage pour y parvenir. Expliquer comment cette réaction peut être réalisée biologiquement sans cette élévation de température.

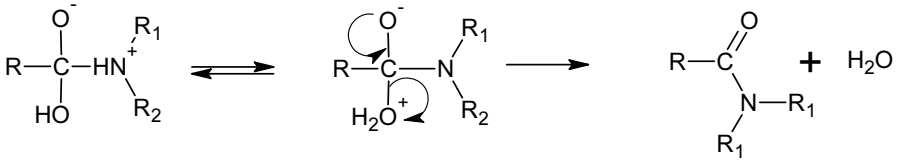
a. La réaction de polymérisation entre deux acides aminés se produit entre la fonction acide carboxylique de l'un et la fonction amine de l'autre. Il se crée alors une fonction amide qui porte le nom spécifique de liaison peptidique.

b. Le mécanisme est celui d'une addition nucléophile suivie d'une élimination.

Addition nucléophile de l'amine sur la fonction carboxyle :



Élimination d'une molécule d'eau après réarrangement acido-basique interne :



c. Cette réaction nécessite une catalyse enzymatique qui permet d'accélérer la réaction sans nécessiter de chauffage.

Exercice 8.2

*** **Synthèse d'un fébrifuge : l'acétanilide (d'après Capes 2007)**

L'acétanilide de formule C_6H_5-NH-CO-CH_3 fut l'un des premiers fébrifuges (médicaments combattant la fièvre) synthétisé par l'industrie chimique à partir de l'aniline et de vinaigre.

Pour améliorer le rendement, on remplace l'acide acétique par un dérivé d'acide (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide).

Préparation d'un chlorure d'acyle : le pentachlorure de phosphore réagit avec l'acide éthanoïque pour donner un composé **B**, de l'oxychlorure de phosphore $POCl_3$ et du chlorure d'hydrogène.

a. Écrire l'équation de la réaction.

b. Quel est le composé **B** ?

c. Donner le mécanisme de la formation de **B**.

Synthèse de l'acétanilide : au laboratoire, on synthétise l'acétanilide suivant le protocole suivant :

– Dans un ballon propre et sec, introduire V_1 = 15 ml d'acide éthanoïque comme solvant, V_2 = 15,0 ml d'anhydride éthanoïque, V_3 = 10,0 ml d'aniline et quelques grains de pierre ponce.

Adapter sur le ballon rodé un réfrigérant à reflux et chauffer le contenu du ballon au bain-marie à 80 °C pendant environ 20 minutes.

– Lorsque l'ébullition est calmée, ajouter 50 ml d'eau froide et agiter à température ambiante jusqu'à apparition des cristaux. Lorsque les premiers cristaux apparaissent, rajouter 50 ml d'eau glacée et refroidir le ballon dans la glace jusqu'à cristallisation complète.

– Effectuer une filtration sous vide en rinçant à l'eau distillée froide.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

– Placer le solide obtenu dans un verre à montre préalablement pesé. Sécher à l'étuve à 90 °C. La masse du produit obtenu est m = 11,6 g.

d. Rappeler la formule de l'anhydride éthanoïque. D'où provient son nom ?

e. Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'acétanilide. Écrire la formule topologique de l'acétanilide. Nommer et identifier le (ou les) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s).

f. Définir les termes « site électrophile » et « site nucléophile ». Préciser la position de ces sites sur les réactifs.

g. Proposer un mécanisme réactionnel traduisant la formation de l'acétanilide.

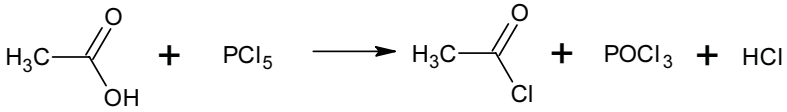
h. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

i. Quel est le réactif limitant ?

j. Calculer le rendement de cette synthèse.

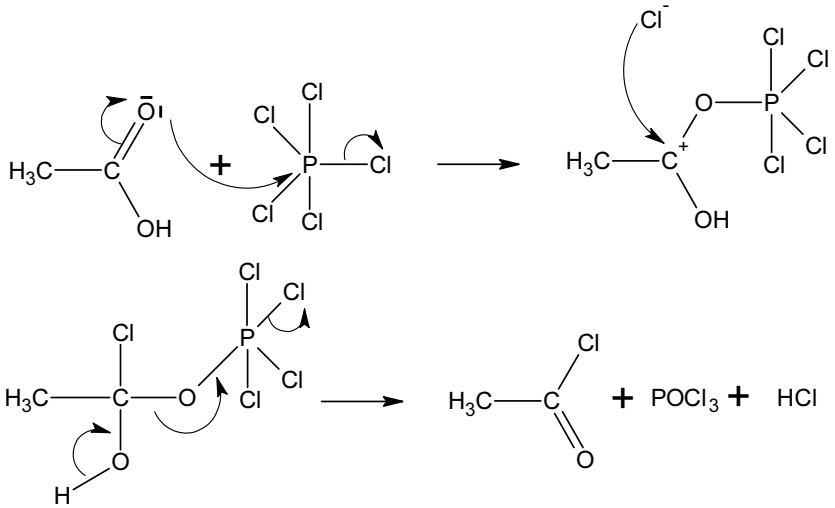
	densité	masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)
anhydride éthanoïque	1,08	102
aniline	1,02	93
acétanilide	.....	135

a. Il s'agit d'une synthèse d'un dérivé d'acide carboxylique, un chlorure d'acyl :

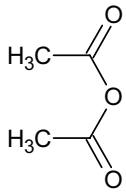


b. **B** correspond au chlorure d'acyl formé, le chlorure d'acétyl.

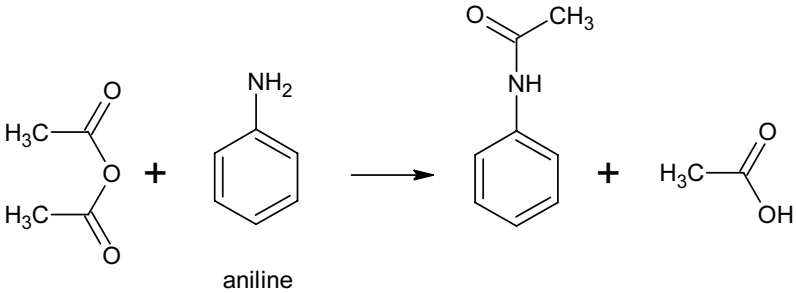
c. Décrivons le mécanisme de la formation de **B** :



d. L'anhydride éthanoïque est formé par réaction de deux molécules d'acide éthanoïque entre elles. Cette formation engendre la production d'une molécule d'eau qui est éliminée, d'où le nom d'anhydride éthanoïque.



e. Ecrivons l'équation bilan de la formation à partir de l'aniline et d'anhydride acétique :



Nous remarquons la présence dans l'acétanilide d'une fonction amide, ainsi que d'un noyau benzénique.

f. Un site électrophile est un site avide d'électrons, donc ayant une affinité pour les charges négatives. Un tel site pourra réagir avec les réactifs négatifs.

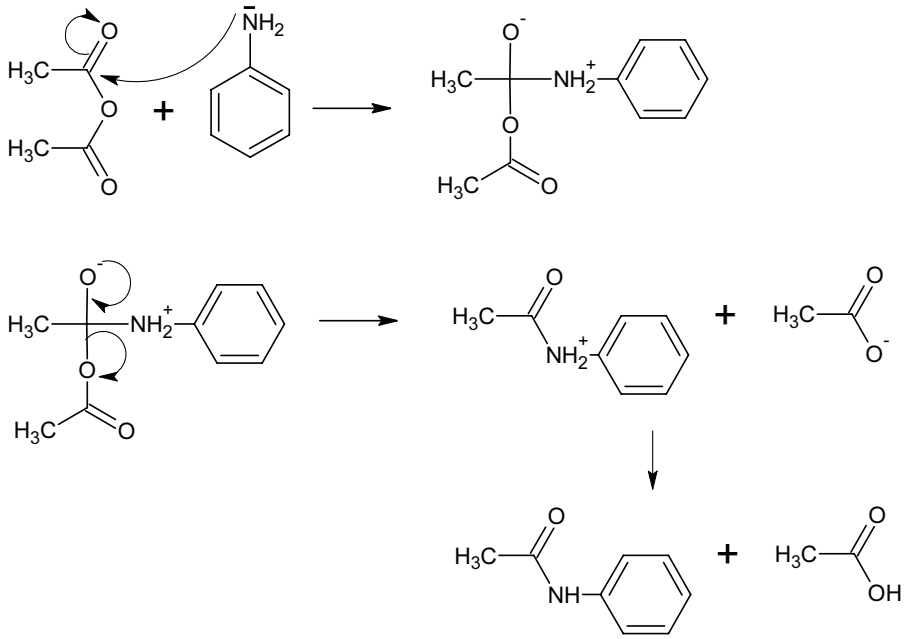
Au contraire, un site nucléophile est un site ayant une affinité pour les charges positives.

Dans une fonction amide, le carbone est un carbone électrophile grâce à l'effet attracteur de l'atome d'oxygène.

L'atome d'azote porteur d'un doublet non liant sera lui un site nucléophile.

g. Cette réaction de formation de l'amide est semblable à la formation d'un ester. Le mécanisme est donc en deux étapes, une addition nucléophile suivie d'une élimination :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit



h. Lors d'un chauffage, la pierre ponce sert à réguler l'ébullition grâce à sa nature poreuse (les bulles de gaz se forment dans les cavités de la pierre ponce).

i. Pour connaître le réactif limitant, calculons la quantité initiale de chacun des deux réactifs :

Anhydride acétique :

On utilise 15,0 ml d'anhydride acétique d'une densité de 1,08 soit une masse volumique de 1,08 $g \cdot mL^{-1}$.

La masse d'anhydride acétique employée est donc de $m_2 = 15{,}0 \times 1{,}08 = 16{,}2$ g, soit une quantité initiale de $n_2 = \dfrac{m_2}{M_2} = \dfrac{16{,}2}{102} = 1{,}58 \cdot 10^{-1}$ mol.

Aniline :

On utilise 10,0 ml d'aniline d'une densité de 1,02 soit une masse volumique de 1,02 $g \cdot mL^{-1}$.

La masse d'aniline employée est donc de $m_3 = 10{,}0 \times 1{,}02 = 10{,}2$ g, soit une quantité de $n_3 = \dfrac{m_3}{M_3} = \dfrac{10{,}2}{93} = 1{,}09 \cdot 10^{-1}$ mol.

Ces deux réactifs réagissent 1 mole pour 1 mole. Le réactif limitant est donc l'aniline.

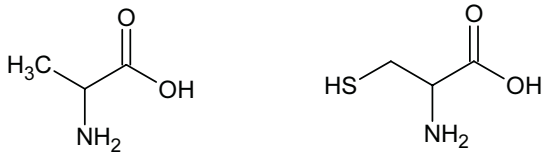
j. D'après la réaction de synthèse de l'acétanilide, nous aurions pu nous attendre à produire une quantité théorique de $1{,}09 \cdot 10^{-1}$ mol, soit une masse théorique de $m_{th} = n_{th} \cdot M = 1{,}09 \cdot 10^{-1} \times 135 = 1{,}47 \cdot 10^{1}$ g.

La masse expérimentale obtenue étant de 11,6 g, le rendement n'est donc que de $r = \dfrac{11{,}6}{14{,}7} \times 100 = 78{,}9$ %.

Exercice 8.3

** **La liaison peptidique (d'après Agrégation 2004)**

On considère deux acides aminés : la L-alanine, notée Ala, et la L-cystéine, notée Cys :



Ala Cys

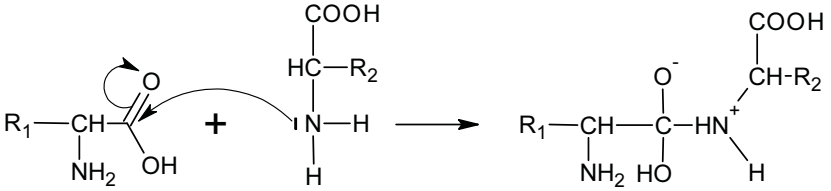
Ces deux acides aminés réagissent en milieu neutre pour former un ou plusieurs dipeptide(s).

a. Donner le mécanisme de cette réaction. À quelle classe appartient-elle ?

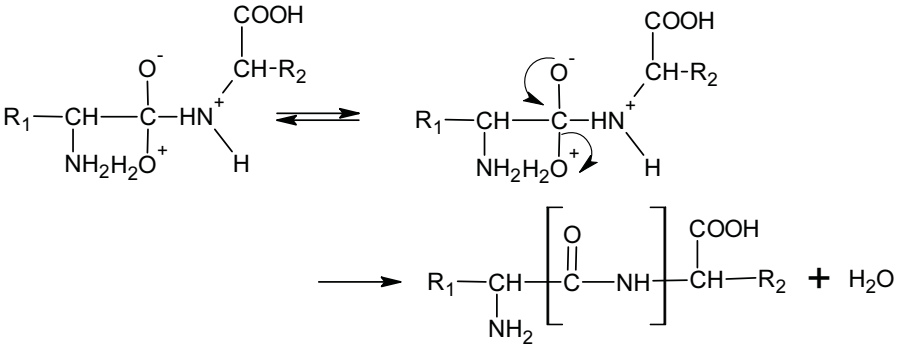
b. Combien de dipeptides peuvent être formés *a priori* ?

c. Dans les acides aminés, on peut protéger la fonction amine NH_2 en formant un dérivé noté BocNH, et la fonction acide en formant un ester. Montrer qu'en choisissant judicieusement la position des groupements protecteurs, on peut former un seul dipeptide, obtenu après déprotection des extrémités.

a. Il s'agit d'une addition nucléophile suivie d'une élimination :
Addition nucléophile de l'amine sur la fonction carboxyle :



Élimination d'une molécule d'eau après réarrangement acido-basique interne :



liaison peptidique

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Il peut théoriquement se former quatre dipeptides : Ala-Ala, Ala-Cys, Cys-Ala et Cys-Cys.

c. Le dérivé BocNH va protéger la fonction amine du premier acide aminé qui ne peut donc plus réagir qu'avec sa fonction acide carboxylique. De même, la fonction ester va protéger la fonction acide carboxylique du second acide aminé qui ne pourra plus réagir qu'avec sa fonction amine. Il est donc ainsi possible d'orienter vers la formation d'un dipeptide déterminé.

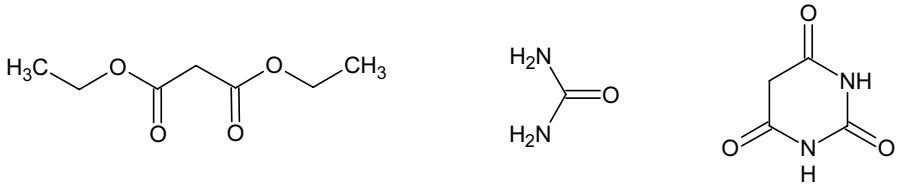
Exercice 8.4

** **Synthèse de barbituriques (d'après Capes 2004)**

L'acide barbiturique est préparé par action du malonate de diéthyle sur l'urée en milieu basique.

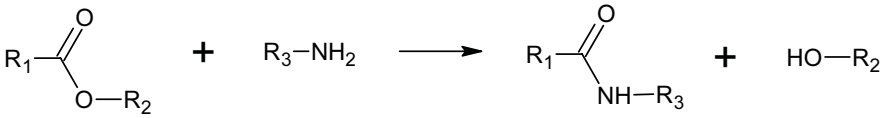
a. Rappeler le bilan de la réaction d'un ester avec une amine primaire. Quelle est la fonction du produit formé ?

b. Proposer un mécanisme pour la réaction entre le malonate de diéthyle et l'urée.



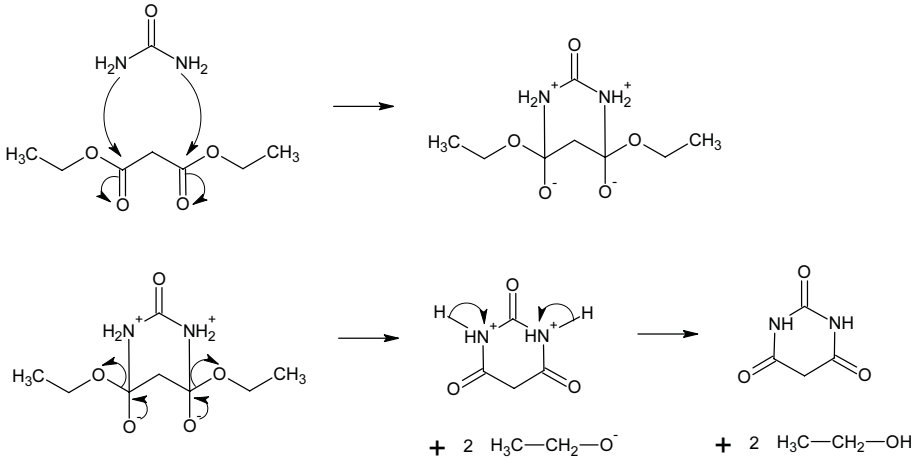
Malonate de diéthyle — Urée — Acide barbiturique

a. La réaction entre un ester et une amine primaire engendre la formation d'une amide suivant l'équation bilan suivante :



b. Le mécanisme correspond à une addition nucléophile de l'amine, donc de l'urée, suivie d'une élimination de la fonction ester.

La particularité de la réaction étudiée ici est qu'elle se produit deux fois entre les mêmes molécules, puisque l'une porte deux fonctions esters, et l'autre deux fonctions amines.

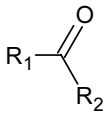

+ 2 H3C—CH2—O-
+ 2 H3C—CH2—OH

9 La fonction carbonyle

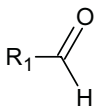
Ce qu'il faut savoir

Quelles sont les familles porteuses de cette fonction ?

Les aldéhydes et les cétones possèdent toutes deux une fonction carbonyle C=O.



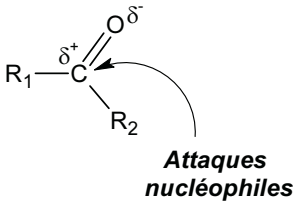
Cétone



Aldéhyde

Quelle est la réactivité générale de la fonction carbonyle ?

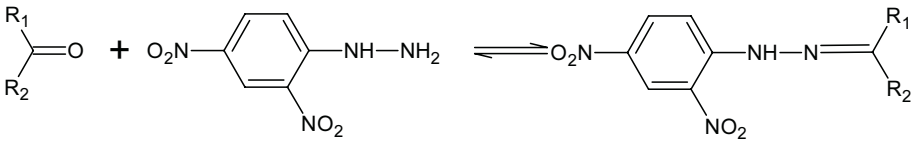
De par la présence de l'atome d'oxygène fortement électronégatif, le carbone fonctionnel présente un caractère électropositif et pourra donc subir les attaques des réactifs nucléophiles.



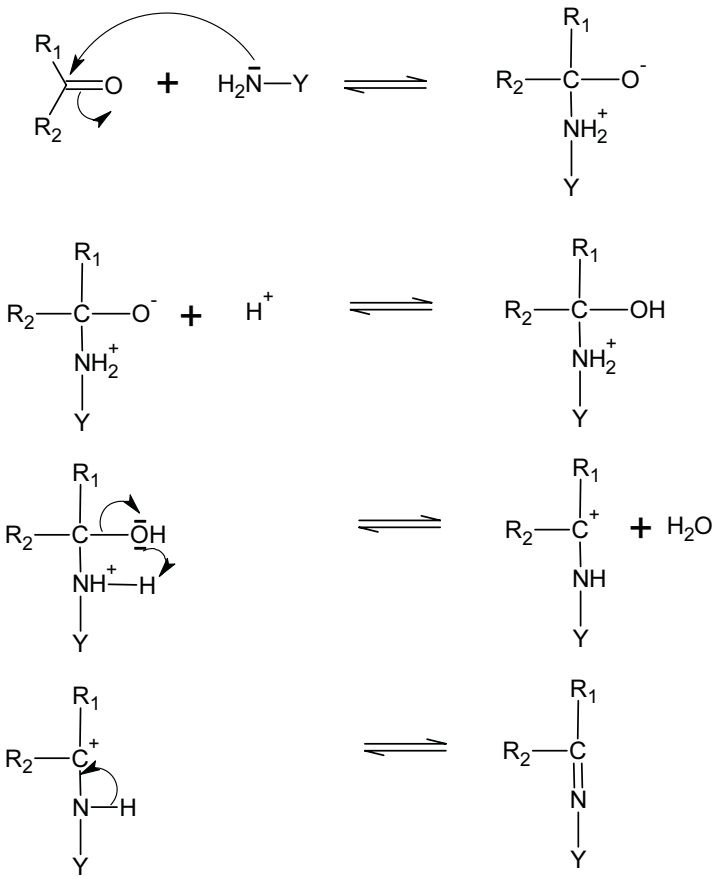
Comment peut-on expérimentalement distinguer les aldéhydes et les cétones ?

Plusieurs tests permettent de mettre en évidence, voire de différencier ces deux familles :

- Test à la DNPH (création de la liaison C – N)
  Ce test permet de caractériser les dérivés carbonylés, aldéhydes et cétones. Le réactif est la dinitro phénylhydrazine ou DNPH, en milieu acide.



Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Le composé ainsi formé, une dinitrophénylhydrazone, possède une température de fusion caractéristique du composé carbonylé qui lui a donné naissance : la mesure de cette dernière permet donc une identification du composé de départ.

- Test au miroir d'argent (test de Tollens)
  Ce test est caractéristique des aldéhydes par l'apparition d'un dépôt d'argent métallique sur les parois du tube.

$$RCHO + 2Ag\,(NH_3)_2^+ + 3OH^- \xrightarrow{\Delta} RCOO^- + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$$

- Test à la liqueur de Fehling
  Test également caractéristique des aldéhydes par la formation d'un précipité rouge brique de Cu_2O (coloration bleue initiale due à la solution de $CuSO_4$ complexée avec l'ion tartrate T^{2-}).

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Qu'est ce que la réaction d'acétalisation-cétalisation ?

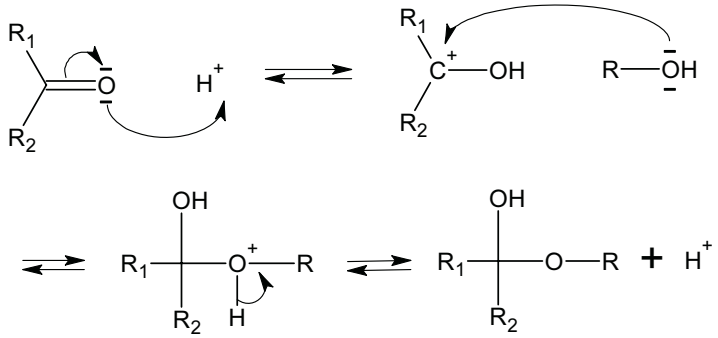
Il s'agit de la réaction entre une fonction carbonyle et une fonction alcool.

Cette réaction d'addition nucléophile se fait en deux étapes :

Hémiacétalisation ou hémicétalisation : réaction respectivement entre un aldéhyde ou une cétone, et une seule molécule d'alcool.

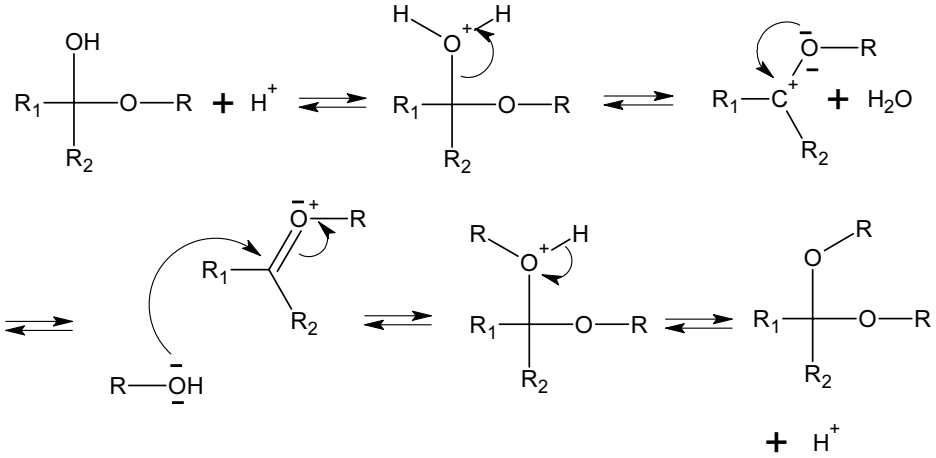
Acétalisation et cétalisation : réaction entre l'hémiacétal ou l'hémicétal et une deuxième molécule d'alcool.

La réaction entre un alcool et un aldéhyde conduit à un hémiacétal, avec une cétone elle conduit à un hémicétal :



Suivant que l'un des radicaux est un atome d'hydrogène, on a formé un hémiacétal ou un hémicétal. Cette réaction peut se faire entre les fonctions portées par la même molécule, comme c'est le cas dans les sucres, ce qui entraîne alors la création d'un cycle (cyclisation des sucres en solution aqueuse).

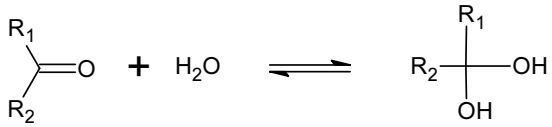
Les hémiacétals peuvent évoluer au stade acétal par une réaction « supplémentaire » avec un alcool.



Le même mécanisme pourra évidemment avoir lieu avec un hémicétal, conduisant alors à la formation d'un cétal.

Peut-on hydrater une fonction carbonyle ?

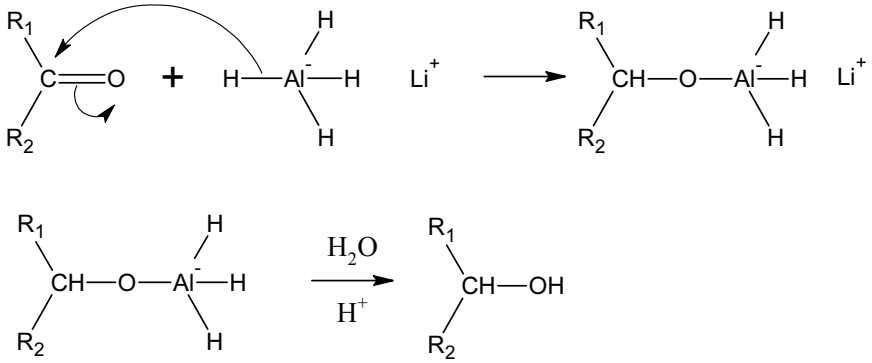
Cette réaction est tout à fait possible. La réaction de l'eau sur un dérivé carbonylé obéit à une addition nucléophile qui produira un gemdiol.



Avec le méthanal, le gemdiol formé porte le nom de formol ; il suffit donc de mettre un organe en présence de méthanal pour que ce dernier assèche le corps, et aide donc à sa conservation.

Peut-on réduire une fonction carbonyle, puisque ces dernières sont formées par oxydation des alcools ?

Sachant que l'oxydation d'un alcool entraîne la formation d'un composé carbonylé, il est évident que la réduction d'un tel dérivé nous ramènera à l'alcool. Les réactifs sont des hydrures métalliques engendrant la production dans le milieu d'ion hydrure H^- : $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ sont les plus classiques.



Il s'agit là encore d'une addition nucléophile.

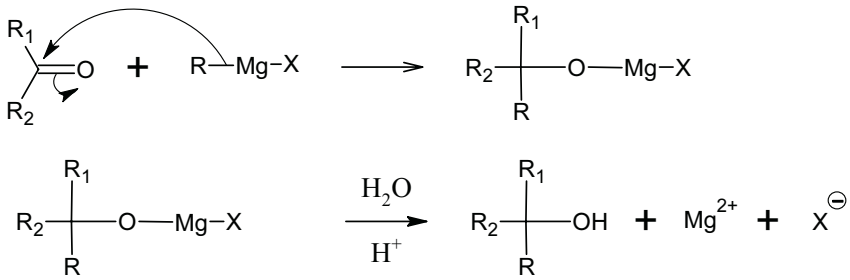
Avec une seule molécule d'hydrure, l'opération peut se reproduire quatre fois sur quatre molécules de dérivé carbonylé.

Comment peut-on utiliser les dérivés carbonylés pour créer de nouvelles liaisons C-C ?

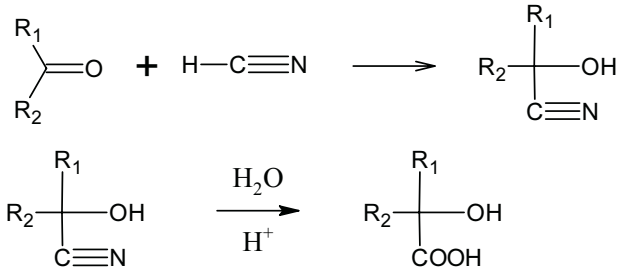
Il existe deux grandes méthodes : l'une avec les organomagnésiens, l'autre avec l'acide nitreux.

- Action des organomagnésiens
  Le carbone négatif des organomagnésiens peut attaquer le carbone positif des dérivés carbonylés, avec pour résultat la création d'une nouvelle liaison C-C.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

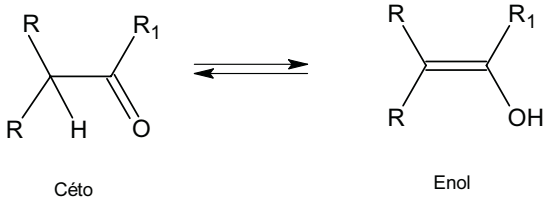


- Action de l'acide cyanhydrique
  L'action de l'acide cyanhydrique HCN permet également de créer une nouvelle liaison C-C en générant une cyanhydrine. L'intérêt est ensuite de faire suivre cette réaction d'une hydrolyse acide pour aboutir à un acide α-hydroxy carboxylique.



Qu'est ce que l'énolisation ?

La présence d'un hydrogène en alpha de la fonction carbonyle entraîne l'existence d'un équilibre entre deux formes : la forme céto pour le dérivé carbonylé, et la forme énol pour l'alcène-alcool. Cet équilibre est rendu possible par la mobilité de cet hydrogène en alpha.

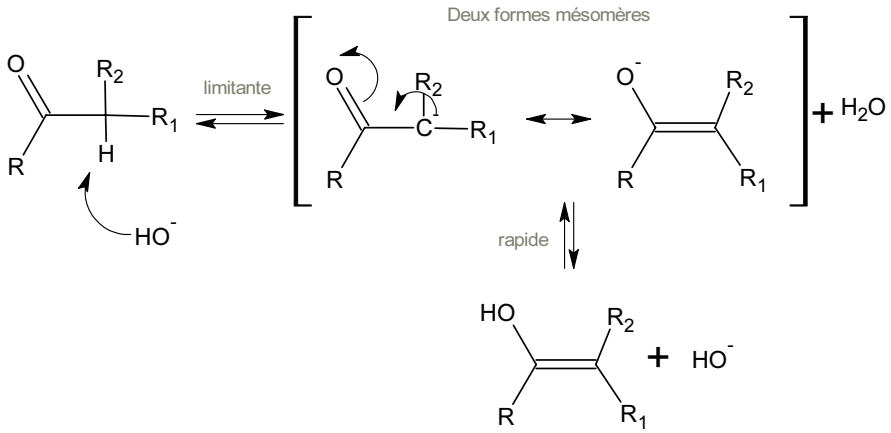


Cet équilibre est obtenu par migration de protons et de doubles liaisons que l'on appelle tautomérie ; les deux composés pouvant s'interconvertir étant appelés tautomères.

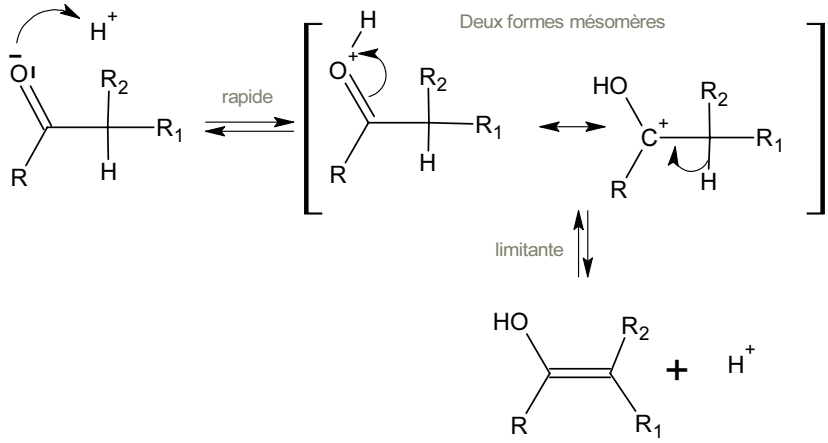
Comment peut-on obtenir des quantités suffisantes d'énol ?

La forme énol peut être obtenue par catalyse acide ou basique.

- Obtention par catalyse basique :



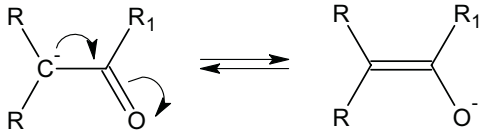
- Obtention par catalyse acide :



On note que dans les deux cas, l'étape limitante correspond à la rupture de la liaison C_α-H.

Comment peut-on obtenir l'ion énolate ?

En présence d'une base très forte, on peut engendrer l'ion énolate ; L'hydrogène en α a en effet un léger caractère acide à cause de la polarisation de la liaison C-H, mais ce caractère est relativement faible (pKa de l'ordre de 20).



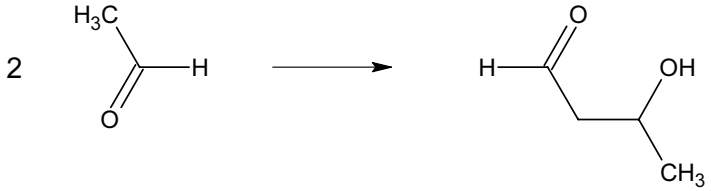
Ion énolate

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

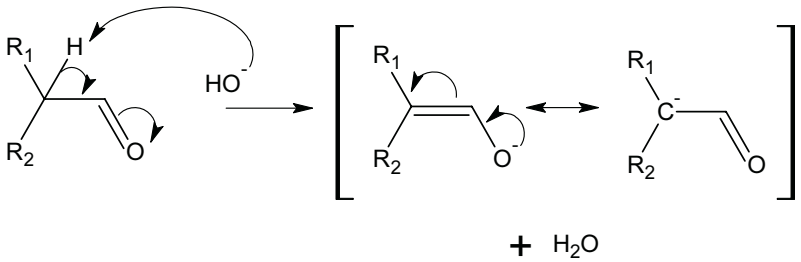
Quelle réaction importante permet l'ion énolate ?

La principale réaction reste l'aldolisation-cétolisation-crotonisation.

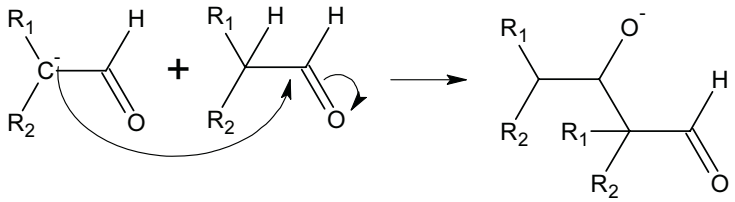
- Réaction d'aldolisation
  Elle se produit lors de la réaction entre deux composés carbonylés, le plus souvent le même puisque présent dans le même milieu réactionnel. Le produit formé possède alors deux fonctions et l'on parle d'aldol (condensation d'aldéhyde et d'alcool).
  Cette réaction produit un composé où une nouvelle liaison carbone-carbone a été créée (on parle parfois encore de condensation aldolique).



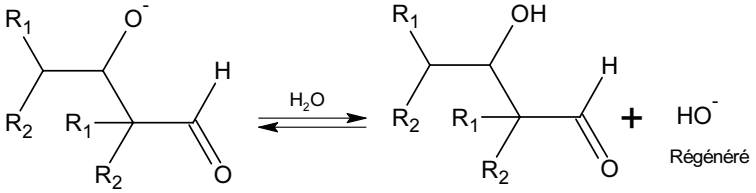
Les aldols subissent assez facilement une réaction de déshydratation appelée crotonisation (par référence à l'aldéhyde crotonique sur lequel la réaction a été étudiée), qui engendre une double liaison carbone-carbone.
Première étape :



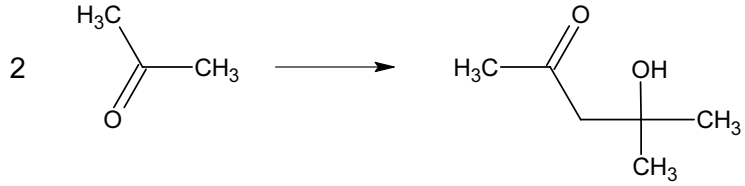
Deuxième étape :



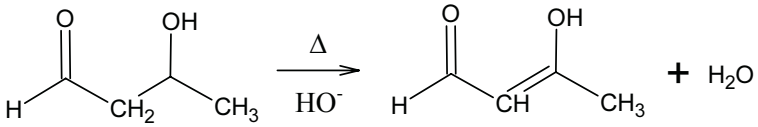
Troisième étape :



- Réaction de cétolisation
  De la même manière que l'aldolisation, une réaction dite de cétolisation peut avoir lieu entre deux fonctions cétones.



- Réaction de crotonisation
  Un léger chauffage de l'aldol ou du cétol provoque une déshydratation appelée crotonisation, qui va donc générer dans la structure une double liaison C=C.



Exercice 9.1

** **Préparation de l'hydroxycétal (d'après Agro-véto)**

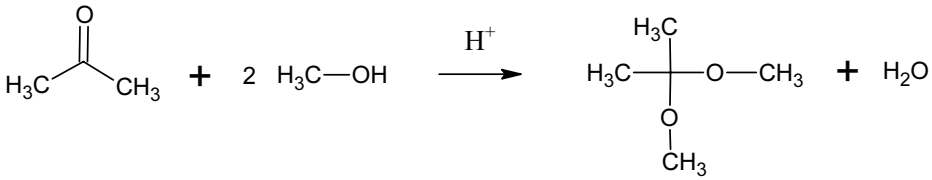
a. Rappeler l'équation-bilan de la réaction entre la propanone et le méthanol en excès. Proposer un mécanisme pour cette réaction, en milieu acide.

b. Que se passerait-il si la réaction était faite dans les proportions de un pour un ?

c. Donner la formule semi-développée du produit cyclique, que l'on notera **4**, obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol, en milieu acide.

d. Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

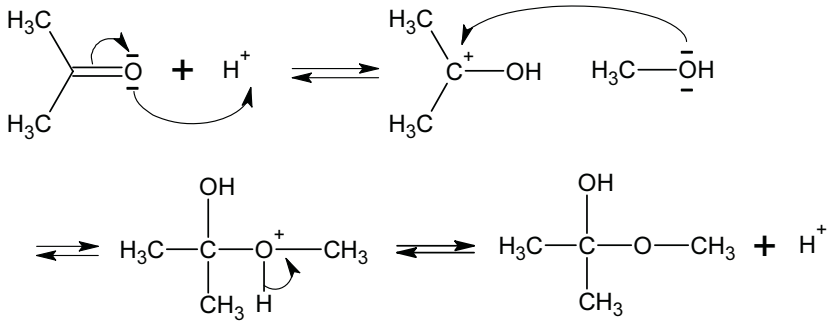
a. La réaction est une cétalisation entre le groupe carbonyle de la propanone et le groupe hydroxyle du méthanol par catalyse acide :



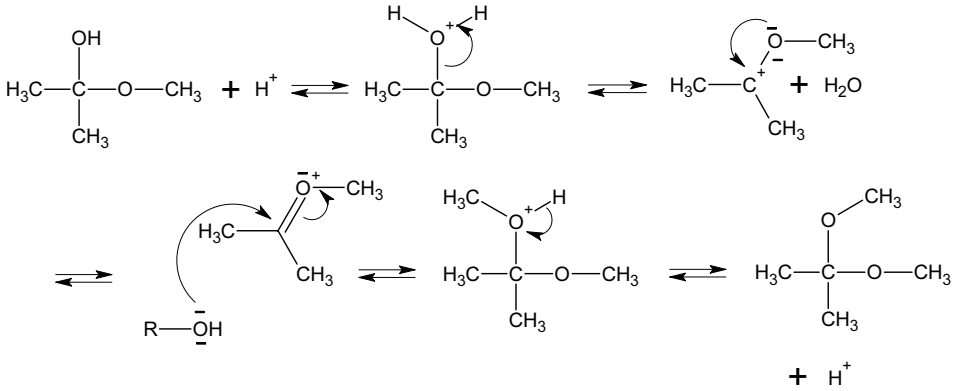
Le mécanisme correspond à une addition nucléophile de l'alcool sur le carbonyle de la fonction cétone. La réaction avec une première molécule de méthanol

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

engendre la formation d'un hémicétal :

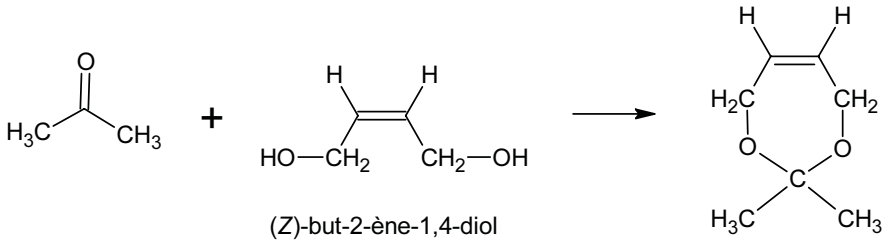


Une seconde molécule de méthanol va alors réagir avec l'hémicétal formé pour former l'acétal :



b. Si une seule mole de méthanol réagit avec une mole de propanone, la réaction s'arrête au stade de l'hémicétal.

c. L'utilisation d'un diol permet de générer un acétal cyclique :



(*Z*)-but-2-ène-1,4-diol

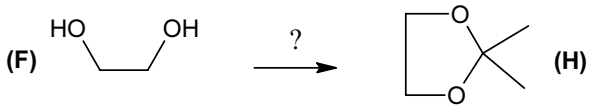
4

d. La réaction n'est pas possible avec l'isomère (*E*) car les deux groupements hydroxyles n'étant pas positionnés du même coté de la double liaison, ils ne permettent pas la création du composé cyclique.

Exercice 9.2

** **Formation d'un acétal intramoléculaire (d'après Agrégation 2005)**

L'étape suivante concerne la protection d'un diol, le diol étant protégé par la formation d'un acétal.



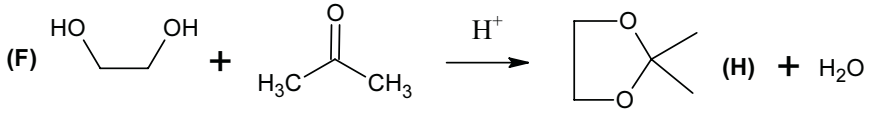
a. Sur l'exemple de l'éthanediol (**F**), préciser le réactif (**G**) nécessaire et écrire l'équation de la réaction pour obtenir l'acétal (**H**) représenté ci-dessus.

b. Quel autre nom trivial porte l'éthanediol ?

c. Sachant que dans un cas général, la réaction de formation d'un acétal à partir d'une mole de (**G**) et de deux moles d'alcool ROH est une réaction peu équilibrée en faveur de l'acétal, pourquoi dans le cas ci-dessus (formation d'un acétal cyclique) l'équilibre est-il beaucoup plus en faveur de l'acétal ?

d. Citer un moyen pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal.

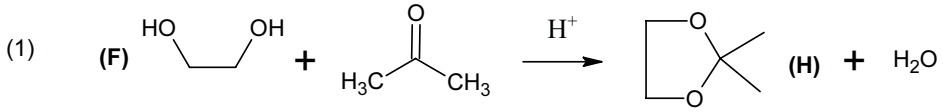
a. Le réactif **(G)** nécessaire pour obtenir **(H)** est la propanone. L'équation bilan est donc la suivante :

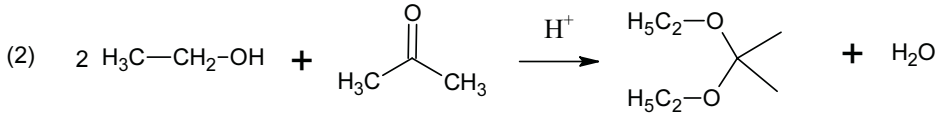


b. L'autre nom de l'éthanediol est le glycol.

c. La formation d'un acétal cyclique est favorisée par rapport à l'acétal non cyclique correspondant.

Il suffit pour cela de comparer les deux réactions (1) et (2) suivantes :





Comparons la variation d'enthalpie libre standard de ces deux réactions sachant que $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$.

Nous voyons que $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r H_2^0$ sont quasiment identiques car les liaisons rompues et créées sont de même nature. Or $\Delta_r S_2^0$ est négative puisque l'on passe de trois molécules à deux, alors que $\Delta_r S_1^0$ est nulle. Ceci entraîne que $\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0$, donc que la réaction (1) est thermodynamiquement favorisée.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Comme pour tout déplacement d'équilibre, il est possible soit de placer l'un des réactifs en large excès, soit d'éliminer l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de la réaction.

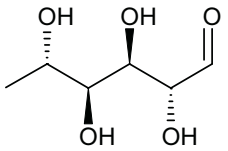
Remarque
L'étude des facteurs de l'équilibre est faite dans le chapitre correspondant, mais nous pouvons rappeler que c'est la loi de modération qui s'applique : l'équilibre évolue de manière à minimiser l'effet du facteur qui a été modifié.

Exercice 9.3

*
*

Cyclisation d'un sucre (d'après Centrale 2005)

Le rhamnose naturel est représenté ainsi :



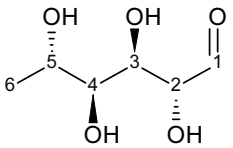
a. Donner le nom systématique du rhamnose en précisant la configuration de chaque carbone asymétrique.

b. Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

c. Comme tous les sucres, le rhamnose n'est pas stable en chaîne ouverte et se referme pour former un composé cyclique à 6 maillons. Représenter cet hémi-acétal en représentation topologique sans indiquer la stéréochimie.

d. Donner le mécanisme de sa formation.

a. Le rhamnose correspond au 2,3,4,5-tétrahydroxyhexanal.
Chaque carbone porteur d'une fonction hydroxyle étant asymétrique, nous pouvons donner sa configuration d'après les règles CIP, ce qui nous donne le nom complet du rhamnose représenté ci-dessous :



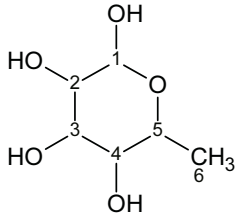
(2*R*,3*R*,4*S*,5*S*)-2,3,4,5-tétrahydroxyhexanal

b. Puisque le rhamnose contient 4 carbones asymétriques, il existe sous la forme de 2^4 stéréoisomères, soit 16 stéréoisomères.

c. La réaction de cyclisation correspond à la formation d'un hémi-acétal intramoléculaire résultant de l'action de la fonction aldéhyde avec l'une des fonctions hydroxyles. Comme le texte nous indique que le cycle possède 6 atomes, il faut

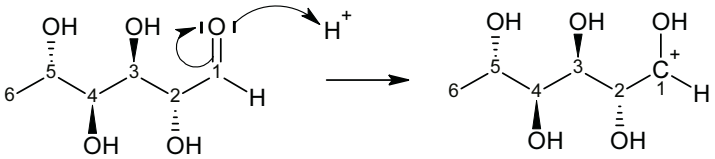
qu'il implique 5 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène. La fonction hydroxyle impliquée est donc celle portée par le carbone C_5.

Sans tenir compte de la stéréochimie de la molécule, nous obtenons le composé suivant :

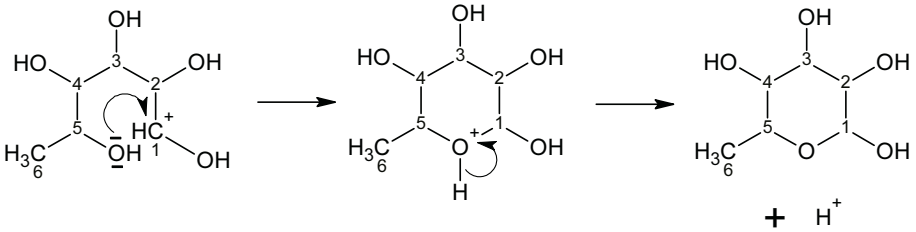


d. La formation résulte d'un mécanisme classique de formation d'un hémi-acétal, excepté que la fonction hydroxyle et la fonction aldéhyde sont portées par le même atome de carbone. Cette réaction est rendue possible par le repliement de la chaîne carbonée du sucre sur elle-même, ce qui permet l'approche de la fonction hydroxyle pour effectuer une attaque nucléophile sur le carbone de la fonction carbonyle.

- La fonction carbonyle est tout d'abord activée par catalyse acide :



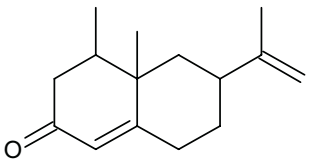
- Puis la fonction hydroxyle portée par le carbone 5 réalise une attaque nucléophile sur ce carbocation :



Exercice 9.4

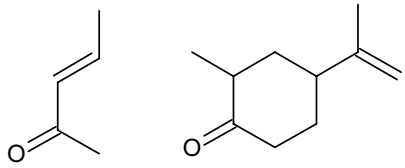
** Étude d'une étape de la synthèse de la Nootkatone (d'après Centrale 2003)

Cette partie porte sur la structure et la synthèse de la Nootkatone, sesquiterpène de formule ci-dessous :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Ce composé fut isolé pour la première fois du bois de cèdre d'Alaska puis plus tard de la pulpe de pamplemousse et d'autres agrumes. Sa structure a été déterminée en 1965 et sa synthèse totale a dès lors été l'objet de nombreuses recherches en raison de son utilisation dans l'industrie des parfums. La Nootkatone est issue de deux précurseurs dont la structure est donnée ci-dessous :



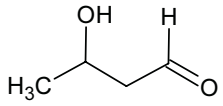
Lors de la synthèse du premier précurseur, la pent-3-èn-2-one, on réalise une aldolisation de l'éthanal. On fait réagir à 20 °C de l'éthanal en présence de soude diluée. On obtient après la réaction le 3-hydroxybutanal.

a. Donner la formule topologique du produit formé et le mécanisme de sa formation.

b. Dans les mêmes conditions opératoires, un mélange d'éthanal et de propanone peut conduire à différents produits. Lesquels ?

