

## Chimie de l'hydrogène

**Données :**

**Numéro atomique et masse molaire atomique :**

Élément	H	Li	C	N	O	Al	P	Cl	Rh	Pd
Z	1	3	6	7	8	13	15	17	45	46
Masse molaire / g.mol <sup>-1</sup>	1,0	6,9	12,0	14,0	16,0	27,0	31,0	35,5	102,9	106,4

**Donnée cristallographique :** palladium, paramètre de maille :  $a = 388$  pm

**Données thermodynamiques à 298 K :**

	CO(g)	CH <sub>4</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 110,5	- 74,8	- 393,5		- 241,8	
$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	197,6	186,2	213,8	130,6	188,8	205,1

**Constantes thermodynamiques à 298 K**

**Constantes d'acidité**

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 \quad pK_{a2} (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0 \quad pK_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8$$

**Constante de solubilité**

$$pK_s (\text{CuS}) = 35,2$$

**Potentiels standard par rapport à l'ESH**

$$E_1^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})) = 0,14 \text{ V} \quad E_2^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = 0,17 \text{ V} \quad E_3^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_4^0 (\text{HSO}_4^-/\text{S}) = 0,34 \text{ V} \quad E_5^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} \quad E_6^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) = - 2,71 \text{ V}$$

**Constantes :**

$$\text{On posera : } \alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V, à } 298 \text{ K}$$

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

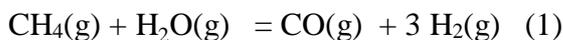
$$\text{Constante d'Avogadro : } N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers. Sur Terre, à l'état naturel, il n'est pas présent sous forme de corps pur mais se retrouve principalement sous forme d'oxyde (eau) et d'hydrocarbures. Il est envisagé d'utiliser le dihydrogène comme molécule pour le stockage de l'énergie, par exemple, son utilisation comme carburant pour les véhicules automobiles serait un moyen pour réduire la pollution dans les grandes villes. Le dihydrogène peut être utilisé comme carburant dans un moteur à explosion ou être exploité pour alimenter une pile à combustible qui permettra une motorisation électrique. Malgré ces possibles avantages, l'utilisation du dihydrogène en dehors de l'industrie chimique est peu répandue en raison des problèmes de sécurité et de distribution que ce « carburant » pose. Nous allons étudier certains aspects de la chimie de cet élément.

## I. Production du dihydrogène

Le dihydrogène est produit industriellement très majoritairement (95 %) par des réactions de vaporeformage qui consistent à faire réagir, à haute température, un hydrocarbure ou du charbon avec de l'eau. Dans le cas du méthane, les équations des réactions des principales transformations sont les suivantes :



et



1. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K de chacune des réactions (1) et (2).

On détermine d'abord les valeurs de  $\Delta_f H^\circ(i)$  – avec la loi de Hess – et de  $\Delta_f S^\circ(i)$  à  $T = 298 \text{ K}$ , avec  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  car  $\text{H}_2(\text{g})$  est l'état standard de référence de l'hydrogène à  $T = 298 \text{ K}$ .

$$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 206,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(2) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -41,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = S^\circ(\text{CO}(\text{g})) + 3 \times S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 214,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(2) = S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -42,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Il vient :

$$\Delta_r G^\circ(1) = \Delta_r H^\circ(1) - T \times \Delta_r S^\circ(1) = 206,1 - 298 \times 0,2144 \simeq 142,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(2) = \Delta_r H^\circ(2) - T \times \Delta_r S^\circ(2) = -41,2 + 298 \times 0,0420 \simeq -28,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Définir la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  de la réaction (1) et calculer sa valeur numérique à 298 K. Conclure.

Par définition  $\Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln(K_1^\circ)$  donc à 298 K,  $K^\circ(1) = 1,1 \cdot 10^{-25}$ . La réaction est très fortement défavorisée thermodynamiquement.

3. Indiquer l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur les équilibres (1) et (2). En précisant les approximations effectuées, calculer  $K_1^\circ$  à 1150 K.

On considère que  $\Delta_r H^\circ(i)$  et  $\Delta_r S^\circ(i)$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) sont indépendants de la température entre 298 K et 1150 K. D'après la loi de van 't Hoff :

$$\frac{d(\ln K_i^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(i)}{RT^2}$$

Comme  $\Delta_r H^\circ(1) > 0$  et  $\Delta_r H^\circ(2) < 0$  entre 298 K et 1150 K, une augmentation de température provoquera une augmentation de  $\xi_{eq}(1)$  et une diminution de  $\xi_{eq}(2)$ .

$$\text{De plus, } K_1^\circ(1150 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{206100 - 1150 \times 214,4}{8,31 \times 1150}\right) \approx 69.$$

4. Indiquer l'effet d'une augmentation de pression totale, à température et volume constants, sur l'équilibre (1).

Afin de faire varier la pression à volume et température constants, il faut augmenter la quantité de matière.

Cas de l'ajout un constituant inerte : Les pressions partielles des constituants actifs ne varient pas, le quotient réactionnel ne varie donc pas et le système est toujours à l'équilibre.

Cas de l'ajout une espèce active :  $K^\circ(1) = Q_{eq} = \frac{(n_{H_2})^3 n_{CO}}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{RT}{P^\circ V}\right)^2$ . Si, à partir d'un état d'équilibre, on ajoute un réactif alors  $Q' > K^\circ(1)$  et le système évolue dans le sens direct. Si, à partir d'un état d'équilibre, on ajoute un produit alors  $Q' < K^\circ(1)$  et le système évolue dans le sens indirect.

5. En déterminant la variance du système chimique, montrer qu'il est possible d'atteindre les deux équilibres simultanément.

Il a 7 paramètres intensifs :  $T, P$  et 5 fractions molaires :  $x_{CH_4}, x_{H_2O}, x_{CO}, x_{CH_4}$  et  $x_{H_2}$ .

Il y a 3 relations entre ces paramètres intensifs : deux conditions d'équilibre  $Q_r(eq) = K^\circ(T)$  pour les réactions 1 et 2, et  $\sum_i x_i = 1$  pour la phase gazeuse. Donc la variance  $\nu = 7 - 4 = 3$ .

Il est donc possible de choisir trois paramètres sans entraîner de rupture d'équilibre (en atteignant les deux équilibres simultanément). Ces paramètres sont classiquement  $P, T$  et  $x_{CH_4}$ .

6. Indiquer l'effet de l'introduction de diazote sur l'équilibre (1) à pression et température constantes.

$$\text{À l'équilibre : } Q_{r,1} = \frac{a(CO) \times a^3(H_2)}{a(CH_4) \times a(H_2O)} = \frac{P_{(CO)} \times P_{(H_2)}^3}{P_{(CH_4)} \times P_{(H_2O)}} \times \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^2 = K^\circ_1(T)$$

$$\text{Or } Q_{r,1} = \frac{x_{\text{CO}} \times x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}} \times \left( \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right)^2 = \frac{n_{\text{CO}} \times n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} \times n_{\text{H}_2\text{O}} \times (n_{\text{tot}})^2} \times \left( \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right)^2$$

Si on introduit du diazote à  $P = P_{\text{tot}}$  et  $T$  constants, seul  $n_{\text{tot}}$  augmente et donc  $Q_{r,1}$  diminue si bien qu'avant évolution du système,  $Q_{r,1} < K^\circ_1(T)$ . D'après le critère d'évolution spontanée à  $T$  et  $P$  constantes,  $\Delta_r G \times d\xi < 0$ . Or  $\Delta_r G_1 = \Delta_r G^\circ_1 + RT \times \ln Q_{r,1} = RT \times \ln \frac{Q_{r,1}}{K^\circ_1(T)} < 0$  donc  $d\xi > 0$  i.e. le système évolue dans le sens direct.

La composition (en % molaire) du mélange à la sortie du réacteur ( $P = 3$  MPa,  $T = 1150$  K) est donnée dans le tableau suivant :

Espèce chimique	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
% molaire	50	8	6,5	2	34,5

7. Proposer une démarche pour retrouver les proportions initiales en fonction de cet état final. Définir et déterminer la valeur du taux de conversion du méthane.

Tableau d'avancement

Espèce chimique	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
	$3 \xi_1 + \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	$\xi_2$	$n(\text{CH}_4) - \xi_1$	$n(\text{H}_2\text{O}) - \xi_1 - \xi_2$
Mole	50	8	6,5	2	34,5

Donc  $\xi_2 = 6,5$  mol ;  $\xi_1 = 14,5$  mol ;  $n(\text{CH}_4) = 16,5$  mol et  $n(\text{H}_2\text{O}) = 55,5$  mol soit %CH<sub>4</sub> = 23 et %H<sub>2</sub>O = 77.

Le taux de conversion du méthane est  $\tau = (n(\text{CH}_4)_i - n(\text{CH}_4)_f) / n(\text{CH}_4)_i$  soit 87,9%

8. Une source de chaleur est nécessaire pour maintenir constante la température d'un réacteur où se déroule la réaction (1). En supposant que le transfert thermique est assuré par combustion du méthane ( $\Delta_r H^\circ_{\text{comb}}(\text{CH}_4(\text{g})) = -802,3$  kJ.mol<sup>-1</sup>), calculer la masse minimale de dioxyde de carbone produite par gramme de dihydrogène obtenu (détailler les étapes du raisonnement et justifier les relations utilisées). Commenter le résultat obtenu.

La masse minimale de CO<sub>2</sub> produite par gramme de H<sub>2</sub> obtenu correspond à la situation où la réaction (3) permet de maintenir constante la température du réacteur où a lieu la réaction (1).

Système thermodynamique étudié : S = {réacteur dans lequel a lieu la réaction (1) au contact d'un réacteur dans lequel a lieu la réaction (3)}.



On peut supposer de plus que le système S évolue de manière adiabatique et à pression extérieure constante (notée  $P$ ), qu'à l'état initial et à l'état final le contenu des deux réacteurs est à la même température (notée  $T$ ).

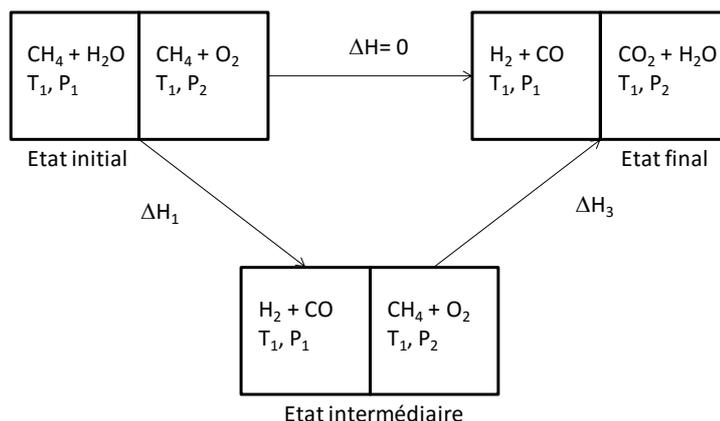
Comme  $H$  est une fonction d'état :  $\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_3 = \Delta_r H^\circ_1 \times \xi_1 + \Delta_r H^\circ_3 \times \xi_3$

D'où :

$$\xi_3 = -\frac{\Delta_r H^\circ_1}{\Delta_r H^\circ_3} \times \xi_1$$

Donc  $\frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2}} \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{\xi_3}{3\xi_1} \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}} = -\frac{\Delta_r H^\circ_1}{3\Delta_r H^\circ_3} \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}} = 1,84$  soit 1,84 gramme supplémentaire de CO<sub>2</sub> produit par gramme de dihydrogène obtenu.

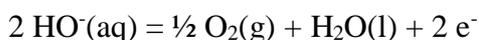
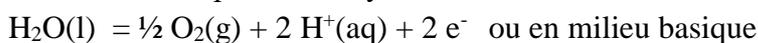
Il est donc important de prendre en compte l'ensemble des étapes de la synthèse du dihydrogène afin de savoir si ce carburant peut permettre de réduire les émissions de dioxyde de carbone.



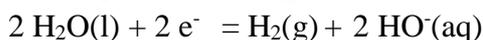
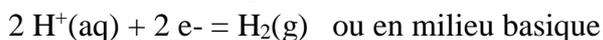
Un deuxième mode de synthèse du dihydrogène est utilisé industriellement, même s'il ne représente seulement que 5 % de la production totale : il s'agit de l'électrolyse de l'eau. Pour limiter les pertes énergétiques, il est indispensable d'optimiser ce procédé. Afin d'assurer une bonne conduction électrique de la solution, la transformation est réalisée en milieu fortement alcalin obtenu par ajout de soude dans l'électrolyseur.

9. En supposant les couples redox rapides, écrire les équations des réactions possibles à chacune des électrodes. En déduire le bilan de l'électrolyse si les deux électrodes sont en platine.

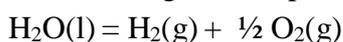
À l'anode, il se produit l'oxydation de l'eau :



À la cathode, il se produit la réduction l'eau :



La réaction globale a pour équation :



10. Démontrer que  $\frac{d(E)}{dT} = \frac{\Delta_r S}{nF}$ ,  $E$  étant la tension aux bornes de la cellule et  $n$  le nombre d'électrons échangés. Que pouvez-vous en conclure ?

Considérons tout d'abord la situation à courant nul :

pour la réaction de la question 9,  $\Delta_r G = nF(E_a - E_c)$  avec  $n = 2$

Or  $\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -\Delta_r S$  donc  $\frac{d(E_a - E_c)}{dT} = -\frac{\Delta_r S}{nF}$ . Si on pose  $E = E_c - E_a < 0$  il vient  $\frac{d(E)}{dT} = \frac{\Delta_r S}{nF}$ .

Remarque : si on pose  $E = E_a - E_c > 0$ , on a bien-sûr  $\frac{d(E)}{dT} = -\frac{\Delta_r S}{nF}$ .

Si on considère la cellule en fonctionnement ( $i > 0$ ),  $E(i > 0) > E(i = 0)$  : il sera possible de changer la tension minimale à appliquer en faisant varier la température de la solution électrolysée.

11. Dans la pratique, l'électrolyse est effectuée à haute température ( $\theta = 120^\circ\text{C}$ ). Justifier ce choix.

Lors l'électrolyse de l'eau, il y a une augmentation de la quantité de matière gazeuse donc  $\Delta_r S$  est positif. D'après la question 10, travailler à haute température réduit la tension minimale à appliquer aux bornes de la cellule. Cela augmente aussi les vitesses des réactions aux électrodes.

## II. Purification du dihydrogène

Le dihydrogène produit par vaporéformage peut contenir des impuretés provenant du gaz naturel utilisé. Pour l'utilisation ultérieure du dihydrogène, il est nécessaire de les éliminer. La méthode la plus courante est décrite dans le document 1 ci-dessous.

L'adsorption modulée en pression ou PSA (*Pressure Swing Adsorption*) est le procédé le plus répandu pour la production industrielle du dihydrogène à très haute pureté, pouvant atteindre 99,9999 %. Ce procédé est basé sur le phénomène d'adsorption, qui est un phénomène d'interaction entre des molécules en phase fluide et un solide adsorbant. L'intensité de ces interactions varie avec la nature des molécules et du solide adsorbant. Dans le cas de la production du dihydrogène par adsorption, les molécules d'impuretés (azote, mono et dioxyde de carbone, hydrocarbures légers, chlorure d'hydrogène...) présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant. Les impuretés étant retenues (adsorbées) sélectivement par l'adsorbant, le dihydrogène peut être purifié.

Plus la pression partielle d'une espèce à adsorber est élevée en phase gazeuse, plus le solide adsorbant est chargé en cette espèce. Ainsi, en jouant sur les pressions partielles des impuretés en phase gazeuse, il est possible de faire varier les quantités d'impuretés adsorbées.

D'un point de vue pratique, une fois l'adsorbant saturé d'impuretés, il doit être régénéré (par désorption) ; c'est pourquoi le procédé fonctionne en mode cyclique. La régénération se fait alors en baissant la pression en phase gazeuse, de manière à baisser les pressions partielles en impuretés, et donc les désorber. La désorption des impuretés entraîne la perte d'une partie du dihydrogène produit dans la purge.

Généralement plusieurs solides adsorbants différents sont utilisés sous forme de couches successives : gels de silice, charbons actifs et zéolithes.

Document 1 : Méthode de purification des gaz, « Les techniques de l'ingénieur » J6368, C. Boyer 2012

12. Indiquer, pour  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCl}$ , le type d'interaction entre ces espèces et le solide adsorbant. Montrer la nécessité de travailler avec des solides de natures différentes.

Les impuretés sont physisorbées sur le solide lors de purifications (il n'y a pas de formation de liaisons covalentes entre la colonne et l'adsorbant). Il faut augmenter l'interaction de ces impuretés avec le solide sans favoriser l'adsorption du dihydrogène. Pour retenir les molécules qui peuvent former des liaisons hydrogène comme HCl, il est utile d'avoir un solide qui favorise ce type d'interaction, en ayant par exemple des groupes OH en surface. Pour les molécules apolaires comme CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, il faut des supports qui favorisent les interactions de van der Waals de type dipôle/dipôle (permanent ou non).

13. Expliquer l'observation : « les molécules d'impuretés présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant ».

La molécule de dihydrogène est apolaire et moins polarisable que les molécules d'impuretés puisque le nuage électronique est plus petit. La valeur des forces de van der Waals molécules/adsorbant (dipôle permanent/dipôle induit et dipôle instantané/dipôle induit) augmente avec la polarisabilité de la molécule. Le dihydrogène sera donc la molécule pour laquelle l'interaction avec la surface sera la plus faible.

14. Justifier l'influence de la pression dans l'équilibre gaz/molécule adsorbée. Expliquer comment ce résultat est mis à profit dans le procédé de purification.

Considérons l'équilibre gaz/molécule adsorbée :

$$i(g) = i(ads)$$

$$\text{À l'équilibre : } Q_r = \frac{a(i_{ads})}{a(i_g)} = K^\circ(T) \Leftrightarrow a(i_{ads}) = K^\circ(T) \times \frac{P_i}{P^\circ}$$

Le système évolue dans le sens de l'adsorption lors d'une augmentation de pression. L'adsorption des molécules se fait donc à haute pression, et donc à haute pression partielle pour les impuretés. Le passage du gaz en sens inverse et à basse pression entraîne une évolution du système dans le sens de la désorption des molécules et ce qui régénère la colonne.

### III. Stockage du dihydrogène

Une difficulté importante pour l'utilisation du dihydrogène comme vecteur d'énergie est le stockage. Plusieurs méthodes sont possibles. Nous allons étudier les propriétés d'un stockage sous forme d'hydrure métallique.

Le palladium cristallise dans une maille cubique à faces centrées de paramètre  $a$ .

15. Indiquer quelle est la coordinence du palladium dans le métal.

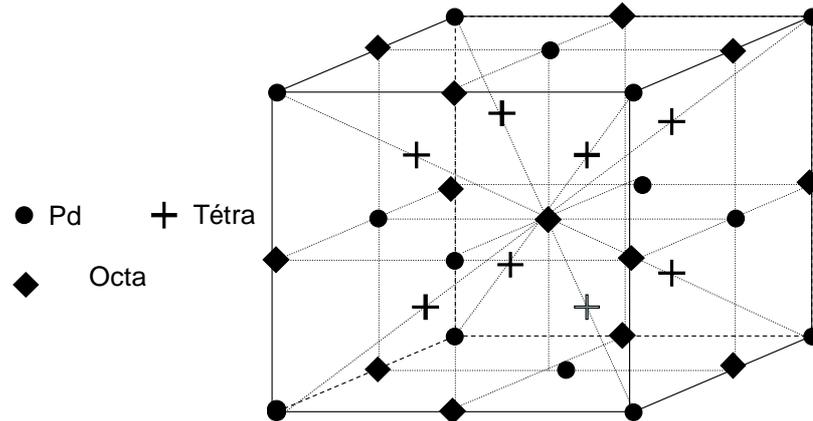
Pour une maille cubique à faces centrées la coordinence, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins, est de 12.