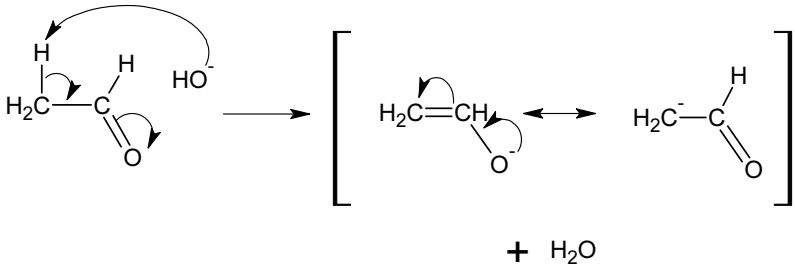
c. L'un de ces produits va pouvoir conduire à la pent-3-èn-2-one. Lequel et comment ?

a. Donnons la formule du composé formé :

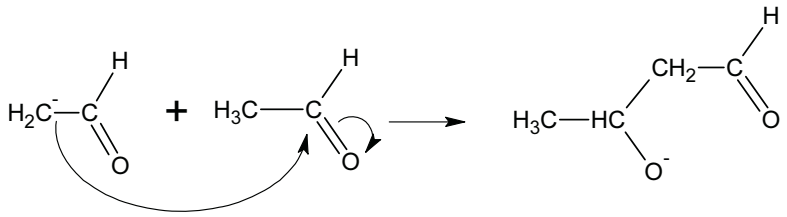


3-hydroxybutanal

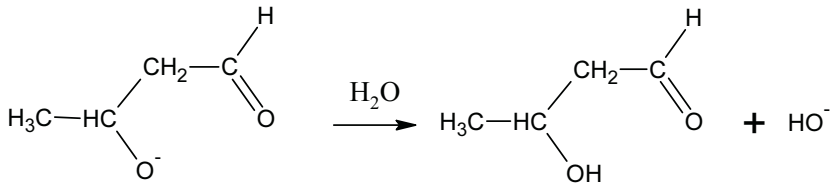
Il s'agit d'une réaction d'aldolisation d'un dérivé carbonylé sur lui-même. Cette réaction nécessite la formation d'un ion énolate par action de la soude sur un premier dérivé carbonylé :



L'ion énolate ainsi formé va réagir sur une autre molécule de dérivé carbonylé par une réaction d'addition nucléophile :

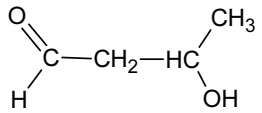


L'étape finale consiste en une protonation qui permet de régénérer le catalyseur OH^-.



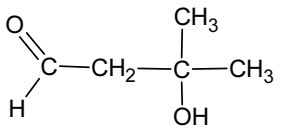
b. L'éthanal et la propanone étant tous les deux des molécules énolisables, c'est-à-dire possédant un hydrogène sur le carbone α, l'action de la soude peut se faire aussi bien sur l'une ou l'autre des molécules. En conséquence de quoi, il nous faut envisager la formation de quatre produits suivant ces deux possibilités :

- Formation de l'ion éthanolate et action sur une deuxième molécule d'éthanal : c'est cette réaction qui a été étudiée dans la question précédente et a amené à la formation du 3-hydroxybutanal.



3-hydroxybutanal

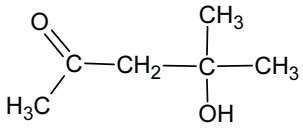
- Formation de l'ion éthanolate et action sur une molécule de propanone : On forme ainsi le 2-hydroxy-2-méthylbutanal.



3-hydroxy-3-methylbutanal

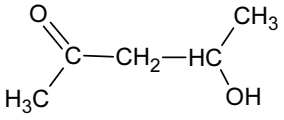
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Formation de l'ion propanolate et action sur une deuxième molécule de propanone :



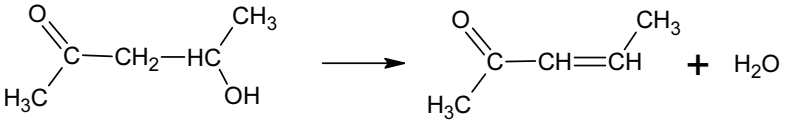
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one

- Formation de l'ion propanolate et action sur l'éthanal :



4-hydroxypentan-2-one

c. Pour obtenir la pent-3-ène-2-one, il faut créer une double liaison C=C par déshydratation d'un des composés précédents. Le seul qui puisse convenir est la 4-hydroxypentan-2-one qui subira une déshydratation obéissant à la règle dite de Saïtzev, à savoir que l'on obtient l'alcène le plus substitué.

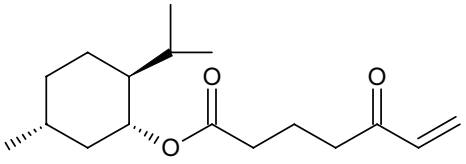


4-hydroxypentan-2-one pent-3-èn-2-one

Exercice 9.5

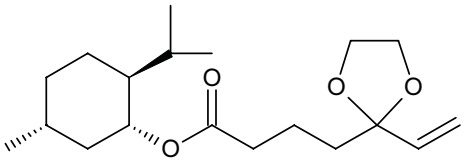
* * * **Quelques étapes de la synthèse du 7,20-diisocyanoadociane (d'après Mines et Ponts 2004)**

Lors de la synthèse du 7,20-diisocyanoadociane, on forme un produit intermédiaire **D** dont les étapes de formation antérieures ne seront pas étudiées ici.



D

Le composé **D** est alors transformé en **E**.



E

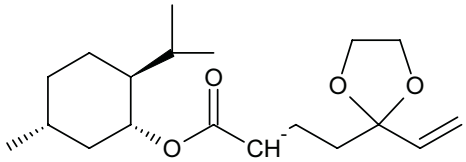
a. Quel est le groupe caractéristique introduit dans le composé **E** ?

b. Indiquer une méthode permettant de passer du composé **D** au composé **E**. Donner le mécanisme de la réaction utilisée.

c. Quel peut être l'intérêt de cette réaction ?
Le composé **E** est traité par le diisopropylamidure de lithium (**LDA**) dans le tétrahydrofurane (**THF**) à – 78 °C.

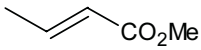
d. Quel est le rôle du **LDA** ? Pourquoi utilise-t-on le **THF** comme solvant dans cette réaction ?

e. Par analogie avec la formation de l'énolate d'une cétone énolisable, justifiez la régiosélectivité de la formation de l'ion **F**.



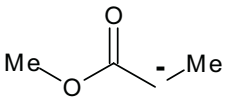
F

Le composé **G** est ensuite ajouté au milieu réactionnel.



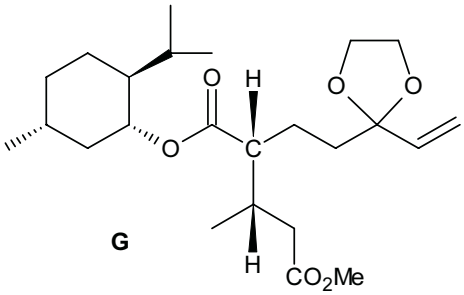
G

On cherche à justifier la régiosélectivité de l'action de **G** sur le composé **F** en étudiant le contrôle orbitalaire de cette réaction. L'ion **F** est, pour les orbitales moléculaires de son système π, modélisé par la structure suivante :

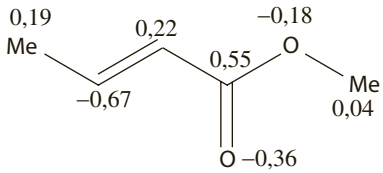
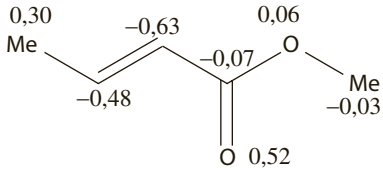
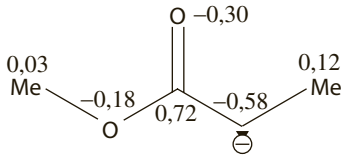
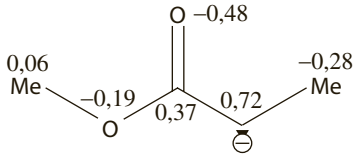


f. À l'aide des données du tableau ci dessous, justifier, sans discuter de la stéréochimie de la réaction, la formation, après hydrolyse acide du milieu, du composé **H** majoritaire.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit



G

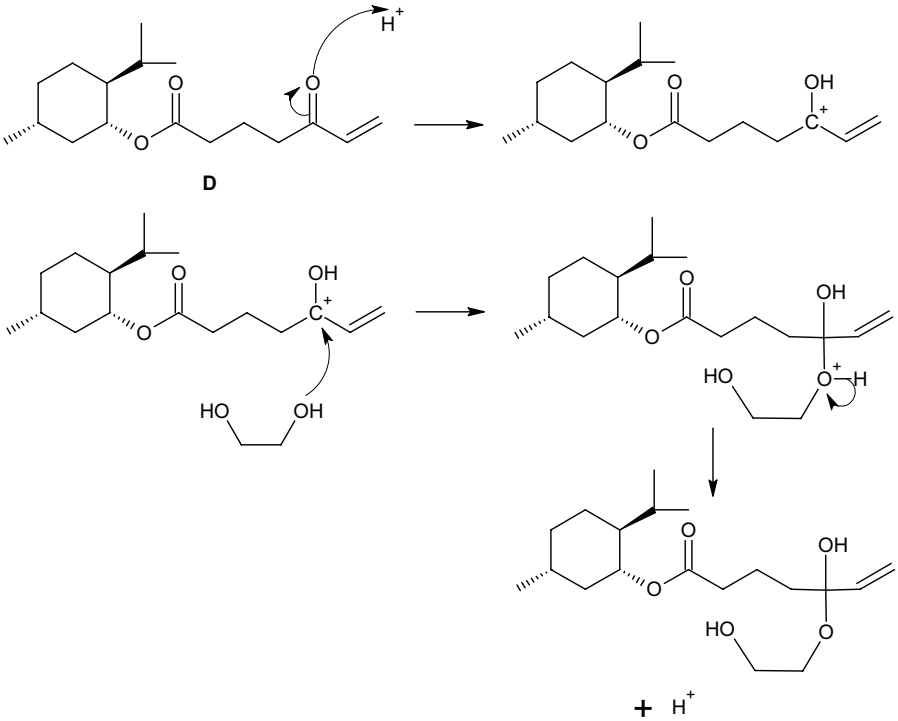
type d'orbitale	Énergie	coefficients des orbitales moléculaires
BV	$\alpha - 0{,}52\beta$	
HO	$\alpha + 0{,}87\beta$	
BV	$\alpha - 1{,}40\beta$	
HO	$\alpha + 0{,}24\beta$	

a. Nous observons la formation d'un acétal intramoléculaire.

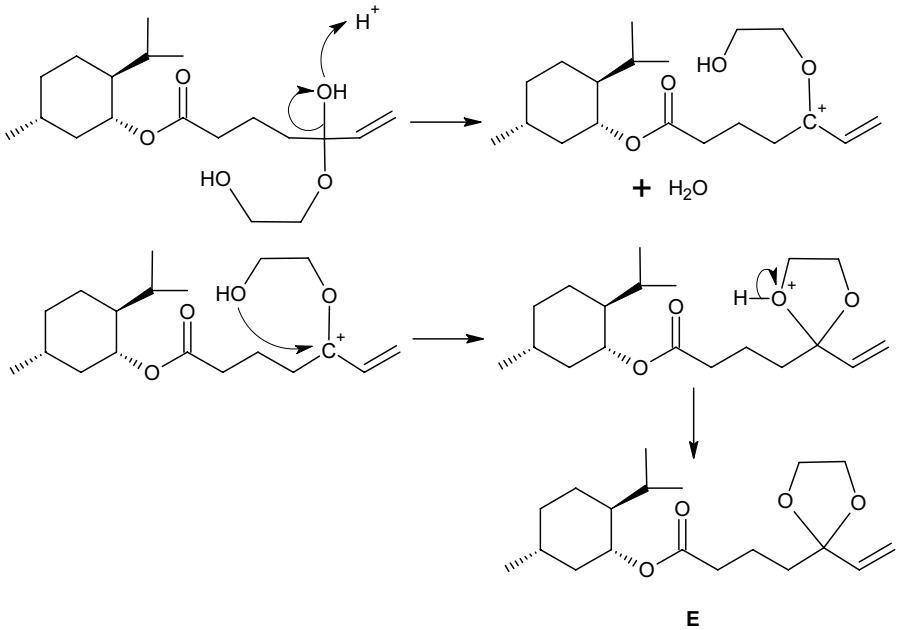
b. Pour obtenir ce type de fonction, on utilise l'éthane-1,2-diol appelé également glycol.

Le mécanisme est classiquement celui de la formation d'un acétal, passant par le stade préalable d'hémiacétal.

La première étape consiste en la formation de l'hémiacétal par réaction avec la fonction carbonyle d'une seule des deux fonctions alcool du glycol :



La seconde étape va permettre d'accéder au stage de l'acétal par réaction avec la deuxième fonction alcool du glycol :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

c. L'acétalisation par le glycol est fréquemment employée comme méthode de protection de la fonction carbonyle lors des étapes suivantes de la synthèse organique.

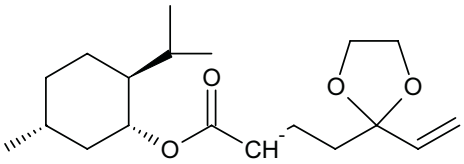
d. Le **LDA** étant un amidure, c'est une base très forte qui en agissant sur la fonction carbonyle de la fonction ester permettra d'engendrer la formation d'un ion par déprotonation.

Nous comprenons au passage l'intérêt d'avoir protégé la fonction cétone par le glycol dans l'étape précédente, car sinon cette dernière aurait réagi avec le **LDA** pour former un ion énolate.

La déprotonation de la fonction carbonyle nécessite de travailler en milieu anhydre et aprotique, de manière à éviter l'action de l'amidure sur ce solvant.

e. Lors de la formation d'un ion énolate, ce sont les hydrogènes en alpha de la fonction carbonyle qui partent sous l'effet de l'action de la base forte.

Dans le composé **E**, le carbone en alpha du groupe carbonyle de la fonction ester va être arraché, ce qui explique la formation de l'ion **F** :



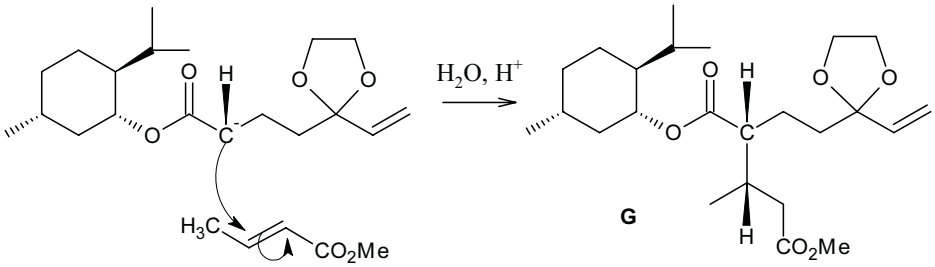
F

f. L'ion **F** étant un anion, il va agir en tant que nucléophile. Le composé **G** sera donc l'électrophile.

L'ion **F** va donc intervenir par son orbitale haute occupée HO. Dans ce cas, le site de plus fort coefficient (0,72) correspond à l'atome de carbone porteur de la charge négative.

Quant à l'espèce **G**, elle va intervenir par sa basse vacante BV. Dans ce cas, le coefficient le plus fort (-0,67) est attribué à l'un des carbones de la double liaison C=C.

Le recouvrement maximal des orbitales aura donc lieu entre ces deux sites, ce qui nous amène au mécanisme suivant :



G

Exercice 9.6

* Étude de quelques généralités (d'après concours commun Polytechnique 2003)

Les ions énolates sont des nucléophiles. Les énolates attaquent de manière réversible le carbone des carbonyles d'aldéhydes ou de cétones (réaction d'aldolisation).

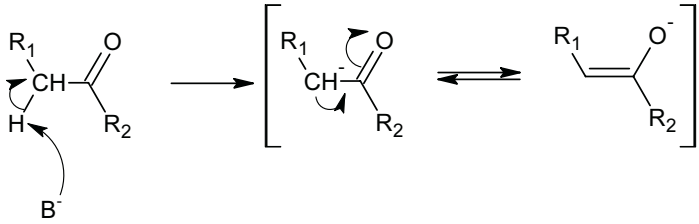
a. Qu'est-ce qu'un ion énolate ? Dans quelles conditions expérimentales le forme-t-on ?

b. Rappeler en prenant pour exemple le propanal ce qu'est une réaction d'aldolisation. Écrire le bilan de la réaction et décrire les conditions expérimentales.

c. Donner le mécanisme de l'aldolisation.

d. Qu'appelle-t-on crotonisation ?

a. L'ion énolate correspond à l'anion formé lors du départ d'un atome d'hydrogène situé en alpha d'une fonction carbonyle. Cet ion est alors en équilibre avec deux formes mésomères :



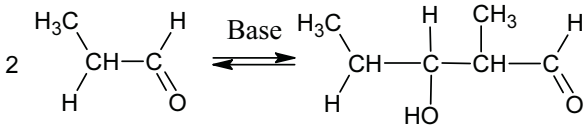
Le départ de l'hydrogène en alpha ne peut être obtenu que par l'action d'une base très forte, amidure (tel le diisopropylamidure de lithium LDA) ou hydrure (hydrure de lithium LiH ou de potassium LiK).

Il faut travailler en milieu anhydre pour éviter que l'eau ne réagisse avec l'ion énolate nouvellement formé, et en solvant aprotique pour que la base très forte ne réagisse sur le solvant. On utilise donc du THF ou de l'éther.

b. L'aldolisation consiste en la réaction d'un aldéhyde avec lui-même ; l'une des molécules d'aldéhyde réagit sous cette forme, tandis que l'autre molécule d'aldéhyde doit réagir sous forme d'un ion énolate.

Cette réaction se fait en présence d'une base forte et à température ambiante.

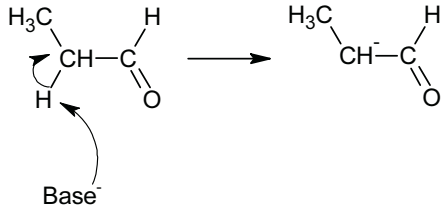
Le bilan de la réaction s'écrit :



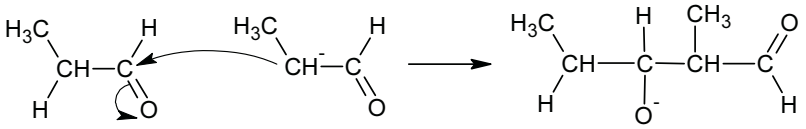
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

c. Le mécanisme se produit en trois grandes étapes :

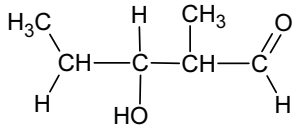
- Formation de l'ion énolate à partir d'une molécule de propanal sous l'effet d'une base forte :



- Addition nucléophile de l'ion énolate sur une seconde molécule de propanal :



- Protonation de la fonction alcool :

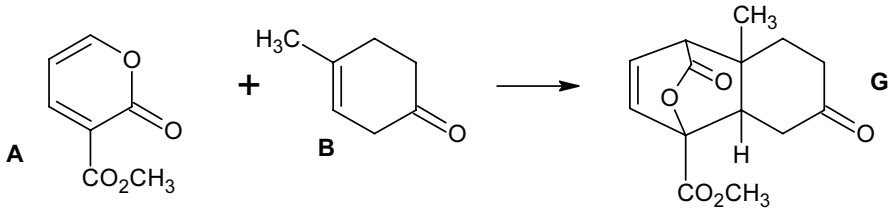


d. Les aldols se déshydratent facilement par chauffage ce qui engendre la formation d'une double liaison C=C.
Cette réaction a pris le nom de l'aldéhyde crotonique ou but-2-ènal, produit obtenu par aldolisation-crotonisation de l'éthanal.

Exercice 9.7

* * * **Orbitales moléculaires en théorie de Hückel (d'après Mines et Ponts 2002)**

On désire étudier par la théorie des Orbitales Moléculaires (OM) la réaction entre l'α-pyrone **A** et la cétone **B** à 150 °C pendant 24 heures sous courant d'azote. Cette réaction donne finalement le composé **G**.



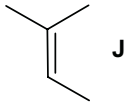
Les orbitales moléculaires sont calculées par la méthode de Hückel simple. Le groupe méthyle est assimilé à un groupe mésomère donneur et apporte ainsi Deux électrons π.

Les paramètres de Huckel utilisés dans ce problème sont les suivants :

Atome ou groupement	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Oxygène un électron :	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
deux électrons :	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0{,}8\beta$
Méthyle	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0{,}7\beta$

La cétone **B** contient deux systèmes π non conjugués. La cétone **B** peut être modélisée par la somme de deux fragments qui donnent les niveaux d'énergie des systèmes π.

Les fragments utilisés pour la modélisation sont l'acétone (propanone) **I** et le 2-méthylbut-2-ène **J**.


J

I

Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de la propanone.

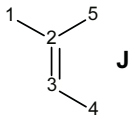
Par exemple, la valeur 0,29 correspondant à l'Orbitale Moléculaire n°1a (**OM N° 1a**) de l'atome 4 est le coefficient de l'orbitale atomique de l'atome 4 dans la combinaison linéaire donnant l'orbitale moléculaire 1a.

	Énergie	**atome 1**	**atome 2**	**atome 3**	**atome 4**
OM N° 1a	$\alpha + 2{,}52\beta$	0,60	0,45	0,60	0,29
OM N° 2a	$\alpha + 2{,}00\beta$	−0,71	0,00	0,71	0,00
OM N° 3a	$\alpha + 1{,}35\beta$	−0,32	0,30	−0,32	0,84
OM N° 4a	$\alpha - 0{,}87\beta$	−0,21	0,84	−0,21	−0,45

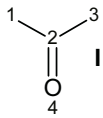
Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires du 2-méthylbut-2-ène.

	Énergie	**atome 1**	**atome 2**	**atome 3**	**atome 4**	**atome 5**
OM N° 1a	$\alpha + 2{,}5\beta$	0,56	0,42	0,26	0,36	0,56
OM N° 2a	$\alpha + 2{,}19\beta$	−0,30	−0,08	0,24	0,87	−0,30
OM N° 3a	$\alpha + 2{,}00\beta$	−0,71	0,00	0,00	0,00	0,71
OM N° 4a	$\alpha + 0{,}52\beta$	−0,27	0,57	0,67	−0,31	−0,27
OM N° 5a	$\alpha - 1{,}23\beta$	−0,16	0,71	−0,66	0,14	−0,16

La numérotation des atomes dans ces deux fragments est la suivante :



J

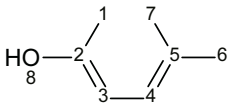


I

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Classer l'ensemble des orbitales moléculaires π précédentes par ordre d'énergie croissante. Parmi l'ensemble de ces orbitales, quelle est la plus haute occupée (HO), quelle est la plus basse vacante (BV) ? Justifier.

Orbitales moléculaires du système π de l'énol issu de la cétone B.
Cet énol est modélisé par le 5-méthylhexa-2,4-dién-2-ol, avec la numérotation suivante :

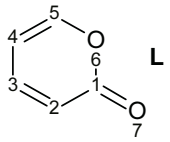


Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de l'énol **K**.

	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 5	atome 7	atome 8
OM N° 1a	$\alpha + 2{,}56\beta$	0,50	0,41	0,22	0,17	0,20	0,25	0,25	0,58
OM N° 2a	$\alpha + 2{,}47\beta$	−0,27	−0,18	−0,01	0,15	0,38	0,56	0,56	−0,31
OM N° 3a	$\alpha + 2{,}00\beta$	−0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,70	0,70	0,10
OM N° 4a	$\alpha + 2{,}00\beta$	−0,74	0,00	0,00	0,00	−0,00	0,11	−0,11	0,65
OM N° 5a	$\alpha + 1{,}34\beta$	−0,21	0,19	0,59	0,60	0,21	−0,23	−0,23	−0,24
OM N° 8a	$\alpha + 0{,}22\beta$	0,19	−0,49	−0,42	0,40	0,51	−0,20	−0,20	0,22
OM N° 7a	$\alpha - 0{,}89\beta$	0,14	−0,60	0,30	0,33	−0,59	0,14	0,14	0,17
OM N° 8a	$\alpha - 0{,}08\beta$	−0,08	0,41	−0,58	0,57	−0,39	0,07	0,07	−0,09

b. Quelle est l'orbitale la plus haute occupée, quelle est l'orbitale la plus basse vacante ? Justifier.

Orbitales moléculaires du système π de l'α-pyrone A.
L'α-pyrone-3-carboxylate de méthyle **A** est modélisée par l'α-pyrone **L** sans le groupe carbométhoxy (**CO_2CH_3**) avec la numérotation suivante :



Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de l'α-pyrone **L** :

	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 5	atome 7
OM N° 1a	$\alpha + 2{,}69\beta$	0,39	0,19	0,13	0,16	0,29	0,79	0,23
OM N° 2a	$\alpha + 1{,}65\beta$	0,39	0,41	0,28	0,06	−0,19	−0,46	0,60
OM N° 3a	$\alpha + 1{,}48\beta$	−0,19	0,25	0,55	0,57	0,30	−0,17	−0,39
OM N° 4a	$\alpha + 0{,}66\beta$	−0,18	−0,52	−0,17	0,41	0,44	−0,15	0,53
OM N° 5a	$\alpha - 1{,}5\beta$	0,38	0,31	−0,54	−0,04	0,56	−0,30	−0,26
OM N° 8a	$\alpha - 1{,}14\beta$	0,56	−0,35	−0,16	0,53	0,44	−0,03	−0,26
OM N° 7a	$\alpha - 1{,}85\beta$	0,41	−0,50	0,51	−0,44	0,30	−0,15	−0,15

c. Quelle est l'orbitale la plus haute occupée, quelle est l'orbitale la plus basse vacante ? Justifier.

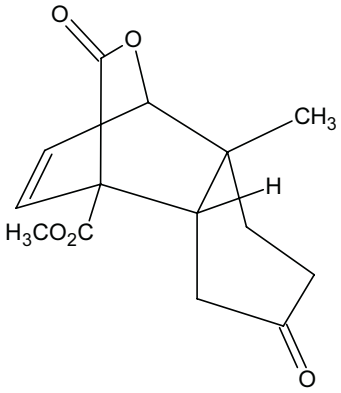
Réaction

d. L'α-pyrone **L** peut réagir avec la cétone **B** ou l'énol **K** selon une réaction que l'on nommera. Préciser dans chaque cas quel est l'électrophile et quel est le nucléophile.

e. En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fait intervenir les atomes qui ont les plus gros coefficients dans chacune des orbitales interagissantes, déterminer quel est le produit majoritaire obtenu dans la réaction entre **B** et **L** (seule la régiosélectivité de la réaction sera prise en compte pour cette question).

f. Quel est de la cétone **B** ou de l'énol **K** le composé le plus réactif vis-à-vis de l'α-pyrone **A** ? Conclure sur la réaction qui a effectivement lieu entre **A** et **B**.

g. À quel(s) stéréoisomère(s) doit-on s'attendre lors de la formation de **G** ? Dans la suite du problème les raisonnements sont faits sur le seul stéréoisomère :



a. Nous observons que les OM sont déjà classées par ordre croissant dans les différents tableaux (souvenons-nous que l'intégrale d'échange β est négative)

Pour la détermination des électrons π des fragments **I** et **J**, il ne faut pas oublier que l'énoncé nous indique que le groupe méthyl apporte deux électrons π du fait de son caractère mésomère donneur.

Il y a donc pour la propanone **I** 6 électrons π (quatre avec les deux groupes méthyls et deux de la double liaison) ; Ils occupent donc les OM n° 1a, 2a et 3a.

La (HO) est donc l'OM 3a, la (BV) l'OM 4a.

Pour le 2-méthylbut-2-ène **J** nous obtenons 8 électrons π (six des groupes méthyls et deux de la double liaison) ; Ils occupent donc les OM n° 1, 2, 3 et 4.

La (HO) est donc l'OM N° 4, la (BV) l'OM N° 5.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Il nous reste donc à déterminer quelle est la (HO) et la (BV) de **B** modélisée par la somme de **I** et **J**. Notons les énergies des différentes OM pour répondre :

	I	**J**
BV	$\alpha - 0{,}87\ \beta$	$\alpha - 1{,}23\ \beta$
HO	$\alpha + 1{,}35\ \beta$	$\alpha + 0{,}52\ \beta$

Nous observons donc que la (HO) la plus haute en énergie est celle de **J**, et la (BV) la plus basse en énergie celle de **I**. Nous pouvons donc donner maintenant les orbitales frontières de **B** :

	I
BV	α - 0,87 β
HO	$\alpha + 0{,}52\ \beta$

b. L'énol **K** considéré comporte trois groupes méthyls qui contribuent chacun à 2 électrons π.

Les deux doubles liaisons C=C contribuent chacune pour 2 électrons π. Mais il ne faut pas oublier que dans la structure d'un énol, l'un des doublets non liant de l'atome d'oxygène intervient dans la délocalisation. Il y a donc un total de 12 électrons π dans ce système conjugué.

Les six premières OM (de N°1 à N°6) sont donc remplies ; La (HO) est donc l'OM N°6, la (BV) l'OM N°7.

c. Le système conjugué de **L** contient 8 électrons π : 2 pour chacune des 3 doubles liaisons, et un doublet non liant porté par l'atome d'oxygène du cycle.

L'OM (HO) est donc la N° 4, la (BV) la N° 5.

d. Il s'agit d'une réaction dite de Diels-Alder qui correspond à une cycloaddition thermique. Cette cycloaddition met en jeu les systèmes d'électrons π des deux composés : 4 électrons pour l'α-pyrone **L** et 2 électrons pour **B** (ou **K**).

Nous savons que lorsqu'une réaction est sous contrôle orbitalaire, il faut que les deux réactifs se rapprochent de manière à offrir le plus fort recouvrement de leurs orbitales frontières. Il faut donc que la (BV) de l'un réagisse avec la (HO) de l'autre.

Pour comprendre quel réactif est l'électrophile et lequel est le nucléophile, nous devons considérer les deux possibilités de recouvrement et envisager le cas ou ce recouvrement est le plus fort. Cela revient donc à calculer l'écart énergétique entre les OM et à déterminer quel est l'écart le plus faible.

- Réaction entre **L** et **B** :
  Plaçons dans un tableau les différentes OM pouvant *a priori* réagir :

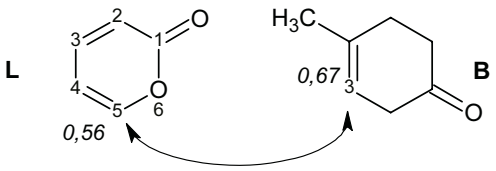
	L	**B**
BV	$\alpha - 0{,}5\ \beta$	$\alpha - 0{,}87\ \beta$
HO	$\alpha + 0{,}66\ \beta$	$\alpha + 0{,}52\ \beta$

  Nous observons que le plus fort recouvrement sera obtenu avec la (BV) de **L** et la (HO) de **B**.
  Sachant que le nucléophile possède la (HO) la plus haute en énergie et l'électrophile la (BV) la plus basse en énergie, nous en déduisons que **L** sera l'électrophile et **B** le nucléophile.
- Réaction entre **L** et **K** :
  Indiquons de nouveau les OM susceptibles de réagir

	L	**K**
BV	$\alpha - 0{,}5\ \beta$	$\alpha - 0{,}89\ \beta$
HO	$\alpha + 0{,}66\ \beta$	$\alpha + 0{,}22\ \beta$

  Ici encore, le plus fort recouvrement est obtenu entre la (BV) de **L** et la (HO) de **K**.
  L est donc encore l'électrophile et **K** le nucléophile.

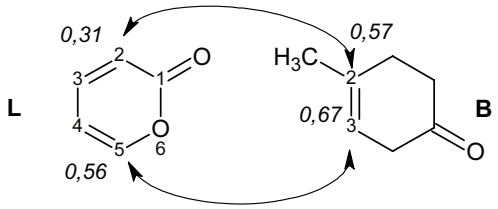
e. Puisque nous avons identifié dans la question précédente les orbitales frontières qui vont se recouvrir, il nous suffit maintenant, comme l'indique l'énoncé, de trouver quels sont les atomes qui ont les plus gros coefficients dans chacune de ces orbitales.
   Réaction entre **L** et **B** :
   Dans la (BV) de **L**, l'atome 5 possède le plus gros coefficient égal à 0,56.
   Dans la (HO) de **B**, l'atome 3 possède le plus gros coefficient égal à 0,67.
   Ce sont donc ces deux atomes qui vont produire le meilleur recouvrement lors de la réaction. Cependant, nous constatons que la molécule **L** doit se présenter avec une orientation correcte pour que le recouvrement puisse avoir lieu :



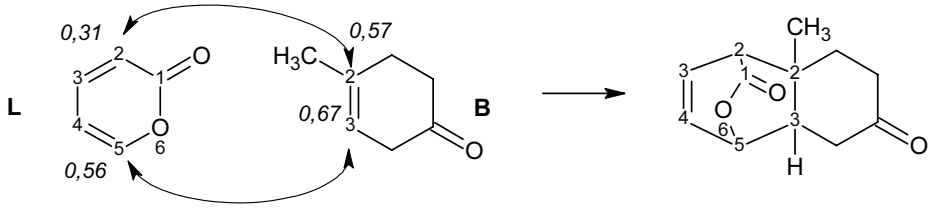
   Mais nous savons que dans une réaction de Diels-Alder, il se forme deux liaisons C-C. La première liaison est donc due à l'interaction entre l'atome 3 de **B** et l'atome 5 de **L** comme nous venons de le voir.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La seconde liaison doit donc se former entre le carbone 2 de **B** et le carbone 2 de **L**.



Nous obtenons donc un produit analogue de **G** :

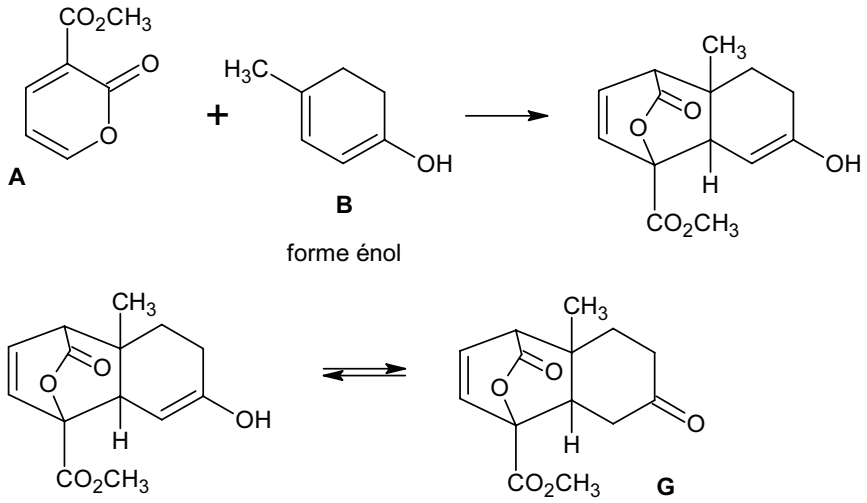


f. Nous rappelons que le composé **A** est modélisé par **L**. Nous devons donc regarder qui, de **B** ou de **K** va engendrer le recouvrement le plus fort.

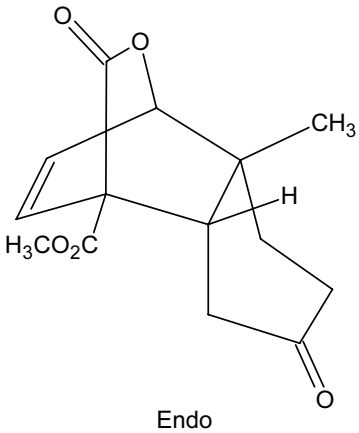
- (BV) de **L** avec (HO) de **B** : écart de 1,02 β.
- (BV) de **L** avec (HO) de **K** : écart de 0,72 β.

L'écart énergétique entre **L** et **K** est le plus faible, donc la réaction se fera préférentiellement entre des deux réactifs. Cela signifie donc que lors de la réaction, c'est la forme énol de **B** qui va réagir, et non sa forme céto.

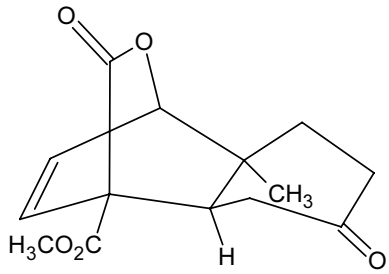
Nous pouvons donc maintenant donner la réaction entre **A** et **B** :



g. Comme dans toute réaction de Diels-Alder, nous pouvons nous attendre à la formation des composés endo et exo représentés ci-dessous :



Endo



Exo

Exercice 9.8

*** **Réaction d'un organocuprate (d'après Centrale 2001)**

On part de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one, qui est traitée par un diméthyl organocuprate magnésien, puis par du méthanal pour conduire après hydrolyse à un céto-alcool **C**.

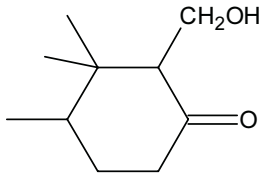
a. Donner la formule topologique de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one.

Le réactif organocuprate est préparé à partir d'iodure de cuivre (I) auquel on ajoute une quantité de matière double (c'est-à-dire deux équivalents) d'iodure de méthylmagnésium dans le THF.

b. Donner l'équation bilan de la formation de l'organocuprate de magnésium, par analogie avec celle des organocuprates de lithium.

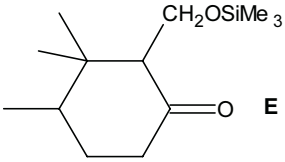
c. Indiquer la régiosélectivité de l'attaque de cet organométallique sur l'énone initiale, et écrire le bilan réactionnel associé (l'organométallique réagit ici comme $(CH_3)_2CuLi$).

d. Donner la réaction de l'intermédiaire précédent sur le méthanal qui conduit, après hydrolyse, au céto-alcool ci dessous :



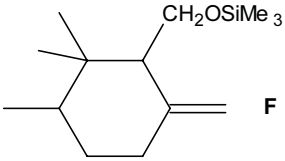
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Le céto-alcool obtenu est ensuite traité pour être transformé en dérivé silylé **E** dont la formule est donnée ci dessous :



E

Ce composé **E** est traité par un dérivé organométallique **M** (préparé à partir d'une solution de diiodométhane dans l'éther et d'une quantité de matière double de magnésium) qui, après hydrolyse, conduit à la fonction alcène exocyclique d'un composé **F** de formule ci dessous :



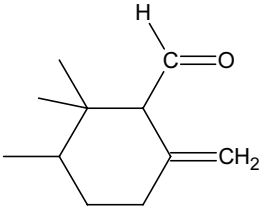
F

e. Donner la formule du dérivé organométallique intermédiaire **M**.

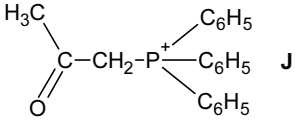
f. Suggérer un schéma réactionnel cohérent de la réaction entre cet organométallique **M** et le produit précédent **E**. Préciser l'intérêt du passage à l'éther sylilé.

g. Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour obtenir **F** ? Quel produit faudrait-il préparer pour réaliser cette synthèse ?

Le composé **E** est ensuite traité en plusieurs étapes pour former **H**, qui va subir l'action de **J** pendant deux jours en chauffage à reflux. Un produit **K** est isolé après distillation.



H



J

h. Donner la formule de **K**.

i. Quelle est la réaction qui transforme **H** en **K** ?

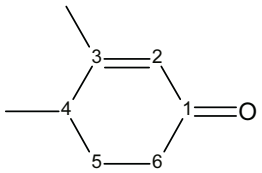
La détermination expérimentale de la structure de **K** peut être faite de plusieurs manières. L'une d'entre elle consiste à faire réagir **K** avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), ce qui nous donne un composé dont la température de fusion est de 135 °C.

j. Donner la formule du composé formé.

k. Comment peut-on mesurer la température de fusion de ce composé ?

l. En quoi la mesure de cette température de fusion nous renseigne-t-elle sur la structure de **K** ?

a. Donnons la formule topologique de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one :

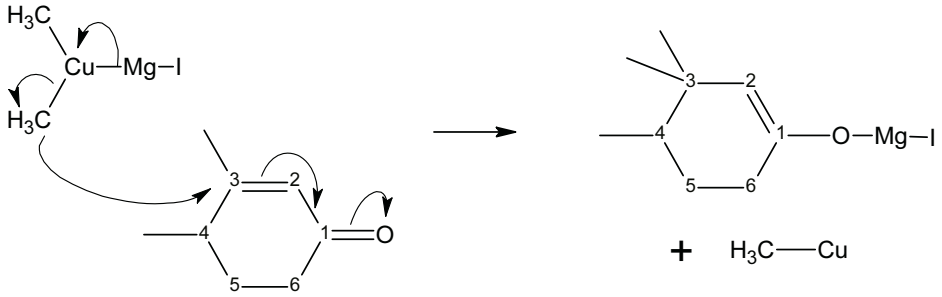


b. Écrivons l'équation bilan décrivant la réaction entre l'iodure de cuivre(I) et deux équivalents d'iodure de méthylmagnésium :

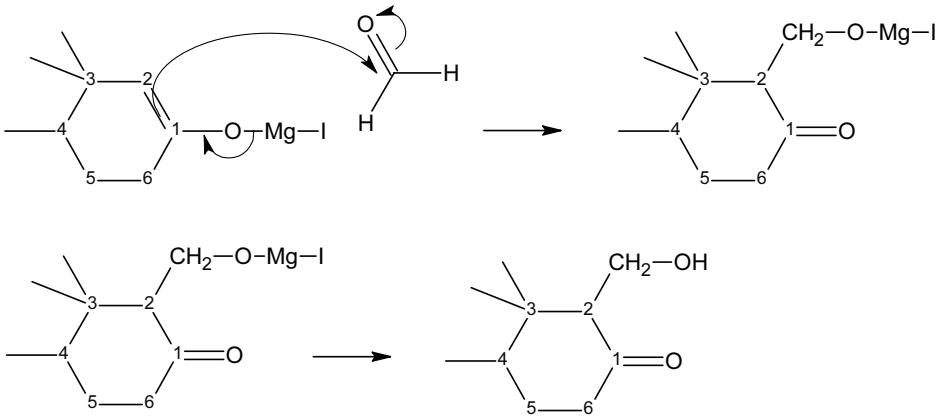
$$CuI + 2\ CH_3MgI \xrightarrow{THF} (CH_3)_2\ CuMgI + MgI_2$$

c. Nous avons affaire à une addition d'un organométallique sur une énone. Il s'agit ici d'un organocuprique, qui est considéré comme un réactif *mou*, c'est-à-dire possédant une faible nucléophilie, le cuivre étant en effet un atome très peu électronégatif.

La substitution ne se fera donc par sur le site le plus électrophile, à savoir le carbone de la fonction carbonyle, mais sur le carbone en β. L'addition sera donc de type 1,4 :



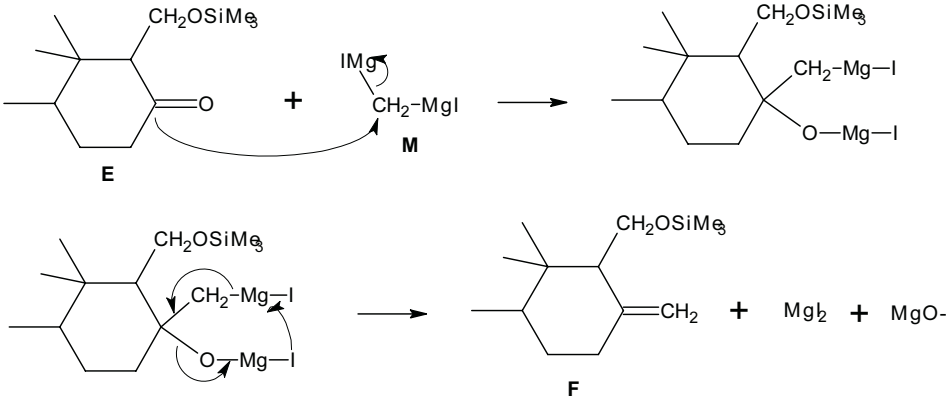
d. Le doublet π de la double liaison C=C va engendrer une substitution nucléophile sur le carbone électropositif du méthanal :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. L'intermédiaire organométallique **M** est formé suivant la réaction suivante :

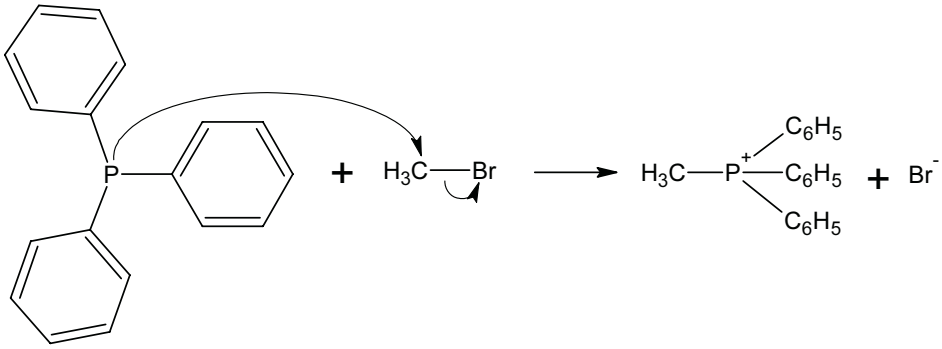
f. Nous observons l'action du carbone électrophile de la fonction cétone sur le carbone nucléophile de l'organomagnésien :



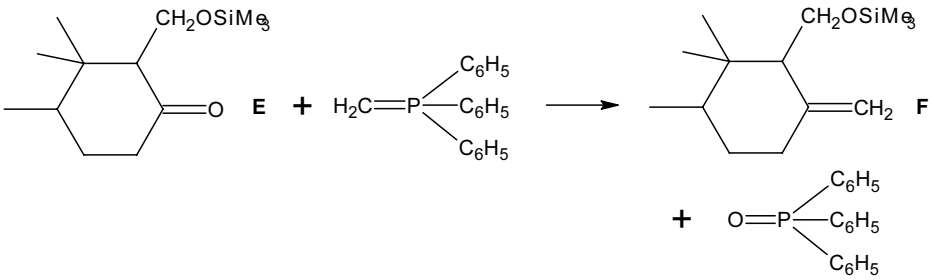
Si la fonction alcool n'avait pas été protégée, cette dernière aurait pu réagir avec l'organomagnésien et entraîner une réaction parasite.

g. La réaction de Wittig aurait également permis d'obtenir le composé **F**. Il faut dans ce cas utiliser un ylure de phosphore qui va réagir avec la fonction carbonyle.

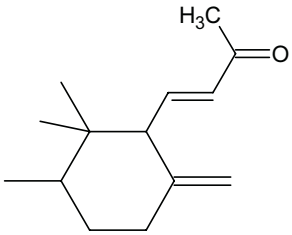
- Obtention de l'ylure de phosphore :
  Le réactif de départ est la triphénylphosphine qui va être traitée par un dérivé halogéné, par exemple le bromométhane.



- Réaction de l'ylure de phosphore avec **E** :



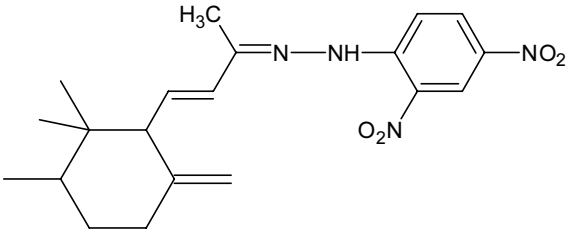
h. Par action de **J** sur **H**, nous obtenons le composé **K** ci-dessous :



K

i. Il s'agit, comme mentionné dans la question précédente d'une réaction de Wittig.

j. Les dérivés carbonylés réagissent avec la DNPH pour former un précipité correspondant à une hydrazone. Avec le composé **K**, nous obtenons ainsi :



k. Après obtention du précipité, ce dernier est filtré puis séché à l'étuve. Le point de fusion du solide obtenu est alors mesuré à l'aide d'un banc Köfler.

l. Les hydrazones ont des points de fusion tabulés. Après la mesure de ce dernier, une consultation bibliographique permet d'identifier le dérivé carbonylé à l'origine de l'hydrazone étudiée.

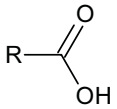
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

10 Acides carboxyliques et dérivés

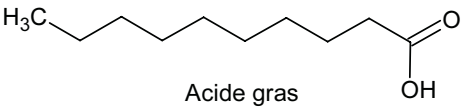
Ce qu'il faut savoir

Où trouve-t-on les acides carboxyliques ?

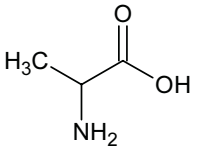
Les acides carboxyliques sont très présents biologiquement, représentant notamment les acides gras, les acides aminés, ou encore d'anciennes fonctions alcool qui ont été oxydées (*cf. alcools*).



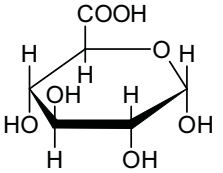
Acide carboxylique



Acide gras



Alanine



Acide glucuronique

Cette présence naturelle très importante a souvent consacré des noms triviaux aux principaux acides carboxyliques ; Parmi les plus classiques, nous pouvons citer :

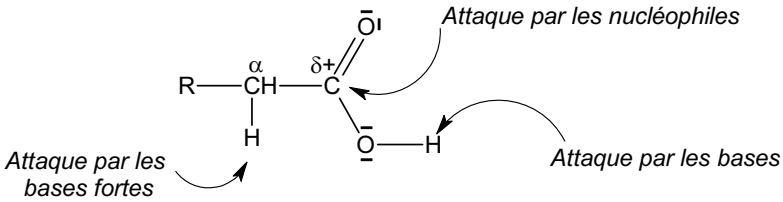
- L'acide méthanoïque ou acide formique, produit par les fourmis pour leur défense.
- L'acide éthanoïque ou acide acétique : du latin *acetum* qui signifie vinaigre, l'acide éthanoïque en étant le principal constituant par oxydation de l'éthanol du vin.

Quelle est leur réactivité ?

Les principales propriétés chimiques des acides carboxyliques proviennent de :

- Leur carbone électrophile susceptible de subir les attaques des nucléophiles.

- Leur hydrogène mobile qui leur confère leur caractère acide qui leur a d'ailleurs donné leur nom.

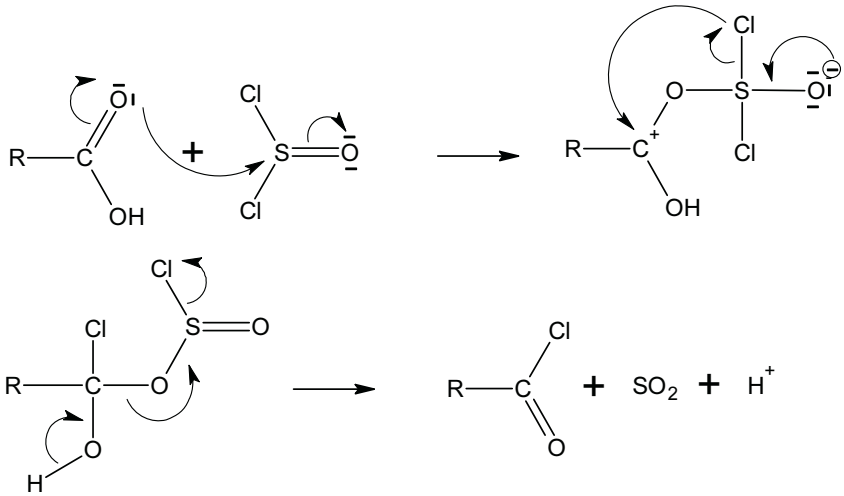


Qu'appelle-t-on les dérivés des acides carboxyliques ?