16. Calculer la masse volumique du palladium.

Z étant le nombre de motif par maille,  $\rho = \frac{ZM}{Na^3}$  soit  $\rho = 12,1 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

17. Indiquer les types de sites interstitiels présents dans la maille, préciser leurs positions dans la maille et les dénombrer. Un schéma clair est demandé.

Les sites interstitiels sont les sites octaédriques et tétraédriques. Il y a 8 sites tétraédriques situés au quart des diagonales de la maille et 4 sites octaédriques situés au centre de la maille et au milieu des arêtes.



18. Déterminer le rayon des cavités formées pour chaque type de sites.

Le rayon atomique du palladium est  $r_a = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 137 \text{ pm}$ . D'après la position des sites interstitiels  $2 r_{oct} + 2 r_a = a$  soit  $r_{oct} = 57 \text{ pm}$  et  $r_{tet} + r_a = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  soit  $r_{tet} = 31 \text{ pm}$ .

19. Le rayon de l'ion hydrure est de 37 pm. En déduire la formule limite de type  $\text{Pd}_n\text{H}$  du composé d'insertion.

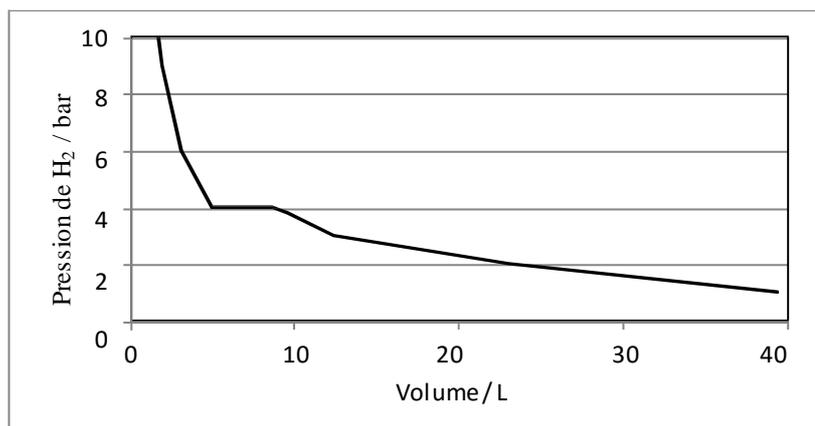
Si on suppose que la maille ne se déforme pas, l'hydrogène ne peut s'insérer que dans les sites octaédriques. La formule limite sera donc  $\text{PdH}$  car il y a 4 atomes de Pd et 4 sites octaédriques par maille.

20. Calculer la masse de dihydrogène disponible par kilogramme de palladium.

Pour 1,0 kg de palladium, il y aura donc 9,4 g de dihydrogène.

Afin d'étudier l'éventuelle formation d'espèces chimiques de stœchiométrie comprise entre Pd et  $\text{Pd}_n\text{H}$ , on mesure l'évolution de la pression lors d'une diminution du volume de l'enceinte contenant une mole de palladium et une mole de dihydrogène.

La courbe obtenue à 200 °C est représentée ci-dessous (document 2).



Document 2 : Évolution de la pression de dihydrogène en fonction du volume de l'enceinte lors d'une compression isotherme ( $T = 473 \text{ K}$ ) (d'après L. Gillespie et L. Galstaun J. Am. Chem. Soc. 1936)

21. Proposer une interprétation de l'existence d'un plateau de pression lors de la diminution de volume.

Par analogie avec l'apparition de plateau sur les courbes d'analyse thermique, on peut supposer que l'apparition est due à une faible valeur de la variance du système.

Calcul de la variance pour le cas du gaz en équilibre avec un solide Pd<sub>n</sub>H noté S :

Les paramètres intensifs sont les fractions molaires  $x_{\text{H}(\text{S})}$ ,  $x_{\text{Pd}(\text{S})}$ ,  $P$  et  $T$ .

Les relations entre paramètres intensifs sont  $x_{\text{H}(\text{S})} + x_{\text{Pd}(\text{S})} = 1$  et  $\mu(\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times \mu(\text{H}(\text{S}))$

La variance est donc égale à  $4 - 2 = 2$ . La température étant fixée, la pression peut varier et il n'y aura pas d'apparition d'un plateau.

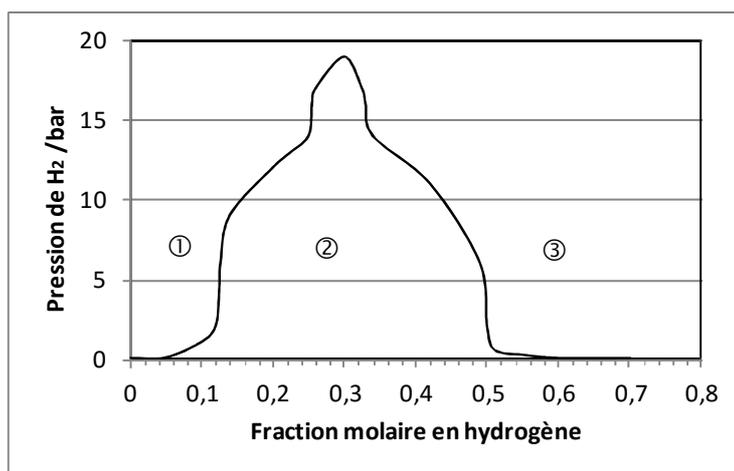
L'ajout (ou le retrait) d'une phase fait varier la variance du système comme par exemple la formation de deux solides Pd<sub>n</sub>H (noté S<sub>1</sub>) et Pd<sub>m</sub>H (noté S<sub>2</sub>) non miscibles

Les paramètres intensifs sont :  $x_{\text{H}(\text{S}_1)}$ ,  $x_{\text{Pd}(\text{S}_1)}$ ,  $x_{\text{H}(\text{S}_2)}$ ,  $x_{\text{Pd}(\text{S}_2)}$ ,  $P$  et  $T$ .

Les relations entre paramètres intensifs sont  $x_{\text{H}(\text{S}_1)} + x_{\text{Pd}(\text{S}_1)} = 1$ ,  $x_{\text{H}(\text{S}_2)} + x_{\text{Pd}(\text{S}_2)} = 1$ ,  $\mu(\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times \mu(\text{H}(\text{S}_1))$ ,  $\mu(\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times \mu(\text{H}(\text{S}_2))$  et  $\mu(\text{Pd}(\text{S}_1)) = \mu(\text{Pd}(\text{S}_2))$

La variance est égale à  $6 - 5 = 1$ . Comme la température est fixée, la pression est constante en présence de 2 solides non miscibles : dans ce cas un plateau apparaîtra.

22. La même expérience effectuée à différentes températures permet de construire le diagramme de phase suivant (document 3) : interpréter ce diagramme. En déduire la stœchiométrie des composés définis qui y apparaissent.



Document 3 : Évolution de la pression de dihydrogène en fonction de la fraction molaire en hydrogène pour le système  $\text{Pd}_n\text{H}$  (d'après L. Gillespie et L. Galstaun J. Am. Chem. Soc. 1936)

La courbe d'évolution de la pression à 473K (document 2) montre que pour une pression de 4 bar (*le plateau à 4 bar*), 2 solides non miscibles peuvent exister. On en déduit que la zone 1 est le domaine d'existence d'un solide pauvre en hydrogène en équilibre avec  $\text{H}_2(\text{g})$ , que la zone 2 est le domaine d'existence de 2 solides non miscibles (un pauvre et un riche en hydrogène) en équilibre avec  $\text{H}_2(\text{g})$  et que la zone 3 est le domaine d'existence d'un solide riche en hydrogène en équilibre avec  $\text{H}_2(\text{g})$ .

Le diagramme présente des frontières verticales pour  $x = 0,12$ ,  $x = 0,25$ ,  $x = 0,33$  et  $x = 0,5$ . On peut en déduire que les composés définis sont  $\text{Pd}_7\text{H}$ ,  $\text{Pd}_3\text{H}$ ,  $\text{Pd}_2\text{H}$  et  $\text{PdH}$ .

Le gaz obtenu après purification du dihydrogène peut contenir des traces de sulfure d'hydrogène. Il est indispensable d'éliminer complètement le sulfure d'hydrogène lors d'un stockage du dihydrogène sous forme d'hydrure métallique. Pour cela, le gaz produit passe dans une solution aqueuse basique ( $\text{pH} = 10$ ) pour le séparer du sulfure d'hydrogène.

On réalise le dosage d'une solution aqueuse ( $S_0$ ) de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  de concentration molaire  $C_a$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire  $C_b = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On verse  $V$  (mL) de solution de soude ( $S_b$ ) dans  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  de solution de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  à laquelle on a ajouté initialement un volume de 100 mL d'eau. On obtient la courbe ci-après (document 4). Le volume à l'équivalence est noté  $V_e$ .

23. Donner le nom des électrodes nécessaires à la réalisation d'un tel suivi.

On utilise une électrode de verre comme électrode de mesure et une électrode de référence telle que  $\text{AgCl/Ag}$  (électrode de deuxième espèce)-(l'électrode au calomel saturée tend à disparaître des laboratoires de formation du fait de la présence de mercure).