Il s'agit de fonctions chimiques obtenues après transformation de la fonction acide carboxylique. Ces dérivés présentent l'avantage d'être beaucoup plus réactifs que les acides carboxyliques dont ils sont issus, et permettent notamment d'augmenter considérablement le rendement de certaines synthèses.

Parmi les plus importants de ces dérivés, nous trouvons :

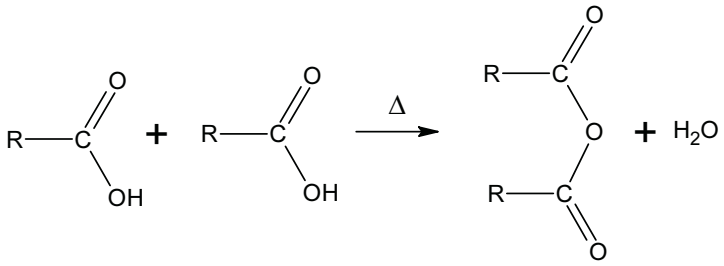
- Les chlorures d'acyles
  Pour leur synthèse, on utilise des agents minéraux halogénés, dont le plus connu est le chlorure de thionyle $SOCl_2$ (on utilise également PCl_3 et PCl_5). Le mécanisme est le suivant :



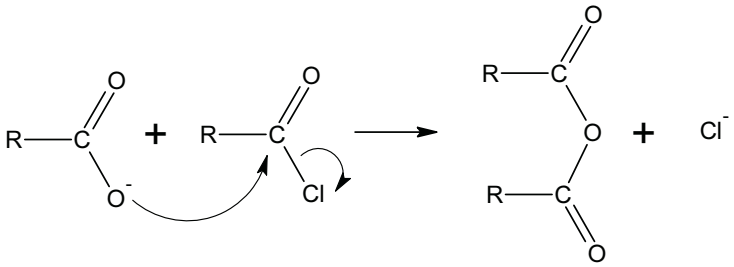
- Les anhydrides d'acides
  Leur nom provient de la perte d'une molécule d'eau lors de leur formation. Ils peuvent être formés soit par chauffage d'acides carboxyliques ce qui entraîne

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

l'élimination d'une molécule d'eau :



Soit par l'action d'un ion carboxylate sur un chlorure d'acyle :



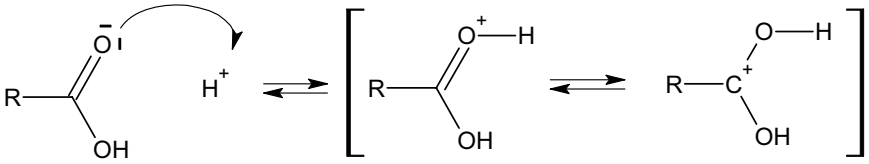
Que sont les esters ?

Les esters correspondent à la condensation entre un alcool et un acide organique. Ce sont des molécules très importantes à synthétiser, car utilisées par l'industrie des arômes et des parfums ; en effet, les esters sont des molécules très odorantes.

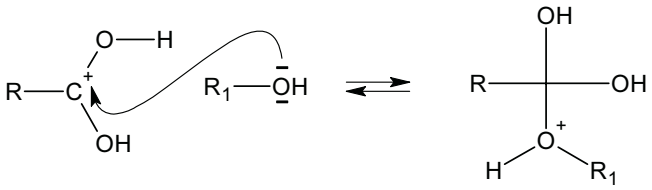
Ils sont également rencontrés à de nombreuses reprises dans les molécules organiques, notamment au niveau des glycérides (esters d'acide gras et du glycérol) pour le stockage énergétique chez l'homme.

Leur synthèse se fait suivant un mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination (A_N + E). Cette réaction se fait d'autant mieux que la classe de l'alcool est petite : 70 % avec un alcool primaire, 50 % avec un secondaire et 5 % avec un tertiaire. Le mécanisme se fait en plusieurs étapes :

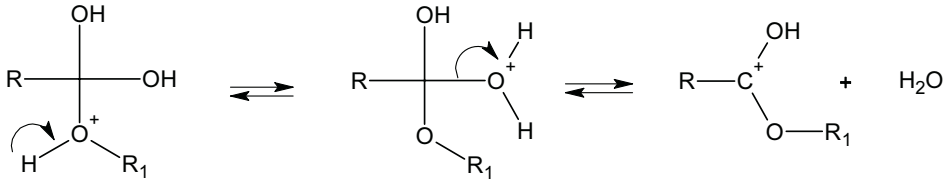
- Activation catalytique par H^+
  L'alcool étant un nucléophile plutôt faible, il est nécessaire de réaliser une activation catalytique du carbone fonctionnel de l'acide carboxylique.



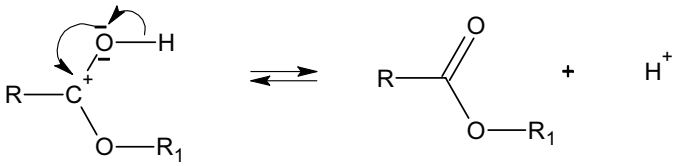
- Addition nucléophile



- Élimination
  Cette étape se fait après un réarrangement acido-basique interne.



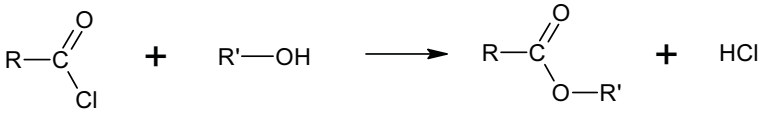
- Déprotonation
  Le catalyseur va être régénéré lors de cette étape.



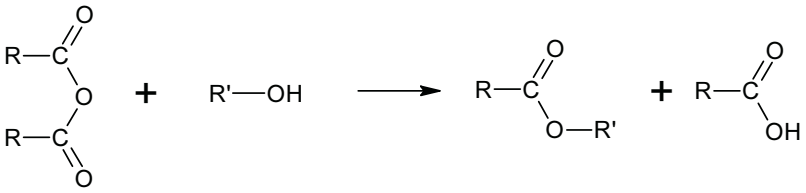
Comment peut-on augmenter le rendement de l'estérification ?

Comme nous l'avons déjà signalé, l'utilisation des fonctions dérivées des acides carboxyliques permet d'atteindre des rendements proches de 100 %. Ces fonctions présentent l'avantage d'être plus réactives (réaction plus rapide) et ne pas produire d'eau (réaction quasi-totale puisque l'hydrolyse n'est plus possible).

- Avec un chlorure d'acide :



- Avec un anhydride d'acide :

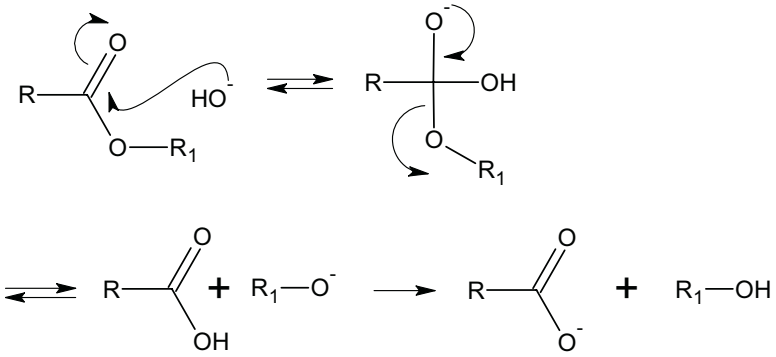


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Qu'est ce que la saponification des esters ?

Du latin *sapo* qui signifie savon, cette réaction est à la base de la fabrication des savons, connus depuis l'antiquité. Il s'agit d'un point de vue strictement chimique d'une hydrolyse basique à chaud des esters.

Contrairement à l'hydrolyse en milieu acide, la saponification est une réaction irréversible en raison d'une dernière étape acido-basique totale ; en effet, on forme un alcoolate, base très forte, qui va réagir totalement avec l'acide carboxylique formé. Le mécanisme est le suivant :

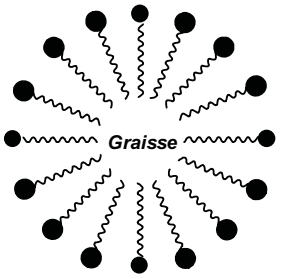


Lorsque la réaction de saponification a lieu sur un triester du glycérol et d'un acide gras (un glycéride), on obtient, en plus de la formation du glycérol, des savons.

Si on utilise la soude comme base, on obtient des savons durs (avec l'ion sodium) tel le savon de Marseille ; si on utilise la potasse, on obtient des savons mous (avec l'ion potassium) tel le savon noir.

Comment les savons agissent-ils ?

Les savons agissent en solubilisant les graisses grâce à la formation de structures particulières, les micelles. La partie hydrophobe du savon est dirigée vers la graisse, tandis que la partie hydrophile est dirigée vers l'eau.



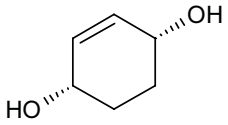
Dans l'organisme, il existe des savons naturels chargés de solubiliser les graisses dans l'intestin pour faciliter leur hydrolyse, et donc leur digestion : les sels biliaires.

Exercice 10.1

** **Synthèse de l'isopétasine (d'après concours Agro-véto 2006)**

L'isopétasine, terpène de formule brute $C_{20}H_{28}O_3$, est un des composés physiologiquement actifs d'une plante de rivage, le pétasite commun, dont les extraits étaient utilisés par les Romains comme remède contre les spasmes et les inflammations. Elle est aujourd'hui employée comme anticonvulsif et antalgique et posséderait une activité anticancéreuse. Ce problème est consacré à l'étude d'une synthèse énantiosélective de cette molécule.

La synthèse utilise comme molécule de départ le diol **1** :



1

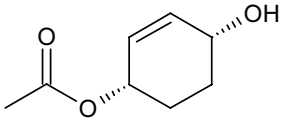
a. Indiquer, en justifiant brièvement, le descripteur stéréochimique (configuration) des éventuels atomes de carbone asymétriques de la molécule **1**.

b. Combien d'isomères de configuration possèdent en tout la molécule **1** ? Les représenter de façon claire en précisant les liens entre eux.

c. Nommer la molécule **1** en nomenclature officielle.

d. La molécule **1** réagit avec le chlorure d'éthanoyle (ou chlorure d'acétyle). Identifier le produit de formule brute $C_{10}H_{14}O_4$ ainsi formé, que l'on notera **2**, et préciser le mécanisme de sa formation (on se contentera de la réaction sur un seul des groupes caractéristiques de **1).**

Traité par une solution aqueuse à pH 7 contenant une enzyme (lipase de *Candida cylandrea*), le composé **2** conduit au seul produit **3**.



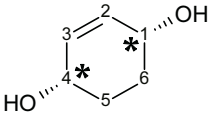
3

e. Quel(s) produit(s) obtient-on si on traite **2** par de l'eau ? Préciser les proportions relatives de certains d'entre eux. Cette réaction serait-elle rapide ?

f. En déduire les deux avantages d'utilisation d'une enzyme pour effectuer cette réaction.

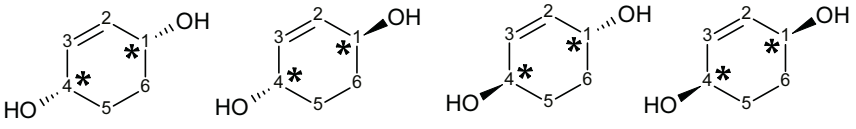
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Le diol **1** possède deux carbones (les carbones 1 et 4) asymétriques représentés ci-dessous par un astérisque :



D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, le carbone 1 est de configuration (S), le carbone 4 de configuration (R).
Pour le carbone 1, l'ordre des priorités est OH > C_2 > C_6 > H.
Pour le carbone 4, l'ordre des priorités est OH > C_3 > C_5 > H.

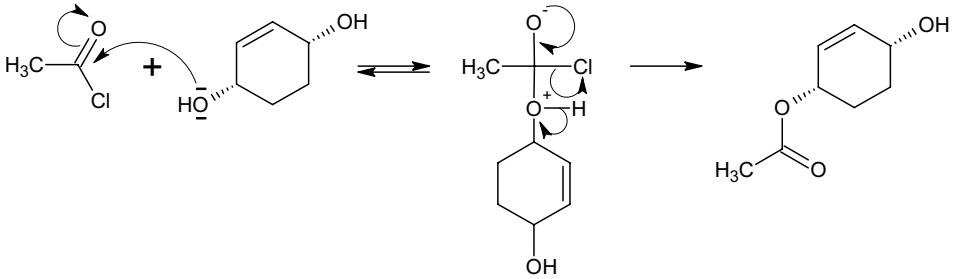
b. Il existe théoriquement quatre stéréoisomères puisque la molécule comporte deux carbones asymétriques : les couples (R,R), (S,S), (R,S) et (S,R). Mais la molécule présentant une symétrie, les couples (R,S) et (S,R) sont maintenant identiques et correspondent au méso achiral.
Représentons les différents isomères :



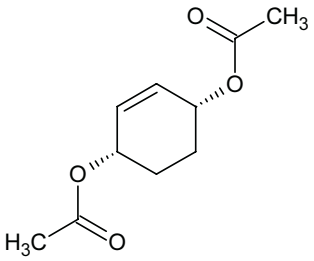
(1*R*,4*S*) (1*S*,4*S*) (1*R*,4*R*) (1*S*,4*R*)

c. Il s'agit du cyclohex-2-ène-1,4-idol.

d. Il se produit une double estérification sur chacune des deux fonctions alcools du composé **1.** Détaillons, comme il nous l'est demandé, le mécanisme sur une seule des deux fonctions alcool :



Cette réaction se produisant deux fois sur chaque fonction alcool, nous aboutissons au composé **2** de formule :



2

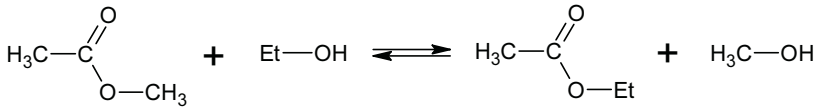
e. Le traitement de **2** par de l'eau entraîne une hydrolyse des deux fonctions esters présentes. On obtiendra donc le réactif **1** de départ.
Comme toute réaction d'hydrolyse, cette réaction est relativement lente et n'est pas totale. Il restera donc dans le milieu une proportion plus faible de **2** n'ayant pas réagi.

f. Nous voyons que l'action de l'enzyme a permis de n'hydrolyser qu'une seule des deux fonctions ester présentes dans **2**, ce qui n'est pas possible avec une hydrolyse classique. L'action enzymatique est donc très sélective.
De plus, l'enzyme étant un biocatalyseur, la réaction est beaucoup plus rapide.

Exercice 10.2

* Synthèse d'une α-pyrone (d'après Mines et Ponts 2002)

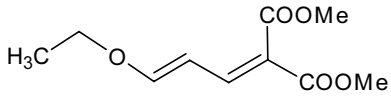
a. Proposer un mécanisme pour la réaction suivante, en milieu acide :



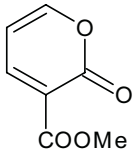
b. Comment pourrait-on simplement déplacer l'équilibre de cette réaction ?

c. Quel nom peut-on donner à ce type de réaction ?

d. Un court chauffage du 3-éthoxyallylidènemalonate de diméthyle en milieu acide (acide formique) produit l'α-pyrone-3-carboxylate de méthyle **A.** En s'inspirant de la question précédente, interpréter cette réaction, et proposer un mécanisme.

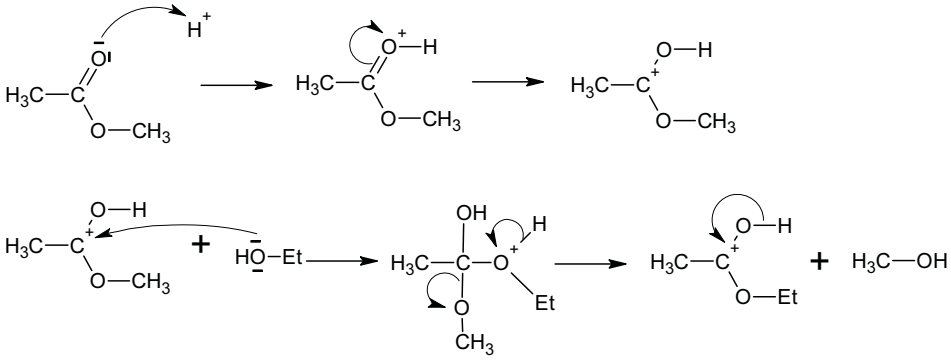


3-éthoxyallydènemalonate de diméthyle



A

a. Le mécanisme est semblable à celui d'une hydrolyse, mais réalisé cette fois par une molécule d'éthanol.

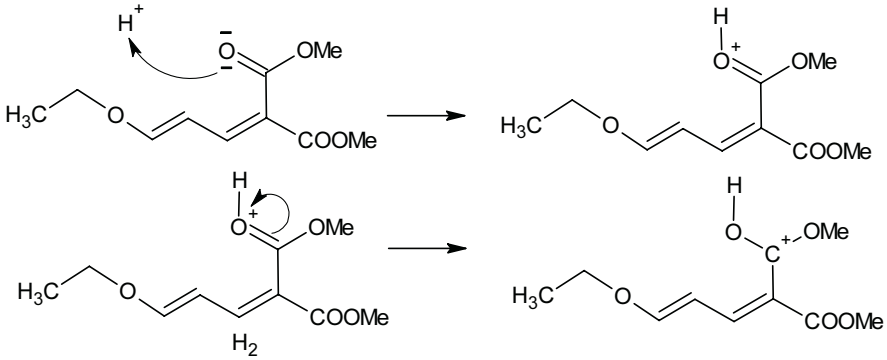


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

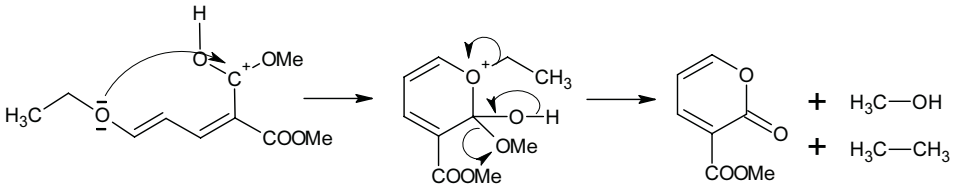
b. Le moyen le plus simple de déplacer l'équilibre est d'éliminer l'un des produits de la réaction. On choisira l'éthanol ; étant le plus volatil, son élimination ne nécessitera qu'un léger chauffage.

c. Cette réaction correspond à une transestérification, qui peut également porter le nom d'alcoolyse (par référence à la réaction d'hydrolyse, mais réalisé grâce à une molécule d'alcool).

d. Il va se produire une transestérification intramoléculaire entre une des deux fonctions ester et l'oxygène de la fonction éther.
Une première étape va activer le carbone de la fonction ester :



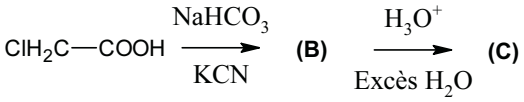
Dans une seconde étape, le carbocation va être attaqué par l'un des doublets non liant de l'atome d'oxygène de la fonction éther :



Exercice 10.3

* Synthèse de l'acide malonique (d'après Mines et Ponts 2003)

On désire réaliser la synthèse de l'acide malonique à partir de l'acide chloroéthanoïque suivant la chaîne de réaction suivante :



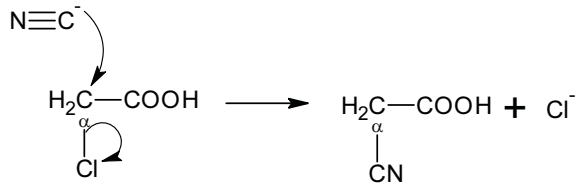
a. Donner le mécanisme de la transformation de l'acide chloroéthanoïque en **(B)**.

b. Pourquoi la formation de **(B)** est-elle faite dans l'hydrogénocarbonate de sodium ?

c. Donner le mécanisme de la transformation de **(B)** vers **(C)**.

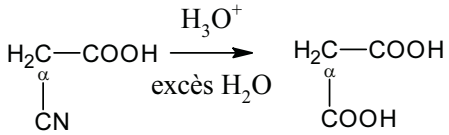
d. Quelle est la particularité chimique de l'acide malonique ?

a. L'acide chloroéthanoïque est un acide α chloré. Ces acides peuvent subir des substitutions nucléophiles sur le carbone en α.
L'ion cyanure va jouer le rôle de nucléophile sur le carbone en α.



b. L'hydrogénocarbonate de sodium va permettre de neutraliser le caractère acide de la solution ; En effet, les protons H^+ pourraient réagir avec les ions cyanure CN^- et gêner la substitution.

c. On va réaliser une hydrolyse acide de la fonction CN, ce qui va former une fonction acide carboxylique. **(C)** est donc l'acide malonique de formule :

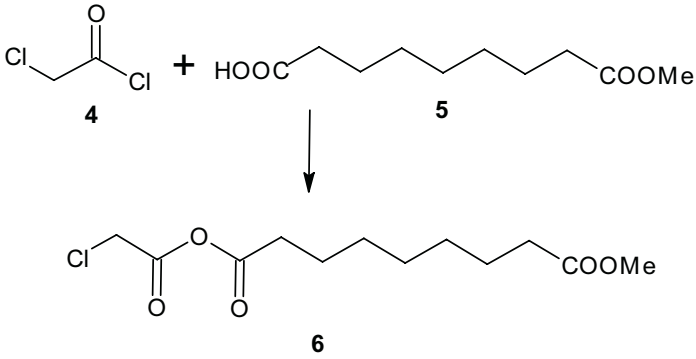


d. La fonction acide carboxylique exerce un effet attracteur, ce qui entraîne une certaine mobilité de l'hydrogène en alpha. Mais en présence d'un diester tel que l'acide malonique, l'acidité augmente fortement. La formation d'un carbanion par départ d'un hydrogène est donc facilitée dans ce cas.

Exercice 10.4

* Synthèse d'un dérivé d'acide (d'après Polytechnique 2004)

Pour réaliser cette synthèse, l'acide **5** est mis en solution dans le tétrachlorure de carbone puis traité par un équivalent de chlorure de 2- chloroacétyle **4** en présence d'un équivalent de triéthylamine (Et_3N). Après une heure d'agitation de ce mélange à 0 °C, on obtient le composé **6.**



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. À quelle famille de dérivés d'acide le composé **6** appartient-il ?

b. Proposer un mécanisme pour sa formation.

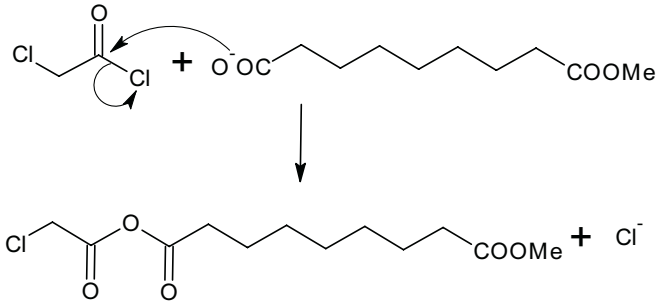
c. Cette réaction est-elle totale ? Justifier.

a. Il s'agit d'un anhydride d'acide mixte, c'est-à-dire que les deux groupements alkyls qui entrent dans sa structure ne sont pas identiques.

b. Cet anhydride d'acide n'est pas formé par voie thermique comme habituellement, mais par une réaction en deux étapes : une addition nucléophile suivie d'une élimination, ce qui revient à une substitution nucléophile.
On forme tout d'abord l'anion carboxylate par une réaction acido-basique :

5

Il se produit ensuite la substitution nucléophile qui aboutit à la formation de **6** :



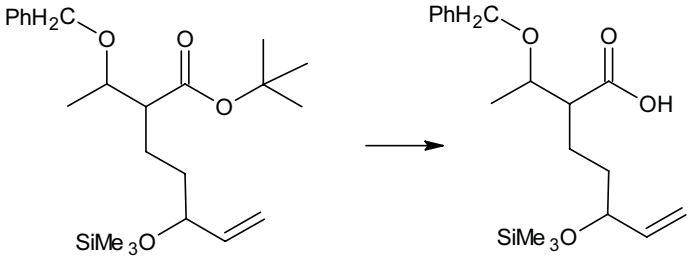
6

c. La réaction est totale car l'anion carboxylate est un bien meilleur nucléophile que l'ion chlorure.

Exercice 10.5

* **Transformation d'une fonction ester (d'après concours commun Polytechnique 2005)**

On étudie la transformation du composé **4** en **5** :



4 **5**

a. À quel type de réaction cette transformation appartient-elle ?

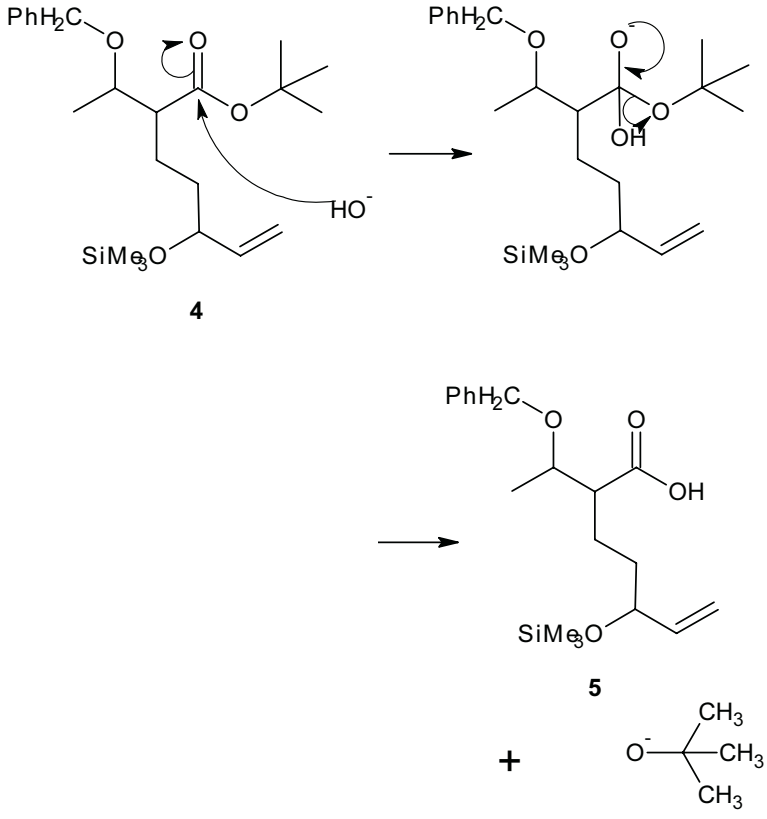
b. Quel type de réactif permet cette transformation ?

c. Proposer un mécanisme pour cette transformation en utilisant le réactif de votre choix.

a. Il s'agit de l'hydrolyse d'une fonction ester.

b. Le réactif le plus simple est l'eau, mais la réaction est lente est équilibrée. En revanche, si on réalise une hydrolyse basique à chaud appelée encore réaction de saponification, la réaction devient rapide et totale.

c. Écrivons le mécanisme de la saponification :



Exercice 10.6

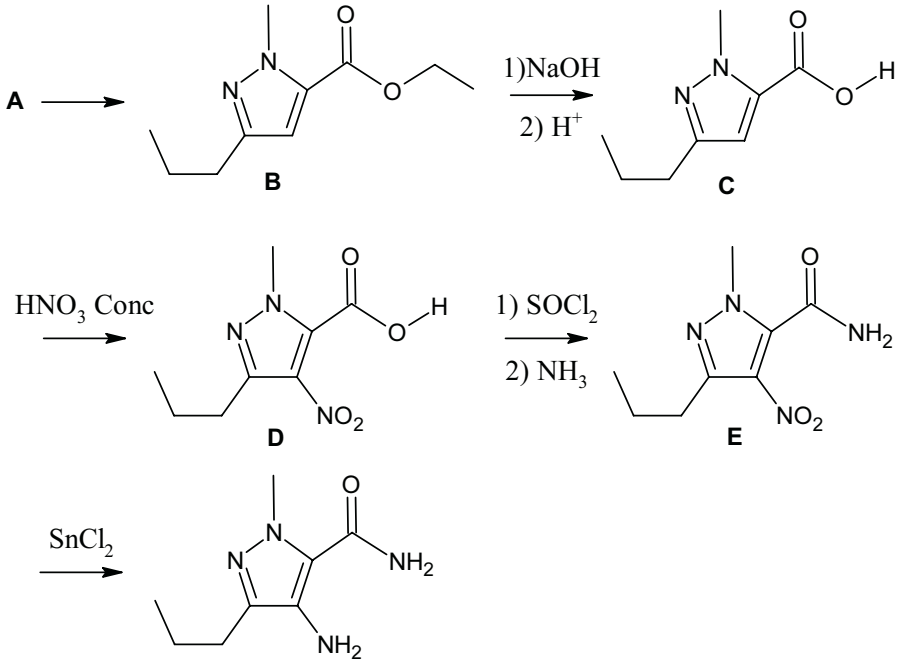
** Synthèse du Viagra® (d'après concours commun Polytechnique 2004)

Ce problème propose l'étude d'un composé pharmaceutique commercialisé sous le nom de Viagra®. Il aborde la synthèse du principe actif, le sildenafil, et l'étude physico-chimique de certains constituants intervenant dans la synthèse, dans

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

l'excipient ou encore dans l'enrobage. Toutes les étapes et tous les produits ne sont pas nécessairement étudiés.

La première partie de la synthèse est réalisée de la façon suivante :



a. Comment se nomme la réaction de transformation de **B** vers **C** ? D'où provient ce nom ?

b. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

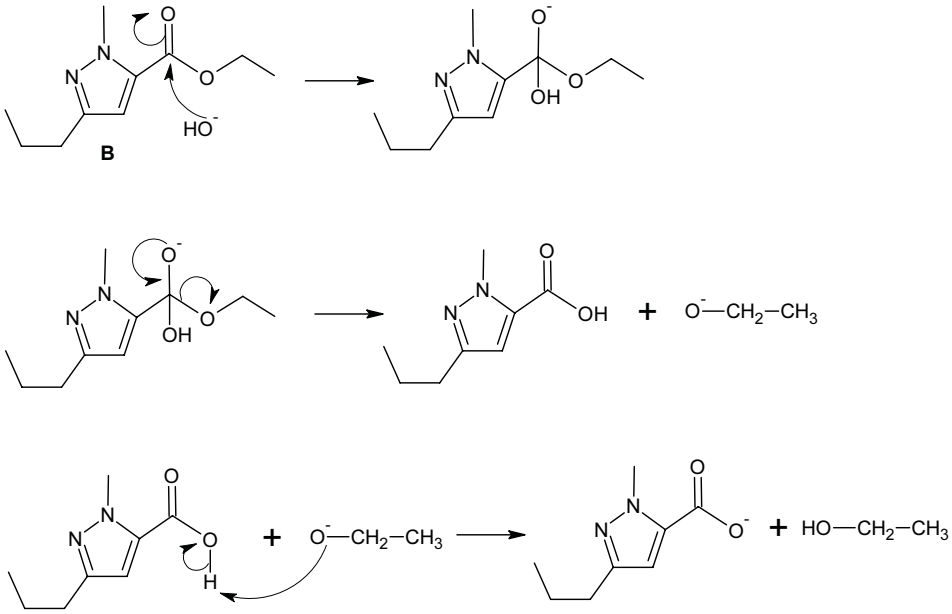
c. Quelle(s) propriété(s) possède le composé **C'** formé après action de la soude, mais avant l'action des ions H^+ ?

d. Lors de la transformation de **D** vers **E**, quelles sont les deux réactions successives qui ont lieu ?

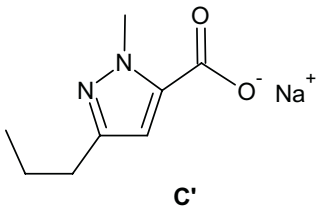
e. Quelle fonction est ainsi créée dans **E** ?

a. Il s'agit d'une hydrolyse basique à chaud appelée saponification.
Ce terme provient du latin *sapo* qui signifie savon, puisque cette réaction est à la base de la fabrication de ces derniers.

b. Les ions hydroxyle HO^- provenant de la soude vont permettre une addition nucléophile suivie d'une élimination :



c. Le composé **C'** formé avant l'action des ions H^+ est un ion carboxylate encore appelé savon. Et comme nous avons utilisé de la soude, il s'agit plus précisément d'un carboxylate de sodium.



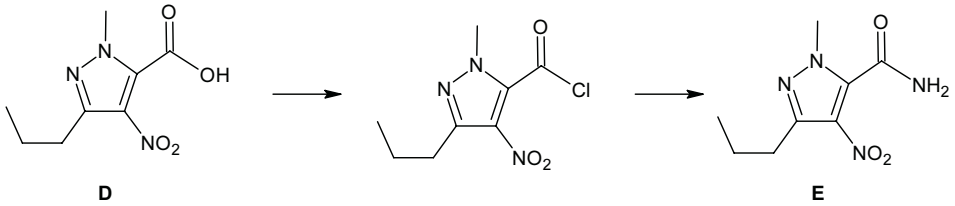
Ces savons étant des molécules amphiphiles, c'est-à-dire présentant un pôle hydrophile (polaire) et un pôle hydrophobe (apolaire) ont la propriété de solubiliser les graisses dans l'eau. Elles présentent leur partir hydrophobe vers la graisse tandis que la partir hydrophile se tourne vers l'eau. On obtient alors la formation d'une structure appelée micelle.

De plus, puisque ce savon est ici constitué par un carboxylate de sodium, nous avons un savon dur type savon de Marseille.

d. L'action du chlorure de thionyle sur un acide carboxylique va former un chlorure d'acyle. L'ammoniac va ensuite réagir sur ce chlorure d'acyle par un mécanisme classique d'addition nucléophile suivie d'une élimination.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous pouvons résumer ces deux réactions sur le schéma suivant :



e. La fonction créée dans **E** est une fonction amide.

Exercice 10.7

* ** **Synthèse malonique peu classique (d'après Centrale 2002)**

Le chlorure de l'acide phényléthanoïque **H** est un précurseur commode de la 1-phénylpropan-2-one **G**. Le traitement de **H** par du malonate de diéthyle en présence d'éthanolate de sodium donne **I**. Le traitement de **I** en milieu aqueux conduit aisément à **G** accompagné d'un dégagement gazeux.

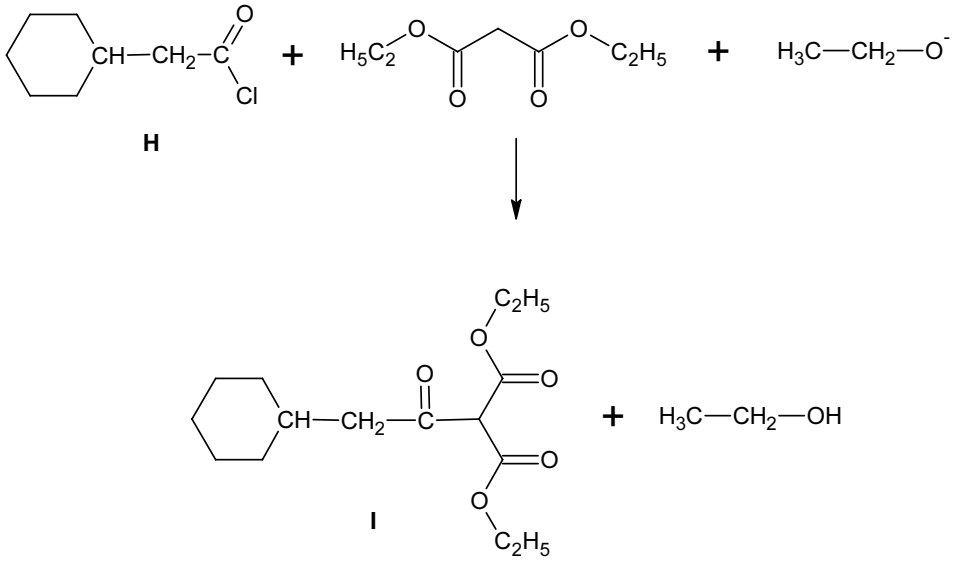
a. Sachant que **I** a pour formule brute $C_{15}H_{18}O_5$, donner les bilans des différentes transformations.

b. Proposer un mécanisme cohérent pour le passage de **H** à **I**.

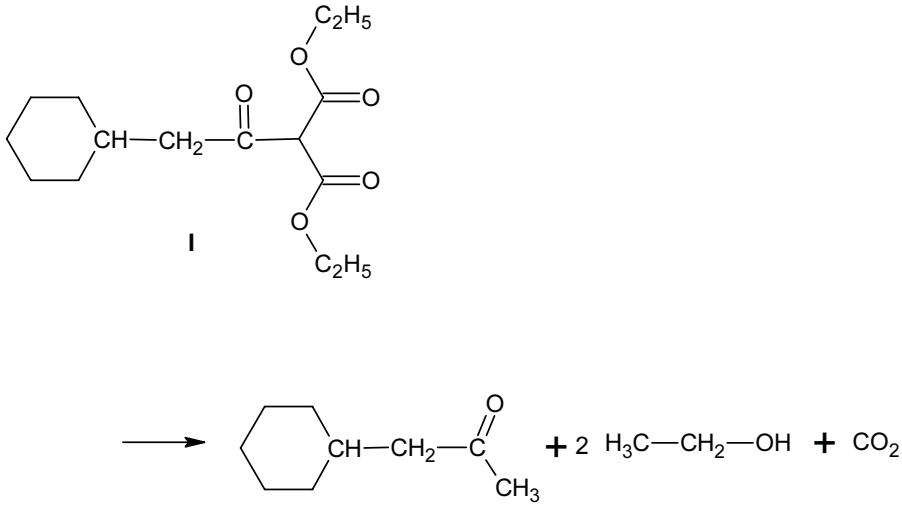
c. Quelle différence peut-on remarquer entre cette synthèse et la synthèse malonique classique ?

d. Même question pour la réaction de **I** à **G** avec l'eau.

a. Écrivons tout d'abord l'équation bilan de la réaction menant de **H** à **I** :

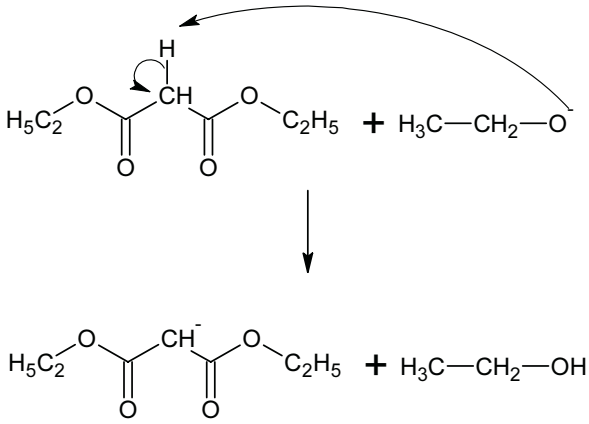


Écrivons ensuite la réaction de **I** avec l'eau. L'énoncé nous indique qu'il s'est produit une décarboxylation, ce qui explique le dégagement gazeux :



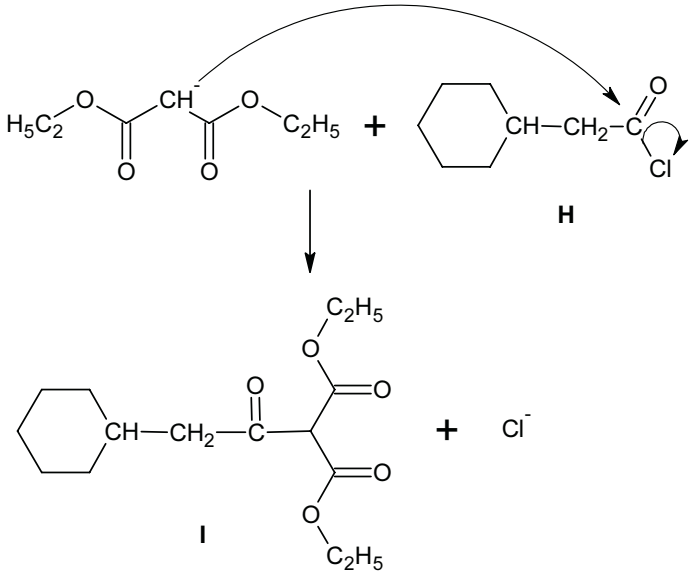
b. La première étape, c'est-à-dire le passage de **H** à **I**, correspond à une réaction acido basique entre l'hydrogène en α du malonate de diéthyl et une base forte, l'ion éthanolate. Le carbanion ainsi formé peut réagir avec le chlorure d'acyl **H** pour entraîner une alkylation de ce dernier.

- Réaction acido basique entre le malonate de diéthyl et l'ion éthanolate :
  Cette réaction est facilitée par la mobilité de l'hydrogène en α due à la forte attraction exercée par les deux groupements esters. On forme ainsi un carbanion puissant nucléophile.



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Le carbanion formé va effectuer une substitution nucléophile sur le chlorure de l'acide phényléthanoïque. L'alkylation va alors permettre la formation du composé **I**.



c. Dans la synthèse malonique classique, la réaction de substitution nucléophile réalisée par le carbanion se produit avec un dérivé halogéné, et non avec un chlorure d'acyl.

d. La décarboxylation qui a lieu par traitement aqueux ne produit classiquement qu'une seule molécule de dioxyde de carbone. Or ici, deux décarboxylations se produisent.

Exercice 10.8

*
*

Saponification de l'éthanoate d'éthyle (d'après Capes 2004)

a. Écrire l'équation de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle.

b. Quel est le mécanisme de cette réaction ? Quelle est la différence essentielle avec l'hydrolyse acide ?

c. Écrire l'équation de la réaction de saponification d'un triester d'acide gras par la soude. Nommer les produits obtenus. Quelle autre base utilise-t-on parfois, dans quel but ?

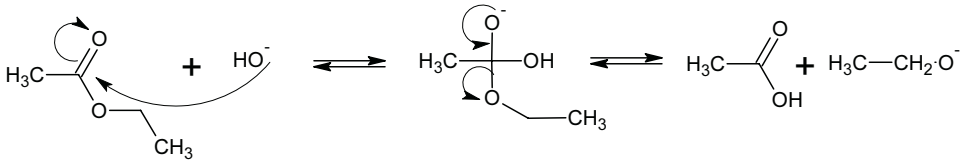
d. Que signifie l'expression « les savons ont des propriétés tensioactives » ?

e. Quel est le principal inconvénient des savons ?

a. Écrivons l'équation bilan de l'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle par les ions hydroxyles qui produit des ions éthanoates et de l'éthanol :

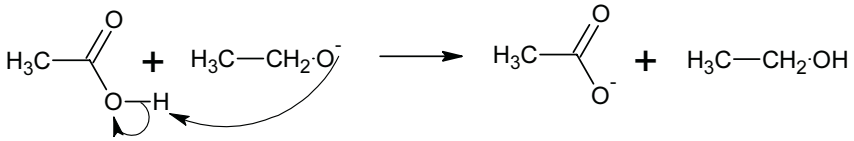
$$CH_3CO_3CH_2CH_3 + HO^- = CH_3CO_2^- + CH_3CH_2OH$$

b. Le mécanisme correspond à une addition nucléophile des ions hydroxyles sur l'ester, suivi d'une élimination sous la forme d'ion éthanolate.

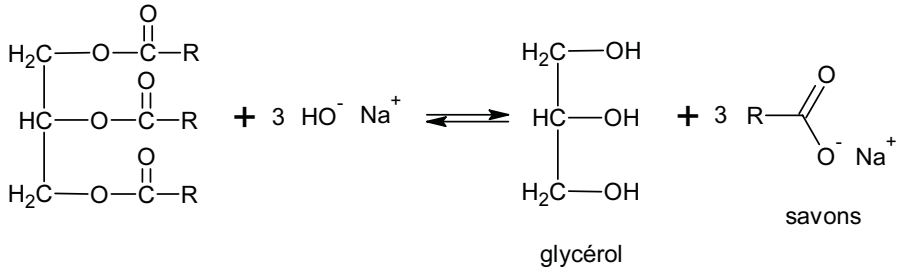


La dernière étape dans l'hydrolyse basique est une réaction acido-basique totale entre l'ion éthanolate (base extrêmement forte) et l'acide éthanoïque, qui forme l'éthanol et les ions éthanoates. Cette dernière étape déplace l'ensemble des équilibres et rend la réaction de saponification totale.

Par contre, dans l'hydrolyse acide, cette dernière étape n'existe pas et la réaction reste réversible.



c. Le triester d'acide gras va subir une triple saponification avec la production de glycérol et de trois équivalents de savons :



En utilisant de la soude, on obtient des savons durs type savon de Marseille. Si on utilise la potasse, on obtient alors des savons mous.

d. Cette expression signifie que les savons agissent sur la tension superficielle de l'eau.

e. Dans une eau chargée en ions (eau dure), les savons précipitent et perdent leurs propriétés moussantes et émulsionnantes.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 10.9

* * * **Diverses synthèses à l'aide du malonate de diéthyle (d'après Capes 2004)**

On considère le malonate de diéthyle ou propanedioate de diéthyle qui est un important réactif en synthèse organique. Nous allons étudier différentes synthèses faisant intervenir ce composé.

Préparation et propriétés du malonate de diéthyle.

L'acide malonique ou acide propanedioïque est chauffé en milieu acide avec de l'éthanol en excès pour donner le malonate de diéthyle.

a. Écrire la formule semi-développée de l'acide malonique et du malonate de diéthyle.

Ce malonate de diéthyle est un acide faible dont le *pKa* est de l'ordre de 13 alors que le *pKa* de l'éthanoate d'éthyle est de l'ordre de 25.

b. Écrire la base conjuguée du malonate de diéthyle et celle de l'éthanoate d'éthyle. Proposer une interprétation de la différence de *pKa* observée entre les deux esters.

c. Pour préparer la base conjuguée du malonate de diéthyle, on chauffe celui-ci en présence d'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol anhydre. Écrire l'équation de cette réaction.

d. Pourquoi ne peut-on pas utiliser une solution de soude pour effectuer cette préparation ?

Synthèse malonique.

On envisage, à partir du malonate de diéthyle **1**, la suite de réactions suivantes :

$$1 \xrightarrow{C_2H_5ONa,\ C_2H_5OH} 2 \xrightarrow{C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}Cl} 3 \xrightarrow{OH^-,\ \text{chauffage}} 4$$

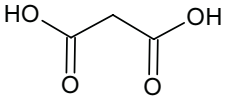
$$4 \xrightarrow{H_3O^+} 5 \xrightarrow{\text{chauffage à } 130\ ^\circ C} 6 + CO_2$$

e. Écrire les formules semi-développées des composés de **2** à **6**.

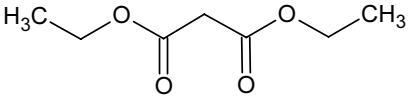
f. Écrire l'équation de la réaction menant de **2** à **3**. Préciser le type de réaction mis en jeu.

g. Écrire l'équation de la réaction menant de **3** à **4**.

a. Donnons les formules semi-développées des deux composés demandés :



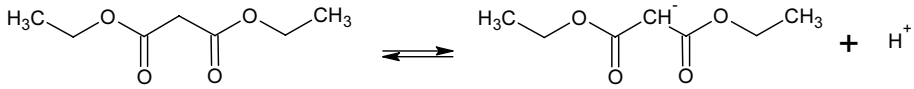
Acide malonique



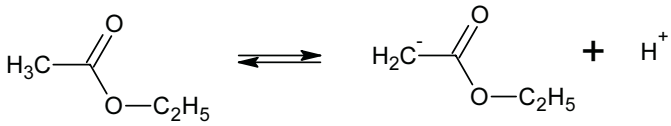
Malonate de diéthyle

b. Écrivons les deux équilibres acido-basiques des deux espèces concernées :

- Malonate de diéthyle :



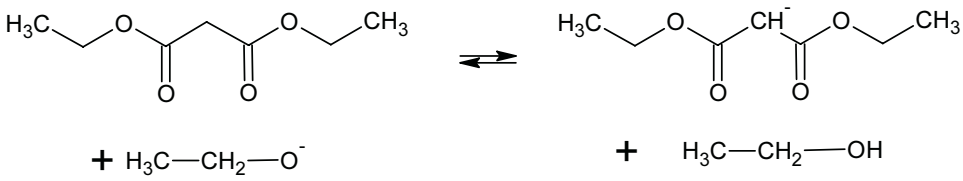
- Éthanoate d'éthyle :



Le *pKa* de l'éthanoate d'éthyle est plus important que celui du malonate de diéthyle, ce qui signifie que cet acide est moins fort.

Les deux groupements attracteurs du malonate de diéthyl vont en augmenter l'acidité ; La charge de la base conjuguée va en effet être stabilisée par résonance sur les eux atomes d'oxygène voisins, ce qui augmente donc la réactivité de l'acide du couple.

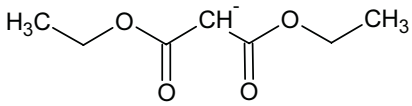
c. Il s'agit d'une réaction acido-basique entre le malonate de diéthyle, acide faible, et l'éthanolate de sodium, base forte :



d. L'utilisation de soude entraînerait une saponification sur les deux fonctions ester du malonate de diéthyle.

e. La question ne nous demande pas de préciser les mécanismes, mais seulement les formules de composés ; Nous allons cependant indiquer par soucis de clarté les réactions concernées :

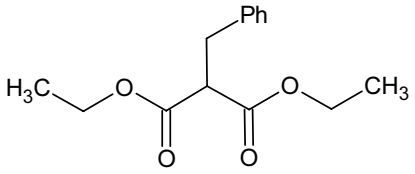
- **1** vers **2** : réaction acido-basique formant la base conjuguée du malonate de diéthyle.



2

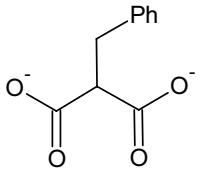
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- **2** vers **3** : substitution nucléophile.



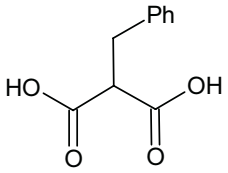
3

- **3** vers **4** : saponification des deux fonctions esters.



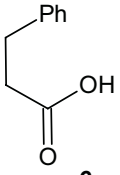
4

- **4** vers **5** : réaction acido-basique pour former les deux fonctions alcools.



5

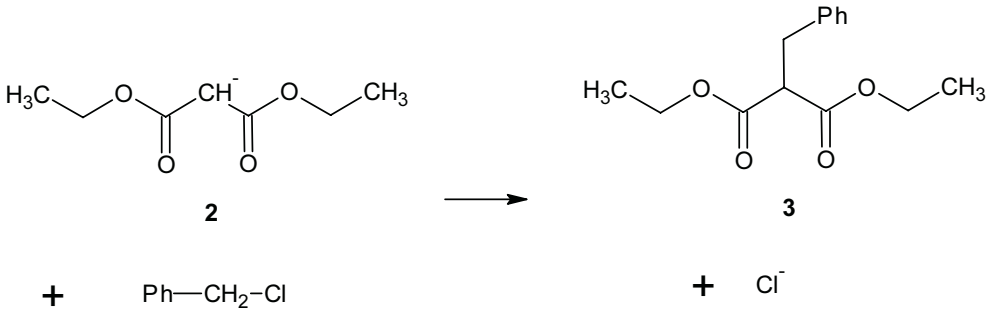
- **5** vers **6** : décarboxylation.



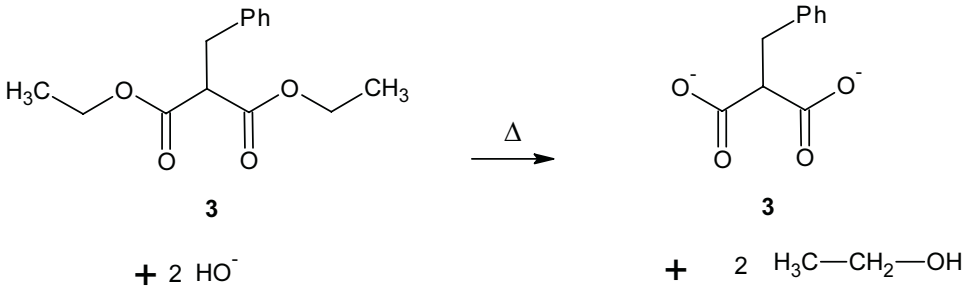
6

f. Il s'agit d'une substitution nucléophile. Nous pourrions penser qu'un dérivé halogéné primaire engendrerait préférentiellement un mécanisme de type SN2 puisque la formation du carbocation est très défavorisée. Cependant, le groupement phényl va permettre de stabiliser la charge positive portée par le carbocation. La réaction

obéira donc à un mécanisme de type SN1 avec passage par un carbocation stable.



g. Il s'agit d'une réaction de saponification classique par hydrolyse basique à chaud. Il ne faut cependant pas oublier que la présence de deux fonctions esters nécessite l'emploi de deux équivalents d'ions hydroxydes.



11 Cristaux atomiques

Ce qu'il faut savoir

Quelles sont les hypothèses concernant la structure des cristaux atomiques ?

On postule que tous les atomes sont des sphères identiques et parfaites, en contact les unes avec les autres sans interpénétration des nuages atomiques.

Toutes les structures sont elles compactes ?

Non. Il existe des atomes qui cristallisent dans les systèmes « classiques », mais dont la mesure des paramètres démontre que leur empilement n'est pas compact.

Qu'est ce que la compacité ?

Elle correspond au rapport du volume de l'ensemble des atomes constituant la maille sur le volume de cette maille.

On parle d'ailleurs parfois de coefficient de remplissage.

$$C = \frac{\text{Volume de l'ensemble des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}}.$$

Son calcul nécessite la connaissance du nombre d'atomes par maille, calcul parfois délicat. En effet, lorsque l'on représente le schéma d'une maille, il ne faut pas oublier que les sphères représentant les atomes sont souvent partagées entre plusieurs mailles, et n'appartiennent donc pas en totalité à cette maille.

Seul un atome placé au sein d'une maille lui appartient en totalité.

Y a-t-il une valeur de compacité maximale ?

On considère que la compacité de la structure cubique à face centrée et de l'hexagonale compacte est la plus élevée, à savoir 74 %. Il reste donc 26 % d'espace libre dans ces structures.

À quoi correspondent les sites interstitiels ?

Lorsque l'on empile des sphères, il reste des espaces non occupés (comme le démontre la valeur de compacité qui n'est jamais de 100 %). Ces espaces « libres » ont des volumes dépendant des rayons des atomes qui se sont empilés.

Il existe ainsi deux types de sites interstitiels : des sites entourés par quatre atomes (sites tétraédriques) et d'autres entourés par huit atomes (sites octaédriques).

Exercice 11.1

∗ **Autour de l'aluminium**

L'aluminium cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées.

a. Représenter cette maille.

b. Indiquer la coordinence de l'atome dans cette maille.

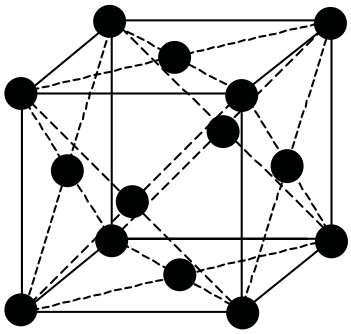
c. Calculer la compacité de cette maille.

d. Sachant que le paramètre de la maille est de a = 404 pm, calculer le rayon de l'atome d'aluminium.

e. Calculer la masse volumique de l'aluminium. On donne $M_{\text{Al}} = 27\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02\cdot 10^{23}$.

f. Quelles sont les interactions qui assurent la cohésion d'un cristal ?

a. Schéma de la maille cubique à faces centrées :



b. La coordinence est de 12 (chaque atome d'aluminium est en contact avec 12 autres atomes).

c. La compacité correspond au rapport du volume des atomes de la maille sur le volume de la maille.

Dans une maille cubique à faces centrées, on compte quatre atomes par maille, la maille ayant un volume de a^3, soit :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3}.$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La tangence entre les atomes se faisant suivant la diagonale de la face du cube d'arête a, nous avons : $a\sqrt{2} = 4r$.
La compacité devient donc :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0{,}74.$$

Il y a donc 74 % de l'espace occupé par les atomes, et 26 % de « vide » dans cette maille.

d. On nous donne $a = 404$ pm, et l'on sait que les atomes d'aluminium sont tangents suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r$$
$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{404\sqrt{2}}{4} = 142{,}83 \text{ pm}.$$

e. La masse volumique s'obtient par le rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de cette maille, soit :

$$\rho_{\text{Al}} = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Al}}}{N_A}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{27 \cdot 10^{-3}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}}{\left(404 \cdot 10^{-12}\right)^3}.$$

On obtient par le calcul une masse volumique de 2 720 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (donnée théorique 2 699 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
Ce métal est extrêmement léger par rapport aux autres métaux, propriété recherchée dans certaines applications, aéronautiques notamment.

f. Le modèle le plus simple indique que le cristal métallique peut être considéré comme un ensemble d'ions positifs qui échangent des liaisons de covalence avec ses voisins. Ce sont ces liaisons qui assurent la cohésion du cristal.
Les électrons résultant de la formation des ions métalliques sont délocalisés sur toute la structure du métal. Il s'agit des électrons de conduction qui assurent la conduction électrique.

Exercice 11.2

* Variétés allotropiques de l'uranium (d'après Mines et Ponts, 2000)

L'uranium présente trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion 1 130 °C. La phase α apparaît pour $T < 668$ °C. La phase β existe entre 668 et 775 °C. La phase γ est de structure cubique centrée pour 775 °C $< T <$ 1 132 °C.

a. Calculer la densité de la phase γ de l'uranium.

b. Commenter cette valeur.

c. Quelle utilisation (autre que les réactions nucléaires) basée sur cette densité peut-elle être faite de l'uranium ?
Données : $M_U = 238\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $a = 350\ \text{pm}$; $N_A = 6{,}023\cdot10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Remarque
Cet énoncé est un classique. Il existe en effet des corps qui cristallisent dans des systèmes différents en fonction de la température à laquelle ils sont soumis. Cela ne change évidemment rien à la résolution de l'exercice.

a. Toutes les caractéristiques de la maille cubique centrée ont été démontrées dans l'exercice précédent.
La masse volumique de l'uranium γ vaut donc :

$$\rho_U = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \dfrac{M_U}{N_A}}{a^3} = \frac{4 \times \dfrac{238\cdot10^{-3}}{6{,}023\cdot10^{23}}}{\left(350\cdot10^{-12}\right)^3} = 36\,865\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

La densité est égale à la masse volumique si l'unité de cette dernière est telle que la masse volumique de l'eau vaut 1.
Ayant ici la masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nous avons que la masse volumique de l'eau vaut alors $1\,000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La densité de l'uranium vaut donc 36,87.

Remarque
Le calcul de la densité est un piège classique, car on calcule le plus souvent la masse volumique : il faut donc savoir transposer rapidement l'une en l'autre.
Rappelons au passage que la densité, contrairement à la masse volumique, n'a pas d'unité.

b. Nous remarquons donc l'extrême densité de l'uranium par rapport aux autres métaux.

c. Cette caractéristique est utilisée pour la fabrication des pointes de certains obus antichars de l'armée (obus dit à l'uranium appauvri).

Exercice 11.3

* Étude du fer (d'après Agrégation)

Le fer métallique peut cristalliser suivant deux structures :
– fer α : structure cubique centrée de paramètre a_α.
– fer γ : structure cubique à faces centrées de paramètre a_γ.

a. Représenter schématiquement ces deux réseaux.

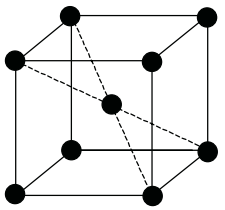
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Calculer pour chacun la compacité. Conclure.

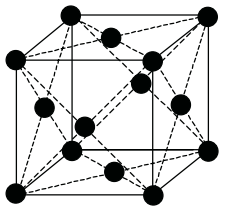
c. Des mesures donnent a_α = 0,291 nm et a_γ = 0,365 nm. Calculer pour chaque structure le rayon métallique du fer.

d. Proposer une explication au fait que l'on trouve deux valeurs différentes.

a. Nous représentons les mailles cubiques centrées et cubiques à faces centrées.



Fer α



Fer γ

b. Compacité de la maille cubique à face centrée :
Quatre atomes par maille, tangence suivant la diagonale de la face du cube d'arête a.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0{,}74.$$

Compacité de la maille cubique centrée :
deux atomes par maille, tangence suivant la diagonale du cube d'arête a.

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68.$$

La compacité est plus faible dans une structure cubique centrée que dans une structure cubique à face centrée : le taux de remplissage est donc plus faible.

c. Structure cubique à face centrée :

$$a_\gamma\sqrt{2} = 4r_\gamma \Rightarrow r_\gamma = \frac{a_\gamma\sqrt{2}}{4} = \frac{0{,}365 \times \sqrt{2}}{4} = 0{,}129 \text{ nm} = 129 \text{ pm}.$$

Structure cubique centrée :

$$a_\alpha\sqrt{3} = 4r_\alpha \Rightarrow r_\alpha = \frac{a_\alpha\sqrt{3}}{4} = \frac{0{,}291 \times \sqrt{3}}{4} = 0{,}126 \text{ nm} = 126 \text{ pm}.$$

d. Puisque nous obtenons deux valeurs différentes, nous en concluons que le rayon de l'atome n'est pas constant mais qu'il dépend de la structure cristalline dans laquelle il se trouve.

Exercice 11.4

** **Structure du magnésium (d'après Capes)**

Le magnésium métal cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale, de paramètre $a = 320$ pm.

a. Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).

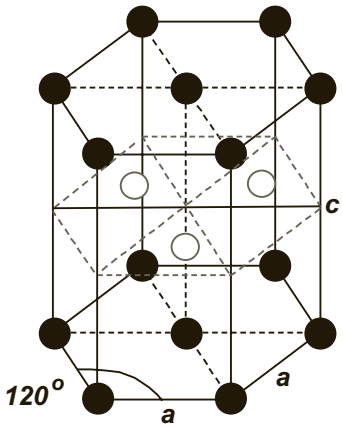
b. Calculer la compacité de cette structure.

c. Calculer la masse volumique de ce cristal.

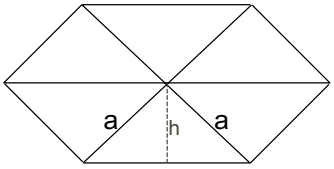
d. Sachant que la masse volumique du fer est de 7 860 $kg \cdot m^{-3}$, en déduire un avantage dans l'utilisation du magnésium.

e. Vérifier que l'emploi de 30 kg de magnésium à la place du fer pour réaliser la structure des « coccinelles » de Volkswagen a permis le transport d'une personne supplémentaire.
Masse molaire Mg : $24,3\ g \cdot mol^{-1}$.

a. Structure de la maille hexagonale compacte :



b. Le calcul de la compacité est relativement délicat car le calcul du volume de la maille est complexe. Il existe d'ailleurs différentes méthodes pour y aboutir.
Nous allons ici choisir celle qui consiste à calculer la surface du losange de la base à partir de la surface des triangles qui la compose, puis à multiplier cette surface par la hauteur c de la maille.
Surface de l'hexagone :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

L'hexagone contient six triangles équilatéraux de coté a et de hauteur h. Appliquons le théorème de Pythagore pour trouver la valeur de la hauteur h du triangle :

$$a^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + h^2 \Rightarrow h = a\frac{\sqrt{3}}{2}.$$

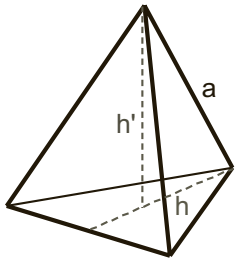
La surface du triangle vaut donc $\dfrac{ah}{2} = \dfrac{a\left(\dfrac{a\sqrt{3}}{2}\right)}{2} = \dfrac{a^2\sqrt{3}}{4}$.

La surface de l'hexagone vaut six fois cette surface de triangle, soit

$$6\frac{a^2\sqrt{3}}{4} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2}.$$

Il reste à déterminer la hauteur c de la maille.

Entre chaque plan, nous pouvons dessiner un tétraèdre régulier dont nous allons déterminer la hauteur h' :



Le théorème de Pythagore nous amène à :

$$a^2 = h'^2 + \left(\frac{2}{3}\cdot h\right)^2 = h'^2 + \left(\frac{2}{3}\cdot\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)^2 = h'^2 + \frac{a^2}{3}$$

$$h' = a\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}.$$

La hauteur c de la maille valant deux fois cette hauteur h' du tétraèdre, nous obtenons pour le volume V de la maille :

$$V = \text{surface de l'hexagone} \times c = \left(\frac{3a^2\sqrt{3}}{2}\right)\left(2\frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right).$$

$$V = 3a^3\sqrt{2}.$$

La compacité vaut donc : $C = \dfrac{6 \times \dfrac{4}{3}\pi r^3}{3a^3\sqrt{2}}$, avec $a = 2\,r$ (tangence entre les atomes suivants la base du losange), soit :

$$C = \frac{6 \times \dfrac{4}{3}\pi\left(\dfrac{a}{2}\right)^3}{3a^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74.$$

La compacité de cette maille est identique à celle de la maille cubique à faces centrées.

c. La masse volumique est le rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de cette maille. Dans une structure hexagonale compacte, il y a six atomes par maille :

- 3 atomes dans le plan intermédiaire ;
- 12 atomes formant les deux hexagones mais appartenant chacun à six mailles, donc ne comptant que pour deux atomes ;
- 2 atomes au centre des losanges appartenant à deux mailles, donc ne comptant que pour un seul atome.

Nous obtenons donc pour la masse volumique du magnésium :

$$\rho_{\text{Mg}} = \frac{6\left(\dfrac{M_{\text{Mg}}}{N_A}\right)}{3a^3\sqrt{2}} = \frac{6\left(\dfrac{24{,}3\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\right)}{3\times\left(320\cdot 10^{-12}\right)^3\sqrt{2}} = 1\,742{,}1\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

d. Les deux valeurs montrent bien la légèreté du magnésium par rapport au fer.

e. Une masse de 30 kg de magnésium correspond à un volume de :

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{30}{1\,742{,}1} = 1{,}72\cdot 10^{-2}\ \text{m}^3.$$

Pour ce même volume, la masse de fer est de :

$$m = \rho \times V = 7\,860 \times 1{,}72\cdot 10^{-2} = 135{,}2\ \text{kg}.$$

Soit largement la masse d'une personne.

Exercice 11.5

* Structure du cobalt

On désire vérifier que l'hypothèse selon laquelle le cobalt cristallise dans un réseau hexagonal de type compact est exacte. On dispose des données suivantes : a = 252 pm et la hauteur de la maille c = 452 pm.

a. Vérifier que l'hypothèse est correcte.

b. Dans l'affirmative, calculer le rayon de l'atome de cobalt.

a. Nous savons que pour une structure hexagonale compacte, le rapport théorique de la hauteur c de la maille sur le paramètre a vaut $\dfrac{c}{a} = \dfrac{2\sqrt{2}}{3} = \sqrt{\dfrac{8}{3}} = 1{,}633$ (la démonstration a été faite à l'exercice précédent).

D'après les données de l'énoncé, nous obtenons un rapport $\dfrac{c}{a}$ de 1,635, soit un écart par rapport à la valeur théorique de 0,12 %.

Nous pouvons donc considérer que l'hypothèse formulée est correcte.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Nous savons qu'il y a tangence suivant le côté de la maille de paramètre a, soit $2R = a$.
R vaut donc 126 pm.

Exercice 11.6

* * **Alliage cuivre argent**

Le cuivre cristallise suivant une structure cubique à faces centrées.

a. Représenter la maille.

b. Calculer le rayon atomique du cuivre.

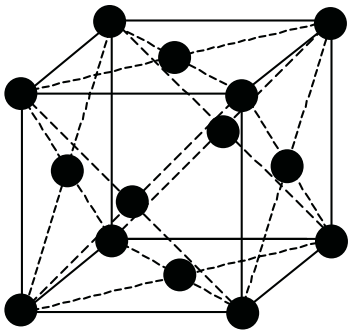
On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial.

c. Commet nomme-t-on ce type d'alliage ?

d. Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144 pm.

e. Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.
Masses molaires : Cu : 63,5 $g \cdot mol^{-1}$ et Ag : 108 $g \cdot mol^{-1}$.
Masse volumique du cuivre : 8 920 $kg \cdot m^{-3}$.

a. Schéma de la maille cubique à faces centrées :



b. Sachant qu'il y a quatre atomes par maille cfc, et connaissant la masse volumique du cuivre, nous pouvons en déduire le paramètre a de la maille :

$$\rho_{Cu} = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \dfrac{M_{Cu}}{N_A}}{a^3}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times \dfrac{M_{Cu}}{N_A}}{\rho_{Cu}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times \dfrac{63{,}5 \cdot 10^{-3}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}}{8\,920}} = 361{,}7 \text{ pm.}$$

Remarque
Prenez garde à la cohérence des unités de masse dans cette formule : si la masse volumique est exprimée en kg/unité de volume, il faut que la masse volumique soit en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.
De même, le résultat de a sera fonction de l'unité de volume de la masse volumique (ici en m^3, donc a en mètres).

La tangence entre les atomes se faisant suivant la diagonale de la face du cube, nous obtenons :

$$a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{361{,}7 \times \sqrt{2}}{4} = 127{,}9 \text{ pm}.$$

c. Ce type d'alliage est un alliage par substitution (un atome d'un métal remplace un atome d'un autre métal).

d. La tangence se fait toujours suivant la diagonale de la face du cube, mais avec des atomes d'argent aux sommets de la maille, soit :

$$a'\sqrt{2} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{ag}$$

$$a' = \frac{2r_{\text{Cu}} + 2r_{ag}}{\sqrt{2}} = \frac{2\,(127{,}9 + 144)}{\sqrt{2}} = 384{,}5 \text{ pm}.$$

La maille s'est donc légèrement agrandie.

e. La masse volumique s'obtient en considérant que sur les quatre atomes formant la maille, un correspond à un atome d'argent, et trois sont toujours des atomes de cuivre.

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{\left(3 \times \dfrac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right) + \left(\dfrac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)}{a'^3}$$

$$= \frac{\left(3 \times \dfrac{63{,}5\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\right) + \left(\dfrac{108\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\right)}{\left(384{,}5\cdot 10^{-12}\right)^3} = 8\,722 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

Cet alliage est donc légèrement moins dense que le cuivre de départ.
Le titre massique correspond au pourcentage en masse d'argent dans cet alliage, c'est-à-dire au rapport de la masse d'un atome d'argent sur la masse totale des atomes de la maille :

$$\%_{\text{Ag}} = \frac{\left(\dfrac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)}{\left(3 \times \dfrac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right) + \left(\dfrac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)} \times 100 = 36{,}2\ \%.$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 11.7

* **Alliage or-nickel**
*
* L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). Le rayon des atomes d'or vaut $R_{Au} = 144{,}2$ pm.

L'or peut former des alliages par insertion ou substitution.

a. Définir ces deux types d'alliage.

b. Représenter schématiquement la maille élémentaire de l'or.

c. Calculer le paramètre a de cette maille.

d. Représenter les deux types de sites après les avoir définis.

e. Donner la condition pour qu'un atome étranger, de rayon R_0, puisse occuper un site octaédrique, puis le rayon R_T pour l'occupation d'un site tétraédrique.

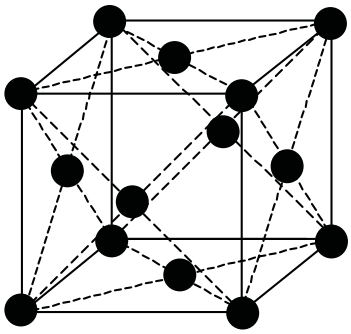
L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R_{Ni} = 124{,}6$ pm.

f. Montrer que le nickel ne peut pas former d'alliage d'insertion avec l'or.

g. Sachant que dans l'alliage or-nickel un atome d'or par maille (situé au sommet de la maille) est substitué par un atome de nickel, calculer le nouveau paramètre a' de la maille. La masse volumique de cet alliage est 17,63 $g \cdot cm^{-3}$. Données $M_{Au} = 197\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{Ni} = 58{,}7\ g \cdot mol^{-1}$.

a. **Dans un alliage par insertion**, des atomes d'un métal viennent occuper tout ou partie des sites interstitiels de la maille créée par les atomes d'un autre métal.
Dans un alliage par substitution, des atomes d'un métal remplace les atomes d'un autre métal en prenant leur place dans la maille.

b. Maille cubique à faces centrées :

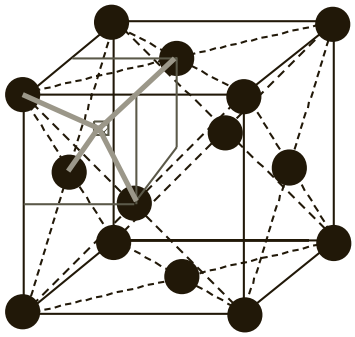


c. Sachant que les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale de la face du cube, nous obtenons :

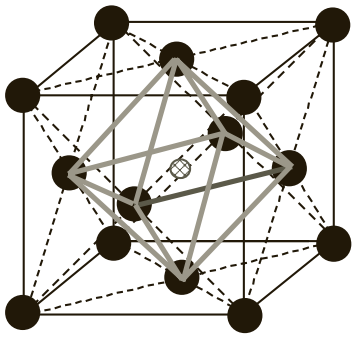
$$a\sqrt{2} = 4R_{Au}$$

$$a = \frac{4R_{Au}}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 144{,}2}{\sqrt{2}} = 407{,}9 \text{ pm.}$$

d. **Sites tétraédriques** : cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier constitué par quatre atomes de la maille.
Sites octaédriques : cavités situées au centre d'un octaèdre régulier constitué par huit atomes de la maille.
Les sites tétraédriques de la maille cfc sont situés au centre de chaque cube d'arête $a/2$. Sur la figure ci-dessous, on a représenté le site tétraédrique du petit cube en avant sur la gauche (en gris sur la maille) ; soit au total huit pour l'ensemble de la maille.



Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête.
Représentons le site octaédrique situé au centre de la maille :



e. **Sites tétraédriques**
Suivant la diagonale du petit cube, nous obtenons :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2R_{\text{AU}} + 2R_T \Rightarrow R_T = \frac{a}{4}\sqrt{3} - R_{\text{AU}}.$$

Dans une structure compacte, il y a tangence des atomes suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Au}} \Rightarrow a = \frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}.$$

Nous obtenons donc $R_T = \dfrac{\left(\dfrac{4R_{\text{AU}}}{\sqrt{2}}\right)}{4}\sqrt{3} - R_{\text{AU}} = R_{\text{AU}}\left(\dfrac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) = 0{,}225R_{\text{AU}}.$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Sites octaédriques

Suivant une arête du cube, nous obtenons :

$$a = 2R_{\text{AU}} + 2R_O \Rightarrow R_O = \frac{a}{2} - R_{\text{AU}}.$$

Nous avons toujours une tangence suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Au}} \Rightarrow a = \frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}.$$

Ce qui nous donne :

$$R_O = \frac{\left(\dfrac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}\right)}{2} - R_{\text{AU}} = \left(\sqrt{2} - 1\right) R_{\text{AU}} = 0{,}414 R_{\text{AU}}.$$

Nous constatons que les sites octaédriques sont plus volumineux que les sites tétraédriques.

f. Pour former un alliage d'insertion, il faudrait que le nickel ait un volume inférieur à celui de l'un des sites interstitiels.

Avec le rayon des atomes d'or, nous obtenons pour le volume de sites :

– tétraédriques : $R_T = 0{,}225 \times 144{,}2 = 32{,}4$ pm.
– octaédriques : $R_O = 0{,}414 \times 144{,}2 = 59{,}7$ pm.

Avec un rayon donné de 124,6 pm, nous comprenons aisément que le nickel ne puisse pas s'insérer dans les sites de la structure des atomes d'or.

g. Comptons les atomes de chaque type dans la maille :

– au centre des faces, les atomes d'or comptent pour $6 \times \dfrac{1}{2} = 3$ atomes ;

– aux sommets du cube, nous avons donc 7 atomes d'or et un atome de nickel. Les atomes d'or comptent pour $\dfrac{7}{8}$, et l'atome de nickel pour $\dfrac{1}{8}$.

Il y a donc au total 3,875 atomes d'or et 0,125 atomes de nickel par maille.

Nous obtenons ainsi :

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{\left(3{,}875 \times \dfrac{M_{\text{Au}}}{N_A}\right) + \left(0{,}125 \times \dfrac{M_{\text{Ni}}}{N_A}\right)}{a'^3}$$

$$a' = \sqrt[3]{\frac{\left(3{,}875 \times \dfrac{M_{\text{Au}}}{N_A}\right) + \left(0{,}125 \times \dfrac{M_{\text{Ni}}}{N_A}\right)}{\rho_{\text{alliage}}}}.$$

a' vaut donc 417,2 pm.

Exercice 11.8

*** **Étude du samarium (d'après Polytechnique, 2005)**

En dessous de 924 °C, le samarium cristallise dans le système cubique centré.

a. Représenter une maille du système cubique centré.

b. Quelle est la relation entre le rayon de l'atome de samarium et l'arête de la maille ?

Il existe dans cette structure deux types de sites interstitiels octaédriques : aux centres des octaèdres définis par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face, et aux centres des octaèdres définis par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun.

c. Représenter les deux types de sites octaédriques.

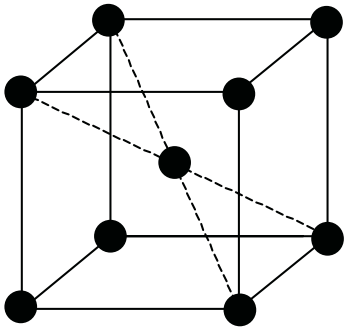
d. Quel est le nombre de sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

Les sites tétraédriques sont aux centres des tétraèdres déformés définis par une arête, et le segment joignant les centres des deux cubes ayant cette arête en commun.

e. Représenter un site tétraédrique.

f. Quel est le nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

a. Maille cubique centrée :



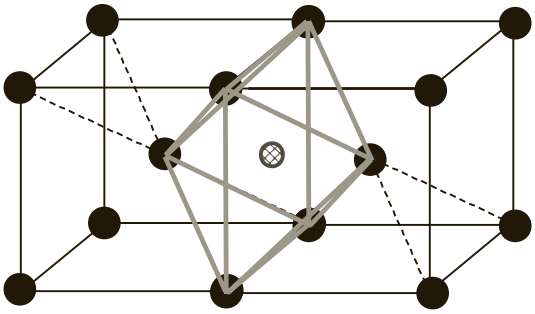
b. La tangence se faisant suivant la diagonale du cube, nous obtenons :

$$a\sqrt{3} = 4R.$$

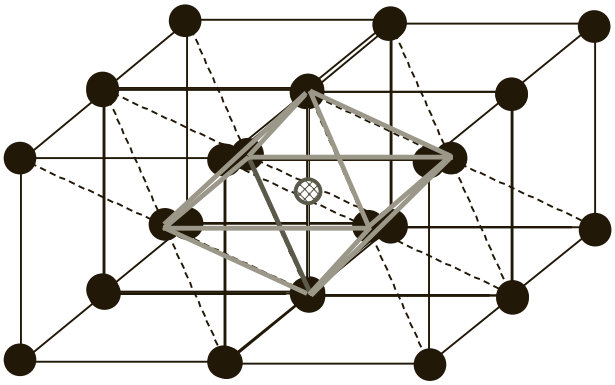
c. Nous représentons les sites d'après les indications de l'énoncé :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

– octaèdre défini par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face :

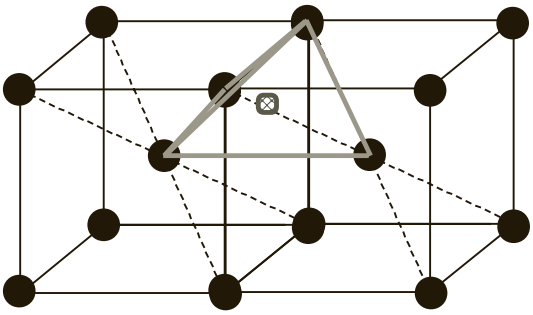


– octaèdre défini par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun :



d. Pour le premier type de sites, on en dénombre un par face, soit un total de six, mais ne comptant que pour un demi-site (site partagé entre deux mailles) : trois sites.
Pour le deuxième type de sites, il y en a un au centre de chaque arête, soit douze, mais ne comptant que pour un quart de site : trois sites.
Il y a donc au total 6 sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée.

e. Nous déterminons ces sites suivant les indications de l'énoncé :



f. Il y a deux de ces sites tétraédriques par face, soit un total de 12, mais ne comptant que pour moitié : 6 sites tétraédriques.

Exercice 11.9

** **Le titane et le stockage de l'hydrogène (d'après Paris-sud XI)**

On peut envisager de stocker le dihydrogène sous différentes formes :

– à l'état gazeux (sous pression) ;

– à l'état liquide (à basse température) ;

– à l'état condensé (sous forme d'hydrure ionique).

On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes : l'absorption du dihydrogène dans le composé intermétallique FeTi. Cet alliage à base de titane a une structure cubique simple ($a = 298$ pm) : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube.

a. Représenter cette maille élémentaire.

Dans ce composé intermétallique, FeTi, seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

b. Indiquer alors, dans la maille élémentaire de FeTi, les positions des sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

c. En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure $FeTiH_x$ contenant le maximum théorique d'hydrogène.

d. Calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène de l'alliage FeTi. On exprimera cette capacité en kg d'hydrogène stocké par m^3 d'alliage FeTi.

Données :

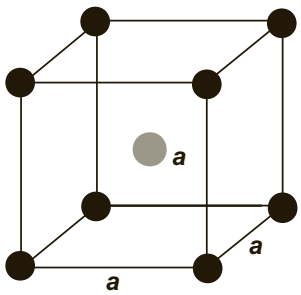
$a = 295$ pm.

$M(\text{H}) = 1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ti}) = 47{,}88\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Fe}) = 55{,}84\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$N_A = 6{,}02\cdot10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

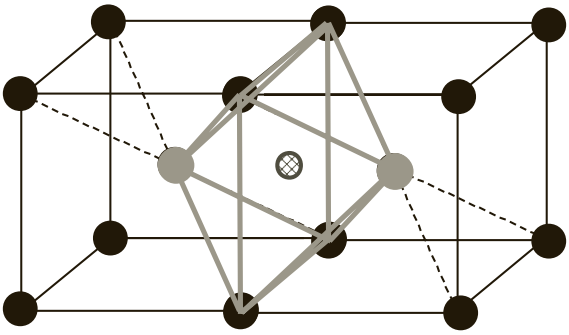
a. Représentons la maille décrite dans l'énoncé :

En noir les atomes de titane et en gris l'atome de fer.



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Les sites octaédriques sont ceux formés par quatre atomes de titane et deux atomes de fer soit :



Ces sites sont situés sur les centres des faces de la maille.

c. On dénombre un site octaédrique par face, soit un total de six, mais ne comptant que pour un demi-site (site partagé entre deux mailles) : trois sites au total.
La formule statistique de cet oxyde est donc $FeTiH_3$.

d. Chaque maille de l'oxyde FeTi permet de stocker un maximum de 3 atomes d'hydrogène, soit une masse par maille de :

$$3 \times \text{masse d'un atome d'hydrogène} = 3\frac{M_{\text{H}}}{N_A} = 3\frac{1\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}} = 4{,}98\cdot 10^{-27}\ \text{kg}.$$

Chaque maille a un volume de a^3, soit $(295\cdot 10^{-12})^3 = 2{,}57\cdot 10^{-29}\ \text{m}^3$.
Le rapport vaut donc :

$$\frac{4.98\cdot 10^{-27}}{2{,}57\cdot 10^{-29}} = 193{,}8\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

Ce qui représente la capacité volumique d'absorption d'hydrogène de l'alliage.

Exercice 11.10

*
*

Fabrication d'un télescope (d'après Centrale 2002)

L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une maille conventionnelle de coté a = 405 pm. On utilise l'aluminium pour fabriquer des miroirs à haute réflexivité de la lumière, nécessaire pour l'observation d'objets célestes peu lumineux.

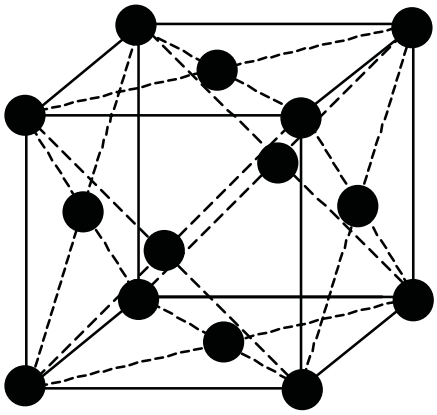
a. Réaliser un schéma clair de cette structure cubique à faces centrées.

b. Pour un télescope de 6,00 m^2 de surface et dans l'hypothèse d'une épaisseur de 100 nm, calculer la masse d'aluminium nécessaire pour recouvrir le télescope.

c. En fait, il se forme une couche d'alumine de 4 nm d'épaisseur. Ceci est-il gênant pour le fonctionnement du télescope ?

Masse molaire de l'aluminium $M_{\text{Al}} = 27{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Nombre d'Avogadro $N_A = 6.02\cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

a. Représentons la maille cubique à faces centrées ci-dessous :



b. Calculons le volume d'aluminium nécessaire pour recouvrir une surface S de $6,00\ \text{m}^2$ sur une épaisseur e de 100 nm :

$$V = S \times e = 6{,}00 \times 100 \cdot 10^{-9} = 600 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^3$$

D'après la masse volumique de l'aluminium, nous obtenons la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \times V$$

Il nous reste à déterminer la masse volumique de l'aluminium. Le volume d'une maille cubique est égal à a^3, et la maille cubique à faces centrées contient 4 atomes. Nous obtenons donc :

$$\rho = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \dfrac{M_{\text{Al}}}{N_A}}{a^3} = \frac{4M_{\text{Al}}}{a^3 N_A}$$

La masse m d'aluminium nécessaire est donc de :

$$m = \frac{4M_{\text{Al}}}{a^3 N_A} V = \frac{4 \times 27{,}0}{\left(405 \cdot 10^{-12}\right)^3 \times 6{,}02 \cdot 10^{23}} 600 \cdot 10^{-9} = 1{,}62\ \text{g}$$

c. L'alumine se forme par oxydation de l'aluminium déposé pour former le miroir. Cette couche protectrice n'est pas gênante, puisqu'elle réfléchit elle aussi la lumière.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

12 Autres cristaux

Ce qu'il faut savoir

Les cristaux ioniques sont-ils très différents des cristaux métalliques ?

Les cristaux ioniques cristallisent dans des structures très proches de celles des cristaux métalliques : structures cubiques ou hexagonales, avec occupation partielle ou totale des sites interstitiels.

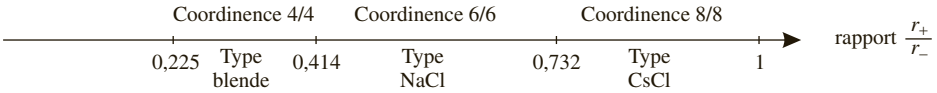
La différence majeure entre ces cristaux est que dans les cristaux métalliques, les atomes constituant le cristal étaient identiques, donc que les sphères les représentant l'étaient également. Or, pour les cristaux ioniques, les entités constituant le cristal sont des anions et des cations, de nature et de taille très différentes.

Le contact entre ces ions ne pourra se faire qu'entre anion et cation, le contact entre espèces de mêmes signes étant impossible (répulsion électrostatique).

Quel facteur influence le plus la formation du cristal ?

C'est le rapport du rayon des anions et des cations qui influence le type de structure suivant laquelle le cristal va se former.

Sans plus de démonstration, les valeurs et les types de structures correspondantes sont rappelés dans le graphique ci-dessous. Ainsi, le simple calcul de ce rapport permet-il de prédire dans quel type de structure la cristallisation va se faire.



De quelle nature est la liaison dans les cristaux ioniques ?

Il s'agit de liaisons électrostatiques par attraction de charges de signes opposés.

Qu'est ce qu'un cristal covalent ?

Il s'agit d'un cristal dans lequel les liaisons entre les atomes sont des liaisons de covalence, c'est-à-dire résultant de la mise en commun d'électrons pour former un doublet liant.

12.1 CRISTAUX IONIQUES

Exercice 12.1

∗ **Iodure de thallium (d'après Mines et Ponts, 2004)**

L'iodure de thallium est utilisé pour la détection infrarouge et pour la thermographie.

Ce composé cristallise dans une structure cubique dans laquelle la coordinence de l'ion Tl^+ est 8 par rapport à l'ion iodure I^-.

a. À quel type structural connu appartient l'iodure de thallium ?

b. Faire le schéma de cette structure.

c. Vérifier la compatibilité des valeurs des rayons ioniques avec cette structure.

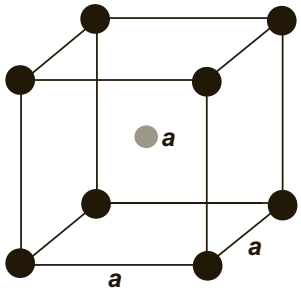
d. Calculer la valeur du paramètre a, arête de la maille, de l'iodure de thallium.

e. Exprimer la compacité en fonction des rayons ioniques.

f. Exprimer la masse volumique en fonction de la masse molaire de l'iodure de thallium et du paramètre a.
On donne le rayon des ions iodure $r_- = 220$ pm et le rayon des ions thallium $r_+ = 173$ pm.

a. Cette coordinence de 8 correspond à un système cubique pour lequel l'anion occupe les sommets du cube, et le cation le centre du cube.
Cette structure est identique à celle du chlorure de césium CsCl.

b. Le schéma de cette maille nous donne :



En noir sont représentés les ions iodure, et en gris les ions thallium. La position des ions peut évidemment être inversée.

c. Dans cette structure de coordinence 8/8, le contact se fait suivant la diagonale du cube de paramètre a, soit :

$$a\sqrt{3} = 2\left(r_+ + r_-\right).$$

Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous obtenons donc :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}732.$$

Il faut donc que le rapport soit compris entre 1 et 0,732.
Avec les valeurs des rayons des deux ions, nous obtenons 0,786, soit une valeur légèrement supérieure à la limite inférieure. La valeur des rayons est donc compatible avec cette structure de coordinence 8/8.

d. Puisque dans cette structure de coordinence 8/8, le contact se fait suivant la diagonale du cube de paramètre a, nous avons :

$$a = \frac{2\left(r_+ + r_-\right)}{\sqrt{3}} = \frac{2\,(173 + 220)}{\sqrt{3}} = 453{,}8 \text{ pm}.$$

Donc $a = 453,8$ pm.

e. Cette structure comporte un ion thallium et un ion iodure.

La compacité est donc : $C = \dfrac{\frac{4}{3}\pi\left(r_+^3 + r_-^3\right)}{a^3} = \dfrac{\frac{4}{3}\pi\left(173^3 + 220^3\right)}{453{,}8^3} = 0{,}709.$

f. La masse volumique s'exprime par la relation $\rho = \dfrac{M_{\mathrm{Tl}} + M_{\mathrm{I}}}{N_A \cdot a^3}$.

Exercice 12.2

Cristal de bromure d'argent

Le bromure d'argent cristallise dans une structure du type de celle de NaCl. On peut considérer ce cristal comme l'imbrication de deux réseaux l'un dans l'autre : celui des ions argent et celui des ions bromure.

a. Représenter la maille du cristal.

b. Quelle est la coordination de chacun de ces ions ?

c. Cette structure était-elle prévisible à partir des rayons ioniques ?

d. Calculer le nombre d'ions argent et bromure dans la maille élémentaire.

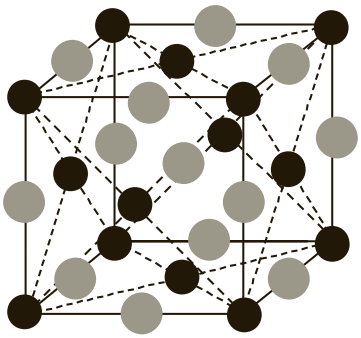
e. Quelle est la longueur a de l'arête de la maille ?

f. Calculer la compacité de cette maille.

g. Calculer la masse volumique de ce cristal.

On donne le rayon des ions bromures $r_- = 195$ pm et le rayon des ions argent $r_+ = 126$ pm.
Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) de l'argent = 107,9 ; et du brome = 79,9.

a. Le bromure d'argent cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre espèce ionique.



Peu importe l'espèce qui occupe l'une ou l'autre des positions, les rôles pouvant être inversés.

b. Dans ce type de structure, la coordinence est 6/6, c'est-à-dire que chaque sphère est en contact avec six autres sphères.

c. Le contact entre anions et cations se fait suivant l'arête du cube de paramètre a, soit : $a = 2\left(r_+ + r_-\right)$.
Les ions de même signe ne devant pas être en contact, et les anions étant les ions les plus gros, nous en déduisons que $4r_- \leq a\sqrt{2}$ (suivant la diagonale de la face du cube).
Nous obtenons donc :

$$2\sqrt{2}r_+ + 2\sqrt{2}r_- \geq 4r_-$$

$$r_+ + r_- \geq \frac{4.r_-}{2.\sqrt{2}} = r_-\sqrt{2}$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{2} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}414.$$

Une autre structure ionique existante est une structure de coordinence 8/8. Le contact se fait alors suivant la diagonale du cube de paramètre a :

$$a\sqrt{3} = 2\left(r_+ + r_-\right).$$

Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous obtenons :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}732.$$

Pour que des cations et des anions cristallisent dans un système identique à celui de NaCl, il faut que le rapport du rayon des cations sur celui des anions soit compris entre 0,414 et 0,732.

Avec les valeurs des rayons ioniques des ions argent et bromure, on obtient 0,646. Ces valeurs de rayons ioniques permettaient donc de prévoir ce type de structure.

d. Il y a 4 ions bromure et 4 ions argent.

e. Nous avons la relation $a = 2\left(r_+ + r_-\right)$ donc $a = 642$ pm.

f. La compacité étant égale à $C = \dfrac{\text{Volume des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}}$, nous obtenons :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi\left(r_-^3 + r_+^3\right)}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi\left(195^3 + 126^3\right)}{642^3} = 0{,}596.$$

La compacité est donc de 59,6 %.

g. En considérant toujours que la maille contient quatre ions argent et quatre ions bromure pour un volume égal à a^3, nous obtenons :

$$\rho_{\text{AgBr}} = \frac{4\left(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Br}}\right)}{a^3 N_A} = \frac{4\left(107{,}9\cdot 10^{-3} + 79{,}9\cdot 10^{-3}\right)}{\left(642\cdot 10^{-12}\right)^3 \times 6{,}02\cdot 10^{23}} = 4\,715{,}8\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.3

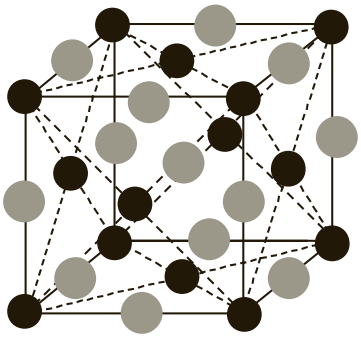
* Solubilité du chlorure d'argent (d'après Centrale, 1993)

Le chlorure d'argent cristallise dans le même système que NaCl.

a. Calculer la masse volumique de AgCl.

b. AgCl est peu soluble dans l'eau alors que NaCl l'est fortement. Expliquer cette différence de comportement.
Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'argent =107,9 ; et du chlore = 35,5.
Paramètre de la maille a = 555 pm.

a. Dessinons la maille (en gris, les ions chlorure, et en noir les ions argent).



Nous dénombrons quatre ions chlorure et quatre ions argent dans cette structure. La masse volumique s'exprime donc par :

$$\rho_{\mathrm{AgCl}} = \frac{4\left(M_{\mathrm{Ag}} + M_{\mathrm{Cl}}\right)}{a^3 N_A} = \frac{4\left(107{,}9\cdot 10^{-3} + 35{,}5\cdot 10^{-3}\right)}{\left(555\cdot 10^{-12}\right)^3 \times 6{,}02\cdot 10^{23}} = 5\,573{,}6\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}.$$

b. La différence d'électronégativité entre le sodium et le chlore est beaucoup plus importante que celle entre l'argent et le chlore.
– Dans NaCl, les liaisons sont donc purement ioniques, et l'eau n'intervient que pour séparer les ions et les solvater.
– Dans AgCl, les liaisons sont partiellement ioniques, donc avec un caractère partiellement covalent. Les molécules d'eau doivent donc d'abord rompre ces liaisons, pour seulement ensuite séparer les ions formés et les solvater.

Exercice 12.4

* Oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium cristallise dans une structure de type NaCl.

a. Démontrer la composition stœchiométrique de cet oxyde de magnésium.

b. Le paramètre a de la maille valant 410 pm, calculer la masse volumique de cet oxyde.
On donne les masses molaires ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) du magnésium = 24,3 et de l'oxygène = 16,00.

a. Cet oxyde cristallisant dans une structure de type NaCl, nous savons qu'il y a quatre cations pour quatre anions.
Stœchiométriquement, il y a donc autant de cations que d'anions, et la formule statistique de cet oxyde est MgO.

b. La masse volumique vaut donc :

$$\rho_{\mathrm{MgO}} = \frac{4M_{\mathrm{MgO}}}{a^3 N_A} = \frac{4 \times \left(24{,}3\cdot 10^{-3} + 16{,}0\cdot 10^{-3}\right)}{\left(410\cdot 10^{-12}\right)^3 \times 6{,}02\cdot 10^{23}} = 3\,885{,}2\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}.$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 12.5

*
* **Étude de la thorine (d'après ESEM, 1994)**

La thorine ThO_2 cristallise dans la même structure que CaF_2 où les ions Th^{4+} jouent le rôle des ions Ca^{2+}, et les ions O^{2-} celui des ions F^-.

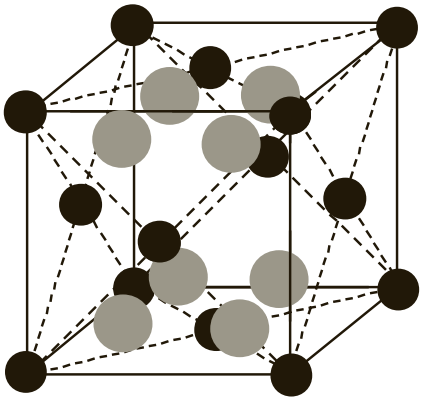
a. Représenter cette structure de maille.

b. La masse volumique de la thorine est de $\rho = 9{,}86\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calculer le paramètre de la maille a (arête du cube).

c. Le rayon ionique de Th^{4+} étant de 119 pm et celui de O^{2-} de 124 pm, calculer la valeur théorique de ce même paramètre a.

d. En comparant les deux valeurs obtenues, déduire la nature de la liaison entre ces ions dans le cristal.
On donne les masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) du thorium = 232,04 et de l'oxygène = 16,00.

a. La structure du fluorure de calcium correspond à un réseau cubique à faces centrées pour les ions calcium ; les ions fluorure occupant la totalité des sites tétraédriques.



En noir, les ions thorium, et en gris les ions oxygène.
(On rappelle que les sites tétraédriques d'une structure cfc sont situés au centre des petits cubes d'arête $a/2$.)

b. Nous dénombrons huit ions oxygènes (situés dans les huit sites tétraédriques), et quatre ions thorium (quatre entités par structure cfc). Cela représente donc quatre molécules de thorine ThO_2.

La masse volumique vaut donc : $\rho_{ThO_2} = \dfrac{4\dfrac{M_{ThO_2}}{N_A}}{a^3}$, soit :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4\dfrac{M_{ThO_2}}{N_A}}{\rho_{ThO_2}}} = \sqrt[3]{\frac{4\dfrac{\left(232{,}04\cdot10^{-3} + 32\cdot10^{-3}\right)}{6{,}02\cdot10^{23}}}{9\,860}} = 562{,}5\ \text{pm}.$$

c. Le contact entre ions de signe opposé se fait suivant la diagonale du petit cube d'arête a/2, soit : $\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2r_+ + 2r_-$, donc :

$$a = \frac{4r_+ + 4r_-}{\sqrt{3}} = \frac{4\,(119 + 124)}{\sqrt{3}} = 561{,}2 \text{ pm}.$$

d. Nous observons que les valeurs sont proches à 0,2 % près. L'hypothèse selon laquelle les liaisons sont ioniques dans cette structure est par conséquent exacte.

Exercice 12.6

*** **Étude du sulfure de zinc**

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc type blende (de l'allemand *blenden*, briller) ou encore sphalérite. Cette blende correspond à du sulfure de zinc cristallisant dans une structure cubique : les ions sulfure occupent un réseau cubique à faces centrées, et les ions zinc occupent la moitié des sites tétraédriques.

a. Déterminer le nombre d'ions de chaque type dans cette maille.

b. Quelle est la coordinence de chaque ion ?

c. Sachant que la masse volumique de la blende est de 4 080 $kg \cdot m^{-3}$, calculer le paramètre a de la maille.

d. Connaissant les rayons ioniques des ions soufre S^{2-} (184 pm) et des ions zinc Zn^{2+} (74 pm), calculer le paramètre a' de la maille.

e. Comparer les deux valeurs a et a' et conclure.

Le sulfure de zinc peut également cristalliser dans une autre structure hexagonale compacte appelée wurtzite ; les ions sulfure constituent une structure hexagonale compacte, et les ions zinc occupent la moitié des sites tétraédriques.

f. Calculer la masse volumique de la wurtzite sachant que le paramètre a_w de la maille est de 381 pm.

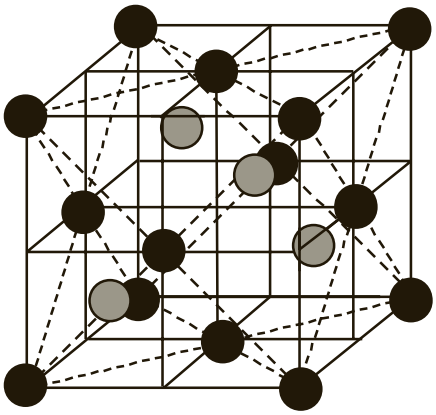
On donne les masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) du zinc = 64,4 et du soufre = 32,1.

a. La structure de la maille est donnée dans le texte, ce qui permet de calculer le nombre d'ions présents dans cette structure.