24. Expliquer comment on pouvait prévoir la présence d'un seul saut de pH.

Le deuxième  $\text{pK}_a$  du sulfure d'hydrogène est de 13. La constante de la réaction de dosage  $\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{S}^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  vaut donc 10, ce qui est trop faible pour observer un saut

de pH. Cette réaction est limitée par l'effet nivelant de l'eau.

Par la suite, on étudie la partie du dosage située avant l'équivalence. Les mesures sont données dans le tableau ci-dessous :

V / mL	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
pH	5,2	6,2	6,6	6,9	7,1	7,4	7,8

25. Établir, en précisant les approximations effectuées, la relation  $h.V = K_{a1}.(V_e - V)$  où  $h$  représente la concentration en ions oxonium ( $h = [H_3O^+]$ ).

La réaction support du titrage, quasi quantitative car  $K^{\circ} = 10^7$ , a pour équation :  
 $H_2S(aq) + HO^-(aq) = HS^-(aq) + H_2O(l)$

	H <sub>2</sub> S	HO <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
État initial (mol)	$C_a V_0$	$C_b V$	0	excès (solvant)
État final (mol) avant équivalence.	$C_a V_0 - C_b V$	0	$C_b V$	excès (solvant)

$$[H_2S] = \frac{C_a V_0 - C_b V}{V_{tot}} = \frac{C_b (V_e - V)}{V_{tot}} \text{ et } [HS^-] = \frac{C_b V}{V_{tot}}$$

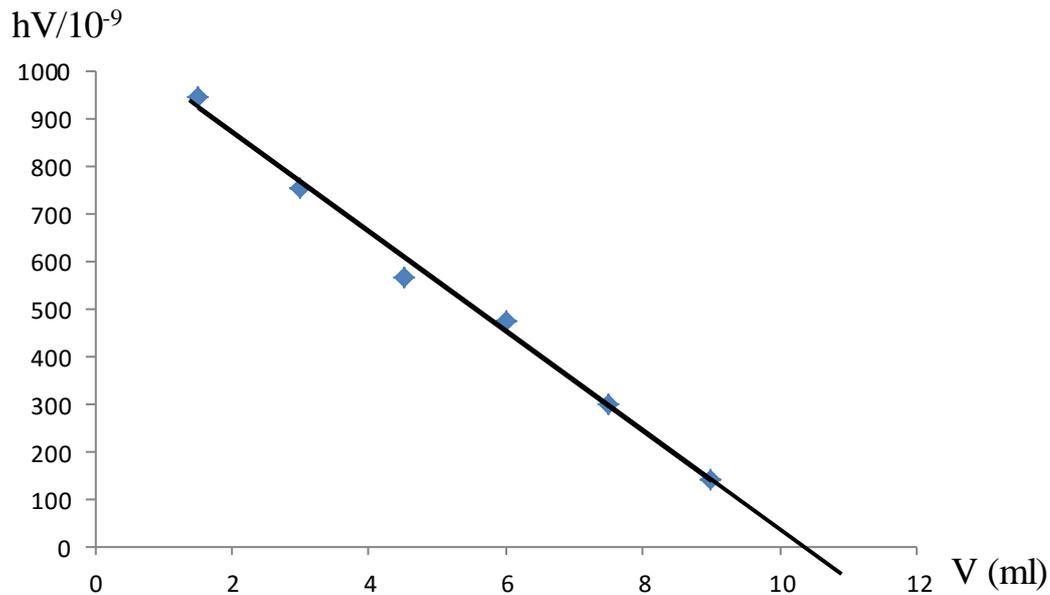
$$\text{d'où } h = \frac{K_{a1} [H_2S]}{[HS^-]} C^0 = \frac{K_{a1} (V_e - V)}{V} C^0 \text{ et } hV = K_{a1} (V_e - V) \text{ avec } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

26. En déduire une représentation graphique permettant de déterminer  $V_e$  et  $K_{a1}$ .

On trace  $h.V$  en fonction de  $V$  (pour  $V < V_e$ ) : on obtient une droite de pente  $-K_{a1}$  et coupant l'axe des abscisses en  $V_e$ .

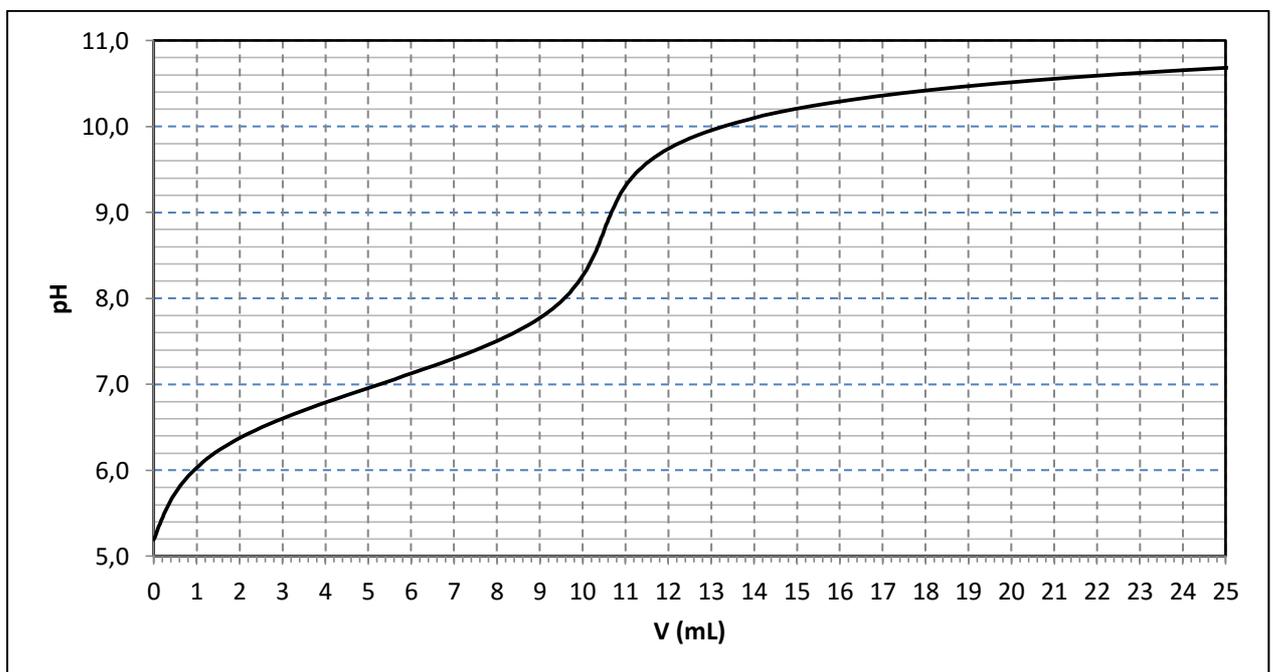
27. Déterminer par méthode numérique les valeurs numériques de  $V_e$  et de  $K_{a1}$ . En déduire la concentration  $C_a$  de la solution de sulfure d'hydrogène

En appliquant la méthode précédente, on obtient  $V_e = 10,4 \text{ mL}$  – ce qui est cohérent avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$  du document 4 – et  $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ . On en déduit la concentration de l'échantillon étudié grâce à la relation  $C_a V_0 = C_b V_e$  ;  $C_a = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



Régression linéaire affine  $hV=a \times V+b$  :

$a = -1,04 \times 10^{-7}$  et  $b = 1,08 \times 10^{-6}$  d'où  $V_e = -b/a = 10,4$  mL



Document 4 : Simulation du dosage de la solution de sulfure d'hydrogène par une solution de soude de concentration  $C_b = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une deuxième expérience, quand le pH atteint une valeur de 10, soit après ajout de 13 mL de solution de soude ( $S_b$ ), on introduit, sans variation de volume,  $10^{-4}$  mol de chlorure de cuivre (II),  $\text{CuCl}_2(\text{s})$ .

28. Déterminer la composition et le pH de la solution après l'ajout de  $\text{CuCl}_2(\text{s})$ .

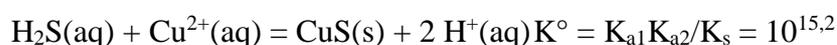
Le sulfure de cuivre est très insoluble. L'ajout de chlorure de cuivre va entraîner son apparition.

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) = \text{CuS}(\text{s})$   $pK_s = 35,2$ . Il faut calculer le quotient réactionnel initial pour vérifier que  $\text{CuS}(\text{s})$  est formé. La concentration en  $\text{HS}^-$  pour un  $\text{pH} = 10$  et un volume  $V$  de soude versée = 13 mL est  $[\text{HS}^-] = \frac{C_b V}{V_{\text{tot}}} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On en déduit que :

$$Q_r(i) = \frac{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})][\text{S}^{2-}(\text{aq})]}{(C^\circ)^2} = \frac{n_{\text{CuCl}_2}}{V_{\text{tot}}} \times \frac{K_{a2} \times [\text{HS}^-(\text{aq})]}{10^{-\text{pH}}} = 3,4 \cdot 10^{-10} > K_s$$

Le précipité est donc bien présent.

Les ions cuivre (II) sont ajoutés en excès par rapport à  $\text{H}_2\text{S}$  ( $n_i = 5,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ), et la réaction dont l'équation est écrite ci-dessous peut être considérée comme totale



L'expérience revient donc à introduire sans variation de volume  $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions  $\text{HO}^-(\text{aq})$  dans 138 mL d'une solution aqueuse contenant  $2 \times 5,25 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'ions  $\text{H}^+(\text{aq})$ . Après réaction des ions  $\text{HO}^-(\text{aq})$  avec  $\text{H}^+(\text{aq})$ , on a  $[\text{H}^+(\text{aq})] = 4 \cdot 10^{-5} / 0,138 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $\text{pH} = 3,5$ . En présence d'un excès d'ions cuivre (II), on obtient  $[\text{S}^{2-}] = K_s \cdot C^\circ / [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 10^{35,2-4} / 0,138$  de l'ordre de  $10^{-31} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \cdot 10^{-2\text{pH}} / (K_{a1} \cdot K_{a2}) \approx 10^{-31} \cdot 10^{-7} / 10^{-20}$  soit  $[\text{H}_2\text{S}]$  de l'ordre de  $10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'hypothèse d'une réaction totale est donc valide.

La dissolution de  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution acide peut être limitée par la solubilité de ce gaz dans l'eau.

29. Calculer la concentration maximale de  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau pure en fonction de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  de 0,01 bar à partir des données sur les potentiels standards.

$$E^\circ_1(\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})) = 0,14 \text{ V} \text{ et } E^\circ_2(\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = 0,17 \text{ V}$$



Donc, pour la réaction d'équation  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ,  $\Delta_r G^\circ = -2F \times (E^\circ_1 - E^\circ_2) = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$  soit  $\log K^\circ(T) = -0,03/0,03 = -1$  d'où  $K^\circ(T) = 10^{-1}$ . La concentration maximum de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  est donc de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour une pression partielle de 0,01 bar.

30. En déduire l'expression de la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution aqueuse en fonction du pH pour une pression de 0,01 bar en  $\text{H}_2\text{S}$ . Justifier le choix du pH de la solution utilisée pour faire barboter le gaz à purifier.

La solubilité est la quantité de matière que l'on peut dissoudre par litre de solution du pH choisi soit

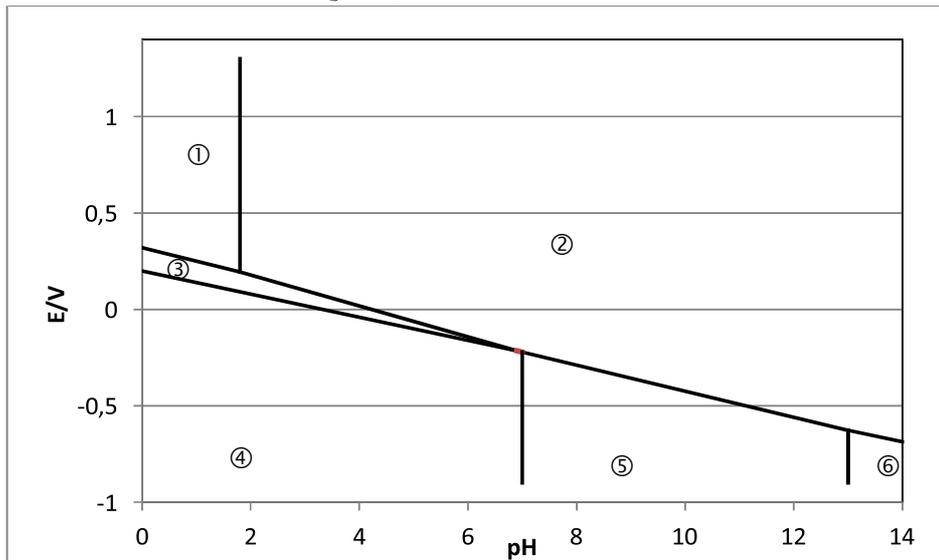
$$s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] \left( 1 + \frac{K_{a1} C^\circ}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2} (C^\circ)^2}{h^2} \right)$$

$$\text{avec } [H_2S] = K_H \left( \frac{P_{H_2S}}{P^o} \right) C^o$$

La solubilité augmente quand  $h$  diminue donc quand le pH augmente.

Si la dissolution est faite dans une solution basique, il est plus simple d'effectuer un dosage par oxydation des ions sulfure. Dans ce cas, le dosage est effectué en utilisant de l'eau oxygénée.

Le diagramme potentiel-pH du soufre est représenté ci-dessous (document 5), pour une concentration totale en soufre  $C_s = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



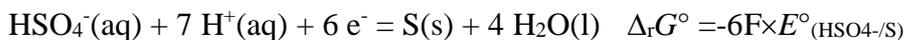
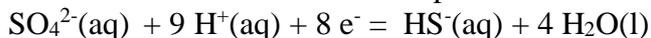
Document 5 : Diagramme potentiel-pH pour une concentration en soufre  $C_s = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

31. Indiquer les espèces chimiques présentes dans les domaines de prépondérance ou d'existence repérés par un numéro de ① à ⑥.

Déterminer l'équation de frontière valide lorsque  $\text{pH} = 10$ .

①	②	③	④	⑤	⑥
$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{S}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{HS}^-(\text{aq})$	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$

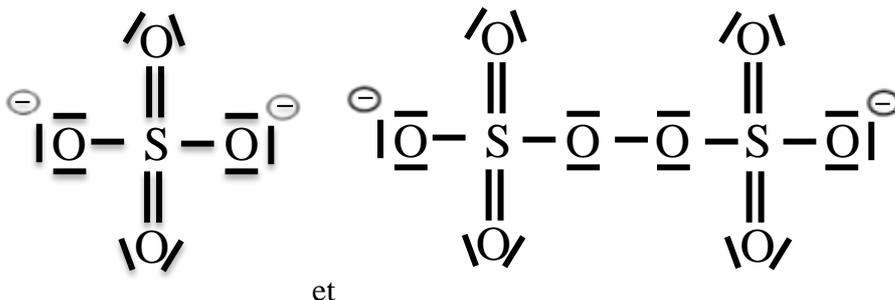
La frontière entre ② et ⑤ correspond à la demi-équation



$$\text{Donc } E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-) = \frac{1}{8} (6 E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) + 2 E^0(\text{S}/\text{HS}^-)) + \frac{0,06}{8} (p\text{Ka}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) - p\text{Ka}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-)) = 0,251 \text{ V}$$

La frontière a pour équation =  $0,251 - 0,0675 \text{ pH}$ , en V.

32. Proposer une structure de Lewis minimisant les charges pour l'ion sulfate. Proposer une structure de Lewis pour l'ion peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et indiquer le nombre d'oxydation du soufre dans cet ion.

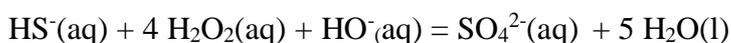


et

Le nombre d'oxydation des atomes de soufre est de +VI dans  $S_2O_8^{2-}$

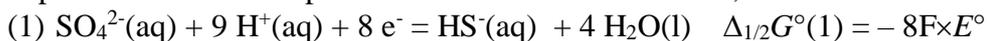
33. Déterminer l'équation de la réaction du dosage en solution basique (pH = 10).

L'équation de la réaction support du dosage en prenant les espèces prépondérantes à pH 10 est



34. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et préciser si la réaction est utilisable pour un dosage.

À partir des  $E^\circ$  des couples intervenants dans la réaction, on obtient :

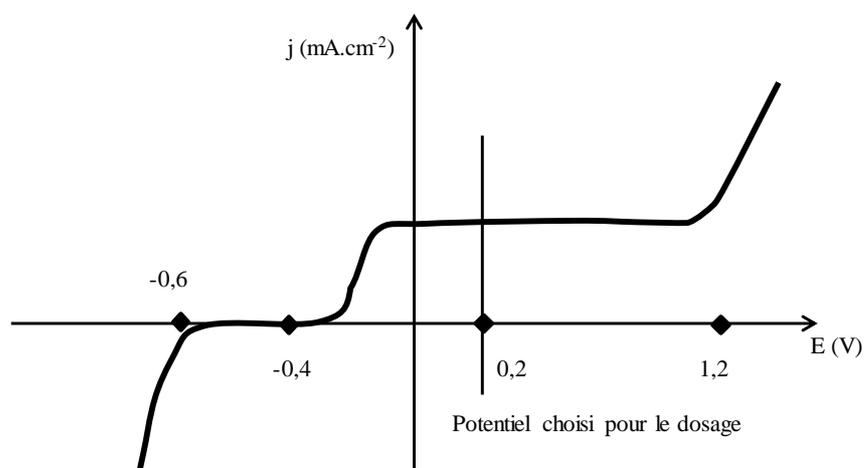


$$\Delta_r G^\circ = 4 \cdot \Delta_{1/2}G^\circ(2) - \Delta_{1/2}G^\circ(1) - \Delta_r G^\circ(3) \text{ donc } -RT \ln K^\circ = -8F \times (E_5^\circ - E^\circ) + RT \ln K_e$$

$$a.n. \log K^\circ = 4 \times (E_5^\circ - E^\circ) / 0,03 - pK_e = 188,5$$

La réaction est quasi-totale donc utilisable pour un dosage.

La courbe intensité-potentiel  $j = f(E)$  pour la solution initiale, à pH = 10, est donnée ci-dessous (document 6).  $E_D$  est le potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) choisie pour le dosage.



Document 6 : Courbe intensité potentiel de la solution avant dosage.

35. Identifier les réactions responsables des vagues d'oxydation et de réduction.

Les espèces pouvant être oxydées sont  $HS^-$  et  $H_2O$ .

L'espèce pouvant être réduite est H<sub>2</sub>O.

Comme HS<sup>-</sup> est plus facile à oxyder que l'eau ( $E^\circ = 0,25$  V contre  $E^\circ = 1,23$  V), HS<sup>-</sup> est oxydé lors de la première vague d'oxydation (cf diagramme question 42).

36. Justifier la forme des vagues d'oxydo-réduction.

La vitesse des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode est contrôlée par deux phénomènes : le transfert d'électrons à la surface de l'électrode (dont la vitesse varie exponentiellement en fonction de la surtension) et la diffusion des espèces électro-actives de la solution vers la surface de l'électrode (dont la vitesse dépend de la différence de concentration entre l'électrode et la solution).

Pour des surtensions faibles, l'étape limitante est le transfert d'électrons et la vitesse de la réaction varie très rapidement avec la surtension.