Ions sulfure : 8 aux sommets du cube comptant pour $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion, et 6 au centre des faces comptant pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions, soit un total de 4 ions sulfure.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Ions zinc : 4 dans 4 sites tétraédriques.



Les sphères noires représentent les ions sulfure, les sphères grises les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques.

b. Chaque ion est entouré de quatre voisins ; la coordinance est donc 4/4.

c. La formule de la masse volumique permet d'accéder au paramètre a de la maille par la relation :

$$\rho = \frac{4\left(\dfrac{M_{\mathrm{Zn}} + M_{\mathrm{S}}}{N_A}\right)}{a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4\left(\dfrac{M_{Zn} + M_S}{N_A}\right)}{\rho}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{4\left(\dfrac{64{,}4\cdot 10^{-3} + 32{,}1\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\right)}{4\,080}} = 539{,}6 \text{ pm.}$$

d. Connaissant les rayons ioniques des ions soufre S^{2-} (184 pm) et des ions zinc Zn^{2+} (74 pm), nous appliquons la condition de contact entre ions de signe opposé suivant l'arête a' du cube, soit :

$$r^+ + r^- = a' = 184 + 74 = 258 \text{ pm.}$$

e. Nous constatons que a' est largement inférieur à a, ce qui ne peut s'expliquer que par une interpénétration des sphères représentant les ions. La liaison entre ces ions n'est donc pas purement ionique, mais doit présenter un certain caractère covalent.

f. Le réseau étant de type hexagonal compact pour les ions soufre, avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions zinc, calculons d'abord le nombre d'ions de chaque espèce présents dans la maille :

– Ions soufre : 6 ions par maille.

– Ions zinc : il y a 12 sites tétraédriques, dont seule la moitié est occupée, soit 6 sites contenant des ions zinc.

Le volume V de la maille hexagonale compacte a déjà été calculé au chapitre 6 consacré aux cristaux atomiques et vaut $V = 3a^3\sqrt{2}$.

Le paramètre de la maille a_w valant 382 pm, nous pouvons calculer la masse volumique de la wurtzite :

$$\rho = \frac{6M_S + 6M_{Zn}}{V \cdot N_A} = \frac{6M_S + 6M_{Zn}}{3a^3\sqrt{2} \cdot N_A} = \frac{6 \times 32{,}1 \cdot 10^{-3} + 6 \times 64{,}4 \cdot 10^{-3}}{3 \times \left(382 \cdot 10^{-12}\right)^3 \times \sqrt{2} \times 6{,}02 \cdot 10^{23}}$$
$$= 4\,066 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.7

*
*

Oxyde de baryum (d'après Mines et Ponts, 2001)

Les règles de construction des cristaux sont souvent énoncées comme suit dans le cas majoritaire où les anions sont les ions les plus gros.

Règle 1. Le cristal est électriquement neutre.

Règle 2

a. Les anions de rayons R forment un réseau (dit réseau hôte), dans lequel les cations de rayon r occupent les sites interstitiels.

b. Les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact).

c. Le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordinence maximale).

L'oxyde de baryum BaO possède la structure du chlorure de sodium ; les ions oxydes constituent une structure cubique à faces centrées, dont les ions baryum occupent tous les sites octaédriques.

Données

Rayons ioniques : r = 134,4 pm (ion baryum) et R = 140 pm (ion oxyde).

Masses molaires $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ O =16 ; Ba = 137.

Numéro atomiques $Z_{(\text{oxygène})} = 8$; $Z_{(\text{baryum})} = 56$.

$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

a. Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? Justifier.

b. Le composé BaO respecte-t-il la règle 1 ?

c. Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on la structure des cristaux ? Nommer la technique.

d. Représenter la maille élémentaire de la structure du composé BaO.

e. Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions.

f. On détermine expérimentalement $a = 553$ pm plus ou moins 5 pm. La règle $2a$ est-elle respectée ?

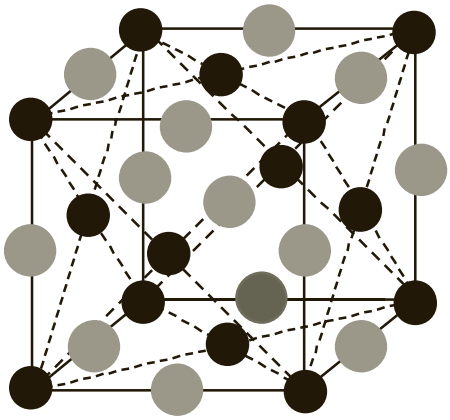
g. Calculer la masse volumique de BaO.

a. Donnons la configuration électronique de ces deux éléments d'après la règle de Klechkowski :
– pour l'oxygène ($Z = 8$) : $1s^2, 2s^2, 2p^4$;
– pour le baryum ($Z = 56$) : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$.
Il manque donc à l'oxygène deux électrons pour saturer son orbitale $2p$: il formera l'ion O^{2-}.
Le baryum doit perdre deux électrons pour vider entièrement son orbitale $6s$: il formera l'ion Ba^{2+}.

b. Le cristal BaO respecte donc la règle n° 1 puisque ce composé est électriquement neutre.

c. La détermination de la structure des métaux utilise principalement la diffraction des rayons X, puisque chaque structure cristalline va diffracter différemment les rayons.

d. L'énoncé nous indique que le BaO cristallise dans une structure type NaCl, soit un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre ion.



e. Dans une telle structure, il y a tangence des ions de signe opposé suivant l'arête a du cube, soit :

$$a = 2\,(R + r)\,.$$

f. Le calcul de l'arête a de la maille par la relation précédente nous donne :

$$a = 2\,(140 + 134{,}4) = 548{,}8 \text{ pm}.$$

La règle 2 n'est donc pas tout à fait respectée puisque la valeur de a déterminée expérimentalement est comprise entre 549 pm et 558 pm.

g. Nous savons que dans une structure type NaCl, il y a l'équivalent de quatre cations et de quatre anions ; la masse volumique est alors égale à :

$$\rho = \frac{4\,(M_{\text{Ba}} + M_{\text{O}})}{N_A \cdot a^3} = \frac{4\,(137 + 16)\cdot 10^{-3}}{6{,}023\cdot 10^{23} \times \left(553\cdot 10^{-12}\right)^3} = 6011{,}45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.8

Étude du minerai de plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium.

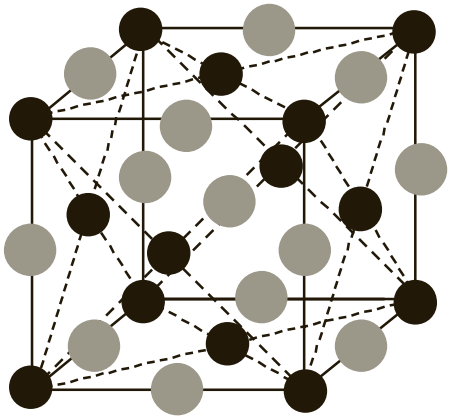
a. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.

b. Définir le terme de « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.

c. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille. On établira pour cela la relation existant entre ρ et a.

d. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques $r_{Pb^{2+}} = 118$ pm et $r_{S^{2-}} = 184$ pm.

a. La structure de la galène est constituée d'un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre ion.



Les sites octaédriques sont placés au milieu des arêtes et au centre du cube.

b. La coordinence correspond au nombre de voisins directs que possède une sphère (ici un ion). Ce sont donc les sphères qui sont tangentes à la sphère étudiée.

Dans une structure de type NaCl, la coordinence est 6/6. Cela signifie que chaque ion Pb^{2+} est en contact avec 6 ions S^{2-} (et inversement)

c. Le décompte des ions dans cette structure nous amène à 4 ions Pb^{2+} et à quatre ions S^{2-}.

La masse volumique vaut donc, en faisant apparaître le paramètre a de la maille :

$$\rho = \frac{4\,(M_{Pb} + M_S)}{N_A \cdot a^3} \quad \text{donc} \quad a = \sqrt[3]{\frac{\rho N_A}{4\,(M_{Pb} + M_S)}}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Le contact entre anions et cations se fait suivant l'arête du cube de paramètre a, soit : $a = 2\left(r_+ + r_-\right)$.
Les ions de même signe ne devant pas être en contact, et les anions étant les ions les plus gros, nous en déduisons que $4r_- \leq a\sqrt{2}$ (suivant la diagonale de la face du cube).
Nous obtenons donc :

$$2\sqrt{2}r_+ + 2\sqrt{2}r_- \geq 4r_-$$

$$r_+ + r_- \geq \frac{4.r_-}{2.\sqrt{2}} = r_-\sqrt{2}$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{2} \text{ donc } \frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}414$$

Une autre structure ionique existante est une structure de coordinence 8/8 type CsCl. Le contact se fait alors suivant la diagonale du cube de paramètre a : $a\sqrt{3} = 2\left(r_+ + r_-\right)$.
Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.
Nous obtenons donc :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}\left(r_+ + r_-\right) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \text{ donc } \frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}732$$

Pour que des cations et des anions cristallisent dans un système identique à celui de NaCl, il faut donc que le rapport du rayon des cations sur celui des anions soit compris entre 0,414 et 0,732.
Avec les valeurs des rayons fournies dans l'énoncé, nous obtenons :

$$\frac{r_{Pb^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = \frac{118}{184} = 0{,}64$$

La structure de type NaCl était donc prévisible.

12.2 CRISTAUX COVALENTS

Exercice 12.9

*** **Structure du carbone graphite**

Le graphite présente une structure cristalline hexagonale en feuillets.

a. Représenter la structure du graphite en faisant clairement apparaître les feuillets.

b. Représenter la maille élémentaire du graphite.

c. Calculer la distance D entre deux feuillets.

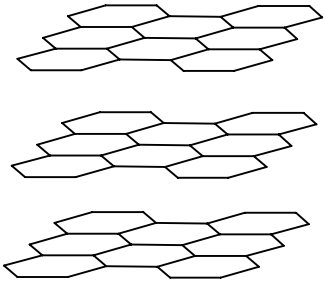
d. Quelle nature de liaison peut-on proposer entre les feuillets ?

e. Pourquoi la poudre de graphite est-elle utilisée comme lubrifiant ?

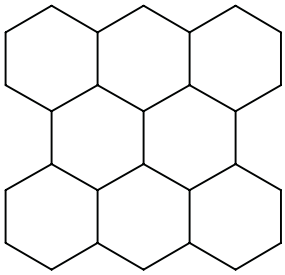
f. Le graphite est-il conducteur d'électricité ?

g. À part le graphite et le diamant, citer une autre forme de carbone cristallin.
On donne :
– Masse volumique du graphite égale à $2\,270\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.
– Longueur de la liaison C-C $d = 0{,}142$ nm.

a. Les feuillets sont parallèles entre eux, constitués par des hexagones réguliers dont les sommets sont les atomes de carbone.

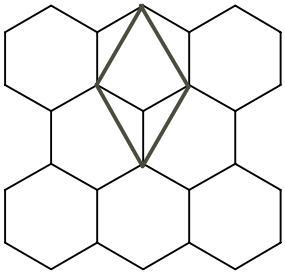


Vue latérale des feuillets



Vue de dessus d'un des feuillets

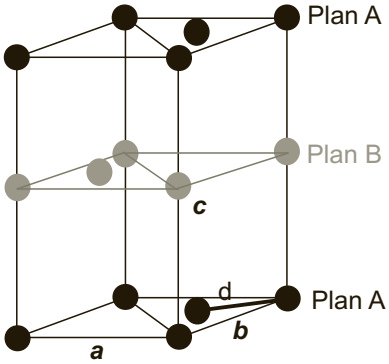
b. Faisons d'abord apparaître cette maille en regardant l'un des feuillets de dessus :



le losange représente la maille vue de dessus.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Représentons cette maille en perspective :



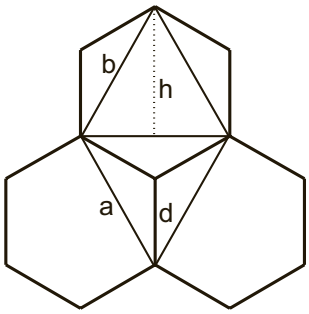
c. La distance D entre deux feuillets vaut la moitié de la hauteur de la maille c, cette hauteur de maille c s'obtenant grâce à la masse volumique du graphite.
Il faut avant tout calculer le nombre d'atomes de carbone par maille :
– 1 atome au sein de la maille (plan B).
– 2 atomes sur les faces (plans A) appartenant à deux mailles, soit 1 atome.
– 4 atomes sur les arêtes (plan B) appartenant à quatre mailles, soit 1 atome.
– 8 atomes sur les côtés des faces (plans A) appartenant à huit mailles, soit 1 atome.
Il y a donc au total 4 atomes par maille.

$$\rho_{\text{graphite}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}.$$

Le volume de la maille vaut la surface de l'hexagone par la hauteur c de la maille, ce qui donne :

$$\rho_{\text{graphite}} = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot c} = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2D}$$

$$D = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2\rho_{\text{graphite}}}.$$



La surface de l'hexagone peut se diviser en deux triangles équilatéraux de surface $h\dfrac{a}{2}$, donc pour l'hexagone une surface $S_{\text{hex}} = ha$.
D'après le théorème de Pythagore, nous obtenons :

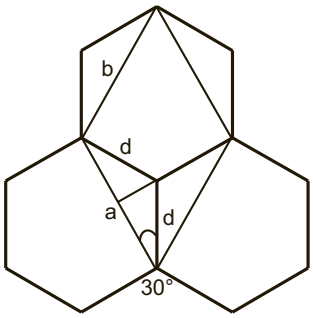
$$a^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + h^2 \Rightarrow h^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = \frac{3}{4}a^2$$

$$h = a\frac{\sqrt{3}}{2}.$$

La surface de l'hexagone vaut donc :

$$S_{\text{hex}} = ha = a^2\frac{\sqrt{3}}{2}.$$

La grandeur d représente la longueur de la liaison C-C dans le graphite.
Dans le triangle dont l'angle au sommet vaut 30 °, nous obtenons la relation :



$$\cos 30° = \frac{\frac{a}{2}}{d} = \frac{a}{2d} \Rightarrow a = 2d\cos 30° = d\sqrt{3}.$$

Donc $a = b = d\sqrt{3}$.
Nous pouvons alors exprimer la surface de l'hexagone en fonction de d, soit :

$$S_{\text{hex}} = a^2\frac{\sqrt{3}}{2} = \left(d\sqrt{3}\right)^2\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{2}d^2.$$

Nous pouvons trouver D :

$$D = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2\rho_{\text{graphite}}} = \frac{4M_{\text{C}}}{N_A\left(\frac{3\sqrt{3}}{2}d^2\right)2\rho_{\text{graphite}}}$$

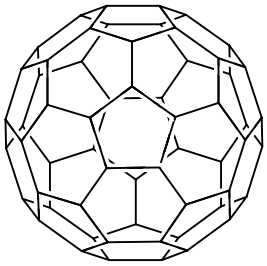
$$= \frac{4 \times 12 \cdot 10^{-3}}{6{,}02 \cdot 10^{23}\left(\frac{3\sqrt{3}}{2}\left(142 \cdot 10^{-12}\right)^2\right)2 \times 2\,270} = 335{,}2 \text{ pm}.$$

d. Il s'agit de liaisons faibles type interactions de van der Waals.

e. Ces liaisons faibles peuvent facilement être rompues par un simple mouvement : les plans coulissent les uns par rapport aux autres, ce qui explique les propriétés lubrifiantes du graphite (utilisé dans les huiles graphitiques).

f. Le graphite est conducteur d'électricité car les atomes de carbone ne faisant que trois liaisons, ils disposent chacun d'un électron libre pouvant assurer la conduction électrique. On remarque d'ailleurs que cette conduction ne peut se faire que dans la direction des feuillets, et non pas dans une direction perpendiculaire à ces feuillets, les électrons ne pouvant se déplacer qu'au sein du même feuillet.

g. On connaît notamment les fullerènes, cristaux sphériques de carbone, servant notamment à piéger des molécules en pharmacologie ou en cosmétique.
La représentation ci-dessous concerne le C_{60}.



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 12.10

*
* **Structure du carbone diamant (d'après Mines, 2006)**

Le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

a. Nommer et décrire brièvement une autre structure (non naturelle) de carbone solide.

b. Représenter la maille cristalline du diamant.

c. Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.

d. Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon R d'un atome de carbone.

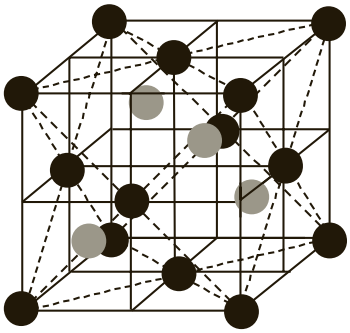
e. En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).

f. Calculer la masse volumique du diamant.

g. Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?
On donne $R = 0{,}077$ nm.

a. Nous connaissons les fullerènes, mais également les nanotubes de carbone.

b. Le carbone diamant correspond à une structure cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (situés au centre des demi-cubes d'arête $a/2$).



En noir les atomes de carbone de la structure cfc, en gris les atomes de carbone occupant la moitié des sites tétraédriques.

c. La coordinence dans cette structure est de 4 (les atomes de carbone étant entourés par quatre autres atomes de carbone). Cette structure contient :
– 4 atomes de carbone dans les sites tétraédriques.
– 4 atomes de carbone de la structure cfc.
Soit au total 8 atomes de carbone.

d. Le contact entre les atomes se fait suivant la diagonale du petit cube d'arête $a/2$, soit :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 4R.$$

e. La compacité vaut donc :

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \quad \text{avec} \quad a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0{,}34.$$

f. La masse volumique vaut :

$$\rho = \frac{8\frac{M_C}{N_A}}{a^3} = \frac{8\frac{M_C}{N_A}}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{8\frac{12\cdot 10^{-3}}{6{,}02\cdot 10^{23}}}{\left(\frac{8 \times 0{,}077\cdot 10^{-9}}{\sqrt{3}}\right)^3} = 3\,545\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

g. Puisque les atomes de carbone n'occupent que la moitié des sites tétraédriques, il reste quatre sites de disponibles situés également au centre des petits cubes d'arête $a/2$.
Il reste également de libre tous les sites octaédriques, c'est-à-dire quatre sites au total, situés au centre de la maille et au milieu des arêtes.

Exercice 12.11

*** **Le silicium**

Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant.

a. Donner un schéma clair de la maille.

b. Calculer la compacité de cet empilement.

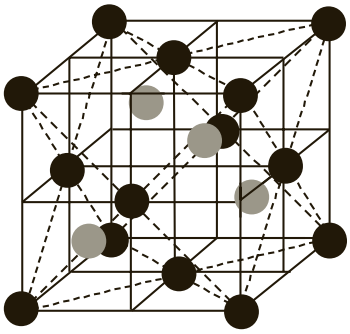
c. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si}, puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.

d. Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ?

e. Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?
Données : $r_{Si} \approx 120$ pm ; $r_C \approx 80$ pm.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Le carbone diamant correspond à une structure cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques :



Les sphères représentent les atomes de silicium ; en noir ceux dans la structure cfc ; en gris ceux des sites tétraédriques.

b. Une telle structure contient :
– dans la moitié des sites tétraédriques : 4 atomes ;
– dans la structure cfc : 4 atomes.
Soit un total de 8 atomes de silicium dans cette maille.
Nous savons que les atomes sont tangents suivant la diagonale du petit cube d'arête $a/2$. La compacité vaut donc :

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \text{ avec } a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0{,}34.$$

Cette valeur est évidemment la même que pour celle du diamant puisque les structures de maille sont similaires.

c. Nous calculons les rayons des sites en fonction du rayon de l'atome de silicium.
– Sites tétraédriques
Suivant la diagonale du petit cube, nous obtenons :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2r_{\text{Si}} + 2R_T \Rightarrow R_T = \frac{a}{4}\sqrt{3} - r_{Si}.$$

Dans une structure compacte, il y a tangence des atomes suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Si}} \Rightarrow a = \frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}.$$

Nous obtenons $R_T = \dfrac{\left(\dfrac{4R_{AU}}{\sqrt{2}}\right)}{4}\sqrt{3} - r_{\text{Si}} = r_{\text{Si}}\left(\dfrac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) = 0{,}225 r_{\text{Si}}.$

Nous obtenons donc une valeur de $R_T = 27$ pm.

– **Sites octaédriques**

Suivant une arête du cube, nous obtenons :

$$a = 2r_{\text{Si}} + 2R_O \Rightarrow R_O = \frac{a}{2} - r_{\text{Si}}.$$

Nous avons toujours une tangence suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Si}} \Rightarrow a = \frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}.$$

Ce qui nous donne :

$$R_O = \frac{\left(\frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}\right)}{2} - r_{\text{Si}} = \left(\sqrt{2} - 1\right) r_{\text{Si}} = 0{,}414 r_{\text{Si}}.$$

La valeur est donc de 49,7 pm.

d. La valeur du rayon du carbone ne lui permet pas de pouvoir s'insérer dans les sites de la structure cfc du silicium ; seul un alliage par substitution est envisageable pour le carbure de silicium.

e. Le paramètre de la maille ayant fortement diminué, on peut penser qu'il y a eu interpénétration des atomes de silicium et de carbone : la liaison doit être en partie covalente.

12.3 CRISTAUX MOLÉCULAIRES

Exercice 12.12

** **Les cristaux de diiode**

Le diiode à température ambiante est un solide de couleur violette (du grec *iodes*, violet).

Le diiode cristallise dans une structure cfc. Mais du fait de la géométrie de la molécule, cette maille est déformée et cristallise dans le type structural suivant : le réseau présente la symétrie orthorhombique ; la maille est un prisme droit à base rectangulaire (de côtés a et b et de hauteur c) et chaque sommet ainsi que chaque centre de face est occupé par l'entité I_2. (Aucune connaissance préalable sur ce type de structure n'est nécessaire pour la résolution des questions suivantes.)

Dans le cas du diiode, les paramètres de maille ont pour valeur approximative : a = 725 pm ; b = 980 pm ; c = 480 pm.

a. Représenter cette maille.

b. Combien de motifs I_2 la maille possède-t-elle en propre ?

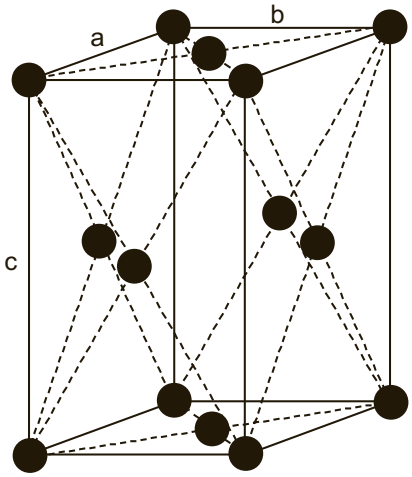
c. Pourquoi parle-t-on pour ce cristal de « cristal de van der Waals » ?

d. Quelle est la masse volumique approximative du diiode solide ?

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. Les cristaux de diiode « flottent-ils » sur l'eau ?
Masse molaire de l'iode $M = 126{,}9\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.

a. La maille correspond bien à une cfc déformée :



Pour simplifier la représentation, les molécules de diiode ont été représentées par des sphères.

b. Comme pour toute structure cfc, la maille contient 4 molécules.

c. La cohésion d'un tel cristal est assurée par des liaisons de type van der Waals : interactions dipôle induit – dipôle induit.

d. La particularité du calcul de la masse volumique est que l'on a ici affaire à un « pavé » dont le volume V vaut $a \times b \times c$.
La masse volumique vaut donc :

$$\rho = \frac{4\dfrac{M_{I_2}}{N_A}}{V} = \frac{4M_{I_2}}{(a{\cdot}b{\cdot}c)\,N_A}$$
$$= \frac{4 \times \left(126{,}9{\cdot}10^{-3} \times 2\right)}{\left(725{\cdot}10^{-12} \times 980{\cdot}10^{-12} \times 480{\cdot}10^{-12}\right) 6{,}02{\cdot}10^{23}} = 4\,945\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}.$$

e. La densité de ces cristaux est de 4,9 : ils ne peuvent donc pas « flotter » à la surface de l'eau.

Diagrammes d'Ellingham 13

Ce qu'il faut savoir

Pourquoi étudier les couples oxydes métalliques/métaux ?

La plupart des métaux existent à l'état naturel sous forme d'oxydes divers et variés que l'on appelle couramment des minerais. Ces oxydes résultent de l'oxydation naturelle des métaux avec le dioxygène de l'air.

Qu'est ce que la métallurgie ?

Il s'agit de la branche industrielle qui s'occupe de la production des métaux par des réactions de réduction des oxydes naturels. Le problème consiste à trouver le réducteur qui convient à l'oxyde à réduire.

Quel est l'intérêt des diagrammes d'Ellingham ?

Ces diagrammes permettent notamment de savoir si un composé sera capable de réduire un oxyde, mais également de donner l'intervalle de température dans lequel cette réduction sera possible.

Ils ne permettent cependant pas de prendre en compte les critères cinétiques des réactions.

Exercice 13.1

*
* **Étude thermodynamique de la métallurgie du silicium (d'après Polytechnique 2002)**

On se propose d'expliquer les conditions choisies industriellement pour la production du silicium. Celle-ci met en œuvre la réduction de la silice par le carbone, dans un four électrique à arc, à une température de l'ordre de 1 700 °C. La difficulté principale tient à ce que l'on doit éviter la formation de carbure SiC, ce qui conduit à traiter dans le four un mélange dosé de sable (SiO_2) et de coke (carbone).

Données : T_{fus} (Si) = 1 410 °C ; T_{eb}(Si) = 2 355 °C.

a. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

b. Considérant le diagramme d'Ellingham du silicium et du carbone, représenté sur la figure 13.1, justifier le choix du carbone comme réducteur.

c. Trouver le domaine de température utilisable.

d. Expliquer simplement pourquoi les segments (1) et (2) d'une part, (3) d'autre part, ont des pentes de signe contraire.

e. Interpréter physiquement le changement de pente au point A.

f. Sachant que l'augmentation de la pente est voisine de 30 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, en déduire une estimation de la variation d'enthalpie $\Delta H_{(Si)}$ de la transformation mise en jeu.

g. Sous quelle forme physique récupère-t-on le silicium produit par ce procédé ?

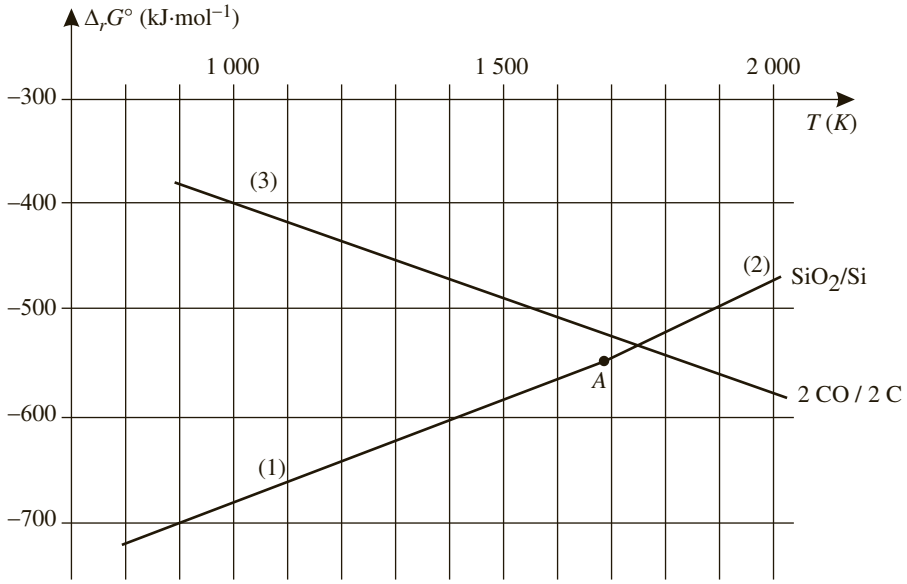


Figure 13.1

a. Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que la variation d'enthalpie standard $\Delta H°$ et la variation d'entropie standard $\Delta S°$ sont indépendantes de la température T.

b. Nous savons que tout oxyde peut être réduit par un composé dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne, ce qui est le cas du carbone pour l'oxyde de silicium.

c. Cette réduction de l'oxyde de silicium par le carbone est réalisable jusqu'à une température de 1 750 K. En effet, au-delà, les droites s'inversent et la réaction n'est plus possible.

d. Dans la plupart des droites d'Ellingham, les droites ont des pentes positives, c'est-à-dire des variations d'entropie standard négatives (la pente vaut $-\Delta S°$). Ceci

est du à la diminution du désordre dans la plupart des réactions (diminution du nombre de moles de gaz). Dans le cas du silicium, nous observons bien cette diminution du nombre de mole de gaz de 1 à 0 :

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$$

Par contre, dans le cas du carbone se transformant en monoxyde de carbone, le désordre augmente car le nombre de mole de gaz augmente. Nous passons de 1 à 2 moles de gaz :

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$$

La variation d'entropie standard est donc, dans ce cas, positive. La pente de la droite d'Ellingham est donc bien négative.

e. Le changement de pente traduit un changement d'état. En effet, à 1 683 K (1 410 °C), le silicium passe de l'état solide à l'état liquide. Comme nous restons en phase condensée, la variation de pente n'est presque pas visible sur le diagramme. Cependant, la variation d'entropie standard va légèrement augmenter (on ne passe plus d'un solide à un autre solide, mais d'un liquide à un solide) et donc la pente de la droite d'Ellingham va elle aussi légèrement augmenter.

f. La réaction mise en jeu est : $SiO_{2(s)} + 2C_{(s)} = Si_{(s)} + 2CO_{(g)}$.
Si nous nous plaçons à la température de fusion T_A, nous savons que la variation ΔG_2° est nulle. Nous avons donc la relation $\Delta G_2^\circ = 0 = \Delta H_2^\circ - T_A \cdot \Delta S_2^\circ$.

g. Le réacteur étant à une température de l'ordre de 1 700 °C, le silicium est récupéré à l'état liquide.

Exercice 13.2

** Production du zinc par pyrométallurgie (d'après Mines et Ponts 2006)

La première étape de la production du zinc est la transformation du sulfure de zinc ZnS en oxyde de zinc ZnO selon la réaction :

$$ZnS_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} = ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}$$

a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction.

b. La réaction est-elle endo ou exothermique ?

c. 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 1 représente le diagramme d'Ellingham du système $C/CO/CO_2$ et du couple ZnO/Zn.

d. En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? Quelle est la conséquence sur l'allure des courbes ?

e. On peut utiliser le carbone C pour réduire l'oxyde de zinc. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

f. Selon la figure 13.2, à partir de quelle température la réaction sera-t-elle favorisée ? Calculer précisément cette valeur à partir des données.

g. Sous quel état se trouve le zinc obtenu ?

h. Peut-on utiliser le monoxyde de carbone comme réducteur ? Justifier votre réponse.

i. Quels seraient les avantages ou inconvénients de ce choix ?

Le zinc :

Température de fusion : 419 °C

Température d'ébullition : 907 °C

ZnO est solide sur tout l'intervalle de température considéré dans le problème.

Données thermodynamiques :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 25 °C en kJ·mol^{-1} :

$$ZnS_{(s)} : -206 \qquad ZnO_{(s)} : -348 \qquad SO_{2(g)} : -296$$

Enthalpie libre standard dans le diagramme d'Ellingham en kJ·mol^{-1} :

$2\,C_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CO_{(g)}$ $\quad \Delta_r G_1^\circ(T) = -220 - 0{,}18\,T$

$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2\,(g)}$ $\quad \Delta_r G_2^\circ(T) = -390$

$2\,CO_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CO_{2(g)}$ $\quad \Delta_r G_3^\circ(T) = -565 - 0{,}17\,T$

$2\,Zn_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,ZnO_{(s)}$ $\quad \Delta_r G_4^\circ(T) = -697 - 0{,}20\,T$

$2\,Zn_{(l)} + O_{2(g)} = 2\,ZnO_{(s)}$ $\quad \Delta_r G_5^\circ(T) = -710 - 0{,}22\,T$

$2\,Zn_{(g)} + O_{2(g)} = 2\,ZnO_{(s)}$ $\quad \Delta_r G_6^\circ(T) = -940 - 0{,}42\,T$

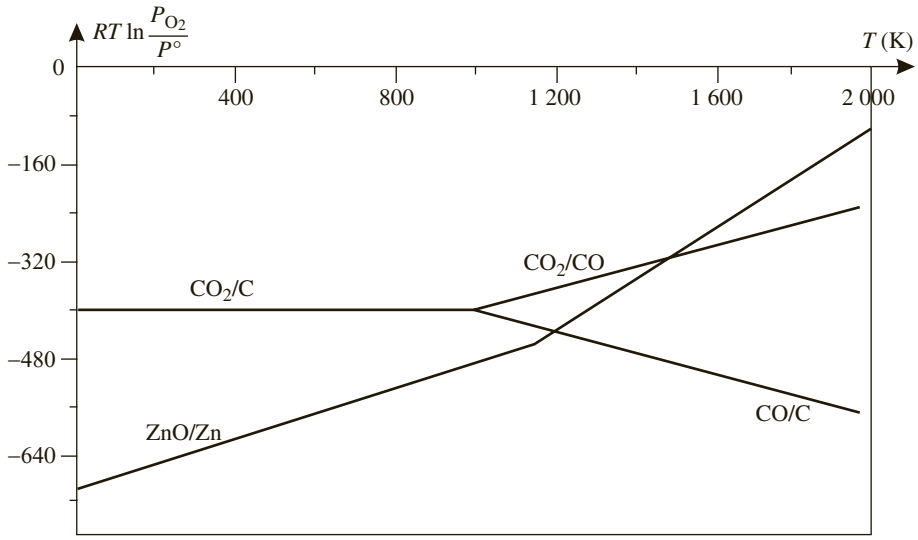


Figure 13.2 Diagramme d'Ellingham

a. Nous calculons l'enthalpie standard de la formation :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0_{\mathrm{ZnO}} + \Delta_f H^0_{\mathrm{SO_2}} - \Delta_f H^0_{\mathrm{ZnS}}\\ &= -348 - 296 + 206\\ &= -438\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

b. La réaction est donc exothermique.

c. La réaction étant exothermique, il n'est pas nécessaire de poursuivre le chauffage.

d. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° sont indépendantes de la température.

Il s'en suit que les diagrammes d'Ellingham sont des droites.

e. L'équation de la réaction est la suivante :

$$C_{(s)} + ZnO_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$$

Le changement de pente nous indique en effet un changement d'état pour le zinc qui passe de l'état liquide à l'état gazeux.

f. Pour que la réaction puisse avoir lieu, il faut que la droite représentant le couple CO/C soit située en dessous de celle du couple ZnO/Zn. D'après une lecture rapide du diagramme, cela n'est possible qu'au-delà d'une température proche de 1200K.

Calculons précisément cette valeur : il suffit de prendre les deux équations des deux droites d'Ellingham qui se coupent pour déterminer la température à laquelle l'intersection a lieu.

- Couple CO/C : $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ $\Delta_r G^\circ_1(T) = -220 - 0{,}18\ T$
- Couple ZnO/Zn : $2Zn_{(g)} + O_{2(g)} = 2ZnO_{(s)}$ $\Delta_r G^\circ_6(T) = -940 + 0{,}42\ T$

Nous obtenons donc à l'intersection des deux droites :

$\Delta_r G^\circ_1(T) = \Delta_r G^\circ_5(T)$, soit $-220 - 0{,}18\ T = -940 + 0{,}42\ T$.

La température d'intersection T vaut donc 1 200 K.

g. Comme nous l'avons déjà indiqué, le zinc obtenu est à l'état gazeux.

h. Le monoxyde de carbone ne peut être utilisé comme réducteur que lorsque sa droite d'Ellingham se situe en dessous de celle du couple ZnO/Zn, soit à une température beaucoup plus élevée.

Une lecture rapide du diagramme montre une température proche de 1 500 K.

i. L'augmentation de température rend la réaction avec le monoxyde de carbone meilleure d'un point de vue cinétique.

Par contre, le carbone sera un meilleur réducteur d'un point de vue thermodynamique.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 13.3

** **Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène (d'après concours commun Polytechnique 2005)**

On considère l'équilibre : $NiO_{(s)} + H_{2(g)} = Ni_{(s)} + H_2O_{(g)}$.

La **figure 13.3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé aux couples NiO/Ni et H_2O/H_2 (les réactions correspondantes sont ramenées à une mole de dioxygène). On supposera par la suite que l'on travaille dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

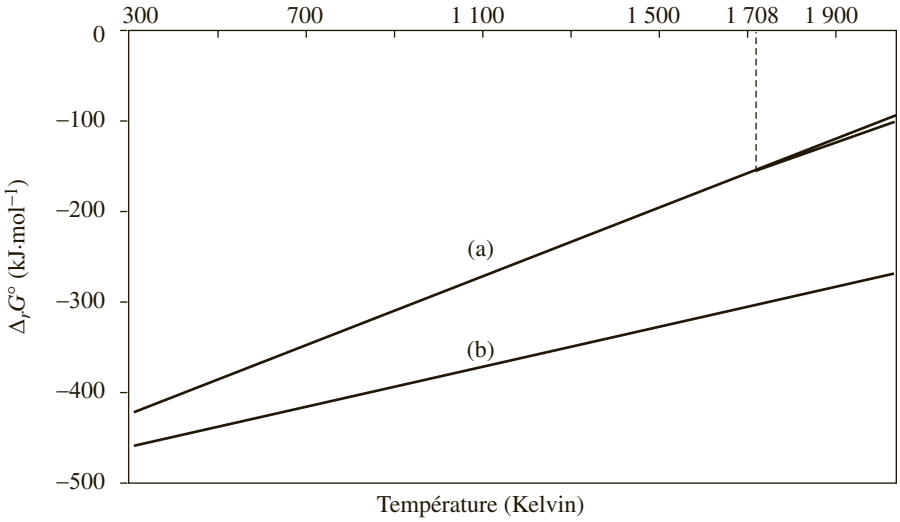


Figure 13.3 Diagramme d'Ellingham des couples NiO/Ni et H_2O/H_2

composé	température de fusion (C°)	$\Delta_{fus}H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	température d'ébullition (C°)
Ni	1 435	17,5	2 913
NiO	1 990		4 000

$\Delta_{fus}H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de changement d'état.

composé	état	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	S° (J·K^{-1}·mol^{-1})
Ni	solide	0	29,9
NiO	solide	−239,7	38
$NiCO_3$	solide	−680,0	118
CO_2	gaz	−393,5	213
O_2	gaz	0	205,2

$\Delta_f H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de formation à 298 K..
S° désigne l'entropie molaire standard à 298 K..

a. Rappeler la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T.

b. Écrire cette réaction dans le cas de $NiO_{(s)}$ (on écrira la réaction pour une mole de dioxygène à 300 K).

La **figure 13.3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé au couple NiO/Ni. On y a ajouté le diagramme correspondant à la réaction :

$$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g).}$$

L'équation de la droite correspondante est : $\Delta_r G^\circ = -492+0{,}111\ T$ (en $kJ.mol^{-1}$).

c. Attribuer à chaque couple la courbe correspondante.

d. À quel phénomène physique correspond le faible changement de pente observé à 1 708 K ? Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente.

e. À l'aide des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau en annexe, retrouver les équations des segments de droite correspondant au couple NiO/Ni entre 300 K et 2 000 K.

f. Discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de la réduction de NiO (s) par le dihydrogène gazeux.

a. Par convention, la réaction de formation d'un corps pur composé est étudiée à partir des corps purs simples pris dans leur état standard.

b. Cette convention appliquée à la formation de l'oxyde de nickel solide à partir d'une mole de dioxygène nous donne :

$$2Ni_{(s)} + O_{2(g)} = 2NiO_{(s)}$$

c. À l'aide de l'équation fournie dans l'énoncé, nous attribuons facilement les deux droites aux couples correspondants :
Droite (a) au couple NiO/Ni ;
Droite (b) au couple H_2O/H_2.

d. Le changement de pente provient d'un changement d'état ; Sa faible variation indique que le changement d'état concerne le passage de l'état solide à l'état liquide, puisque le composé reste en phase condensée. Il s'agit en effet de la fusion du nickel dont la température de changement d'état est donnée à 1 435 °C, soit 1 708 K.
Cette augmentation de pente s'explique par l'augmentation du désordre due au passage de solide à liquide du nickel. Il s'en suit que la réaction de formation de l'oxyde de nickel à partir de nickel liquide (au lieu du solide) engendre une diminution plus importante du désordre. La variation de l'entropie de la réaction est donc plus importante et sa valeur absolue augmente (tout en restant négative). La pente de la droite d'Ellingham étant égale à $-\Delta S^\circ$, sa valeur absolue augmente, et la pente augmente donc.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. Pour résoudre cette question, nous devons envisager d'étudier deux domaines de température en fonction de l'état solide ou liquide du nickel :

- Si $T < T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état solide. La réaction étudiée est donc :

$$2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)} \qquad (1)$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= 2\Delta_f H_{\text{NiO}}^0 - T\left(2S_{\text{NiO}}^0 - 2S_{\text{Ni}}^0 - S_{\text{O}_2}^0\right)\\ &= 2 \times -239{,}7 - T\left(2 \times 38\cdot 10^{-3} - 2 \times 29{,}9\cdot 10^{-3} - 205{,}2\cdot 10^{-3}\right)\\ &= -479{,}4 + 0{,}187T\end{aligned}$$

Nous pouvons calculer la valeur de l'enthalpie libre correspondant au changement de pente dû au changement d'état du nickel à la température de 1708 K ; Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -479{,}4 + 0{,}187 \times 1708\\ &= -160\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- Si $T > T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état liquide. La réaction étudiée est donc :

$$2\text{Ni}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)} \qquad (2)$$

Nous pouvons considérer que cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) étudiée plus haut et de la réaction (3) inverse de la réaction de fusion du nickel :

$$\text{Ni}_{(s)} = \text{Ni}_{(l)} \qquad (3)$$

Nous en déduisons que (2) = (1) − (3).
Ce qui nous amène donc à la relation suivante :

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G_3^0 = \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0$$

Il nous faut donc déterminer l'expression de $\Delta_r G_3^\circ$. Or nous savons que la variation de l'enthalpie libre lors du changement d'état est nulle, c'est-à-dire lorsque la température T vaut T_{fus}. La relation précédente devient donc :

$$\Delta_r G_3^0 = 0 = \Delta_r H_3^0 - T_{\text{fus}}\Delta_r S_3^0 \quad \text{donc} \quad \Delta_r S_3^0 = \frac{\Delta_r H_3^0}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta_r S_3^0 = \frac{17{,}5\cdot 10^3}{1708} = 10{,}25\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Ce qui nous donne l'expression de $\Delta_r G_3^\circ$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0\\ &= 17{,}5 - 0{,}0102T\end{aligned}$$

D'après l'expression initiale $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0$, nous pouvons maintenant donner l'expression finale de $\Delta_r G_2^\circ$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0\\ &= (-479{,}4 + 0{,}187T) - (17{,}5 - 0{,}0102T)\\ &= -496{,}9 + 0{,}1972T\end{aligned}$$

f. Nous voyons que dans le domaine de température (300 K, 2 000 K), la droite du couple H_2/H_2O est toujours en dessous de la droite du couple NiO/Ni. Ce qui signifie que l'oxyde de nickel est toujours réductible par le dihydrogène.

Exercice 13.4

*** **Obtention du silicium (d'après concours commun Polytechnique 2003)**

Le silicium peut être obtenu par réduction de la silice solide, SiO_2. Cette réduction est étudiée à l'aide des diagrammes d'Ellingham.

Les droites d'Ellingham ont été tracées (Figure 1) pour le carbone et ses oxydes (droites 1, 2 et 3).

a. Attribuer chacune des droites à un couple en fonction du signe de la pente.

b. En déduire les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces des différents couples.

c. Donner les équations des droites (ou segments) d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température [0-2 000 K]. Ces segments sont représentés sur la figure 1 (segments de droite 4).

d. Pour quelle température et avec quel réducteur peut-on obtenir du silicium ? Sous quelle forme physique ce dernier est-il récupéré ?

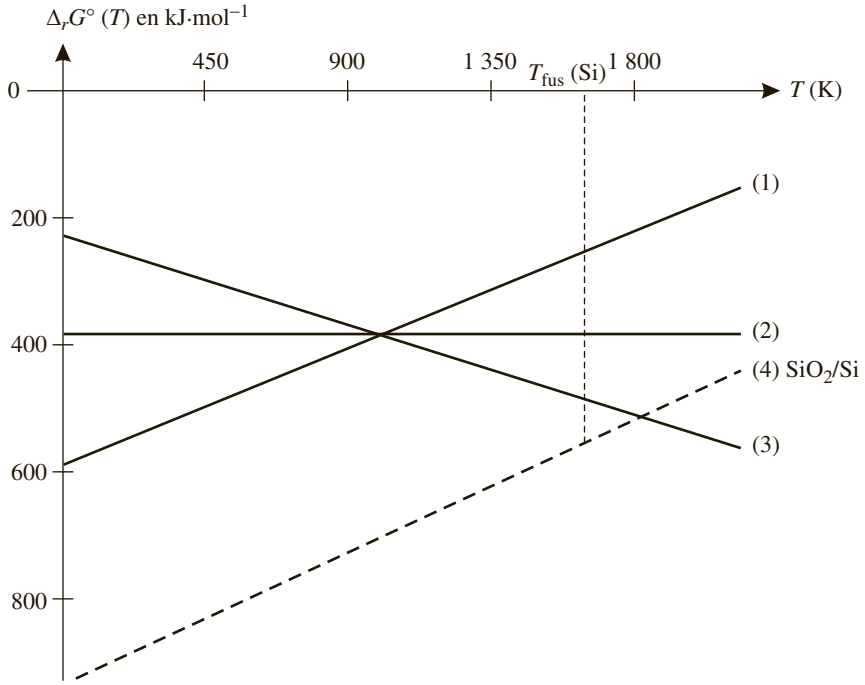


Figure 13.4 Droites d'Ellingham pour les couples du carbone et du silicium.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Changement d'état : fusion du silicium :

$$T_{\text{fusion}} = 1\,683 \text{ K} ; \qquad \Delta_{\text{fusion}} H^\circ = 46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Données thermodynamiques :

Composé	Enthalpie standard de formation à 298 K, $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	Entropie standard absolue à 298 K, S° (J·K^{-1}·mol^{-1})
Si (s)		19
SiO_2 (s)	−910	40
C (s)		6
O_2 (g)		205
CO (g)	−110	200
CO_2 (g)	−390	210

a. Nous pouvons considérer trois réactions possibles concernant le carbone et ses oxydes :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad (1)$$
$$2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \quad (2)$$
$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} \quad (3)$$

- Réaction (1) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_f H^0_{CO_2} - T\Delta_r S_1^0 \\ &= -390 - T\,(0{,}210 - 0{,}06 - 0{,}205) \\ &= -390 + 0{,}001T\end{aligned}$$

Nous constatons que la pente de la droite d'Ellingham du couple CO_2/C est quasi nulle, ce qui correspond à la droite (2) du diagramme.

- Réaction (2) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_f H^0_{CO} - T\Delta_r S_2^0 \\ &= (2 \times -110) - T\,(2 \times 0{,}200 - 2 \times 0{,}006 - 0{,}205) \\ &= -220 - 0{,}183T\end{aligned}$$

La pente est négative, ce qui correspond à la droite (3) du diagramme.

- Réaction (3) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \left(2\Delta_f H^0_{CO_2} - 2\Delta_f H^0_{CO}\right) - T\Delta_r S_3^0 \\ &= \{(2 \times -390) - (2 \times -110)\} - T\,(2 \times 0{,}210 - 2 \times 0{,}200 - 0{,}205) \\ &= -560 + 0{,}185T\end{aligned}$$

La pente est positive, ce qui correspond à la droite (1) du diagramme.

b. Pour savoir s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence exclusive, il faut déterminer la variance des différents équilibres.
Nous savons que la variance v est donnée par la relation $v = C + 2 - \varphi$ où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases.
Nous savons que $C = n - k - r$ où n représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases φ, k le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et r le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.
Nous avons quatre couples à considérer :

- Couple $C_{(s)}/CO_{2(g)}$:
  Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et deux phases (l'une solide, l'autre gazeuse).
  $$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 2 = 2$$
  Le système étant divariant, les domaines sont des domaines de prédominance.
- Couple $C_{(s)}/CO_{(g)}$:
  Le résultat sera le même que celui du couple précédent ; Les domaines sont donc des domaines de prédominance.
- Couple $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$:
  Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et une seule phase (tous les constituants sont en phase gazeuse).
  $$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$
  Là encore, les domaines sont des domaines de prédominance.
- Couple $Si_{(s)}/SiO_{2(s)}$:
  Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et trois phases (une phase gazeuse et deux phases, que le silicium soit solide ou liquide).
  $$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$
  Le système est monovariant, et les domaines sont cette fois des domaines d'existence exclusive.

c. Donnons l'expression de l'enthalpie libre standard du couple Si/SiO_2 dans les deux domaines de température correspondant au silicium solide, puis liquide.

- [0 K, 1 683 K]
  La réaction étudiée est $Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ (1)
  $$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_f H_{SiO_2}^0 - T\Delta_r S_1^0 \\ &= -910 - (0{,}040 - 0{,}019 - 0{,}205)\,T \\ &= -910 + 0{,}184T\end{aligned}$$
- [1 683 K, 2 000 K]
  La réaction étudiée est $Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ (2)

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) et de l'inverse de la réaction de fusion (3) :

$$\mathrm{Si_{(s)}} = \mathrm{Si_{(l)}} \qquad (3),$$

pour laquelle $\Delta_r G_3^0 = \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T\Delta_r S_3^0$
Si $T = T_{\text{fusion}}$, alors

$$\Delta_r G_3^0 = 0 = \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T_{\text{fusion}} \Delta_r S_3^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_3^0 = \frac{\Delta_{\text{fusion}} H^0}{T_{\text{fusion}}} = \frac{46 \cdot 10^3}{1683} = 27{,}33\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T\Delta_r S_3^0 \\ &= 46 - 0{,}0273T\end{aligned}$$

Puisque (2) = (1) − (3), nous pouvons donner la relation entre les enthalpies libres standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \\ &= (-910 + 0{,}184T) - (46 - 0{,}0273T) \\ &= -956 + 0{,}211T\end{aligned}$$

d. L'oxyde de silicium pourra être réduit par tout réducteur dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne.
Le carbone pourra donc réduire l'oxyde de silicium au-delà d'une température correspondant à l'intersection des droites (3) et (4), située approximativement à 1800 K.
Calculons précisément cette température d'intersection :
Équation de la droite (3) : $-220 - 0,183T$
Équation de la droite (4) : $-956 + 0,211T$
La température du point d'intersection équivaut donc à :

$$-220 - 0{,}183T = -956 + 0{,}211T$$

$$736 = 0{,}394T$$

$$T = \frac{736}{0{,}394} = 1\,868\ \mathrm{K}$$

On récupère alors le silicium sous forme liquide.