Pour des surtensions importantes, l'étape limitante est la diffusion. La vitesse de réaction est alors indépendante de la surtension dès que la concentration de l'espèce réactive est nulle à l'électrode

37. Dans le cas d'un système rapide, l'équation de la courbe  $j = f(E)$  est la suivante :

$$j = \frac{[red] \exp((1 - \alpha)n\theta) - [ox] \exp(-\alpha n\theta)}{\frac{1}{k_0} + \frac{\exp((1 - \alpha)n\theta)}{k_{red}} + \frac{\exp(-\alpha n\theta)}{k_{ox}}}, \text{ avec : } \theta = \frac{F}{RT}(E - E^\circ)$$

$\alpha$  est un coefficient compris entre 0 et 1,  $k_{ox}$  et  $k_{red}$  sont des constantes de vitesse dépendant des espèces en solution,  $n$  est le nombre d'électrons échangés par le couple redox mis en jeu,  $k_0$  est la constante de vitesse de transfert d'électrons si  $E = E^\circ$ .

En déduire l'expression du courant limite en oxydation pour le couple  $SO_4^{2-}/HS^-$ .

Le courant limite est donné pour des grandes valeurs de  $\theta$ . Lorsque  $\theta \rightarrow +\infty$ , on obtient  $j_a = k_{red}[Red] = k_{red}[HS^-]$ .

38. Indiquer comment évolue ce courant en fonction de la concentration en réducteur dans la solution

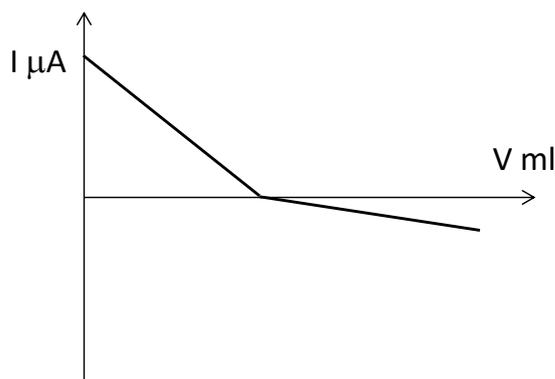
Le courant est proportionnel à la concentration en réducteur dans la solution.

Le dosage de H<sub>2</sub>S est effectué en suivant le protocole suivant :

On utilise un montage à trois électrodes, comportant une électrode de référence, une électrode de travail en platine (pour limiter les surtensions) et une contre-électrode. Le potentiel de l'électrode de travail est fixée à +0,2 V par rapport à l'ESH. Un volume de 10 mL de la solution ( $S_{H_2S}$ ) est placé dans un bécher et le pH est ajusté à une valeur de 10 par ajout de soude. La solution obtenue est dosée par une solution d'eau oxygénée de concentration  $C_{ox} = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. On suit l'évolution de l'intensité du courant en fonction du volume de solution d'eau oxygénée versé. Les ions sulfate sont considérés comme électrochimiquement inertes.

39. Identifier les espèces électroactives dans la solution avant tout ajout d'eau oxygénée et

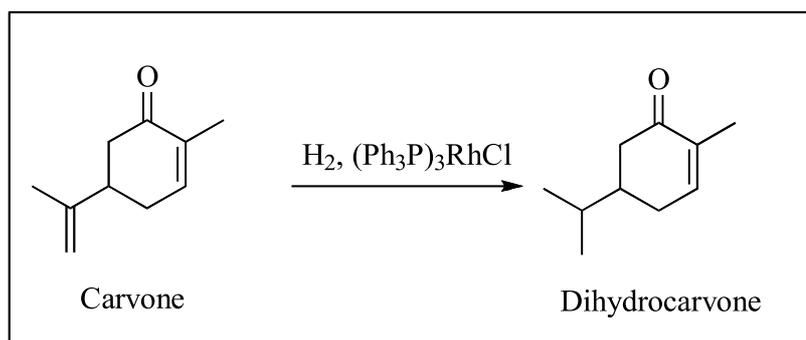




#### IV. Exemple d'utilisation du dihydrogène en chimie organique

Pour l'écriture des mécanismes réactionnels, les candidats pourront simplifier la représentation des molécules pour ne faire apparaître que le(s) groupe(s) concerné(s) par la transformation envisagée.

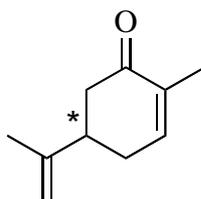
On précise les abréviations utilisées : Et- désigne le groupe éthyle  $C_2H_5-$ , Ph- le groupe phényle  $C_6H_5-$  et APTS, l'acide paratoluènesulfonique  $CH_3C_6H_4SO_3H$ .



La carvone ou 2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)cyclohex-2-én-1-one, dont une synthèse est résumée dans le document 7, est l'un des constituants principaux des huiles essentielles de menthe verte, carvi ou aneth. Cette molécule est également un précurseur intéressant pour la synthèse de composés naturels. Elle peut subir des réactions variées, par exemple des réductions par hydrogénation ; dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Wilkinson,  $(Ph_3P)_3RhCl$ , en présence de dihydrogène gazeux, on obtient une dihydrocarvone selon le schéma précédent.

42. Identifier le (ou les) centre(s) stéréogène(s) de la carvone.

Seul l'atome de carbone porteur du substituant prop-1-én-2-yl est un centre stéréogène. La double liaison  $C=C$  intracyclique ne pouvant pas présenter de configuration autre que *Z* de par la contrainte géométrique imposée par le cycle.



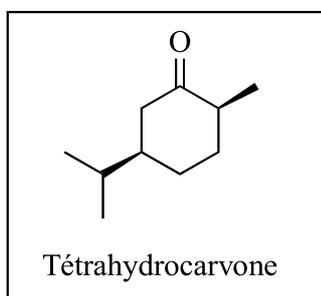
43. Donner le nombre de stéréoisomères possibles ainsi que les relations existant entre eux.

La molécule de carvone présentant un seul centre stéréogène, elle possède deux stéréoisomères de configuration, qui sont énantiomères.

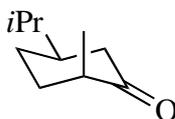
44. Indiquer si la dihydrocarvone présente un nombre différent de stéréoisomères. Si oui, préciser sa valeur.

La dihydrocarvone présente le même nombre de stéréo-isomères que la carvone.

45. Si on réalise l'hydrogénation complète de la carvone, on obtient la tétrahydrocarvone. Dessiner la conformation la plus stable du stéréoisomère suivant de la tétrahydrocarvone :



La conformation la plus stable est :



Le substituant le plus encombrant (isopropyl) se place en position équatoriale pour minimiser les répulsions stériques.

Un protocole possible pour la réaction d'hydrogénation utilise le benzène comme solvant.

46. Indiquer à quelle catégorie, du point de vue toxicologique, appartient ce solvant. Proposer un solvant de remplacement ; une courte explication est attendue.

Le benzène est un solvant classé CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Le benzène est un solvant apolaire qui peut être remplacé par le cyclohexane ou par le toluène.

47. Dans la dihydrocarvone, une seule double liaison C=C a réagi : préciser de quel type de sélectivité il s'agit. Proposer une explication.

La réaction d'hydrogénation n'ayant lieu que sur une seule de deux doubles liaisons C=C, elle est qualifiée de régiosélective. L'encombrement plus faible de la double liaison extracyclique permet d'expliquer cette sélectivité.

48. Indiquer quelle technique spectroscopique permettrait facilement de vérifier que la

transformation chimique attendue a bien eu lieu. Qu'observerait-on précisément ?

La spectroscopie Infra-Rouge permettrait de vérifier facilement que la transformation a bien eu lieu :

La bande, dans la zone voisine de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation d'une double C=C liaison disubstituée doit disparaître dans le cas de la dihydrocarvone. Il ne restera plus que les bandes associées aux élongations des liaisons C=C et C=O conjuguées.

Les liaisons C-H des alcènes peuvent subir des déformations caractéristiques hors du plan entre  $1000$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ . Elles disparaîtront après hydrogénation de la carvone.