Exercice 13.5

** **La métallurgie du titane (d'après Agrégation 2006)**

Les deux principaux minerais de titane sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite ($FeTiO_3$). Ce dernier étant plus abondant que le rutile, une étape préliminaire permet d'extraire l'oxyde de titane de l'ilménite. Le passage de l'oxyde au métal est difficile et nécessite la mise en oeuvre d'un protocole coûteux mis

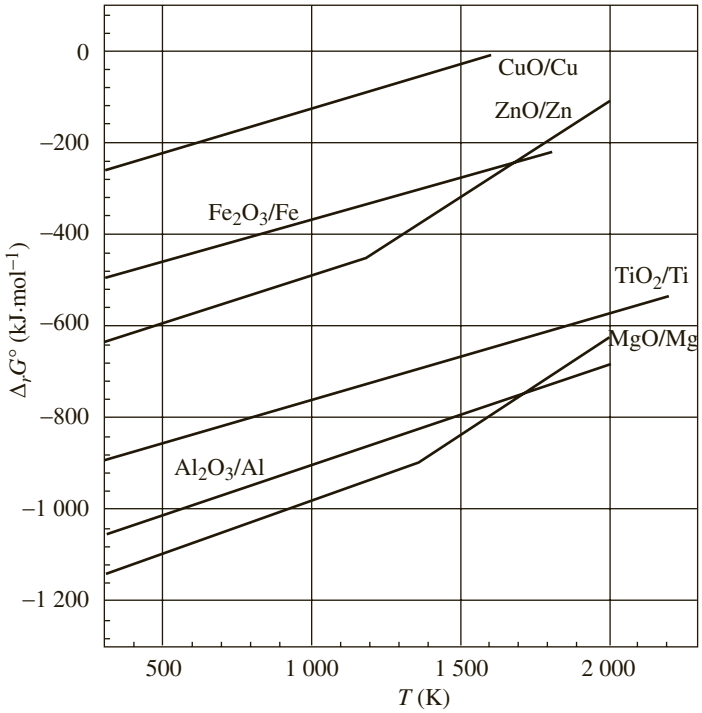
au point par le Luxembourgeois Kroll (1932). Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane $TiCl_4$. On se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de ce procédé. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :

$$TiO_{2(s)} + 2Cl_{2(g)} + 2C_{(s)} = 2CO_{(g)} + TiCl_{4(g)} \text{ à } 900\ ^\circ C \quad (1)$$

$$TiCl_{4(g)} + 2Mg_{(l)} = Ti_{(s)} + 2MgCl_{2(l)} \text{ à } 800\ ^\circ C \quad (2)$$

On obtient ainsi le métal titane sous la forme d'éponge qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots.

La figure ci-dessous donne le diagramme d'Ellingham, rapporté à 1 mole de dioxygène, pour quelques composés.



a. Rappeler le principe de construction des diagrammes d'Ellingham.

b. Expliquer brièvement la raison des changements de pente parfois observés.

c. Prévoir le sens de la réaction chimique ayant lieu entre l'oxyde de fer Fe_2O_3 et l'aluminium Al.

d. Indiquer d'après les diagrammes si l'oxyde de titane TiO_2 peut éventuellement être réduit par un ou plusieurs métaux. Si oui, ces réductions sont-elles réalisables industriellement ?

e. Donner l'expression de l'équation de la droite d'Ellingham du couple $CO_{(g)}/C_{(s)}$.
Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 500 K et à 2 000 K.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

f. Déterminer la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de titane est possible par le carbone.

g. En fait, cette réaction n'est pas utilisée industriellement. On lui préfère celle mise en œuvre dans le procédé Kroll :

$$TiO_{2(s)} + 2\ Cl_{2(g)} + 2\ C_{(s)} = 2\ CO_{(g)} + TiCl_{4(g)} \text{ à } 900\ ^\circ C \qquad (1)$$

En utilisant l'approximation d'Ellingham, montrer que cet équilibre est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.
Données :

Composé	Enthalpie $\Delta_r H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	Entropie $\Delta_r S^\circ$ (kJ·mol^{-1})
$O_{2(g)}$	0	205
$C_{(s)}$	0	5,7
$CO_{(g)}$	–110,5	197,6
$Cl_{2(g)}$	0	223
$TiO_{2(s)}$	–945	50,3
$TiCl_{4(g)}$	–763	354,8

a. Les diagrammes d'Ellingham représentent la variation d'enthalpie libre standard en fonction de la variation d'entropie standard, de la variation d'enthalpie standard et de la température.
On considère cependant que la variation d'enthalpie standard ΔrH° et la variation d'entropie standard ΔrS° ne dépendent pas de la température (approximation d'Ellingham
La réaction étudiée est la suivante :

$$\alpha\ \text{red} + O_2 = \beta \text{Ox}$$

Où ox et red désignent respectivement l'oxyde et le métal d'un couple.

b. Les changements de pente sont dus à des changements d'états physiques.

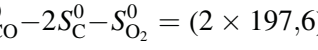
c. Nous observons que quel que soit le domaine de température, la droite d'Ellingham du couple de l'aluminium est en dessous de la droite du couple du fer. Il y aura donc réduction de l'oxyde de fer par l'aluminium ; C'est l'aluminothermie.
L'équation de la réaction étant :

$$Fe_2O_3 + 2\ Al = 2\ Fe + Al_2O_3$$

d. D'après l'observation des diagrammes d'Ellingham, il apparaît que l'oxyde de titane peut être réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne.
L'oxyde de titane peut donc être réduit par l'aluminium quel que soit la température envisagée, par contre il ne peut être réduit par le magnésium qu'en deçà d'une température de l'ordre de 2 100 K.

Il parait difficile de réaliser ces réactions industriellement, tant le coût de la fabrication du magnésium et de l'aluminium est élevé.

e. Pour le couple considéré, l'équation est la suivante :



$$2\ C_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}$$

Calculons la variation d'enthalpie standard, puis celle d'entropie standard :

- $\Delta_r H^0 = 2\Delta_r H^0_{f(CO)} = 2 \times (-110{,}5) = -221\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^0 = 2S^0_{CO} - 2S^0_{C} - S^0_{O_2} = (2 \times 197{,}6) - (2 \times 5{,}7) - (205) = 178{,}8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ce qui nous donne l'expression de la variation de l'enthalpie libre standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0\\ &= -221 - 0{,}1788T\end{aligned}$$

En remplaçant dans cette expression T par sa valeur, nous obtenons la variation d'enthalpie libre standard à 500 et à 2 000 K, soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0(500\text{K}) &= -221 - 0{,}1788 \times 500 = -310\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ \Delta_r G^0(2000\text{K}) &= -221 - 0{,}1788 \times 2000 = -579\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

f. Il nous faudrait calculer la température d'inversion de l'équilibre, c'est-à-dire celle pour laquelle $\Delta_r G^0 = 0$. N'ayant pas l'équation de la droite d'Ellingham du couple du titane, nous ne pouvons effectuer le calcul, et devons nous contenter d'une détermination graphique. Si nous reportons la droite du couple du carbone, nous observons qu'elle coupe celle du couple du titane pour une température de l'ordre de 2 000 K.

g. Nous allons calculer la variation d'enthalpie libre standard à partir de la variation d'enthalpie standard et de la variation d'entropie standard.

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 2\Delta_r H^0_{f(CO)} + \Delta_r H^0_{f(TiCl_4)} - \Delta_r H^0_{f(TiO_2)}\\ &= 2 \times (-110{,}5) + (-763) - (-945)\\ &= -39\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= 2S^0_{CO} + S^0_{TiCl_4} - 2S^0_{C} - 2S^0_{Cl_2} - S^0_{TiO_2}\\ &= (2 \times 197{,}6) + (354{,}8) - (2 \times 5{,}7) - (2 \times 223) - 50{,}3\\ &= 242{,}3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0\\ &= -39 - 0{,}2423T\end{aligned}$$

Cette variation d'enthalpie libre standard est négative quelque soit la température. La réaction est donc toujours favorisée dans le sens direct, c'est dire celui de la fabrication de $TiCl_4$.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 13.6

*
* **Thermodynamique de l'oxydation du carbone (d'après Centrale 2002)**

Détermination de $\Delta_r G^\circ$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

a. Justifier la présence de valeurs nulles dans le tableau de données ci-dessous.

b. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) de sublimation du graphite (écrite pour une mole de carbone).

c. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (2) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en monoxyde de carbone.

d. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (3) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en dioxyde de carbone.

Détermination des constantes d'équilibre.

e. Donner les valeurs numériques des constantes K_1^0, K_2^0, K_3^0 des équilibres (1) à (3) à $T = 1\,200$ K.

f. La littérature donne $K_1^0 = 10^{-23}$, $K_2^0 = 10^{9,5}$, $K_3^0 = 10^{17,2}$ à 1 200 K. Comparer ces valeurs à celles trouvées à la question précédente et conclure.

Données :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ en kJ·mol^{-1}	S° en J·K^{-1}·mol^{-1}
Carbone graphite $C_{(s)}$	0	5,7
$CO_{(g)}$	–110,5	197,7
$CO_{2(g)}$	–393,5	213,0
$O_{2(g)}$	0	205,2
Carbone gazeux $C_{(g)}$	716,7	158,1

$R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

a. Par convention, les enthalpies standard de formation sont liées à la formation d'un composé à partir des corps purs simples pris dans leur état standard. Or $O_{2(g)}$ et $C_{(s)}$ sont des corps purs simples dans leur état standard. Leurs enthalpies de formation sont donc nulles.

b. La réaction (1) s'écrit :

$$C_{(s)} = C_{(g)} \qquad (1)$$

Déterminons l'enthalpie libre standard par la relation $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$

$\Delta_r H_1^0 = 716{,}7$ kJ·mol^{-1}

$\Delta_r S_1^0 = 158{,}1 - 5{,}7 = -152{,}4$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Nous obtenons donc (en $kJ \cdot mol^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 \\ &= 716{,}7 - 152{,}4 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

c. La réaction (2) s'écrit :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad (2)$$

$\Delta_r H_2^0 = -110{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_2^0 = 197{,}7 - 5{,}7 - \left(\frac{1}{2}205{,}2\right) = 89{,}4\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Nous obtenons donc (en $kJ \cdot mol^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 \\ &= -110{,}5 - 89{,}4 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

d. La réaction (3) s'écrit :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad (3)$$

$\Delta_r H_3^0 = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_3^0 = 213{,}0 - 205{,}2 - 5{,}7 = 2{,}1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Nous obtenons donc (en $kJ \cdot mol^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0 \\ &= -393{,}5 - 2{,}1 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

e. Le calcul des constantes d'équilibre des trois réactions étudiées est basé sur la relation entre l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre, soit $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$, donc $K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{-RT}\right)$

Nous obtenons donc pour les trois équilibres :

- $K_1^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{716{,}7 \cdot 10^3 - 152{,}4 \times 1\,200}{-8{,}314 \times 1\,200}\right) = 5{,}79 \cdot 10^{-24}$
- $K_2^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_2^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{-110{,}5 \cdot 10^3 - 89{,}4 \times 1\,200}{-8{,}314 \times 1\,200}\right) = 3{,}02 \cdot 10^{9}$
- $K_3^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_3^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{-393{,}5 \cdot 10^3 - 2{,}1 \times 1\,200}{-8{,}314 \times 1\,200}\right) = 1{,}73 \cdot 10^{17}$

f. Nous pouvons considérer que l'écart avec les valeurs fournies dans l'énoncé est acceptable.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 13.7

*
*

Oxydoréduction par voie sèche du manganèse (d'après Supélec 2002)

L'un des procédés d'élaboration du métal manganèse repose sur la réduction de l'un des oxydes de manganèse par l'aluminium. Le minerai utilisé est la pyrolusite principalement constituée d'oxyde de manganèse. Étudions quelques réactions relatives à cette élaboration.

Construction d'un diagramme d'Ellingham

a. Pour les couples (1) Mn_2O_3/Mn et (2) MnO_2/Mn_2O_3, écrire les équations-bilans d'obtention de l'oxydant en partant du réducteur en ne faisant intervenir qu'une seule mole de dioxygène.

b. Dans le cadre de ces hypothèses exprimer $\Delta_r G_i^\circ(T)$ pour les réactions (1) et (2) pour $T < 1\ 500$ K . On admettra que le métal et les deux oxydes de manganèse sont solides dans ces conditions.

c. Déterminer dans les mêmes conditions $\Delta_r G_3^\circ(T)$ pour le couple Al_2O_3/Al pour $T < 1\ 500$ K.

Données thermodynamiques à 298 K

	Mn	Mn_2O_3	MnO_2	Al	Al_2O_3	O_2
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	0	−960	−520	0	−1 676	0
S° (J·K^{-1}·mol^{-1})	32	110	53	28	51	205

Pour l'aluminium
Température de fusion $T_{fus}(Al) = 933$ K
Température d'ébullition $T_{eb}(Al) = 2\ 523$ K
$\Delta_{fus} H^\circ(Al) = 11{,}0$ kJ·mol^{-1}

a. Écrivons les deux équations bilans des deux réactions demandées, en ne faisant apparaître qu'une seule mole de dioxygène :

Couple Mn_2O_3/Mn $\quad \frac{4}{3}Mn + O_2 = \frac{2}{3}Mn_2O_3 \quad (1)$

Couple MnO_2/Mn_2O_3 $\quad 2Mn_2O_3 + O_2 = 4MnO_2 \quad (2)$

b. Donnons l'expression de la variation d'enthalpie libre en fonction de la variation d'enthalpie et d'entropie :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

- Réaction (1) :

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}(-960) = -640 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^0 = -\frac{4}{3}(32) - 205 + \frac{2}{3}(110) = -174 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T\,\Delta_r S_1^0\\ &= -640 + 174\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

- Réaction (2) :

  $\Delta_r H_2^0 = -2\,(-960) + 4\,(-520) = -160\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

  $\Delta_r S_2^0 = -2\,(110) - 205 + 4\,(53) = -213\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

  Donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T\,\Delta_r S_2^0\\ &= -160 + 213\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

c. Faisons le même travail pour l'aluminium, mais sans oublier de tenir compte du changement d'état de l'aluminium à 933 K.

Nous allons envisager les deux domaines de températures pour lesquels l'aluminium est d'abord à l'état solide, puis ensuite à l'état liquide. La réaction (3) va ainsi pour nous être divisée en une réaction (A) en deçà de 933 K, et une réaction (B) entre 933 et 1 500 K.

- $T < T_{\mathrm{fus}}(\mathrm{Al})$:

  Donnons tout d'abord l'équation de l'oxydation de l'aluminium par une mole de dioxygène :

$$\frac{4}{3}\mathrm{Al_{(s)}} + \mathrm{O_2} = \frac{2}{3}\mathrm{Al_2O_3} \qquad \text{(A)}$$

  Ce qui nous amène à :

  $\Delta_r H_A^0 = \dfrac{2}{3}\,(-1\,676) = -1\,117\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

  $\Delta_r S_A^0 = -\dfrac{4}{3}\,(28) - 205 + \dfrac{2}{3}\,(51) = -208\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

  Donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_A^0 &= \Delta_r H_A^0 - T\,\Delta_r S_A^0\\ &= -1117 + 208\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

- $T > T_{\mathrm{fus}}(\mathrm{Al})$ La réaction étudiée est donc maintenant :

$$\frac{4}{3}\mathrm{Al_{(g)}} + \mathrm{O_2} = \frac{2}{3}\mathrm{Al_2O_3} \qquad \text{(B)}$$

  Nous allons faire intervenir l'enthalpie de la réaction de fusion de l'aluminium solide (en conservant les mêmes nombre stœchiométriques) :

$$\frac{4}{3}\mathrm{Al_{(s)}} = \frac{4}{3}\mathrm{Al_{(g)}} \qquad \text{(C)}$$

  La réaction (B) est donc la somme de la réaction (A) et de l'inverse de la réaction (C).

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Si $T = T_{\text{fus}}$, alors

$$\Delta_r G_C^0 = 0 = \Delta_{\text{fus}} H_C^0 - T_{\text{fus}} \Delta_r S_C^0$$
$$\Rightarrow \Delta_r S_C^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_C^0}{T_{\text{fus}}} = \frac{4}{3} \times \frac{11{,}0 \cdot 10^3}{933} = 15{,}7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_C^0 &= \Delta_{\text{fusion}} H_C^0 - T \Delta_r S_C^0 \\ &= \frac{4}{3}(11{,}0) - 15{,}7 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

Puisque (B) = (A) − (C), nous pouvons donner la relation entre les enthalpies libres standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_B^0 &= \Delta_r G_A^0 - \Delta_r G_C^0 \\ &= \left(-1117 + 208 \cdot 10^{-3} T\right) - \left(\frac{4}{3} \times 11{,}0 - 15{,}7 \cdot 10^{-3} T\right) \\ &= -1131 + 0{,}224 T\end{aligned}$$

Nous pouvons donc donner les expressions de $\Delta_r G_3^\circ$ dans l'intervalle de température (0 K, 1 500 K) :

< 933 K	> 933 K
$\Delta_r G_3^0 = -1117 + 208 \cdot 10^{-3} T$	$\Delta_r G_3^0 = -1131 + 224 \cdot 10^{-3} T$

Exercice 13.8

*** **Réduction de l'oxyde de plomb (d'après Mines et Ponts 2002)**

L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut-fourneau en présence de coke. Deux réducteurs peuvent intervenir : le carbone et le monoxyde de carbone. L'étude des réactions correspondantes est réalisée à l'aide du diagramme d'Ellingham donné en annexe (figure 13.5).

Sur la figure 1 sont représentées les droites d'Ellingham relatives aux couples $CO_{(g)}/C_{(s)}$ [courbe (a)], $CO_{2(g)}/C_{(s)}$ [courbe (b)] et $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$ [courbe (c)].

a. Que peut-on dire de la stabilité du monoxyde de carbone ?

b. Montrer que le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes peut se simplifier. Le diagramme simplifié sera utilisé dans la suite du problème.

Réduction par le carbone

c. Déterminer, en exploitant le diagramme d'Ellingham, la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est possible dans les conditions standard.

d. Écrire l'équation bilan de la réaction correspondante pour $T < 600$ K. Exprimer son enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

e. Quelle est la température d'inversion T_i de cette réaction ?

f. Que peut-on dire de la valeur de la constante d'équilibre si $T < T_i$? si $T > T_i$?

Réduction par le monoxyde de carbone

g. Discuter, en utilisant le diagramme d'Ellingham, la possibilité de réduire l'oxyde de plomb par le monoxyde de carbone.

Données :

Enthalpies standard de réaction :

$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\quad \Delta_r G_1^0 = -393 - 0{,}003T$ (kJ ·mol $^{-1}$)

$2\ Pb_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ PbO_{(s)}$ $\quad \Delta_r G_2^0 = -438 + 0{,}202T$ (kJ ·mol $^{-1}$)

pour $T \in [0, 600\ K]$

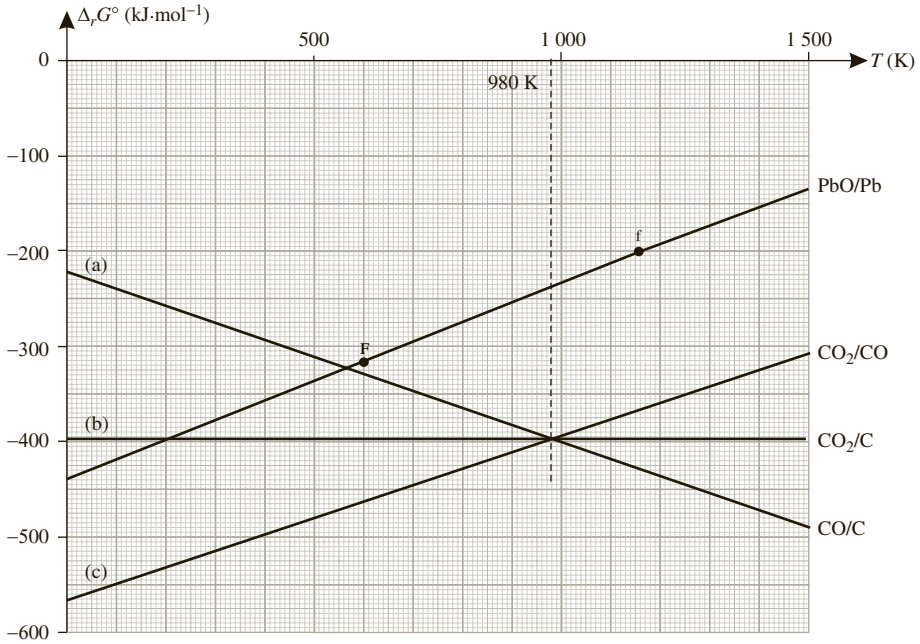


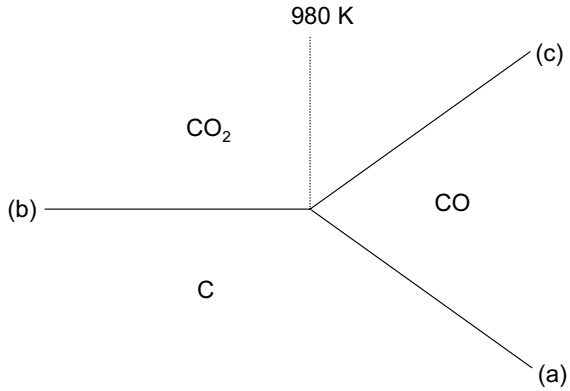
Figure 13.5 Diagramme d'Ellingham.

a. Nous observons que pour une température inférieure à 980 K, le monoxyde de carbone CO à deux domaines de prédominance disjoints : au dessus de la courbe a (CO oxydant) et en dessous de la courbe c (CO réducteur). Le monoxyde de carbone est donc instable pour ces températures, et il se dismutera.

Par contre, au dessus de 980 K, le monoxyde de carbone a un domaine de prédominance parfaitement compatible avec l'ensemble des couples concernés. Il est donc stable au-delà de 980 K.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Au vu de la stabilité du monoxyde de carbone, nous pouvons donc conserver les droites (a) et (c) au-delà de 980 K. En deçà, nous ne conserverons que la droite (b).
Le diagramme d'Ellingham des différentes espèces du carbone se simplifiera donc comme suit :



c. La réduction de PbO par le carbone est possible lorsque la droite d'Ellingham de ce dernier est située en dessous.
Ceci n'est donc possible que pour une température lue sur le diagramme de l'ordre de 220 K.
Nous pouvons également déterminer cette température plus précisemment. Il nous faut pour cela déterminer le point d'intersection des deux droites d'Ellingham des deux couples mis en jeu, soit le couple CO_2/C et PbO/Pb. Les équations de ces droites étant fournies dans l'énoncé, il est aisé de déterminer la température du point d'intersection appelée T_i :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0 \Rightarrow -393 - 0{,}003T_i = -438 + 0{,}202T_i$$

$$T_i = \frac{-393 + 438}{0{,}202 + 0{,}003} = 219{,}5 \text{ K}$$

d. L'équation de la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est la suivante :

$$2\ PbO_{(s)} + C_{(s)} = 2\ Pb_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (3)$$

Cette réaction (3) est la somme de (1) − (2), ce qui nous permet d'écrire la relation entre les enthalpies libres standard de ces réactions :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 \\ &= (-393 - 0{,}003T) - (-438 + 0{,}202T) \\ &= 45 - 0{,}205T\end{aligned}$$

e. À cette température d'inversion T_i, l'enthalpie libre standard de la réaction (3) est nulle, soit :

$$\Delta_r G_3^0 = 0 = 45 - 0{,}205T_i \Rightarrow T_i = 219{,}5 \text{ K}$$

Nous retrouvons le résultat de la question précédente.

f. Nous savons que la constante d'équilibre K est liée à l'enthalpie libre standard par la relation $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, et que dans le cadre de l'équilibre qui nous intéresse $\Delta_r G_3^0 = 45 - 0{,}205 T_i$.
Nous en déduisons donc que :

- Si $T < T_i$ $\Delta_r G_3^0 > 0$, donc $\ln K < 0$ et $K < 1$;
- Si $T > T_i$ $\Delta_r G_3^0 < 0$, donc $\ln K > 0$ et $K > 1$.

g. Pour pouvoir envisager la réduction de l'oxyde de plomb PbO par le monoxyde de carbone CO, il faut bien évidemment que ce dernier soit stable. La réaction n'est donc envisageable que pour des températures supérieures à 980 K.
Nous observons que le domaine de prédominance de CO est situé en dessous de celui de PbO. La réaction entre CO et PbO est donc tout à fait possible.

Exercice 13.9

** **Diagramme binaire fer-carbone (d'après Agrégation 2005)**

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde, principalement dans un minerai contenant l'oxyde de fer (III) : Fe_2O_3. Cependant, tous les métaux ne sont pas sous forme d'oxyde à l'état naturel.

a. Citer un métal qui peut se trouver pur à l'état natif.

Outre son état métallique $Fe_{(s)}$, le fer peut se présenter sous la forme des trois oxydes suivants :

– FeO : oxyde de fer (II) (ou wüstite) ;

– Fe_3O_4 : magnétite ;

– Fe_2O_3 : oxyde de fer (III) (hématite).

On peut alors envisager les trois équilibres suivants :

(1) $2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ FeO_{(s)}$;

(2) $6\ FeO_{(s} + O_{2(g)} = 2\ Fe_3O_{4(s)}$;

(3) $4\ Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6\ Fe_2O_{3(s)}$.

b. Quel est le nombre d'oxydation du fer dans chaque oxyde ?

c. Donner les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$, $\Delta_r G_2^\circ(T)$ et $\Delta_r G_3^\circ(T)$ dans l'approximation d'Ellingham et les représenter sur un même diagramme entre 500 et 1 500 K.

d. Montrer que l'oxyde de fer(II), FeO, est thermodynamiquement instable dans un domaine de température que l'on précisera.

e. Ecrire l'équation de la dismutation de FeO. Dans ces conditions, montrer qu'il faut envisager un nouvel équilibre (4) que l'on écrira et dont on déterminera l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^\circ(T)$. Représenter $\Delta_r G_4^\circ(T)$ sur le diagramme tracé dans la question précédente.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

f. Sur le diagramme d'Ellingham tracé précédemment, on précisera en justifiant la réponse, le domaine de stabilité thermodynamique du fer et de chacun des oxydes de fer FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3.

g. Les trois droites représentatives des couples FeO/Fe, Fe_3O_4/FeO et Fe_3O_4/Fe se coupent en un même point. Déterminer l'abscisse de ce point (que l'on notera T_e).

h. Que pensez vous de la stabilité de FeO pour $T < T_e$?

Données thermodynamiques à 298 K :

(1) $2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ FeO_{(s)}$ $\Delta_r H^\circ_1 = -532{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta_r S^\circ_1 = -140{,}8\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

(2) $6\ FeO_{(s} + O_{2(g)} = 2\ Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta_r H^\circ_2 = -659{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta_r S^\circ_2 = -291{,}4\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

(3) $4\ Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6\ Fe_2O_{3(s)}$ $\Delta_r H^\circ_3 = -470{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta_r S^\circ_3 = -266{,}2\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

a. Les métaux très peu oxydables, appelés parfois métaux nobles, existent purs naturellement, tels l'argent ou l'or.

b. La détermination du nombre d'oxydation du fer dans chacun des trois oxydes est simple sachant que celui de l'oxygène est de –II.

- FeO : +II ;
- Fe_2O_3 : +III ;
- Fe_3O_4 : il faut considérer que l'ensemble des trois entités fer à un nombre d'oxydation total de +VIII. Nous pouvons donc penser que deux entités fer sont au nombre +III, et une au nombre +II.

c. Calculons les variations d'enthalpie libre standard des trois équilibres considérés :

- (1) $2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ FeO_{(s)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_1 &= \Delta_r H^0_1 - T\Delta_r S^0_1\\ &= -532{,}2 + 140{,}8\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

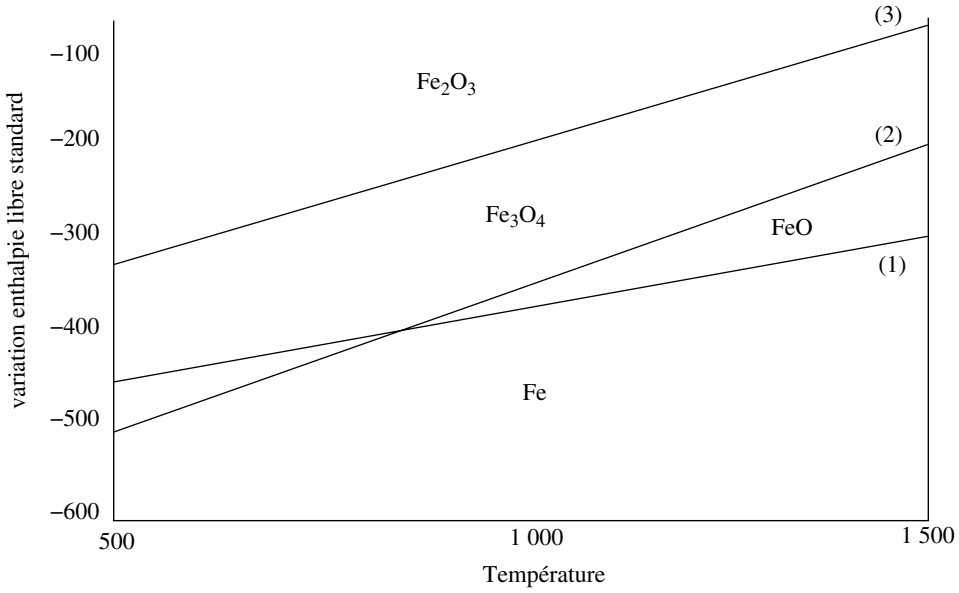
- (2) $6\ FeO_{(s} + O_{2(g)} = 2\ Fe_3O_{4(s)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_2 &= \Delta_r H^0_2 - T\Delta_r S^0_2\\ &= -659{,}4 + 291{,}4\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

- (3) $4\ Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6\ Fe_2O_{3(s)}$.

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_3 &= \Delta_r H^0_3 - T\Delta_r S^0_3\\ &= -470{,}4 + 266{,}2\cdot 10^{-3}T\end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant placer les trois droites dont nous venons de donner les équations dans un graphique. Il suffit pour cela de déterminer les deux points de chaque droite en remplaçant la température T par 500 K et par 1 500 K.



d. Nous observons qu'en deçà d'une température T_e, le domaine de FeO oxyde de l'équilibre (1) est disjoint du domaine de FeO réducteur de l'équilibre (2), ce qui indique que ce composé est thermodynamiquement instable. FeO va donc se dismuter.

e. L'oxyde de fer II FeO va donc se dismuter et former Fe et Fe_3O_4 d'après l'équation bilan suivante :

$$4\ FeO = Fe + Fe_3O_4$$

Il nous faut donc envisager un nouvel équilibre (4) qui montre une oxydation « directe » du fer Fe en Fe_3O_4 sous l'effet d'une mole de dioxygène O_2 :

$$3/2\ Fe + O_2 = 1/2\ Fe_3O_4 \qquad (4)$$

Nous constatons que cet équilibre (4) est la combinaison des équilibres (1) et (2), ce qui nous permet d'exprimer la valeur de $\Delta_r G_4^\circ$:

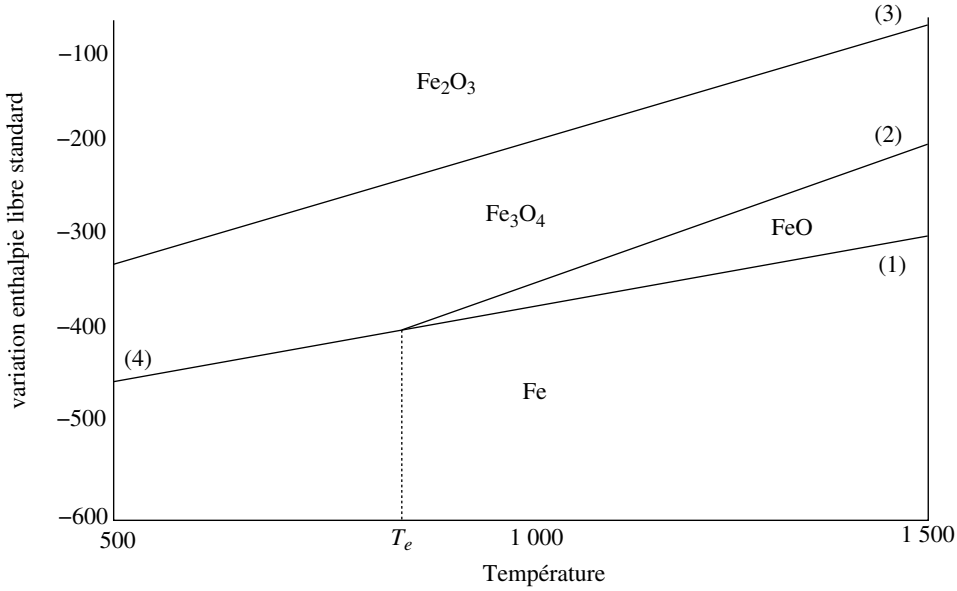
$$\begin{array}{ll} (1) & \left(2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ FeO\right) \times \dfrac{3}{4} \\ (2) & \left(6\ FeO_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ Fe_3O_4\right) \times \dfrac{1}{4} \\ \hline (4) & \dfrac{3}{2}Fe_{(s)} + O_{2(g)} = \dfrac{1}{2}Fe_3O_4 \end{array}$$

Nous en déduisons donc que

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= \frac{3}{4}\Delta_r G_1^0 + \frac{1}{4}\Delta_r G_2^0 \\ &= \left[\frac{3}{4}\left(-532{,}2 + 140{,}8\cdot 10^{-3}\right)\right] + \left[\frac{1}{4}\left(-659{,}4 + 291{,}4\cdot 10^{-3}\right)\right] \\ &= -564 + 178{,}5T \end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous pouvons donc maintenant modifier le diagramme d'Ellingham en faisant apparaître cet équilibre (4) en deçà de la température T_e :



f. Nous avons déjà représenté sur le diagramme de la question précédente les domaines de stabilité des différentes espèces du fer.

g. Nous savons qu'en cette température T_e, les trois variations d'enthalpie libre standard des équilibres (1), (2) et (4) sont identiques. Il nous suffit cependant d'une seule égalité pour trouver cette température T_e. Nous pouvons donc, par exemple, écrire pour les équilibres (2) et (4) à la température T_e :

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_4^0$$
$$\Delta_r H_2^0 - T_e \Delta_r S_2^0 = \Delta_r H_4^0 - T_e \Delta_r S_4^0$$

D'où

$$\begin{aligned} T_e &= \frac{\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_4^0}{\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_4^0} \\ &= \frac{-659{,}4 + 564}{-291{,}4 \cdot 10^{-3} + 178{,}5 \cdot 10^{-3}} \\ &= 845 \text{ K} \end{aligned}$$

h. Nous avons déjà expliqué qu'en deçà de cette température T_e, FeO est thermodynamiquement instable. Cependant, il faut également tenir compte des critères cinétiques qui pourrait justifier l'existence éventuelle de FeO même en deçà de T_e.

Diagrammes potentiel-pH ; Courbes intensité potentiel

14

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'une courbe potentiel-pH ?

Ces courbes représentent la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'un couple en fonction des valeurs de pH auxquels sont placés les espèces de ces couples.
Ces valeurs de potentiel sont évidemment données par la relation de Nernst.

Entre les courbes on distingue les domaines de prédominance de chaque espèce.

Comment sont tracés ces diagrammes ?

On utilise deux conventions pour pouvoir tracer les diagrammes potentiel-pH :

– Convention 1 : sur la droite frontière séparant les domaines de prédominance de deux espèces, il y a égalité des concentrations des espèces dissoutes ;

– Convention 2 : on fixe arbitrairement une concentration totale en élément, sachant que sur le domaine frontière il y a équipartition en cet élément.

Comment peut-on lire rapidement un diagramme potentiel-pH ?

Les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

On peut donc rapidement attribuer, dans le cas d'un diagramme simplifié, les différents domaines de prédominance aux différentes espèces.

Que signifie une droite horizontale dans ces diagrammes ?

Cela signifie tout simplement que le potentiel du couple concerné ne dépend pas du pH.

Qu'est ce qu'une électrolyse ?

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction forcée, c'est-à-dire réalisée à l'inverse du sens thermodynamique attendu d'après les potentiels standard des couples mis en jeu.

Étymologiquement, on désignait ainsi les réactions permettant de décomposer des entités sous l'effet d'un courant électrique.

À quoi servent les électrolyses ?

La plupart de ces réactions servent industriellement à la fabrication de métaux. Ces réactions consommant de grande quantité d'énergie, donc étant très coûteuses, sont réservées à la production de métaux à forte valeur ajoutée.

Comment lire les courbes intensité potentiel ?

Ces courbes représentent les intensités de courant lors des électrolyses en fonction de la tension appliquée. On y observe des courants positifs et négatifs, les premiers traduisant l'oxydation, les seconds la réduction.

L'allure de la courbe nous renseigne également sur la cinétique de la réaction : plus le « palier » pour une intensité nulle est grand, et plus la réaction d'oxydoréduction est lente. En effet, l'intensité du courant d'électrolyse est proportionnelle à la vitesse de la réaction.

Si plusieurs couples sont présents dans le milieu, l'observation de la courbe permet de prévoir quelle réaction aura effectivement lieu en fonction de la différence de potentiel appliquée.

14.1 DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

Exercice 14.1

** **Une application du chlore en chimie des solutions : l'eau de Javel (d'après Mines et Ponts 2003)**

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium produits par l'électrolyse du chlorure de sodium.

Données :

Potentiels standard E° à 25 °C et à pH = 0

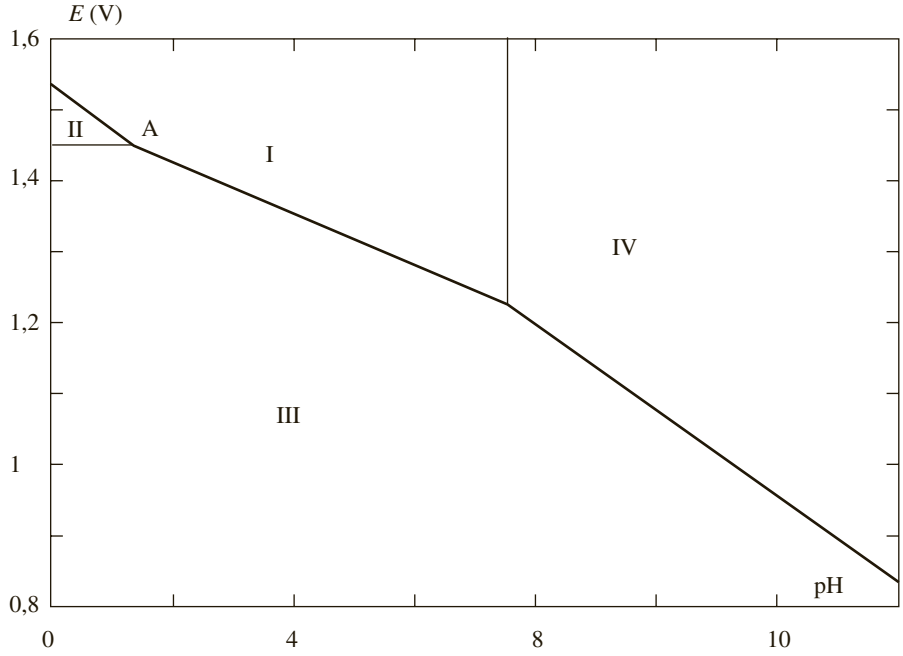
$E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}39$ V

$E^\circ(HClO/Cl_2) = 1{,}59$ V.

pKa du couple $HClO/ClO^- = 7{,}5$.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel.

Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté ci-après pour une concentration de tracé égale à 10^{-2} mol·L^{-1}. On s'intéresse ici aux degrés d'oxydation +I, 0 et $-I$ du chlore à savoir les espèces ClO^-, HClO, Cl_2 et Cl^-.



b. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore numérotés de I à IV. On déterminera notamment les pentes des droites frontières.

c. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?

d. Sachant que la droite de l'oxydation de l'eau se situe dans le domaine III, l'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier. Conclure sur l'existence de celle-ci.

e. Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion pratique.

a. Écrivons la réaction entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium :

$$Cl_2 + 2\ Na^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Na^+ + Cl^- + ClO^- + H_2O$$

Les ions sodium spectateurs ont été placés dans l'équation pour bien faire apparaître la nature des solutions de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

b. Nous allons considérer l'ensemble des couples contenant les différentes espèces du chlore.

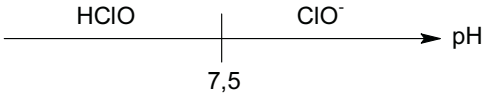
L'élément chlore se présente sous trois degrés d'oxydation :

– 0 : dichlore Cl_2 ;

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

– $-$I : ions chlorure Cl^- ;
– +I : ions hypochlorite ClO^- et acide hypochloreux HClO.

Il nous faut également exprimer les domaines de prédominance des espèces au degré d'oxydation +I en fonction du pH :



- Couple 0/$-$I :
  L'équilibre à étudier est le suivant : $Cl_2 + 2e^- = 2\,Cl^-$
  La relation de Nernst s'écrit donc $E = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \dfrac{0{,}06}{n}\,\mathrm{Log}\dfrac{[Cl_2]}{\left[Cl^-\right]^2}$ avec $n = 2$.
  Or la convention adoptée pour le tracé de ce diagramme potentiel-pH est que l'ensemble des espèces ait une concentration totale égale à $C = 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
  Sur la frontière, il y a équipartition en élément chlore, soit :

$$\left[Cl^-\right] = 2\,[Cl_2] = \frac{C}{2}$$

  Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} E &= E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0{,}06}{n}\,\mathrm{Log}\frac{[Cl_2]}{\left[Cl^-\right]^2} \\ &= 1{,}39 + 0{,}03\,\mathrm{Log}\frac{\frac{C}{4}}{\frac{C^2}{4}} = 1{,}39 + 0{,}03\,\mathrm{Log}\left(\frac{C}{4} \times \frac{4}{C^2}\right) \\ &= 1{,}39 + 0{,}03\,\mathrm{Log}\frac{1}{C} = 1{,}39 + 0{,}03\,\mathrm{Log}10^2 \\ &= 1{,}45\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

  Nous constatons que cette valeur de potentiel ne dépend pas du pH, ce qui nous donnera une droite horizontale.
- Couple +I/ $-$ I (pour un pH $< 7{,}5$)
  L'espèce qui domine est donc l'acide hypochloreux HClO, et l'équilibre est donc :

$$HClO + 2e^- + H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O$$

  L'équation de Nernst nous donne $E = E^0_{HClO/Cl^-} + \dfrac{0{,}06}{n}\,\mathrm{Log}\dfrac{[HClO]\left[H^+\right]}{\left[Cl^-\right]}$ avec $n = 2$.

Nous obtenons donc :

$$E = E^0_{\mathrm{HClO/Cl^-}} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{[\mathrm{HClO}]\,[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{Cl^-}]}$$
$$= 1{,}59 + 0{,}03\,\mathrm{Log}1 \;-\; 0{,}03\ \mathrm{pH}$$
$$= 1{,}59 - 0{,}03\ \mathrm{pH}$$

La pente est donc de $-0{,}03$ pH pour des valeurs de pH $< 7{,}5$.

- Couple $+\mathrm{I}/-\mathrm{I}$ (pour un pH $> 7{,}5$)
  L'espèce qui domine est maintenant l'ion hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$, ce qui nous donne l'équilibre suivant :

$$\mathrm{ClO^-} + 2\mathrm{e^-} + 2\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{Cl^-} + \mathrm{H_2O}$$

Ce qui nous donne d'après la relation de Nernst :

$$E = E^0_{\mathrm{ClO^-/Cl^-}} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{[\mathrm{ClO^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{Cl^-}]}$$
$$= E^0_{\mathrm{ClO^-/Cl^-}} - 0{,}06\ \mathrm{pH}$$

La pente est donc de –0,06 pH pour des valeurs de pH > 7,5.

c. Au-delà du point A, le dichlore va se dismuter en milieu acide en ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ et en acide hypochloreux HClO d'après l'équation suivante :

$$\mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{HClO} + \mathrm{Cl^-} + \mathrm{H^+}$$

d. L'eau de javel est formée d'ions hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$. Or les domaines de l'eau et de ces ions hypochlorites étant disjoints, ils ne peuvent coexister. L'eau de javel va donc évoluer et se dégrader en produisant des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ et du dioxygène $\mathrm{O_2}$.

e. En amenant de l'eau de javel à un pH très acide, nous observons que les ions hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$ se transforment en acide hypochloreux HClO, puis en dichlore $\mathrm{Cl_2}$. Il y aura donc production de vapeurs très toxiques de dichlore.
Il faut donc impérativement éviter de désinfecter à l'eau de javel en même temps que l'on chercherait à détartrer un objet (évier de cuisine par exemple).

Exercice 14.2

** Oxydoréduction en phase aqueuse des couples du manganèse (d'après Centrale 2002)

Dans cette partie toutes les réactions étudiées le sont à 25,0°C. Le diagramme donné en annexe est relatif aux espèces suivantes : $\mathrm{Mn_{(s)}}$; $\mathrm{Mn^{2+}}$; $\mathrm{MnO_4^{2-}}$, $\mathrm{MnO_{2(s)}}$; $\mathrm{MnO_4^-}$; $\mathrm{Mn(OH)_{2(s)}}$. Il a été tracé pour une somme des concentrations des espèces dissoutes égales à C ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$).

a. Indiquer les degrés d'oxydation des différentes espèces du manganèse.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine A, B, C, D, E et F à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme, en annexe, et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

c. La valeur de C utilisée pour le tracé.

d. Le produit de solubilité *Ks* de $Mn(OH)_{2(s)}$,

e. Le potentiel redox du couple.

Après avoir écrit les demi-équations électroniques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

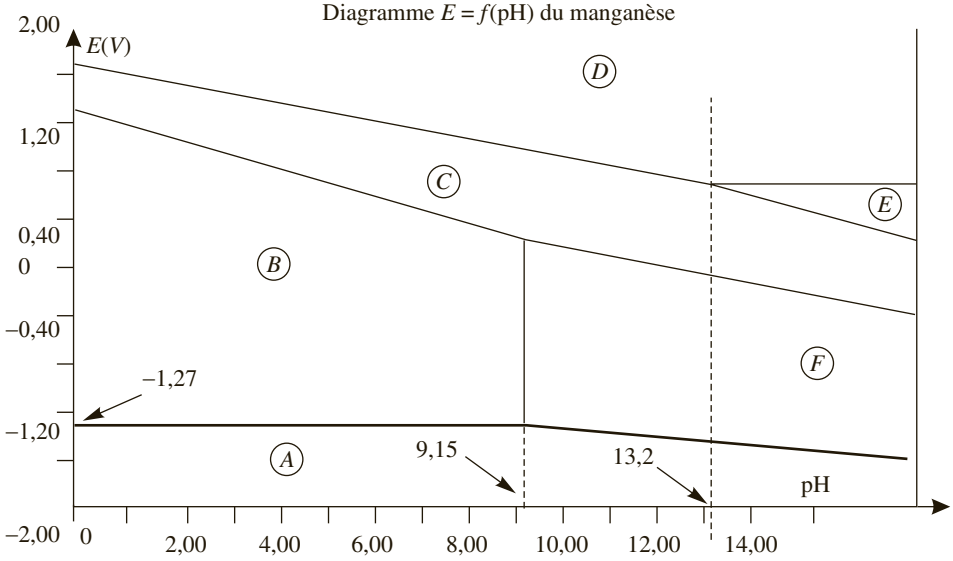
f. E et C.

g. B et C.

On donne :

$(RT/F)\cdot\ln(x) = 0{,}060\ \mathrm{Log}(x)$ en volt	
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1{,}0\cdot 10^{-14}$
Potentiels redox standard :	
$E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1{,}18$ V	$E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23$ V
$E^\circ(MnO^{4-}/MnO_2) = 1{,}69$ V	

Diagramme $E = f(\mathrm{pH})$ du manganèse



a. Classons les espèces du manganèse suivant leur degré d'oxydation :

- 0 : $Mn_{(s)}$;
- +II : Mn^{2+} et $Mn(OH)_{2(s)}$;
- +IV : $MnO_{2(s)}$;

- +VI : MnO_4^{2-} ;
- +VII : MnO_4^{-}.

b. L'attribution des domaines est délicate car nous ne disposons pas des équations des droites frontières les séparant.
Cependant, nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Nous pouvons donc attribuer les différents domaines aux espèces du manganèse :

- Domaine A : $Mn_{(s)}$;
- Domaine B : Mn^{2+} ;
- Domaine F : $Mn(OH)_{2(s)}$;
- Domaine C : $MnO_{2(s)}$;
- Domaine E : MnO_4^{2-} ;
- Domaine D : MnO_4^{-}.

c. Pour calculer la concentration C en espèce dissoute, il faut utiliser une des frontières entre deux domaines. Le plus simple est d'utiliser d'une part une frontière qui ne dépende pas du pH, donc qui se présente sous la forme d'une droite horizontale, et d'autre part une frontière pour laquelle nous avons le potentiel standard du couple concerné.
Nous allons donc utiliser la frontière entre les domaines A et B, c'est-à-dire étudier le couple $Mn_{(s)}/Mn^{2+}$.
Écrivons l'équation de Nernst de ce couple :

$$E = E^0_{Mn/Mn^{2+}} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\left[Mn^{2+}\right]$$
$$= -1{,}18 + 0{,}03\ \mathrm{LogC}$$

(puisque dans ce couple, les seules espèces dissoutes sont les ions manganèse Mn^{2+}).
À la frontière, le potentiel du couple lu sur le graphique est de –1,27 V.
Nous isolons ainsi la concentration totale C :

$$-1{,}27 = -1{,}18 + 0{,}03\ \mathrm{LogC}$$
$$\Rightarrow \mathrm{C} = 10^{\frac{-1{,}27+1{,}18}{0{,}03}} = 10^{-3}\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$$

d. Pour le calcul du produit de solubilité, nous écrivons l'équilibre de solubilité du dihydroxyde de manganèse :

$$Mn\,(OH)_{2(s)} = Mn^{2+} + 2\ OH^- \quad \text{avec} \quad K_s = \left[Mn^{2+}\right]\left[OH^-\right]^2$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Cet équilibre de solubilité correspond sur le diagramme à la frontière entre les domaines B et F. Or nous constatons que le pH de début de précipitation est de 9,15.
Au début de précipitation, nous pouvons donc écrire :

$$pK_s = -\text{Log}K_s = -\log\left[\text{Mn}^{2+}\right] - 2\,\text{Log}\left[\text{OH}^-\right]$$

La seule espèce dissoute contenant l'élément manganèse étant les ions manganèse II, leur concentration est égale à C. Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} pK_s &= -\text{Log}\left[\text{Mn}^{2+}\right] - 2\,\text{Log}\left[\text{OH}^-\right] \\ &= -\text{LogC} - 2\,\text{Log}\left(\frac{Ke}{\left[\text{H}_3\text{O}^+\right]}\right) \\ &= -\text{LogC} - 2\,\text{Log}1\cdot 10^{-14} + 2\,\text{Log}\left[\text{H}_3\text{O}^+\right] \\ &= -\text{LogC} + 28 - 2\text{pH} \\ &= -\text{Log}1\cdot 10^{-3} + 28 - (2\times 9{,}15) \\ &== 12{,}7 \end{aligned}$$

Le produit de solubilité K_s vaut donc $10^{-12,7}$.

e. Le couple $MnO_2/Mn(OH)_2$ à étudier correspond à la frontière entre les domaines C et F. L'équilibre sur cette frontière est donc :

$$\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}\,(\text{OH})_2$$

La relation de Nernst pour ce couple nous donne :

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} + \frac{0{,}06}{2}\,\text{Log}\left[\text{H}^+\right]^2 \\ &= E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} - 0{,}06\text{pH} \end{aligned}$$

Il nous suffit de repérer sur le diagramme un point de la frontière entre les domaines C et F, et de noter ses coordonnées. Nous aurons ainsi la valeur du potentiel E et du pH correspondant.
Le plus simple est de prendre le point de potentiel 0,00V qui correspond à un pH de l'ordre de 12,4.
Le potentiel standard du couple $MnO_2/Mn(OH)_2$ est donc de :

$$E = E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} - 0{,}06\text{pH}$$

$$\Rightarrow E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} = E + 0{,}06\text{pH} = 0 + (0{,}06\ \times 12{,}4) = 0{,}75\text{V}$$

f. La frontière séparant les domaines E et C correspond à l'équilibre du couple MnO_4^{2-}/MnO_2.
L'équilibre sur la frontière s'écrit alors :

$$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

La relation de Nernst nous donne donc :

$$E = E^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\left[MnO_4^{2-}\right]\left[H^+\right]^4$$
$$= E^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2} + 0{,}03\,\mathrm{Log}\left[MnO_4^{2-}\right] - 0{,}12\mathrm{pH}$$

g. La frontière séparant les domaines B et C correspond à l'équilibre du couple MnO_2/Mn^{2+}.
L'équilibre sur la frontière s'écrit alors :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$$

La relation de Nernst nous donne :

$$E = E^0_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{\left[H^+\right]^4}{\left[Mn^{2+}\right]}$$
$$= E^0_{MnO_2/Mn^{2+}} - 0{,}03\,\mathrm{Log}\left[Mn^{2+}\right] - 0{,}12\ \mathrm{pH}$$

Exercice 14.3

** **Diagramme potentiel pH du plomb (d'après Mines et Ponts 2002)**

La figure 3 donne le diagramme E = f(pH) simplifié du plomb.

a. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : Pb^{2+}, Pb, PbO, PbO_2, Pb_3O_4.

b. Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} d'après le diagramme potentiel-pH, sachant que le tracé est réalisé en prenant une concentration C_0 en plomb égale à 1 mol·L^{-1}.

c. Tracer, sur le même graphe, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar.

d. Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ? Ecrire l'équation-bilan de la (ou des) réaction(s) susceptible(s) de se produire.

On donne :

Potentiels redox standard (à pH = 0 et 25°C)

Couple redox	Pb^{2+}/Pb	O_2/H_2O	H^+/H_2
E° (V)	–0,13	1,23	0,00

On considérera que $\dfrac{RT\ln(10)}{F} = 0{,}06$ à 25°C

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

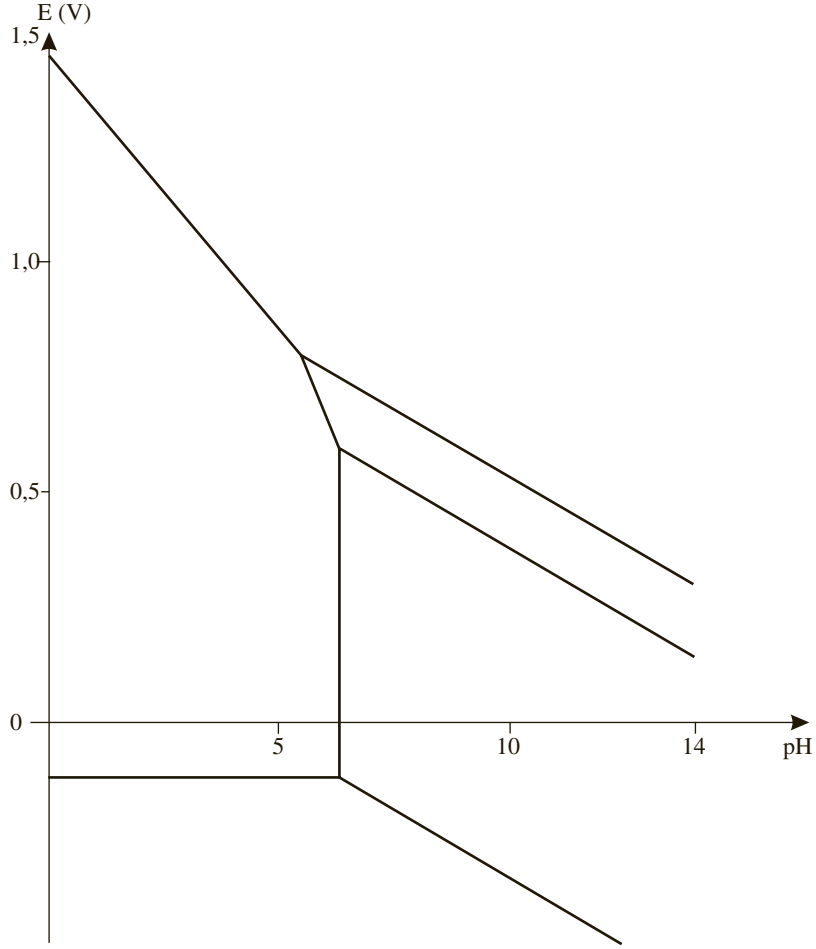


Figure 14.1 Diagramme potentiel – pH simplifié du plomb

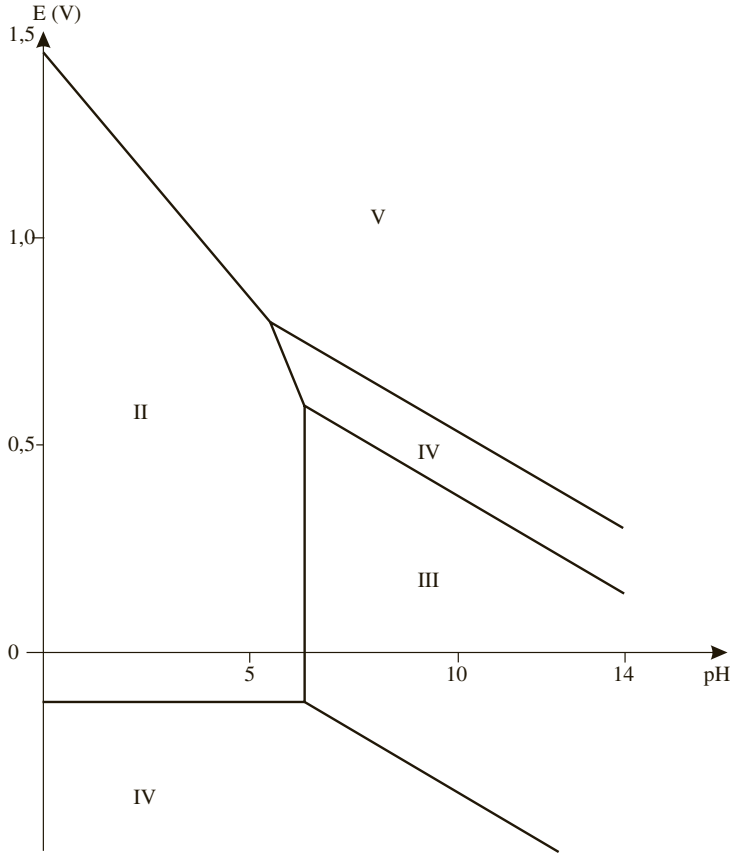
a. Nous savons que les espèces sont classées dans les diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Le classement par degré d'oxydation croissant du plomb nous amène à :

$$Pb > Pb^{2+} \text{ et } PbO > Pb_3O_4 > PbO_2.$$

Les domaines sont donc :
I : Pb ; II : Pb^{2+} ; III : PbO ; IV : Pb_3O_4 ; V : PbO_2.



b. Écrivons tout d'abord l'équilibre du couple redox demandé, puis la relation de Nernst, soit :

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$E = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{\left[H^+\right]^4}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

$$= E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} - 0{,}03\,\mathrm{Log}\left[Pb^{2+}\right] - 0{,}12\ \mathrm{pH}$$

Mais puisqu'on nous indique dans l'énoncé que la concentration en plomb est de 1 mol·L^{-1}, nous en déduisons que :

$$E = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} - 0{,}12\ \mathrm{pH}$$

En utilisant cette expression et en nous plaçant à pH = 0, nous observons que le potentiel standard du couple concerné est égal au potentiel lu sur le graphique, à savoir $E = 1,45$ V.

Le potentiel standard du couple est donc de :

$$E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1{,}45\ \mathrm{V}$$

c. Pour tracer le diagramme E-pH de l'eau, il nous faut considérer les deux couples redox dans lesquelles l'eau intervient :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- H_2O oxydant du couple H^+/H_2 :
  La demi-équation électronique s'écrit :

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2 \quad \text{avec} \quad E = E^0_{H^+/H_2} + 0{,}06\,\text{Log}\frac{[H^+]}{P^{1/2}_{H_2}}$$

  Avec la valeur fournie du potentiel standard du couple et la pression partielle égale à 1 bar comme indiqué dans l'énoncé, le relation de Nernst se simplifie alors en :

$$E = -0{,}06\ \text{pH}$$

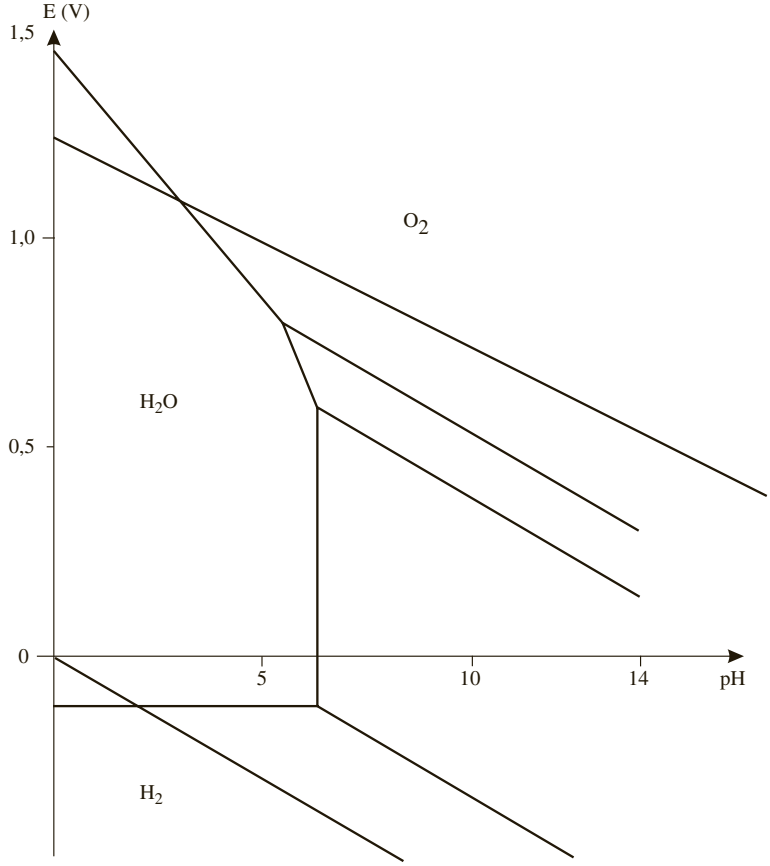
- H_2O réducteur du couple O_2/H_2O :
  La demi-équation électronique s'écrit :

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \quad \text{avec} \quad E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}06}{2}\,\text{Log}\left[H^+\right]^2 P^{1/2}_{O_2}$$

  Là encore, grâce aux valeurs fournies dans l'énoncé, la relation se simplifie sous la forme :

$$E = 1{,}23 - 0{,}06\ \text{pH}$$

Nous obtenons donc deux droites de pentes identiques que nous plaçons sur le diagramme E-pH du plomb :



d. Nous observons en premier lieu que le plomb a un domaine commun avec celui de l'eau, donc qu'il est stable en milieu aqueux.

Cependant, nous observons également qu'en deçà d'une valeur de pH proche de 2, les domaines de l'eau et du plomb sont disjoints, ce qui indique qu'alors le plomb est instable dans l'eau.

Pour répondre précisément, nous allons calculer la valeur exacte de ce pH. Il suffit pour cela de trouver le point appartenant aux deux droites qui se coupent. L'une de ces droites correspond au couple H^+/H_2 dont l'équation a déjà été déterminée, à savoir :

$$E = -0{,}06\ \text{pH}$$

L'autre droite correspond au couple Pb^{2+}/Pb dont nous allons déterminer l'équation :

$$Pb^+ + 2e^- = Pb \quad \text{avec} \quad E = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0{,}06}{2}\,\text{Log}\left[Pb^+\right]$$

Soit avec les données de l'énoncé :

$$E = -0{,}13\ \text{V}$$

Rapprochons les deux équations pour trouver les coordonnées du point d'intersection :

$$-0{,}13 = -0{,}06\ \text{pH} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 2{,}17$$

Nous pouvons donc dire que le plomb est instable dans l'eau pour un pH inférieur à 2,17, et qu'il est stable pour un pH supérieur à 2,17.

Exercice 14.4

*** **Diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément azote (d'après Centrale 2001)**

On se propose d'étudier le diagramme potentiel simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux substances : ions nitrates NO_3^-, acide nitreux HNO_2, ions nitrites NO_2^-, monoxyde d'azote $NO_{(g)}$. (L'acide nitrique, fort en solution aqueuse, est totalement dissocié en ions nitrates et hydroniums). On prendra aussi en compte les anions NO_3^- et NO_2^-. La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra à une concentration de 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ pour chaque espèce en solution et, pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1{,}0$ bar.

a. Écrire les demi-équations rédox associées aux couples NO_3^-/HNO_2 et $HNO_2/NO_{(g)}$.

b. Tracer sur un axe gradué en les domaines de prédominance de HNO_2 et NO_2^-. On s'intéresse à la zone pH $\geq 3{,}3$. Quelles sont les différentes formes possibles de l'azote dans cette zone ? Donner l'expression des deux lignes frontières séparant les domaines de prédominance de ces formes.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

c. On fournit ci-contre un diagramme muet de l'élément azote. Donner la correspondance entre les espèces chimiques et les zones I, II et III.

d. Comment interpréter l'existence du point d'intersection des trois lignes frontières ? Calculer le pH de ce point d'intersection.

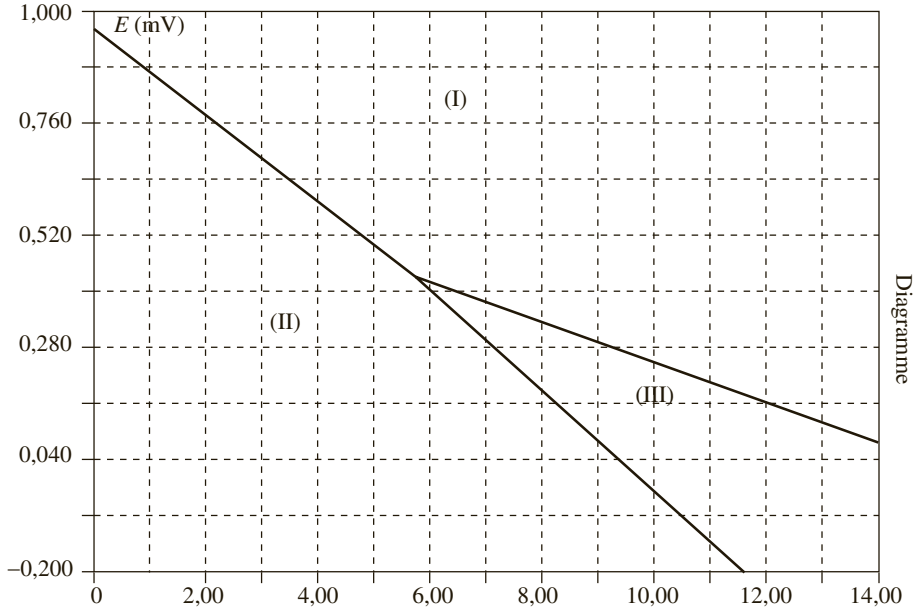
e. Quel couple rédox faut-il prendre en compte pour tracer une ligne frontière à la gauche du point d'intersection (ligne frontière séparant les domaines de I et II) ? Calculer le potentiel standard de ce couple et la comparer à la valeur donnée dans l'énoncé.

f. En déduire l'expression de la ligne frontière.

g. Que peut-on dire de la stabilité thermodynamique de HNO_2 ?

h. Prévoir le comportement d'une lame de cuivre plongée dans une solution molaire d'acide nitrique. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu.

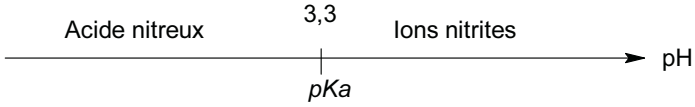
Données	
$E_1^\circ(NO_3^-/HNO_2 = 0,94\ V)$	$E_2^\circ(HNO_2/NO = 0,99\ V)$
$pK_a(HNO_2/HNO_2^- = 3,3$	$E_3^\circ(NO_3^-/NO = 0,96\ V)$
À 25 °C $2,3RT/F = 0,06$ V	$E^\circ(Cu^{2+}/Cu = 0,34\ V)$



a. Écrivons les demi équations associées aux deux couples envisagés :

- Couple NO_3^-/HNO_2 : $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$
- Couple $HNO_2/NO_{(g)}$: $HNO_2 + H^+ + e^- = NO_{(g)} + H_2O$

b. Les espèces HNO_2 et NO_2^- font partie d'un même couple acidobasique de $pKa = 3{,}3$. Pour un pH inférieur au *pKa*, c'est la forme acide du couple qui domine, soit HNO_2, pour un pH supérieur au *pKa*, c'est la forme basique qui domine, soit NO_2^-.
Nous pouvons résumer ces données sur le diagramme ci-dessous :



Dans cette zone de pH au-dessus de 3,3, ce sont donc les ions nitrites qui dominent. Pour trouver quelles sont les autres formes possibles de l'azote, il suffit d'observer quels sont les couples redox où intervient l'acide nitreux. Ce dernier intervient dans un couple avec les ions nitrates, ainsi qu'un couple avec le monoxyde d'azote.
Les différentes formes possibles de l'azote dans cette zone sont donc les ions nitrites NO_2^-, les ions nitrates NO_3^- et le monoxyde d'azote gazeux $NO_{(g)}$.
Déterminons les deux équations caractérisant les frontières entre ces espèces chimiques en utilisant la loi de Nernst :

- Couple (1) NO_3^-/NO_2^- :
  Nous avons écrit dans la question précédente la demi équation redox de ce couple, ce qui nous donne :

$$E_1 = E^0_{NO_3^-/HNO_2} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{\left[NO_3^-\right]\left[H^+\right]^3}{[HNO_2]}$$

  Cette expression ne faisant pas apparaître les ions nitrites, nous allons y injecter l'expression du *Ka* du couple HNO_2/NO_2^- :

$$HNO_2 = NO_2^- + H^+ \quad \text{avec} \quad Ka = \frac{\left[H^+\right]\left[NO_2^-\right]}{[HNO_2]}$$

  Ce qui nous amène donc à :

$$\begin{aligned} E_1 &= E^0_{NO_3^-/HNO_2} + \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\frac{\left[NO_3^-\right]\left[H^+\right]^3}{[HNO_2]} \\ &= 0{,}94 + 0{,}03\,\mathrm{Log}\frac{\left[NO_3^-\right]\left[H^+\right]^2 Ka}{\left[NO_2^-\right]} \\ &= 0{,}94 - 0{,}06\,\mathrm{pH} + 0{,}03\,\mathrm{Log}\left(\frac{1{,}0\ \times 10^{-3{,}3}}{1{,}0}\right) \\ &= 0{,}94 - 0{,}06\,\mathrm{pH} + (0{,}03 \times -3{,}3) \\ &= 0{,}84 - 0{,}06\,\mathrm{pH} \end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Couple (2) $NO_2^- / NO_{(g)}$:
  La demi équation de ce couple a également été donnée dans la question précédente ce qui nous donne :

$$E_2 = E^0_{HNO_2/NO_{(g)}} + 0{,}06\,\mathrm{Log}\frac{[HNO_2]\,[H^+]}{p_{NO_{(g)}}}$$

  Nous devons ici encore faire intervenir le *Ka* du couple HNO_2/NO_2^- pour faire apparaître la concentration des ions nitrites :

$$\begin{aligned} E_2 &= E^0_{HNO_2/NO_{(g)}} + 0{,}06\,\mathrm{Log}\frac{[HNO_2]\,[H^+]}{p_{NO_{(g)}}} \\ &= 0{,}99 + 0{,}06\,\mathrm{Log}\frac{[H^+]^2\,[NO_2^-]}{p_{NO_{(g)}}\,Ka} \\ &= 0{,}99 - 0{,}12\,\mathrm{pH} + 0{,}06\,\mathrm{Log}\left(\frac{1{,}0}{1{,}0\ \times 10^{-3{,}3}}\right) \\ &= 1{,}19 - 0{,}12\,\mathrm{pH} \end{aligned}$$

c. Les espèces sont classées dans les diagrammes potentiel-pH suivant la valeur croissante de leur degré d'oxydation sur l'axe vertical des potentiels. Nous obtenons donc pour les trois domaines par degré d'oxydation croissant :

- Domaine II : $NO_{(g)}$;
- Domaine III : NO_2^- ;
- Domaine I : NO_3^-.

d. Le point d'intersection matérialise un équilibre entre les trois formes de l'azote. Pour trouver le pH correspondant, il suffit de trouver les coordonnées du point d'intersection des deux droites frontières dont nous avons déterminé les équations, soit :

$$E_1 = E_2 \quad \text{donc} \quad 0{,}84 - 0{,}06\,\mathrm{pH} = 1{,}19 - 0{,}12\,\mathrm{pH}$$

Le pH de ce point d'intersection vaut donc pH = 5,8.

e. Avant le point d'intersection, nous avons donc un équilibre entre les ions nitrates NO_3^- et le monoxyde d'azote $NO_{(g)}$ qui vont donc constituer le couple (3). L'équilibre entre ces deux formes s'écrit donc :

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO_{(g)} + 2\,H_2O$$

Si nous rapprochons les trois demi équations redox des trois couples étudiés, nous observons que (3) est la combinaison linéaire de (1) + (2) sous la forme :

$$\begin{array}{ll} (1) & NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O \\ (2) & HNO_2 + H^+ + e^- = NO_{(g)} + H_2O \\ \hline (3) & NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO_{(g)} + 2\,H_2O \end{array}$$

Nous savons que pour toute réaction redox, la variation d'enthalpie libre est liée au potentiel du couple sous la forme :

$$\text{Ox} + n\,\text{e}^- = \text{Red} \quad \text{avec} \quad \Delta G = -E \cdot n \cdot F$$

Nous pouvons donc écrire la relation entre les variations d'enthalpie libre des trois réactions (1), (2) et (3) :

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \quad \text{donc} \quad -3E_3^0 = -2E_1^0 - E_2^0$$

Cette dernière relation nous permet donc d'exprimer, puis de calculer la valeur du potentiel standard du couple (3) :

$$-3E_3^0 = -2E_1^0 - E_2^0$$
$$E_3^0 = \frac{-2E_1^0 - E_2^0}{-3} = \frac{2E_1^0 + E_2^0}{3} = \frac{(2 \times 0{,}94) + (0{,}99)}{3} = 0{,}96\ \text{V}$$

L'énoncé nous donne une valeur de 0,96 V parfaitement en accord avec le calcul.

f. À l'aide de la demi équation redox du couple et à la valeur du potentiel standard du même couple, nous pouvons exprimer sans difficulté l'équation de la droite frontière séparant les deux espèces :

$$E_3 = E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}} + \frac{0{,}06}{3}\,\text{Log}\frac{\left[\text{NO}_3^-\right]\left[\text{H}^+\right]^4}{p_{NO_{(g)}}}$$
$$= 0{,}96 - 0{,}08\,\text{pH} + 0{,}02\,\text{Log}\left(\frac{1{,}0}{1{,}0}\right)$$
$$= 0{,}96 - 0{,}08\,\text{pH}$$

g. L'acide nitreux HNO_2 n'existant que pour un pH inférieur à 3,3, zone de pH dans laquelle seuls les ions nitrates et le monoxyde d'azote peuvent exister, nous en déduisons que l'acide nitreux est instable thermodynamiquement.

h. La solution d'acide nitrique étant à une concentration de 1 mol·L^{-1}, le pH va être proche de 0. Dans cette zone de pH, l'équilibre à prendre en compte pour les espèces de l'azote est donc celui du couple (3), à savoir $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}$.

Le potentiel standard $E_3{}^\circ$ de ce couple étant supérieur à celui du couple Cu^{2+}/Cu, il y aura oxydation du cuivre métallique Cu par une réduction des ions nitrates NO_3^- suivant la réaction :

$$\left(\text{NO}_3^- + 4\,\text{H}^+ + 3\,\text{e}^- = \text{NO}_{(g)} + 2\,\text{H}_2\text{O}\right) \times 2$$
$$\left(\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\,\text{e}^-\right) \times 3$$
$$2\,\text{NO}_3^- + 8\,\text{H}^+ + 3\text{Cu} \rightarrow 2\,\text{NO}_{(g)} + 4\,\text{H}_2\text{O} + 3\,\text{Cu}^{2+}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Exercice 14.5

* * **Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (d'après Agrégation 2004)**

Ce diagramme (donné ci-dessous) est établi pour les formes suivantes : Mn^{2+}, Mn^{3+}, $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 hydraté que l'on notera $Mn(OH)_3$. La convention de tracé utilisée est la suivante : les espèces dissoutes contenant le manganèse ont une concentration totale de 0,10 $mol \cdot L^{-1}$ et, sur une frontière, seules les deux formes du couple sont considérées. Sur le graphe sont tracées en pointillés les frontières correspondant aux couples O_2/H_2O et I_2/I^-.

a. Donner la configuration électronique du manganèse. Quel est le degré d'oxydation maximal possible pour l'élément manganèse ?

b. Attribuer, en le justifiant, les différents domaines du diagramme aux espèces concernées en précisant s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.

c. Calculer la pente de la frontière (2).

d. Quelles frontières seraient modifiées si l'on changeait la concentration totale ?

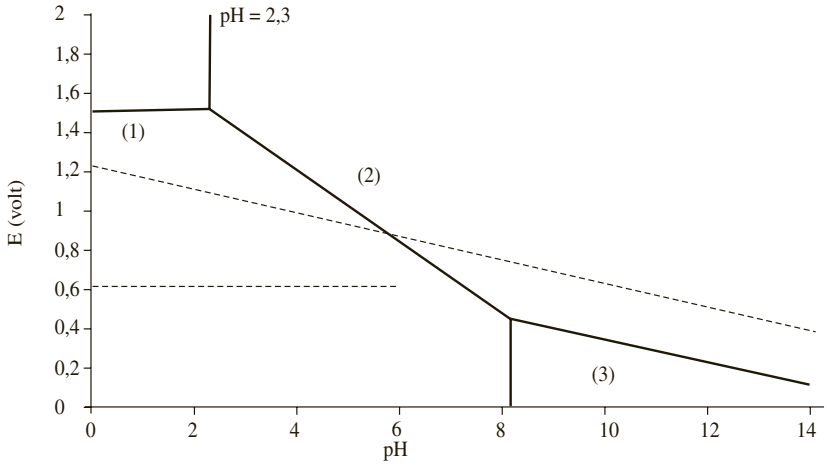


Diagramme E-pH simplifié du manganèse

On donne :
Numéro atomique du manganèse Z = 25.

a. Le numéro atomique du manganèse étant de 25, nous donnons sa configuration électronique en appliquant la règle de Klechkowski :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$$

La configuration électronique nous indique que le manganèse ne possède que deux électrons sur sa dernière couche ($n = 4$). Nous pourrions donc penser à un degré d'oxydation de II. Or il s'avère que le manganèse peut posséder un degré maximal

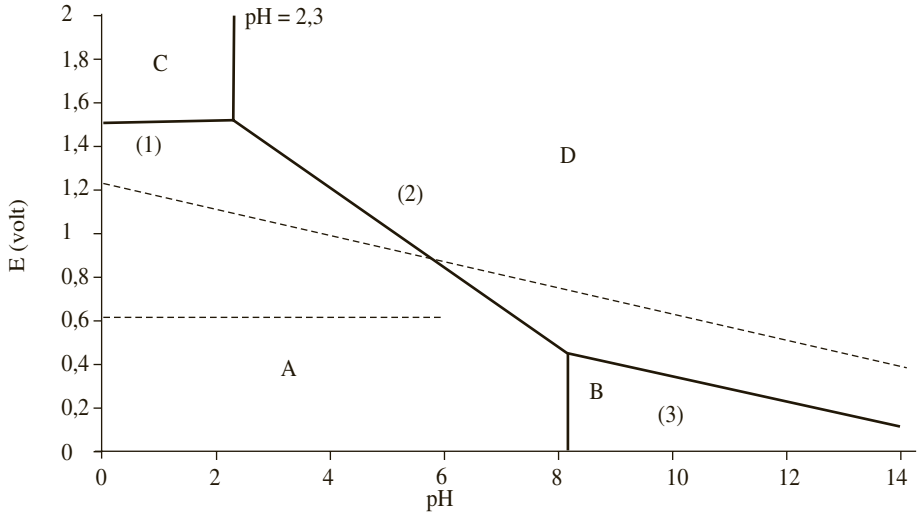
d'oxydation de VII (comme dans les ions permanganate MnO_4^-). Nous devons alors considérer que les électrons 3d sont également impliqués.

b. Nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Les différentes espèces à considérer étant fournies dans l'énoncé, nous pouvons donc attribuer à chacune son domaine :

- Nombre d'oxydation +II : Mn^{2+} (domaine A) et $Mn(OH)_2$ (domaine B) ;
- Nombre d'oxydation +III : Mn^{3+} (domaine C) et $Mn(OH)_3$ (domaine D).



Pour les espèces à l'état solide, ces domaines sont des domaines d'existence exclusive, alors que pour les espèces à l'état liquide, il s'agit de domaines de prédominance.

c. La frontière (2) sépare le domaine A des ions Mn^{2+} et le domaine B de $Mn(OH)_3$. Ces deux espèces sont liées par l'équilibre d'oxydoréduction suivant :

$$Mn(OH)_3 + 3\,H^+ + 3\,e^- = Mn^{2+} + 3\,H_2O$$

Nous pouvons appliquer à cet équilibre la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_3 &= E^0_{Mn(OH)_3/Mn^{2+}} + 0{,}06\,\mathrm{Log}\frac{[H^+]^3}{[Mn^{2+}]} \\ &= E^0_{Mn(OH)_3/Mn^{2+}} - 0{,}18\,\mathrm{pH} - 0{,}06\,\mathrm{Log}\,(0{,}10) \\ &= \mathrm{Cste} - 0{,}18\,\mathrm{pH} \end{aligned}$$

La pente est donc de –0,18.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. La concentration totale n'intervenant que pour des espèces solubles, la frontière (3) ne sera pas modifiée puisqu'elle sépare deux espèces solides. De même, la frontière (1) ne sera pas modifiée bien que séparant deux espèces solubles, puisque la concentration totale est modifiée pour les deux espèces (le rapport de concentration reste le même). Par contre, le frontière (3) qui sépare une espèce soluble et une insoluble subira une modification.
Les frontières verticales séparant elles aussi des espèces solubles et insolubles seront également modifiées.

Exercice 14.6

** **Propriétés oxydo-réductrices de l'acide éthanoïque (d'après Capes 2004)**

On se place à la température constante de 298 K.

On prendra dans cette partie $pKa(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4{,}8$.

a. Sachant que l'éthanal peut être oxydé en acide éthanoïque et réduit en éthanol, écrire les demi-équations rédox relatives aux deux couples auxquels appartient l'éthanal.

On souhaite tout d'abord déterminer l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux espèces CH_3CO_2H, CH_3CH_2OH, CH_3CHO et $CH_3CO_2^-$. On prendra, pour établir les frontières, la concentration de chaque espèce dissoute égale à $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$.

b. Déterminer le potentiel standard du couple $CH_3CO_2^-/CH_3CHO$ qui sera noté $E_1'^{\circ}$.

c. Etablir les expressions du potentiel en fonction du pH pour les différents couples de l'éthanal.

d. Quelle conséquence peut-on en tirer quant à la stabilité des solutions aqueuses d'éthanal ?

a. Les deux demi-équations sont les suivantes, respectivement pour l'oxydation de l'éthanal en éthanol, et pour la réduction de l'éthanal en acide éthanoïque :

$$CH_3COH + 2\,H^+ + 2\,e^- = CH_3CH_2OH$$
$$CH_3COH + H_2O = CH_3CO_2H + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

b. Pour déterminer le potentiel standard de ce couple, écrivons tout d'abord l'équilibre dont il est le siège :

$$(3) \quad CH_3CO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- = CH_3COH + H_2O$$

Nous observons que cette équation est en fait la combinaison des équations suivantes :

$$\begin{array}{ll} (1) & CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H \\ (2) & CH_3CO_2H + 2\,H^+ + 2\,e^- = CH_3COH + H_2O \\ \hline (1') & CH_3CO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- = CH_3COH + H_2O \end{array}$$

L'équation (1) correspond à l'équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque/ion éthanoate, d'où $\Delta_r G_1^0 = RT \ln Ka$.
L'équation (2) correspond à la réduction de l'acide éthanoïque en éthanal, d'où $\Delta_r G_2^0 = -E_1^0 nF = -2E_1^0 F$.
L'équation (1′) a donc une variation d'enthalpie libre standard égale à :

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_{1'}^0 &= \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \\
-2E_1'^0 F &= RT \ln Ka - 2E_1^0 F \\
E_1'^0 &= \frac{RT \ln Ka}{-2F} + E_1^0 \\
&= -0{,}03 \,\mathrm{Log} Ka + E_1^0 \\
&= (0{,}03 \times 4{,}8) - 0{,}13 \\
&= 0{,}014 \text{ V}
\end{aligned}$$

c. Nous allons envisager deux couples pour le diagramme potentiel pH ; Le couple éthanal/éthanol et le couple acide éthanoïque (ou ion éthanoate)/éthanal.

- Éthanal/éthanol :

$$CH_3COH + 2\,H^+ + 2\,e^- = CH_3CH_2OH$$

La relation de Nernst appliquée à ce couple nous donne donc :

$$\begin{aligned}
E_2 &= E_2^0 + \frac{0{,}06}{2} \mathrm{Log} \frac{\left[H^+\right]^2 [CH_3COH]}{[CH_3CH_2OH]} \\
&= E_2^0 - 0{,}06\,\mathrm{pH} + 0{,}03 \log \left(\frac{0{,}1}{0{,}1}\right) \\
&= 0{,}19 - 0{,}06\,\mathrm{pH}
\end{aligned}$$

- Acide éthanoïque/éthanal :
Nous devons envisager deux plages de pH, suivant que l'espèce dominante est l'acide éthanoïque ou sa base conjuguée, l'ion éthanoate.
pH < 4,8 : $CH_3COH + H_2O = CH_3CO_2H + 2\,H^+ + 2\,e^-$

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_1^0 + \frac{0{,}06}{2} \mathrm{Log} \frac{\left[H^+\right]^2 [CH_3CO_2H]}{[CH_3COH]} \\
&= E_1^0 - 0{,}06\,\mathrm{pH} \\
&= -0{,}13 - 0{,}06\,\mathrm{pH}
\end{aligned}$$

pH > 4,8 : $CH_3CO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- = CH_3COH + H_2O$

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_1'^0 + \frac{0{,}06}{2} \mathrm{Log} \frac{\left[H^+\right]^3 \left[CH_3CO_2^-\right]}{[CH_3COH]} \\
&= E_1'^0 - 0{,}09\,\mathrm{pH} \\
&= 0{,}014 - 0{,}09\,\mathrm{pH}
\end{aligned}$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

d. Une rapide analyse des droites frontières obtenues à la question précédente nous montre que l'éthanal possède des domaines de prédominance disjoints. Cette espèce n'est donc pas stable thermodynamiquement.

Exercice 14.7

*** **Diagramme E-pH du fer (d'après Agrégation 2000)**

On fournit ci-dessous l'allure du diagramme E-pH simplifié du fer ainsi que les coordonnées de trois points.

Espèces considérées pour le tracé :

– Espèces dissoutes : $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$;

– Espèces solides : $Fe_{(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$.

La concentration totale de toutes les espèces dissoutes dans le milieu (en l'absence de phase solide) est égale à $C = 1 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}.

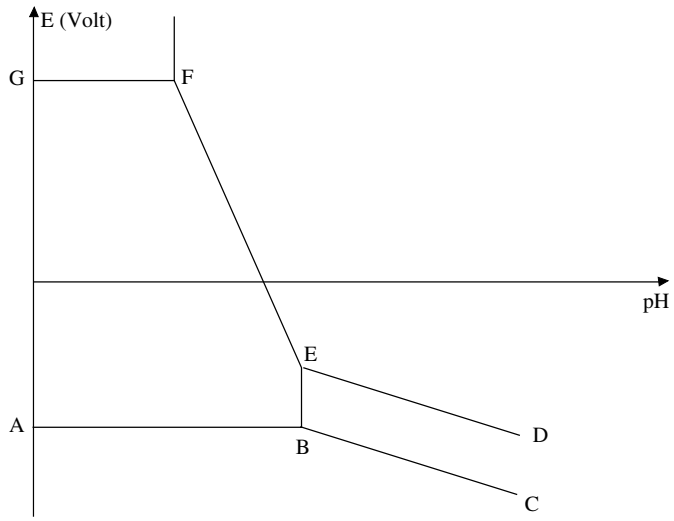
a. Indiquer les espèces prédominantes (ou stables) dans chacun des domaines du diagramme.

b. Calculer, à $T = 293$ K le coefficient de Nernst $\dfrac{RT}{F}$ Ln 10.

c. Calculer les potentiels standard d'oxydoréduction :

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_1^\circ \quad \text{et} \quad E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{solide}) = E_2^\circ$$

d. Définir à l'aide de ce diagramme potentiel-pH du fer les termes : domaine de corrosion, domaine d'immunité, domaine de passivité, domaine d'existence.



Point B : pH = 9,5 et E = –0,61 V

Point E : pH = 9,5 et E = –0,35 V

Point G : pH = 0 et E = +0,77 V

Données :
Constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}.K^{-1}}$;
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02{\cdot}10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$;
Charge élémentaire : $e = 1,6{\cdot}10^{-19}$ C.

a. Comme nous l'avons déjà fait à plusieurs reprises, nous pouvons appliquer la règle de construction des diagrammes potentiel-pH :
Nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Il est alors aisé d'attribuer à chaque espèce son domaine de prédominance :
– Domaine ABC : $FE_{(s)}$;
– Domaine ABEFG : $Fe^{2+}_{(aq)}$;
– Domaine GF : $Fe^{3+}_{(aq)}$;
– Domaine BCDE : $Fe(OH)_{2(s)}$;
– Domaine DEF : $Fe(OH)_{3(s)}$.

b. Ce coefficient de Nernst se calcule aisément, à l'exception de la constante de faraday qui ne nous est pas fournie. Il nous suffit d'exprimer que cette constante correspond à la charge électrique transportée par une mole d'électrons, sachant que chaque électron porte la charge élémentaire e pour exprimer ce coefficient sous la forme :

$$\frac{RT}{F}\,\mathrm{Ln}10 = \frac{RT}{N_A e}\,\mathrm{Ln}10$$

L'analyse de ce coefficient nous permet d'obtenir son unité qui s'exprime en Volts.
Nous calculons donc ce coefficient :

$$\frac{RT}{N_A e}\,\mathrm{Ln}10 = \frac{8{,}314\ \times 293}{6{,}02{\cdot}10^{23} \times 1{,}6{\cdot}10^{-19}}\,\mathrm{Ln}10 = 5{,}8\ {\cdot}10^{-2}\ \mathrm{V}$$

c. Calculons les deux potentiels standard demandés :
La droite frontière FG sépare les deux domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Or d'après la première convention de tracé des diagrammes, il y a égalité des concentrations des espèces, soit :

$$E_G = E_1^0 + 0{,}06\,\mathrm{Log}\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]} = E_1^0 = +0{,}77\ \mathrm{V}$$

Le potentiel du point G nous indique donc facilement le potentiel standard du couple.
Pour le second couple, nous nous plaçons sur la frontière AB séparant les deux espèces.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous écrivons la relation de Nernst pour le point B, ce qui nous permet d'isoler la valeur de E°_2 :

$$E_B = E_2^0 + 0{,}06\,\mathrm{Log}\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right] \Rightarrow E_2^0 = E_B - 0{,}06\,\mathrm{Log}\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]$$

Sachant que la concentration en ions Fer II est de $1 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1} et que nous disposons des coordonnées du point B, nous pouvons calculer la valeur du potentiel standard :

$$E_2^0 = E_B - \frac{0{,}06}{2}\,\mathrm{Log}\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right] = -0{,}61 - 0{,}03\,\mathrm{Log}\left(1 \cdot 10^{-6}\right) = -0{,}43\ \mathrm{V}$$

d. Le **domaine d'immunité** correspond au domaine de stabilité du métal Fe, ce qui est donc également son **domaine d'existence**. Dans ce domaine, il n'y a donc pas corrosion du Fer.

Les domaines de prédominance des deux espèces dissoutes que sont les ions Fer II et Fer III sont donc les **domaines de corrosion** du Fer. Cette corrosion intervient pour les pH acides d'après le diagramme.

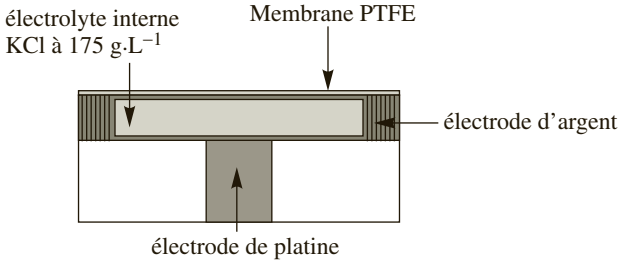
Les domaines où vont se former les espèces solides sont les **domaines de passivation**. En effet, ces solides vont former sur le métal une couche protectrice qui empêchera la corrosion.

14.2 COURBES INTENSITÉ POTENTIEL

Exercice 14.8

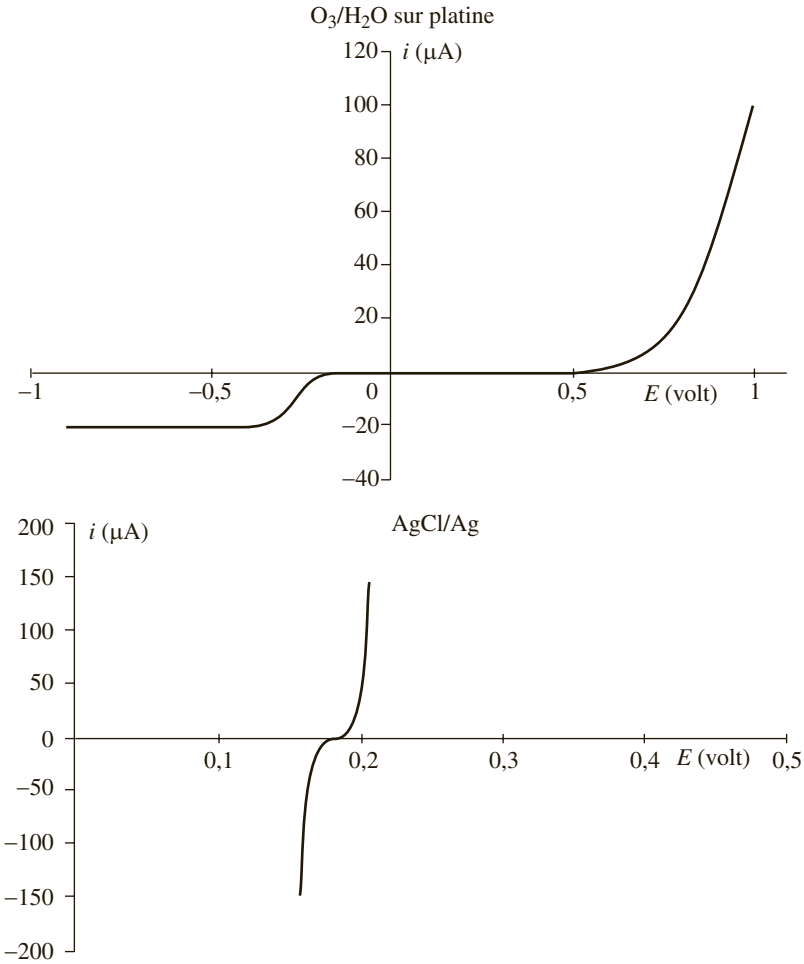
* **L'électrode de Clark (d'après Agrégation 2004)**

Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. Sa miniaturisation permet même son emploi *in vivo*.



La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse.

Les courbes intensité-potentiel relatives aux deux systèmes étudiés sont données ci-dessous :



a. Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le pH à l'intérieur de la cellule ?

b. Définir le terme «surtension». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?

c. Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies.

d. Pourquoi la tension d'électrolyse doit elle rester notablement inférieure à 1 volt ?

a. À la cathode se produit la réduction du dioxygène :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

À l'anode se produit l'oxydation de l'argent :

$$Ag = Ag^+ + e^-$$

La consommation d'ions H^+ à la cathode va entraîner une augmentation du pH de l'intérieur de la cellule.

b. La surtension correspond à la tension supplémentaire qu'il faut appliquer à l'anode (surtension anodique) et à la cathode (surtension cathodique) par rapport à la valeur du potentiel standard du couple, pour observer une réaction.

L'existence d'une surtension traduit donc un problème de cinétique au niveau des électrodes.

L'observation des deux courbes intensité-potentiel fournies dans l'énoncé montre bien que l'intensité i ne s'annule pas pour une valeur donnée de potentiel, ce qui traduit bien l'existence de surtensions. Par contre, la surtension est moindre pour le couple AgCl/Ag que pour le couple O_2/H_2O. Ceci signifie que la réaction mettant en jeu le couple AgCl/Ag est plus rapide que celle mettant en jeu le couple O_2/H_2O.

c. Nous savons que dans la partie supérieure de la courbe intensité-potentiel (valeurs de i positives), il se produit l'oxydation. Si la valeur de la tension est suffisante, c'est donc l'oxydation qui aura lieu.

Pour obtenir l'oxydation de l'argent, il faut donc que la tension soit légèrement inférieure à 0,2 V.

Par contre, pour obtenir la réduction du dioxygène, il faut se situer dans la partie inférieure de la courbe intensité-potentiel, c'est-à-dire à une valeur de tension de l'ordre de $-0{,}4$ V.

La différence de tension nécessaire est donc de l'ordre de 0,6 V. Le choix de 700 mV pour l'électrolyse se justifie donc.

d. Nous observons sur la courbe intensité-potentiel du couple O_2/H_2O que la différence de tension pour passer de l'oxydation à la réduction est de l'ordre de 1 V. Dépasser une tension d'électrolyse de 1 V pourrait donc entraîner l'oxydation de l'eau.

Exercice 14.9

* * **Préparation du zinc (d'après Capes 2006)**

Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique. L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb $PbO_{2(s)}$. L'ion sulfate n'intervient pas dans les conditions de l'électrolyse.

a. Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre lors de cette électrolyse, à chaque électrode.

b. Sachant que sur l'aluminium la surtension de réduction de l'ion H^+ est de l'ordre de -1 V et que la surtension de réduction de l'ion zinc (II) est très faible, justifier l'emploi du métal aluminium pour former la cathode.

c. Quelle caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction peut être étudiée par les courbes intensité-potentiel ?

d. Pourquoi indique-t-on l'intensité ou la densité de courant sur l'un des axes ?

e. Dessiner l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes réactions envisagées.

f. Le courant anodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Le courant cathodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Justifier l'existence d'un tel palier.

g. Justifier que la tension appliquée ne doive pas être très importante. Que se passerait-il si on appliquait une tension de l'ordre de 5 V ?
Potentiel standard à pH = 0 :
$H^+/H_{2(g)} E_1^\circ = 0{,}00$ V ; $O_{2(g)}/H_2O_{(l)} E_2^\circ = 1{,}23$ V ; $Zn^{2+}/Zn_{(s)} E_3^\circ = -0{,}76$ V ;

a. À la cathode en aluminium se produit une réduction de l'eau appartenant au couple H^+/H_2. La demi-équation électronique s'écrit :

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$$

En même temps il se produit une réduction des ions zinc II d'après la demi équation :

$$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn_{(s)}$$

À l'anode de plomb se produit l'oxydation de l'eau réducteur du couple O_2/H_2O. La demi-équation électronique s'écrit :

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+$$

b. La surtension correspond à la tension supplémentaire qu'il faut appliquer pour observer la réaction. Elle traduit donc un problème de cinétique. Le choix de la cathode en aluminium n'entraînant pas de surtension quant à la réduction du zinc, il est logique d'avoir choisi ce type d'électrode. Grâce à cette absence quasi totale de surtension, la réaction sera très facile et donc très rapide.
L'autre raison de ce choix est qu'avec une autre électrode, de platine par exemple, la surtension de H_2 est très faible. La réduction des ions H^+ aurait donc lieu avant celle des ions Zinc. Or, avec l'électrode d'aluminium, dès le début de l'électrolyse, cette dernière se recouvre d'une couche de zinc, la transformant de fait en électrode de zinc. La surtension pour H_2 est alors suffisante pour que la réduction du zinc ait lieu avant celle de l'hydrogène

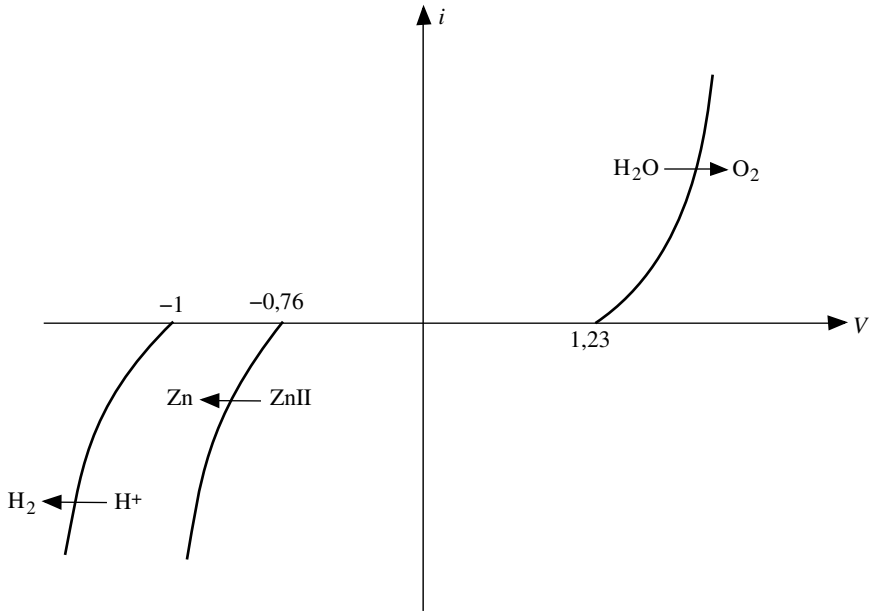
c. Comme nous l'avons déjà expliqué, les courbes intensité-potentiel nous renseignent sur la cinétique de l'électrolyse. Elles nous permettent également de connaître les éventuelles surtensions qu'il faudra appliquer aux électrodes.

d. Nous savons que pour la partie positive de la courbe, il se produit une oxydation, c'est-à-dire une production d'électrons. Au contraire, pour la partie négative c'est la réduction qui a lieu.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. Pour tracer ces courbes, il nous suffit de placer en abscisse les potentiels standards de chaque couple, en oubliant pas les éventuelles surtensions :

- Couple H^+/H_2 : le potentiel standard est de 0,00 V, mais l'énoncé nous annonce une surtension de -1 V ;
- Couple Zn^{2+}/Zn : le potentiel standard est de –0,76 V sans surtension ;
- Couple O_2/H_2O : le potentiel standard est de 1,23 V sans que nous soit annoncé une éventuelle surtension.



f. La réaction à l'anode est l'oxydation de l'eau qui est en même temps qu'un des réactifs, le solvant du milieu. Il en résulte que nous sommes toujours en très large excès d'eau, et qu'il n'y a jamais de problème de réapprovisionnement au niveau de l'électrode. Nous n'aurons donc pas de palier de diffusion.