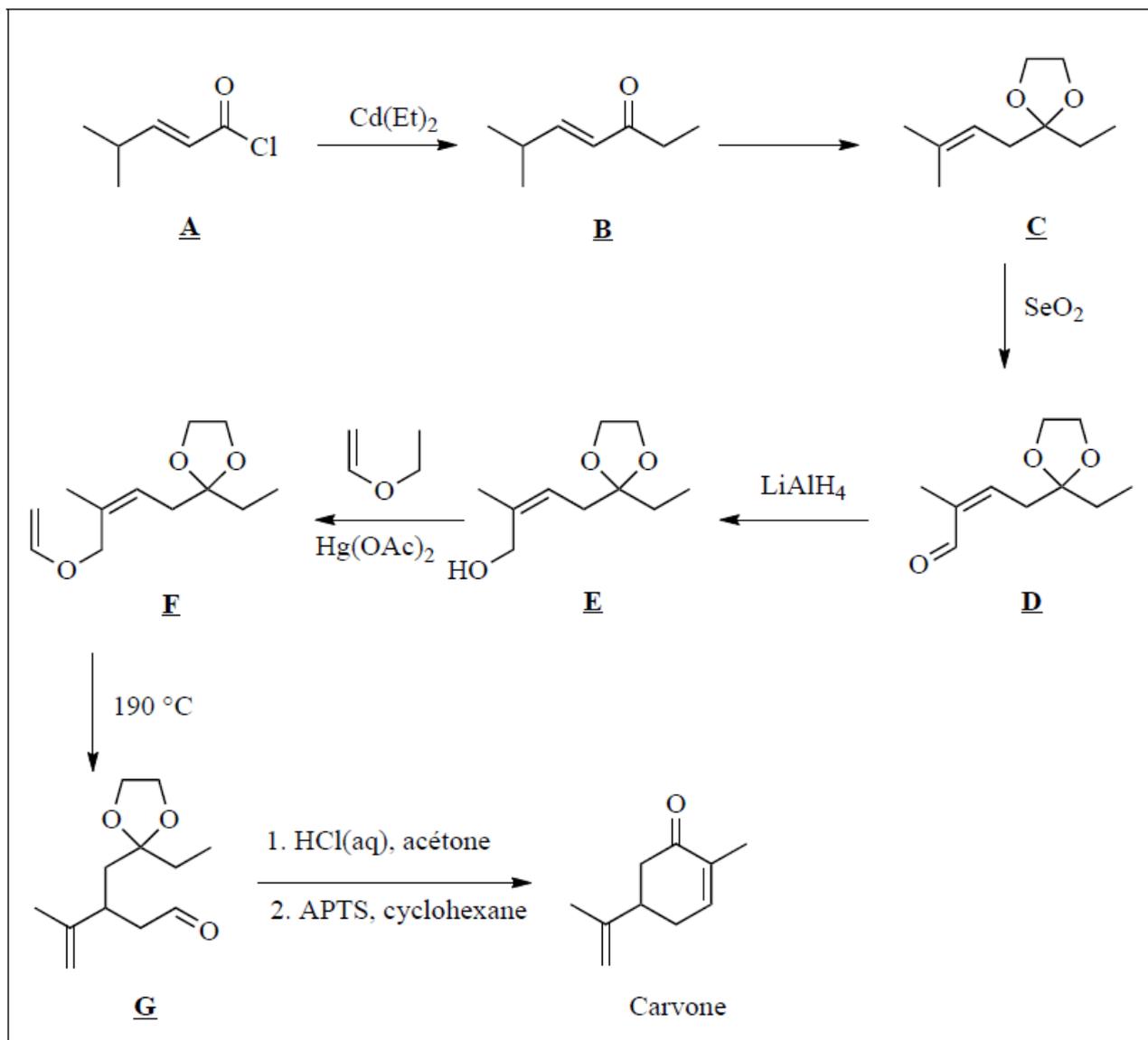
Il en est de même pour la RMN  $^1\text{H}$ .

La RMN  $^1\text{H}$  peut également permettre de confirmer que l'hydrogénation s'est bien faite. En effet, il y a trois H éthyléniques dans la carvone contre un seul dans le composé hydrogéné : les signaux vers 6 ppm passeront d'une intégration relative de 3 à 1. Comme le nombre de protons éthyléniques est réduit de 2, cela démontre de plus que la double liaison hydrogénée est terminale.

49. Préciser ce qu'on entend par l'expression «carvone racémique».

“Carvone racémique” signifie que la synthèse donne un mélange équimolaire des deux énantiomères de la carvone

Les différentes étapes de la synthèse de la carvone sont données dans le document 7.



Document 7 : Schéma général de synthèse de la carvone

La première étape de la synthèse de la carvone (document 7) s'apparente à une synthèse magnésienne, l'organocadmien  $\text{Cd(Et)}_2$  réagissant de manière analogue à un organomagnésien mixte.

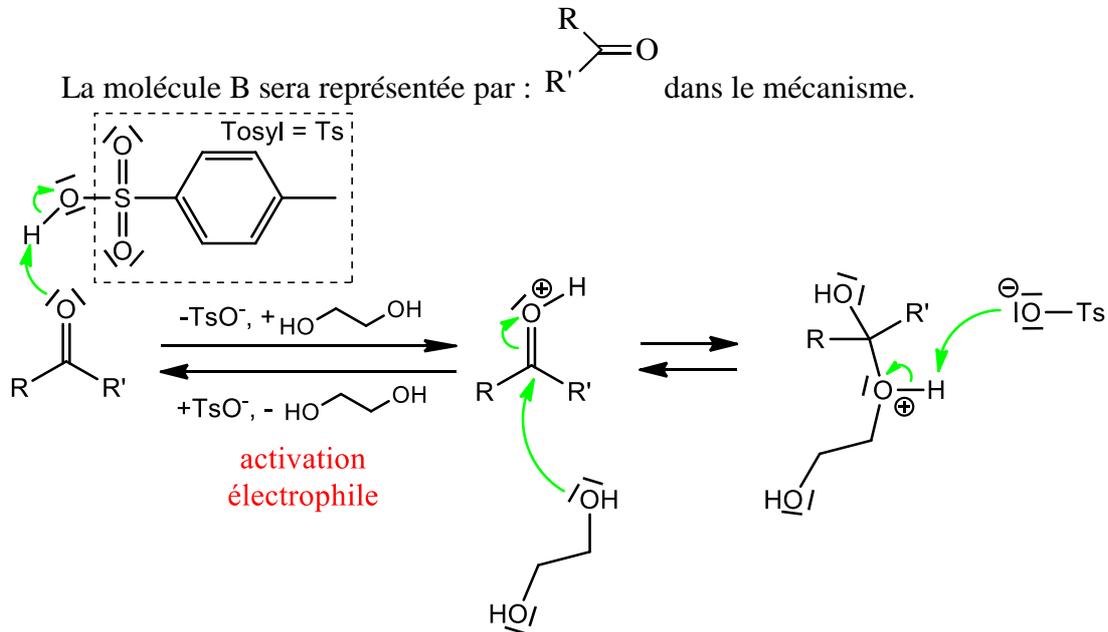
50. Indiquer quelles précautions sont à prendre lors de l'utilisation d'un organomagnésien mixte dans une synthèse.

Il faut veiller à éviter toute trace d'eau (verrerie sèche, solvant anhydre, desséchant en tête de montage), sinon on peut avoir destruction de l'organomagnésien mixte suivant la réaction d'équation  $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg(OH)}_2 + \frac{1}{2} \text{MgX}_2$  et travailler sous atmosphère inerte

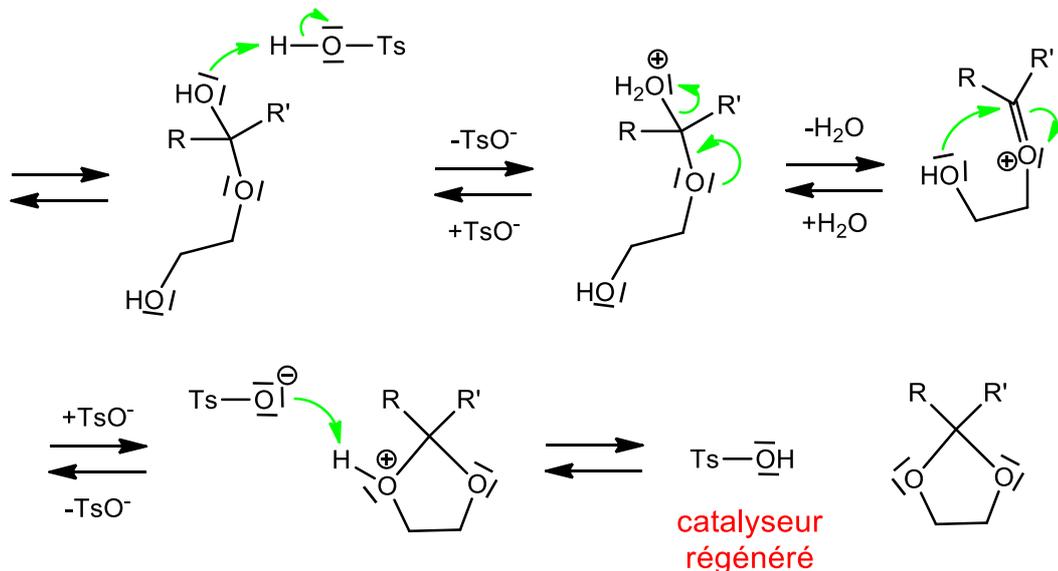
51. Préciser les réactifs nécessaires à la transformation de la fonction cétone lors de la deuxième étape (**B**  $\rightarrow$  **C**).

Écrire le mécanisme de cette transformation. Expliquer pourquoi cette transformation de la cétone s'accompagne de la migration de la double liaison C=C.

Il faut utiliser l'éthane-1,2-diol en présence d'un acide tel que l'APTS.



Pour la cyclisation intramoléculaire, on privilégie un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  car le départ d'une molécule d'eau, qui est un bon groupe partant, permet la formation d'un intermédiaire alkyloxonium pas trop instable tandis que le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  impliquerait une attaque nucléophile sur un centre électrophile très encombré ce qui est très défavorisé.



La migration de la double liaison C=C s'explique par le milieu acide : l'isomérisation permet de former l'alcène le plus substitué qui est plus stable.

Protocole de l'étape 4 (passage de **D** à **E**)

On ajoute progressivement 15 mL d'une solution d'éther diéthylique (ou éthoxyéthane) anhydre contenant 5 g de l'aldéhyde **D** à une suspension de tétrahydroaluminate de lithium (0,28 g) en excès dans 30 mL d'éther diéthylique anhydre afin de maintenir le reflux. L'ensemble est agité pendant une heure puis refroidi et hydrolysé dans une solution saturée de sulfate de sodium à 0 °C. On reprend la phase organique à l'éther diéthylique puis on la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le mélange réactionnel est distillé sous pression réduite.

On obtient 4,5 g d'une huile incolore ( $T_{eb} = 125-8\text{ °C}/3-4\text{ mmHg}$ )

(D'après O. P. Vig, S. D Sharma, S. Chander, I. Raj Indian J. Chem. 1966)

52. Expliquer le rôle de la transformation de la fonction cétone dans la synthèse.

Le rôle de l'acétalisation est de protéger la fonction cétone de l'étape de réduction par  $\text{LiAlH}_4$ .