Par contre, au niveau de la cathode où se produit la réduction du zinc, il peut se produire une raréfaction des ions zinc due à la transformation rapide de ces derniers en zinc métallique. Nous observerons alors un palier de diffusion.

g. Nous voyons que la différence de potentiel entre la courbe de réduction du zinc et celle d'oxydation de l'eau est de l'ordre de 2 V. Une faible tension suffira donc à obtenir du zinc métallique par réduction avec oxydation de l'eau.

Par contre, l'utilisation d'une tension de l'ordre de 5 V entraînerait en plus des réactions précédentes la réduction des ions H^+ avec la production de dihydrogène H_2.

Exercice 14.10

** **Préparation du dichlore par électrolyse du chlorure de sodium (d'après Mines et Ponts 2003)**

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). Celle-ci doit être traitée préalablement à l'aide de carbonate ou de chlorure de baryum afin d'éliminer les ions sulfates, puis à l'aide de soude et de carbonate de sodium pour éliminer les ions calcium, magnésium et autres ions métalliques gênants.

Il existe différents procédés :

– cellules à diaphragmes, non étudiées dans ce problème ;

– cellules à membranes ;

– cellules à cathode de mercure.

Potentiels standard E° à 25°C et à pH = 0

$E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V

$E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}39$ V

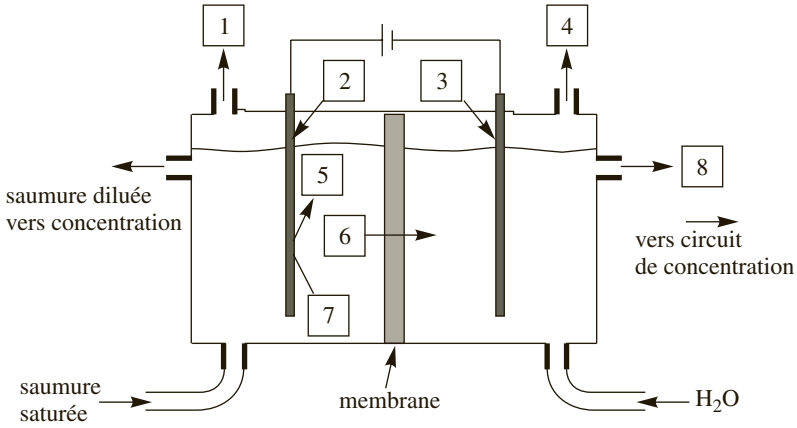
$E°(H^+/H_2) = 0{,}00$ V

$E°(Na^+/Na) = -2{,}71$ V.

a. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations l'oxydoréduction possibles à l'anode ? à la cathode ?

b. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtension au niveau des électrodes ?

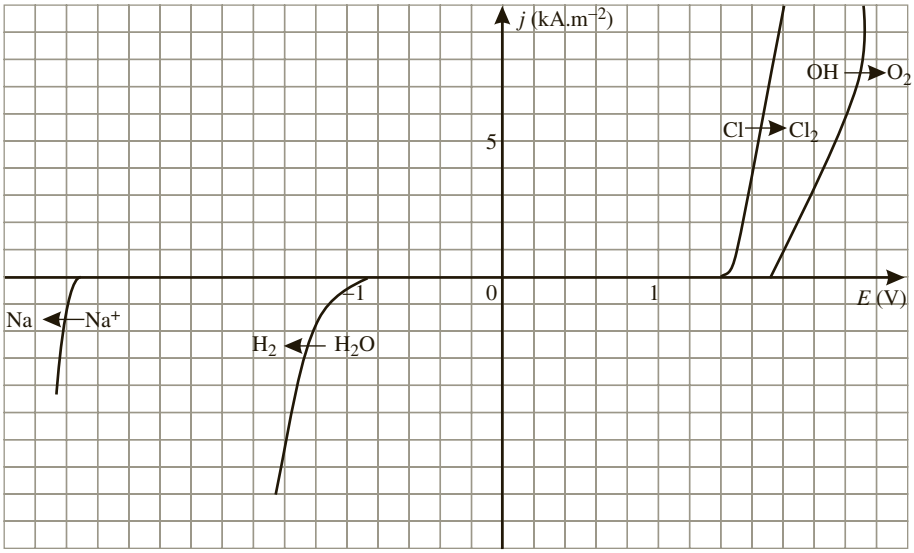
Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est représenté ci-après :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Les anodes sont de type DSA (*Dimensionally Stables Anodes*) en titane recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium, les cathodes sont en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes cationiques (perméables aux cations) très peu conductrices. Ces membranes sont des polymères perfluorosulfoniques (Nafion®) ou perfluorocarboxyliques (Flemion®).

On obtient les courbes densité de courant-potentiel suivantes :



c. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?

d. À l'aide des courbes densité de courant-potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe.

e. La densité de courant j utilisée dans ce procédé est égale à $4\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur pour ce procédé ?

Le dichlore produit sort des cellules à 90 °C. Il est saturé en vapeur d'eau. Il est donc refroidi (condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau) puis séché avec de l'acide sulfurique concentré dans des tours à garnissage. Le dichlore est transporté liquéfié, comprimé à 3,5 bar.

a. D'après le procédé mis en œuvre, nous avons dans le milieu la présence d'ions sodium Na^+, d'ions chlorure Cl^-, d'eau H_2O contenant des ions H^+ et OH^-.

L'électrolyse pourra donc entraîner les réactions suivantes :

- À l'anode pourra se produire l'oxydation de l'eau ou des ions chlorures d'après les demi-équations suivantes :

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$Cl^- = \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$$

- À la cathode pourra se produire la réduction des ions H^+ et sodium Na^+ d'après les demi-équations suivantes :

$$Na^+ + e^- = Na$$
$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$$

b. En l'absence de surtension, la réaction nécessitant la différence de potentiel correspond à la dismutation de l'eau produisant du dihydrogène H_2 et du dioxygène O_2 :

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

c. Si la différence de potentiel reste relativement modeste, la réaction la plus facile à produire correspond à l'oxydation des ions chlorure Cl^- en dichlore Cl_2, et à la réduction de l'eau en dihydrogène H_2. La réaction s'écrit alors :

$$H_2O + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + HO^-$$

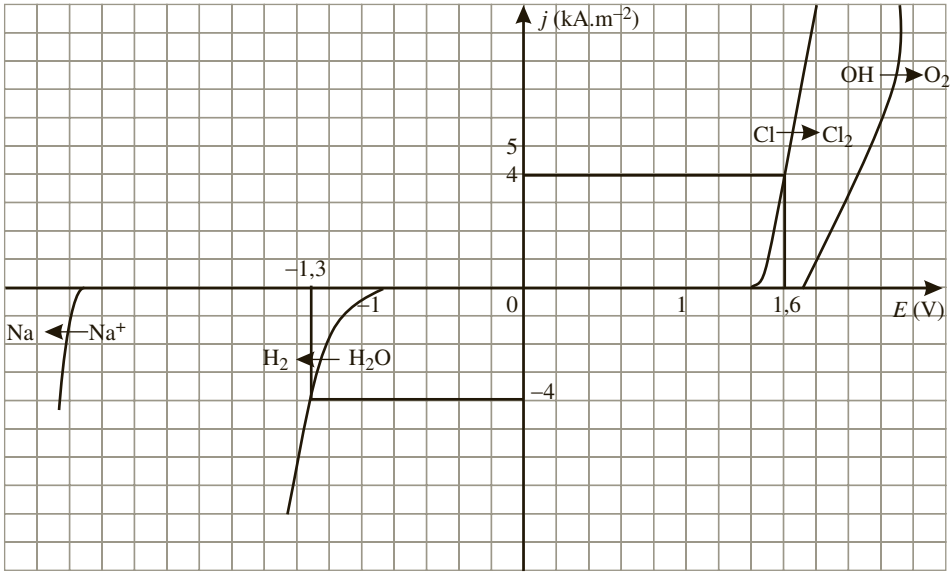
d. Grâce à la description du procédé faite dans l'énoncé, ainsi qu'avec la connaissance des réactions qui se produisent dans chaque compartiment, nous pouvons annoter le schéma de principe :

- 1 : sortie du dichlore gazeux Cl_2 ;
- 2 : électrode où se produit l'oxydation, donc l'anode DSA ;
- 3 : électrode où se produit la réduction, donc la cathode en nickel ;
- 4 : sortie du dihydrogène gazeux H_2 ;
- 5 : production du dichlore au contact de l'électrode ;
- 6 : passage à travers la membrane perméable aux cations des ions sodium Na^+ ;
- 7 : ions chlorure Cl^- ;
- 8 : sortie des ions Na^+ et HO^-, c'est-à-dire de soude.

e. Il suffit de reporter sur les courbes intensité-potentiel la valeur de densité de courant de 4 $kA \cdot m^{-2}$ pour lire la différence de potentiel nécessaire pour que l'électrolyse soit réalisée.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Nous observons donc que la tension doit être de l'ordre de 2,9 V pour que l'électrolyse ait lieu.



Polymères 15

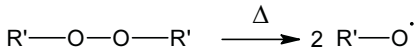
Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'une addition radicalaire ?

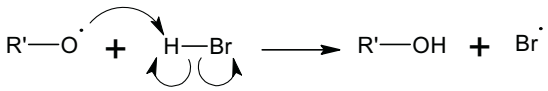
Ces réactions ne peuvent avoir lieu qu'avec une activation photochimique, thermique, ou avec la présence de réactifs engendrant des radicaux libres (tels que les peroxydes). Les radicaux libres présentent des électrons célibataires (représentés par un point dans la formule), ce qui en fait des espèces très réactives.

Nous allons décrire le mécanisme d'une addition radicalaire en présence d'un peroxyde et du bromure d'hydrogène :

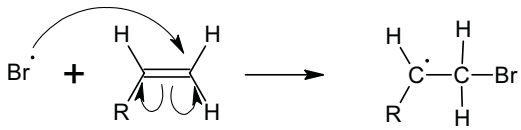
Initiation :

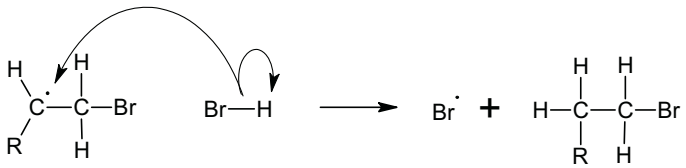


Transfert :

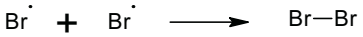


Propagation :





Terminaison :



Les additions radicalaires obéissent-elles à la même régiosélectivité que les additions électrophiles ?

Les additions radicalaires obéissent à une régiosélectivité différente connue sous le nom d'effet Karasch. Avec un réactif hydrohalogéné HX, l'atome d'hydrogène

se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, donc le plus substitué. Il s'agit donc d'un effet anti-Markovnikov.

Qu'est ce qu'un polymère ?

Les polymères sont des macromolécules créées par la répétition d'un motif élémentaire appelé monomère. Ces monomères sont ensuite liés pour former le polymère.

On définit ainsi le degré de polymérisation comme étant le nombre de monomères constituants le polymère.

Il existe deux grands types de réactions aboutissant à la formation d'un polymère :

• Polymérisation radicalaire :

On retrouve les étapes classiques de ce type de réaction, l'initiateur étant souvent un peroxyde *ROOR*.

Initiation : $$ROOR \xrightarrow{\Delta} 2RO^{\bullet}$$

Transfert : $$RO^{\bullet} + M \longrightarrow ROM^{\bullet}$$

où M désigne le monomère.

Propagation : $$ROM^{\bullet} + M \longrightarrow RO\,(M)_2^{\bullet}$$
$$RO\,(M)_2^{\bullet} + M \longrightarrow RO\,(M)_3^{\bullet}$$
$$RO\,(M)_x^{\bullet} + M \longrightarrow RO\,(M)_{x+1}^{\bullet}$$

Terminaison : $$RO\,(M)_y^{\bullet} + ROM_x^{\bullet} \longrightarrow P_{x+y}$$

où P désigne le polymère.

• Polymérisation anionique :

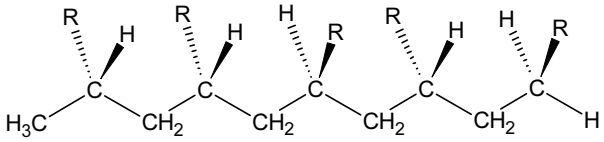
Cette polymérisation fait appel à des carbanions (carbones négatifs) qui vont attaquer l'un des deux carbones de la double liaison pour engendrer le polymère.

À quoi correspond la tacticité d'un polymère ?

La tacticité concerne l'étude de la stéréochimie du polymère. Si l'on considère un monomère de formule R-CH=CH_2, lors de la polymérisation, le groupement R peut se positionner de trois manières différentes :

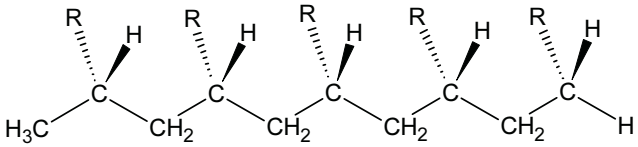
• Polymère atactique :

Le groupement R est positionné au hasard.



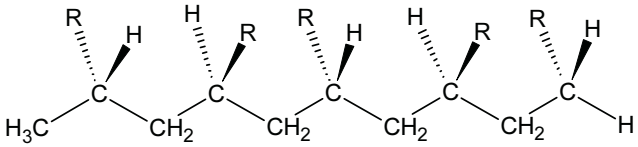
• Polymère syndiotactique :

Le groupement R a toujours la même configuration.



• Polymère isotactique :

Le groupement R est alterné régulièrement.



Quels sont les principaux polymères ?

Le tableau ci-dessous reprend les caractéristiques des principaux polymères :

Formule	Nom	Symbole	Usages
$\left[CH_2\text{-}CH_2\right]_n$	Polyéthylène	PE	Pellicules
$\left[CH(CH_3)-CH_2\right]_n$	Polypropylène	PP	Plastiques antichocs (valises,...)
$\left[CH(NH_2)-C(=O)-CH_2\right]_n$	Polyacrylamide	PA	Tissus synthétiques
$\left[CH_2-CH(C_6H_5)\right]_n$	Polystyrène	PS	Emballages
$\left[CH(C(=O)O-CH_3)-CH_2\right]_n$	Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	Plexiglas
$\left[CH(Cl)-CH_2\right]_n$	Polyvinyle chlorure	PVC	Tuyauteries

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

Qu'est ce que la copolymérisation ?

Contrairement à la polymérisation qui engendre un polymère à partir d'un seul et même monomère, la copolymérisation s'effectue à partir de monomères différents.

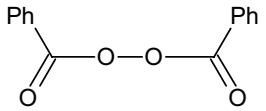
Exercice 15.1

* **Étude de quelques réactions d'addition (d'après BTS chimie 2005)**

On fait réagir le bromure d'hydrogène sur le propène en présence de peroxyde de benzoyle.

a. Donner la formule semi-développée du produit obtenu ?

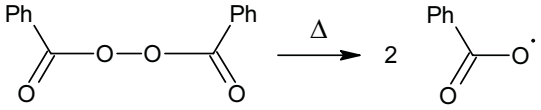
b. Justifier sa formation en écrivant le mécanisme de la réaction.
On rappelle que la formule semi-développée du peroxyde de benzoyle est :



a. Le produit formé est le 1-bromopropane :

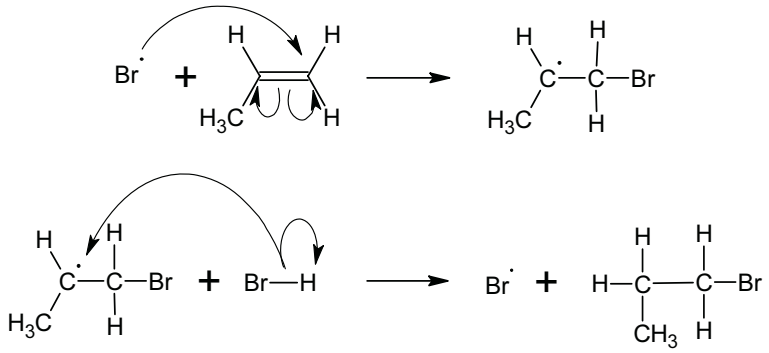
Cette réaction obéit en effet à un effet anti-Markovnikov appelé effet Karasch : l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné.

b. Le mécanisme est celui d'une addition radicalaire :
Initiation :

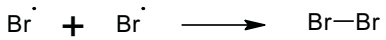


Transfert :

Propagation :



Terminaison :



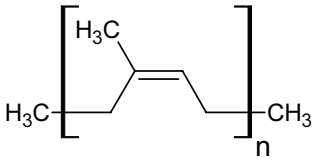
Exercice 15.2

* Étude des terpènes (d'après BTS chimie 2004)

Les terpènes sont des composés organiques naturels, très volatils contenant habituellement dix, quinze ou vingt atomes de carbone. Ils sont biosynthétisés suite au couplage d'au moins deux entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités ressemble à celle du 2-méthylbuta-1,3-diène (isoprène).

Les terpènes sont utilisés dans l'industrie des parfums (essence de lavande, rose), comme insecticides (acide chrysanthémique), comme condiments (extrait de clous de girofle) ou encore comme solvants (la térébenthine).

Le caoutchouc naturel produit par l'Hévéa est un polymère de l'isoprène (ou 2-méthylbuta-1,3-diène), appelé polyisoprène et de formule :



a. Représenter la formule semi-développée du monomère du polyisoprène.

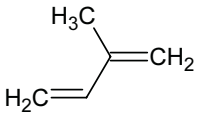
b. Écrire la formule semi-développée du motif de ce polymère.

c. Préciser la configuration des doubles liaisons de ce polymère.

d. Expliquer ce que l'on appelle vulcanisation du caoutchouc.

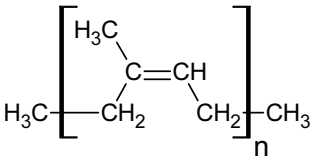
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

a. Le monomère correspond au 2-méthylbutan-1,3-diène :



isoprène

b. Il suffit de reprendre la formule du polymère donnée dans l'énoncé et d'en donner la formule semi-développée :



c. Les doubles liaisons sont en configuration (Z).

d. Il s'agit de la réaction de polymérisation du monomère en présence de soufre, ce qui assure les propriétés mécaniques du caoutchouc.

Exercice 15.3

* * **Une application du dichlore en chimie organique : le polychlorure de Vinyle (d'après Mines et Ponts 2003)**

A – Synthèse du chlorure de vinyle (ou chloroéthène)

Une des plus importantes applications de la fabrication du dichlore est son utilisation dans la synthèse du chlorure de vinyle puisqu'elle représente 25 % de son utilisation. Sa production mondiale est de l'ordre de 20 millions de tonnes par an. La première étape consiste à effectuer la chloration de l'éthylène (éthène).

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction (réaction (1)) ainsi que son mécanisme en supposant qu'il s'agit du même que celui de la bromation de l'éthylène.

b. Quel est le nom de la molécule **A** obtenue ?

c. Que peut-on dire sur l'aspect stéréochimique de ce type de réaction ?

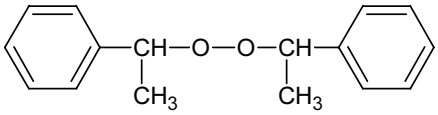
En fait, cette étape est effectuée en phase liquide à 60 °C en présence d'un catalyseur qui augmente la sélectivité. La seconde étape consiste à éliminer HCl du composé **A** à 500 °C sous une pression de 12 bars, par un mécanisme radicalaire, pour obtenir le chlorure de vinyle.

d. Écrire l'équation-bilan de cette réaction (réaction (2)).

B – Synthèse du polychlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle est utilisé comme monomère pour la synthèse du polychlorure de vinyle.

e. Donner le mécanisme radicalaire de la polymérisation de chlorure de vinyle en supposant que c'est le même que celui du styrène. L'amorceur radicalaire utilisé est le peroxyde de dibenzoyle représenté ci-dessous.



f. Quels sont les types de stéréorégularité que l'on observe dans les polymères ? Les illustrer sur l'exemple du polychlorure de vinyle.

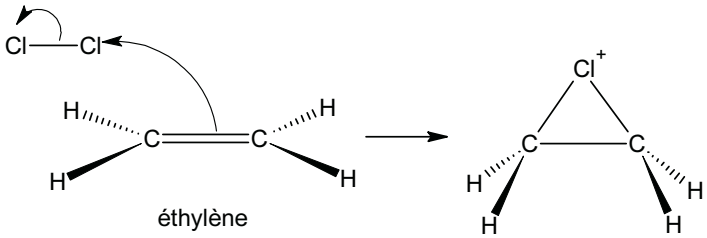
g. Quel symbole est utilisé pour le polychlorure de vinyle ?

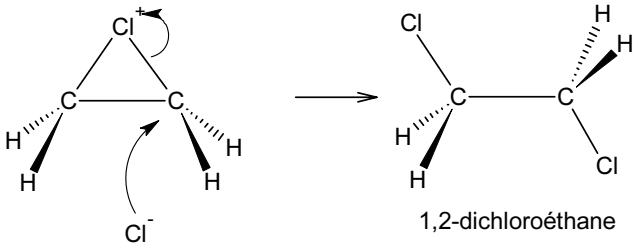
h. Citer quelques applications de ce polymère.

a. Il s'agit d'une chloration d'un alcène :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow Cl\text{ - }CH_2\text{- }CH_2\text{- }Cl \qquad (1)$$

Le mécanisme passe par un ion ponté chloronium :





b. Le produit obtenu est donc le 1,2-dichloroéthane.

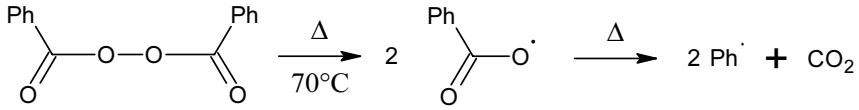
c. Nous savons que le passage par un ion ponté oblige à une attaque en anti, c'est pourquoi les réactions de dihalogénation sont souvent stéréosélectives, voire stéréospécifiques. Mais ici ce n'est pas le cas, car le composé formé ne présente pas de stréoisomères (absence de carbones asymétriques). Un seul composé est donc formé.

d. Nous obtenons l'équation suivante pour la synthèse du chlorure de vinyle :

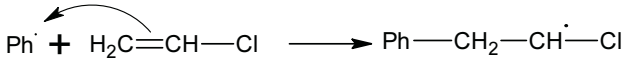
$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl \rightarrow HCl + Cl\text{-}CH{=}CH_2 \qquad (2)$$

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

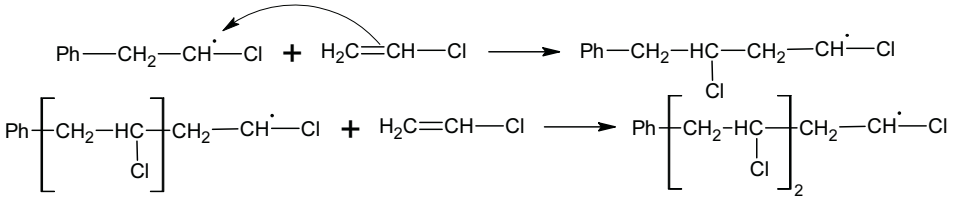
e. Le mécanisme de polymérisation radicalaire obéit aux étapes classiques en présence d'un peroxyde (nous choisissons ici le peroxyde de benzoyle) :
Initiation :



Transfert :

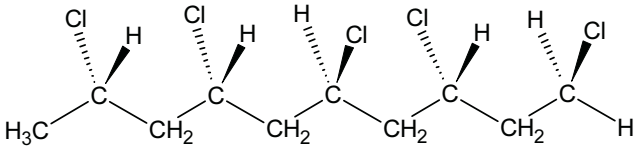


Propagation :

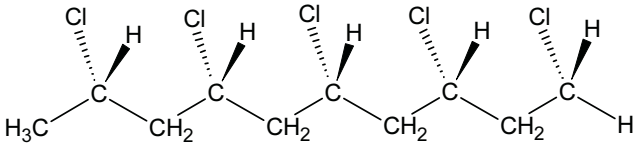


Terminaison : deux chaînes en cours de polymérisation réagissent entre elles pour donner du polychlorure de vinyle.

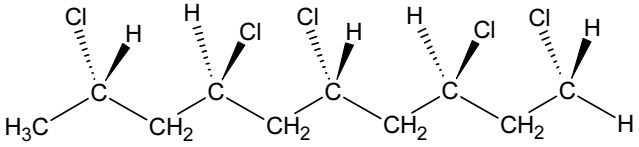
f. Nous savons qu'il existe théoriquement trois types de stéréorégularité pour les polymères ; décrivons-les pour le chlorure de vinyle :
Polymère atactique : l'atome de chlore est positionné au hasard.



Polymère syndiotactique : l'atome de chlore a toujours la même configuration.



Polymère isotactique : l'atome de chlore est alterné régulièrement.



NB : dans le cas de la polymérisation radicalaire du polychlorure de vinyle, l'expérience montre que le polymère formé est optiquement inactif, donc atactique.

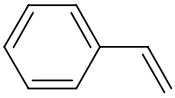
g. On utilise l'abréviation PVC (polychlorure vinyle).

h. Il est utilisé dans les tuyaux, les gaines, les armatures de fenêtres, les revêtements de sols...

Exercice 15.4

* Fabrication d'une résine (d'après Agrégation 2004)

On considère la molécule de styrène (phényléthylène).



a. La double liaison de la chaîne latérale est conjuguée avec le cycle aromatique. Expliquer ce que traduit cette notion de conjugaison.

b. Écrire le bilan global de la réaction de polymérisation du styrène, et représenter la chaîne polymérique obtenue, en précisant quel est le monomère et quel est le motif élémentaire.

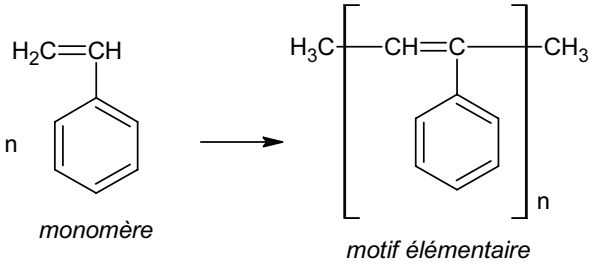
On effectue la polymérisation du styrène selon un mécanisme radicalaire.

c. Comment amorcer la réaction de polymérisation radicalaire ?

d. Écrire le mécanisme de la réaction de polymérisation radicalaire du styrène.

a. La conjugaison signifie que les électrons π des doubles liaisons se délocalisent sur l'ensemble de la structure. Ce phénomène est rendu possible par l'alternance de doubles et de simples liaisons C-C, ainsi que par la planéité de la molécule

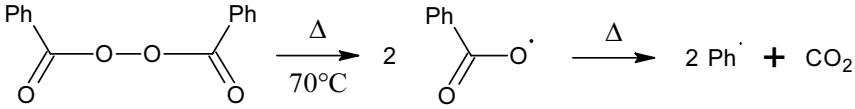
b. La polymérisation de n monomères engendre la formation du polymère qui contient alors n motifs élémentaires, comme indiqué ci-dessous :



c. Il est nécessaire d'employer un initiateur de radicaux, tel que le peroxyde de benzoyle.

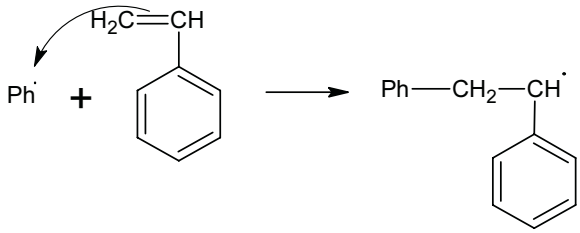
d. Le mécanisme obéit à une polymérisation radicalaire classique :

- Initiation :

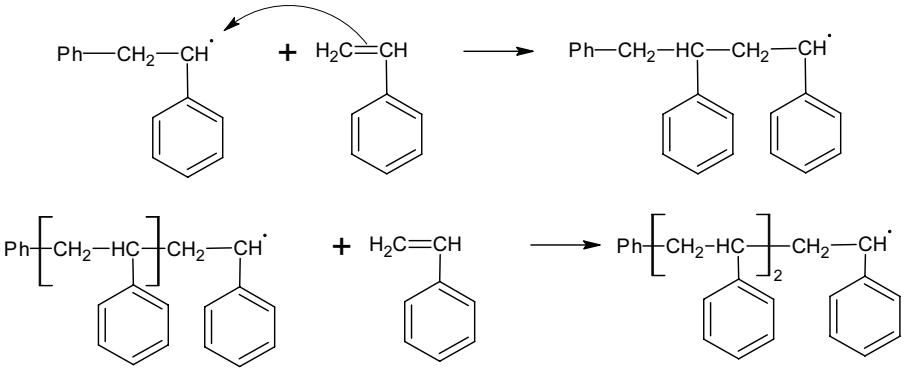


© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

- Transfert :



- Propagation :



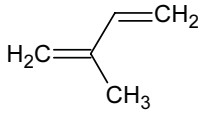
- Terminaison : deux chaînes en cours de polymérisation réagissent entre elles pour donner du polystyrène.

Exercice 15.5

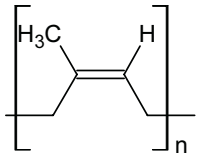
*
*

Étude du caoutchouc (d'après Capes 2003)

Le caoutchouc naturel est un hydrocarbure de formule $(C_5H_8)_n$. Il est assez résistant aux agents chimiques. Par distillation du caoutchouc, on obtient de l'isoprène de formule



L'isoprène peut ensuite se polymériser en caoutchouc :



Le caoutchouc est l'isomère dans lequel les doubles liaisons ont la configuration représentée précédemment.

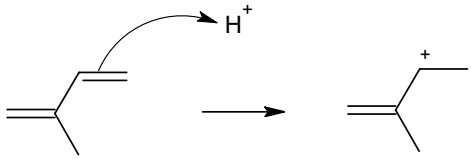
On envisage l'action d'un acide H^+ sur l'isoprène.

a. Écrire le mécanisme de formation de l'ensemble des carbocations par addition de l'acide H^+ sur l'isoprène. Comparer leur stabilité.

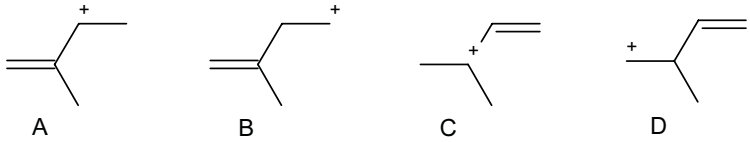
b. Écrire le mécanisme de polymérisation de l'isoprène en milieu acide.

c. Quelle est la configuration absolue des doubles liaisons ?

a. Le mécanisme général correspond à l'action du doublet π d'une des doubles liaisons avec formation d'un carbocation ; Nous présentons ci-dessous une des possibilités avec l'isoprène :



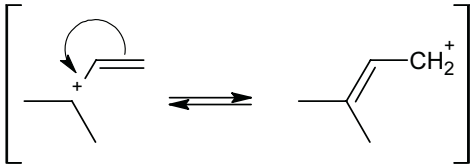
Il y a donc quatre carbocations qui peuvent être formés :



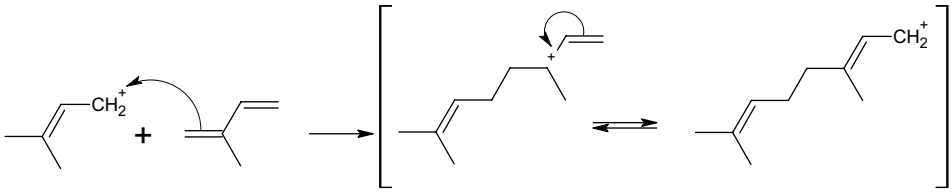
Les carbocations B et D ne peuvent pas conjuguer leur charge avec la double liaison restante, contrairement à A et C. B et D sont donc beaucoup moins stables. Le carbocation C sera le plus stable car il correspond à un carbocation tertiaire.

b. La polymérisation étudiée ici correspond à une addition électrophile du carbocation (formé par l'action de l'acide sur une unité isoprène) sur la double liaison d'une autre unité isoprène.

Nous allons considérer le carbocation dans sa forme C puisque nous savons que c'est la forme la plus stable. Le carbocation existe alors sous deux formes reliées par un équilibre de mésomérie :



Faisons maintenant agir sur l'une de ces deux formes une autre unité isoprène :



© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

La réaction de polymérisation peut alors se poursuivre avec d'autres unités isoprènes.

c. D'après les règles de Chan, Ingold et Prelog, ces doubles liaisons dans le caoutchouc sont en configuration *Z* (la chaîne carbonée principale est du même coté de la double liaison C=C).

Exercice 15.6

** **Polymérisation du butadiène (d'après Agrégation 2000)**

Le buta-1,3-diène peut donner deux polymères **D** et **E** selon que la polyaddition s'effectue en 1,2 ou en 1,4 respectivement.

a. Donner la formule plane de chacun de ces polymères. Définir les termes monomère et motif.

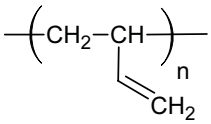
b. L'un de ces polymères peut être qualifié de syndiotactique, d'isotactique ou d'atactique. Lequel ? Définir ces trois termes.

c. L'autre polymère peut présenter un autre type d'isomérie. Laquelle ? D'après la stéréochimie la plus stable du buta-1,3-diène, quel isomère vous paraît devoir prédominer dans ce polymère ?

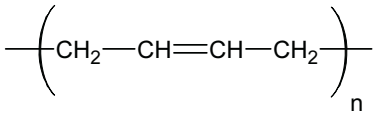
d. Donner un exemple d'amorceur de polymérisation radicalaire.

e. Donner le mécanisme de formation de **E** avec l'amorceur de la question précédente.

a. Les deux polymères **D** et **E** qui peuvent être obtenus sont les suivants :



D



E

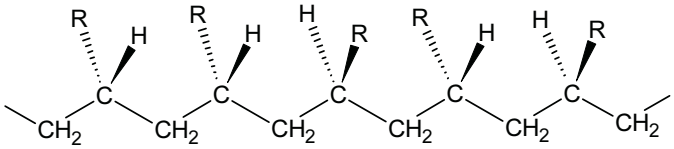
Le monomère correspond à la molécule qui subira la polymérisation, à savoir ici le buta-1,3-diène.

Le motif est la partie du polymère située entre les parenthèses et dont la répétition forme le polymère. C'est ce motif qui est répété n fois.

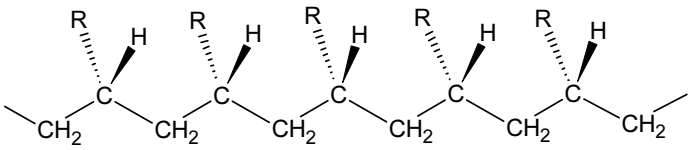
b. Les termes syndiotactique, isotactique ou atactique correspondent à la position spatiale d'un groupement R latéral comme indiqué ci-dessous :

- Polymère atactique :

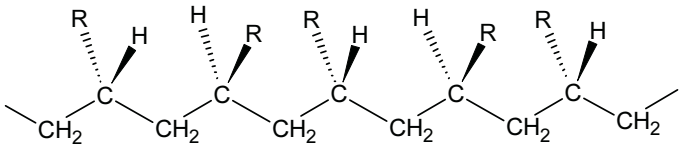
Le groupement R est positionné au hasard.



- Polymère syndiotactique :
  Le groupement R a toujours la même configuration.

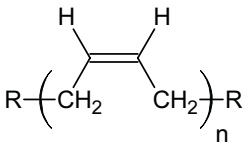


- Polymère isotactique :
  Le groupement R est alterné régulièrement.

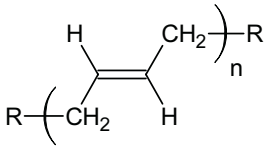


Le polymère **D** présente ce type d'isomérie car il est le seul des deux polymères à posséder une chaîne latérale R (qui est ici –CH-CH_2).

c. Au contraire, l'isomère **E** peut lui présenter une isomérie de type *Z* et *E* de par les groupements portés par la double liaison C=C.



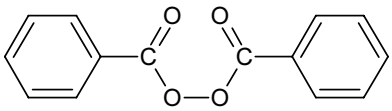
Z



E

La conformation la plus stable du buta-1,3-diène étant la conformation *E*, on devrait obtenir le polymère correspondant, ici représenté à droite.

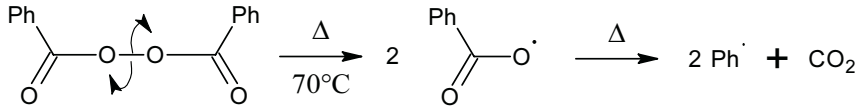
d. L'un des amorceurs les plus classiques pour les polymérisations radicalaires est le peroxyde de benzoyle.



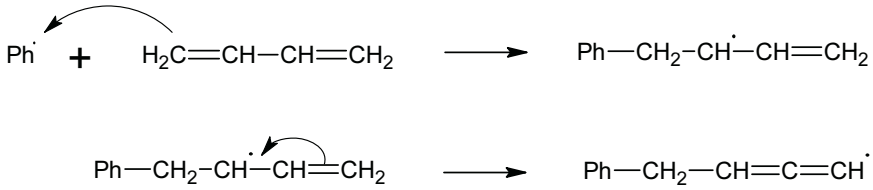
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

e. Le mécanisme est celui d'une polymérisation radicalaire classique :

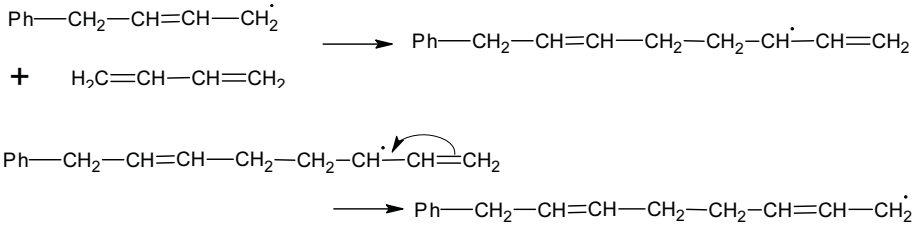
- Initiation ou amorçage :



- Transfert :



- Propagation :



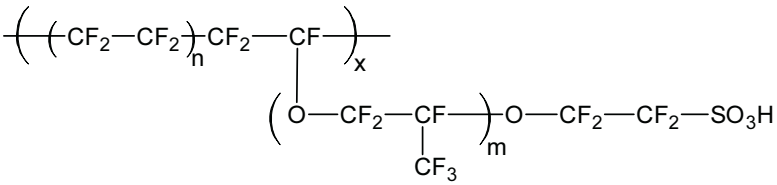
- Terminaison : deux chaînes en cours de polymérisation réagissent entre elles.

Exercice 15.7

* * * **Pile à combustible (d'après Agrégation 2006)**

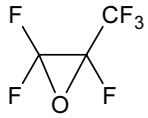
La pile à combustible est un système électrochimique permettant de convertir en travail électrique l'énergie chimique d'un combustible gazeux (ici H_2) en l'oxydant par le dioxygène.

Une cellule d'une pile se compose de deux électrodes entre lesquelles est disposée une membrane électrolyte polymère. La première membrane efficace, mise au point par la firme Dupont de Nemour, est constituée de Nafion®, polymère fluoré de structure :



a. En omettant les extrémités acides –O-CF_2-CF_2-SO_3H, montrer que ce polymère peut être considéré comme le résultat de la copolymérisation par blocs

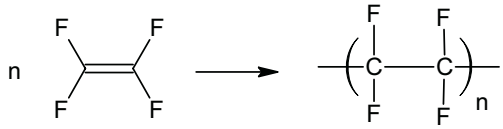
de tétrafluoroéthylène et de l'hexafluoroépoxypropane, dérivé totalement de l'oxyde de propylène, et dont la formule est donnée ci-dessous :



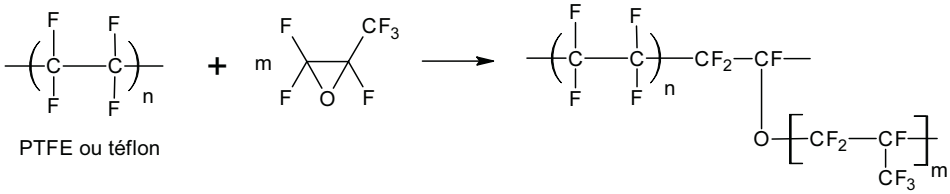
b. La polymérisation du tétrafluoroéthylène se fait par voie radicalaire, en suspension dans l'eau et sous pression, en présence de peroxydes (ROOR). Par analogie avec la formation du polyéthylène, proposer un mécanisme pour cette polymérisation radicalaire.

c. La polymérisation de l'oxyde de propylène (ou époxypropane) peut être réalisée par voie anionique. Proposer un mécanisme réactionnel décrivant l'action sur l'époxyde de propylène d'un nucléophile Nu^-. Expliquer pourquoi une petite quantité d'hydroxyde de sodium dans l'oxyde de propylène peut provoquer la polymérisation par voie anionique.

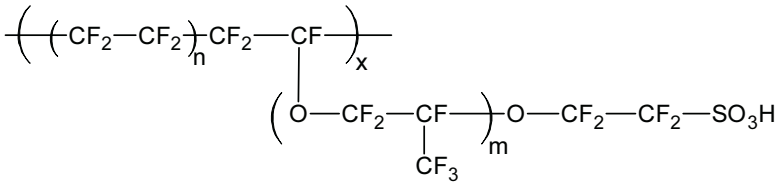
a. L'analyse de la structure de ce copolymère laisse apparaître une chaîne de formule $(CF_2\text{-}CF_2)_n$ qui correspond au polytétrafluoroéthylène (PTFE) plus connu sous le nom de téflon®, et distribué par la même firme, la société Dupont de Nemour.
La réaction de polymérisation de ce téflon peut ainsi s'écrire :



Sur cette chaîne de PTFE vient ensuite se greffer l'hexafluoroépoxypropane en lieu et place d'un des atomes de fluor.



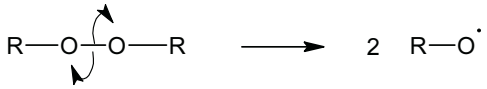
Cette greffe pouvant se reproduire plusieurs fois tout au long de la chaîne de téflon, nous obtenons au final la formule du copolymère :



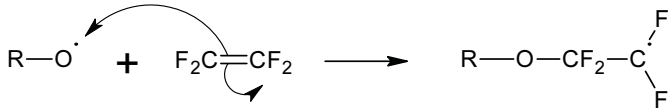
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

b. Décrivons les étapes classiques d'une polymérisation radicalaire :

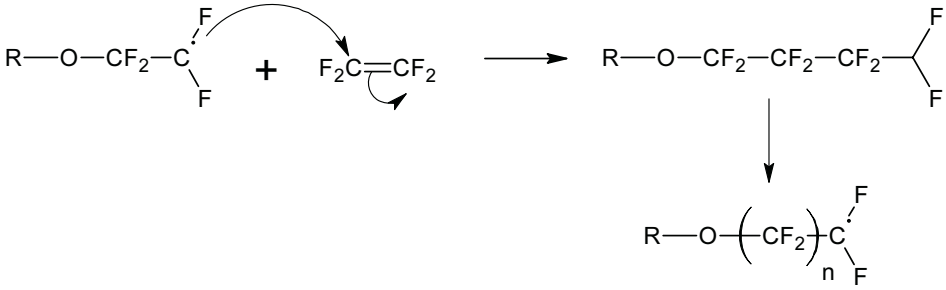
- Initiation ou amorçage :



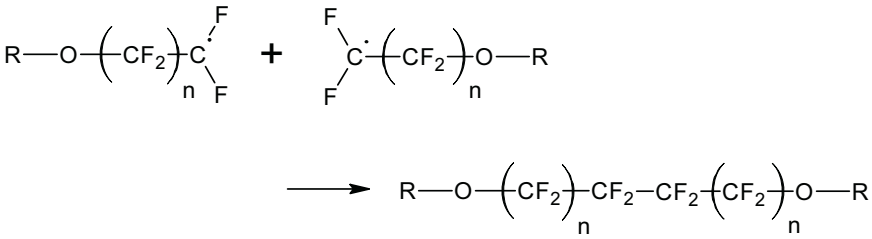
- Transfert :



- Propagation :

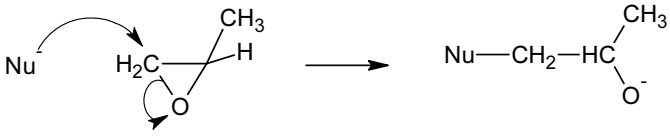


- Terminaison :

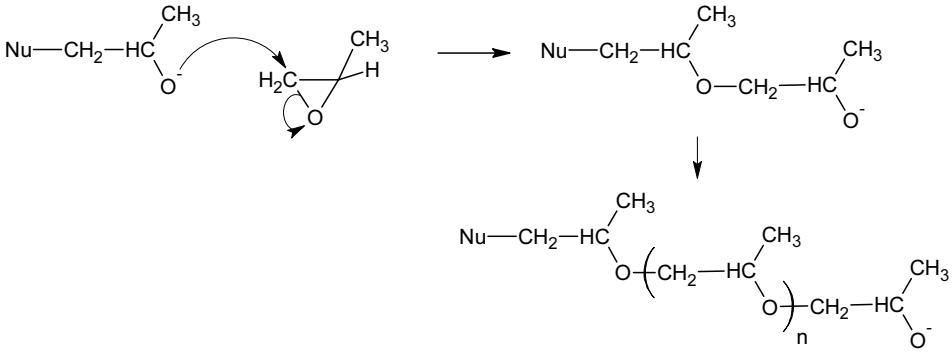


c. La polymérisation par voie anionique se fait à partir de centres actifs tels que des carbanions. Il faut donc des entités fortement nucléophiles, telles les ions hydroxydes, qui engendreront des carbanions stables au niveau de l'oxyde de propylène.

L'étape d'initiation correspond donc à l'attaque du nucléophile et la formation du carbanion. L'attaque du nucléophile OH^- en milieu basique se fait sur le carbone le moins encombré stériquement, ce qui provoque l'ouverture de l'époxyde avec formation d'un alcoolate :



Ce carbanion très réactif peut de nouveau réagir sur une molécule d'oxyde de propylène, et ce n fois :



Index

acétalisation-cétalisation, 164
acide shikimique, 96
addition radicalaire, 313
affinité chimique, 14
alcool, 102
aldéhyde, 86
aldolisation, 168
alkylation d'Hofman, 153
alliage, 224, 226
aluminium, 217
amide, 152
anhydride d'acide, 195
aromaticité, 129
atactique, 314
azéotrope, 42

banc Köfler, 193
blende, 241

carbone
    diamant, 250
    graphite, 247
cétolisation, 168
cétone, 86
chimisorption, 104
chlorure d'acyle, 195
cobalt, 223
compacité, 216
composé défini, 44
constante d'équilibre K, 15
copolymérisation, 316
courbe
    d'ébullition, 43
    de refroidissement, 41
    de rosée, 43
cristal
    covalent, 234
    ionique, 234
crotonisation, 168

diagramme homoazéotropique, 42
Diels-Alder, 115, 186
diiode, 253
diol, 105
dioxyde de carbone, 86
distillation fractionnée, 43
DNPH, 162, 193
domaine
    d'existence, 304
    d'immunité, 304
    de corrosion, 304
    de passivation, 304
dosage d'un organomagnésien, 99

effet Karasch, 313
électrolyse, 282
énergie
    de rotation, 68
    de translation, 68
    de vibration, 68
    électronique, 68
énolisation, 166
enthalpie libre molaire partielle, 1
époxyde, 86
équilibre, 1
    céto-énolique, 18, 77
ester, 196
estérification, 19
eutectique, 44

fer, 219
fonction carbonyle, 86
Friedel et Crafts, 131

gemdiol, 165
Gibbs-Duhem, 1

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit

hémiacétal, 164
hémicétal, 164
hétéroazéotrope, 42
hydroboration, 108
hydrogène, 231

identité d'Euler, 1
intermédiaire de Wheland, 130
isotactique, 315

Kékulé, 130

loi
    d'action de masse, 14
    de Le Châtelier, 16
    de modération, 15
    de Van't Hoff, 15

magnésium, 221
mélange zéotropique, 41
menthol, 95
micelle, 198

nickel
    de Raney, 104
    de Sabatier, 123

organocuprate, 98, 189
organolithien, 94
organométallique, 84
osmométrie, 4
ozone, 107

peracide, 105
peroxyde, 313
polymère, 4
Polymérisation anionique, 314
pression osmotique, 10

réactif de Grignard, 84
relation de Nernst, 281

samarium, 229
saponification, 198
silicium, 251
site interstitiel, 217
solubilité, 6, 238
syndiotactique, 315
synthèse
    d'un organomagnésien, 93
    magnésienne, 90

tacticité, 314
test
    à la liqueur de Fehling, 163
    au miroir d'argent, 163
    de Tollens, 163
théorème
    de Gibbs-Konovalov, 43
    des moments, 46
titane, 231

uranium, 218

vibration
    d'élongation, 69
    de déformation, 69

Wittig, 192

SIMON BEAUMONT

100% LICENCE

100% BTS/DUT

100% CONCOURS

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE PC

Pour assimiler le programme, s'entraîner et réussir son concours

Ce livre **d'exercices corrigés** est destiné aux élèves de deuxième année des classes préparatoires PC. Il propose un entraînement complet et progressif pour toute l'année.

Dans chaque chapitre :

- **Des rappels de cours synthétiques** formulés sous forme de questions pour réviser les notions clés.
- **Des exercices d'assimilation rapide et d'approfondissement.**
- **Des extraits d'annales** de concours récents.
- **Des corrigés complets**, où la résolution est détaillée étape par étape et où sont indiquées les **méthodes utilisées**.

Entièrement rédigé après la mise en place du nouveau programme, cet ouvrage est conçu pour accompagner les élèves durant la deuxième année de classe préparatoire et jusqu'à la **révision des oraux des concours**.

Les candidats aux concours du CAPES et de l'Agrégation pourront également y trouver une aide précieuse pour leur préparation.

Simon Beaumont
est professeur au lycée
Notre-Dame-de-la-Paix à Lille

ISBN 978-2-10-053966-6

www.ediscience.net

EdiScience