53. Calculer le rendement de cette étape.

$$r = \frac{n_E}{n_D} = \frac{\frac{4,5}{186,0}}{\frac{5,0}{184,0}} = \frac{2,42 \cdot 10^{-2}}{2,72 \cdot 10^{-2}} = 0,89$$

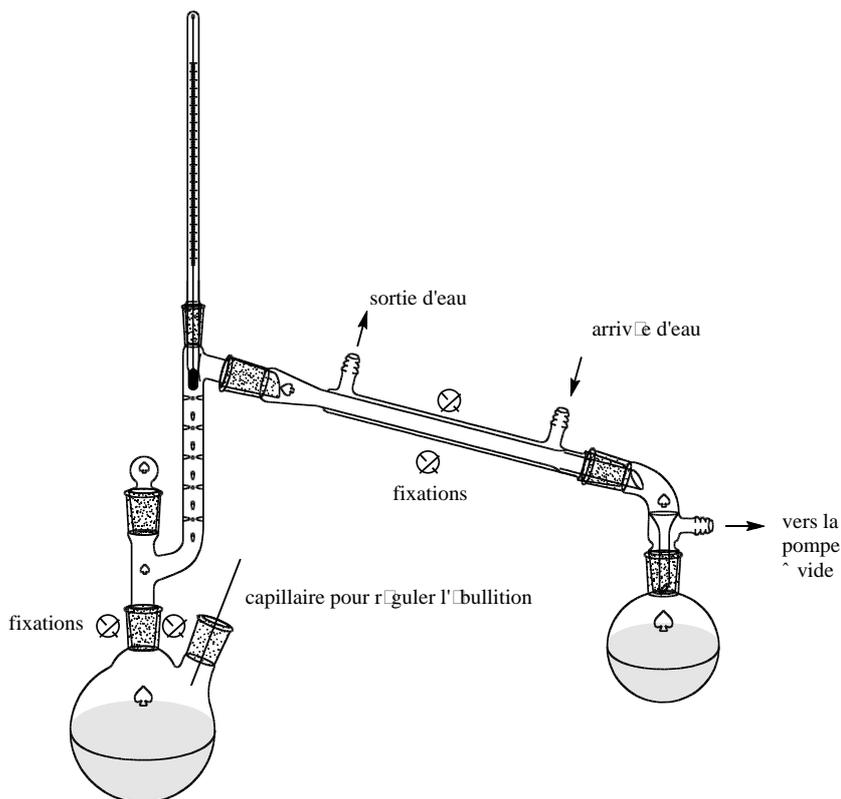
54. Expliquer pourquoi on utilise de l'éther diéthylique «anhydre».

Le solvant est anhydre ici car  $\text{LiAlH}_4$  est un composé très réactif qui pourrait réagir avec l'eau selon une réaction acido-basique et être ainsi détruit.

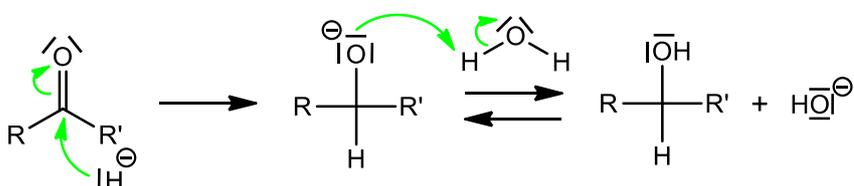
55. Proposer un protocole pour effectuer le séchage d'une phase organique.

Pour sécher une phase organique, on ajoute un desséchant, qui se trouve sous forme solide, jusqu'à observer qu'une partie de ce solide ne s'agglomère plus (on dit qu'il est pulvérulent). La phase organique est ainsi sèche. Il ne reste plus qu'à filtrer ce mélange pour récupérer la phase organique séchée.

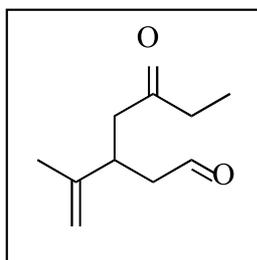
56. Dessiner le schéma du montage de la distillation fractionnée.



57. Écrire le mécanisme simplifié de l'action du tétrahydroaluminat de lithium (modélisé par l'ion hydrure) sur le composé **D** pour conduire au composé **E**.



Lors de la dernière étape, un composé **X** se forme intermédiairement mais n'est pas isolé :



58. Identifier les fonctions chimiques présentes dans le composé **X**.

L'intermédiaire X présente une fonction aldéhyde, une fonction cétone et une double liaison C=C.

59. Préciser quelle transformation a lieu à partir de **X** pour conduire à la carvone sachant que cette réaction peut également être menée en milieu basique.

On peut réaliser une aldolisation intramoléculaire suivie d'une déshydratation intramoléculaire (crotonisation). La crotonisation est la déshydratation du  $\beta$ -céto.

60. L'une des caractérisations possibles de la carvone obtenue est la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale en spectroscopie UV-visible :  $\lambda^{\text{EtOH}} = 235 \text{ nm}$ .

Indiquer à quel domaine du spectre électromagnétique appartient cette longueur d'onde. En déduire la nature du matériau de la cuve à utiliser.

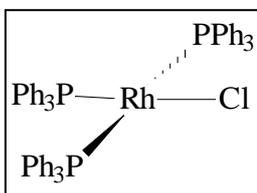
Cette longueur d'onde appartient au domaine de l'ultra-violet. On choisit donc une cuve en quartz qui laisse passer cette gamme de longueur d'onde.

61. «EtOH» inscrit en exposant précise le solvant à utiliser pour la détermination expérimentale : expliquer pourquoi cette information est indispensable pour la caractérisation.

La longueur d'onde maximale d'absorption peut dépendre du solvant (on parle alors de solvatochromie).

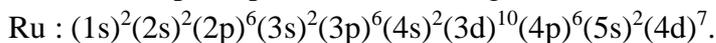
## V. Étude du mécanisme d'hydrogénation

L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . La structure du complexe est la suivante :



62. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration

On utilise le principe de Pauli et la règle de Klechkowsky.

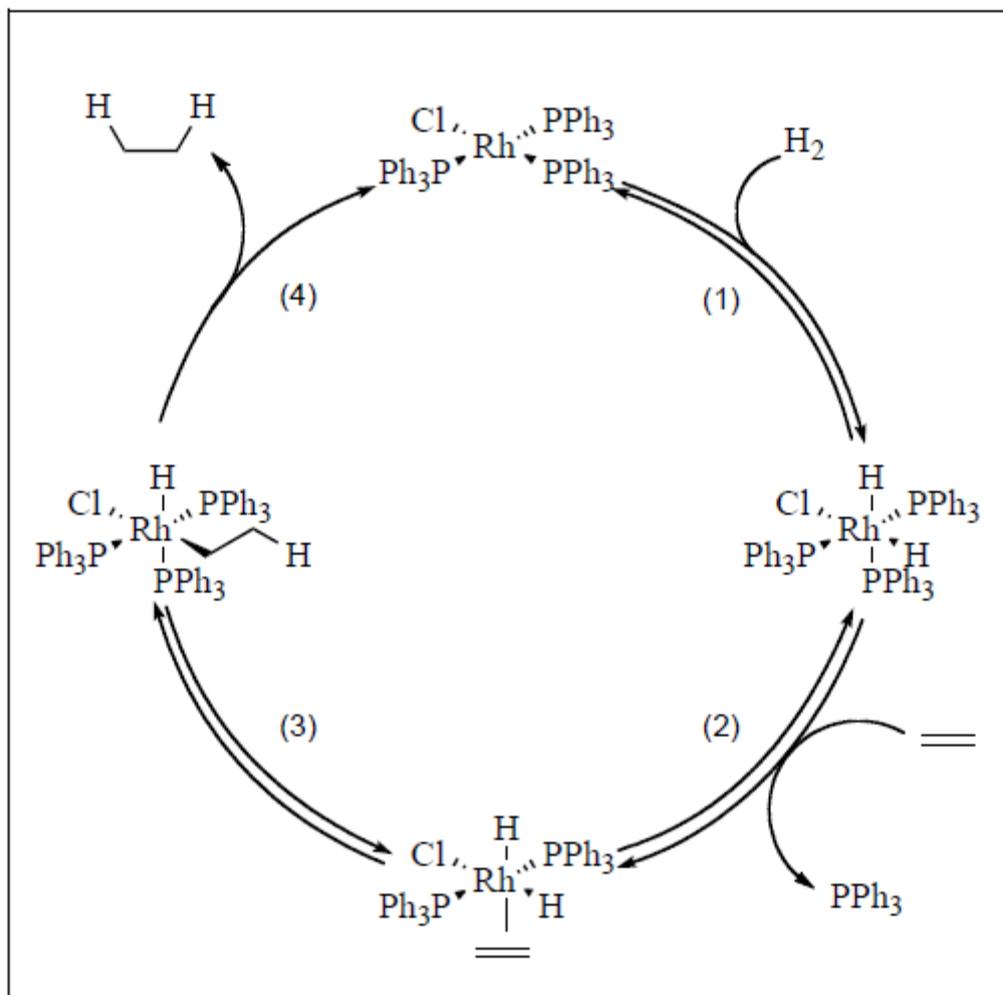


63. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le nombre d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

Le chlore est plus électronégatif que le rhodium. Dans le formalisme de Lewis et avec la détermination des nombres d'oxydation selon les électronégativités, on attribue les électrons de la liaison Rh-Cl à l'atome de chlore et on obtient un Cl (-I). La liaison Rh-P est formée par la mise en commun de la paire libre de la phosphine. Lors du calcul des nombres d'oxydation, comme P est plus électronégatif que Rh, les électrons de la liaison Rh-P sont attribués à l'atome de phosphore. La liaison Rh-P ne modifie donc pas le nombre d'oxydation du Rh. Le complexe étant neutre Rh est +I.

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est le suivant. Les trois premières étapes sont

renversables tandis que la quatrième ne l'est pas.



Document 8 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

64. Identifier les étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium des intermédiaires réactionnels.

Étape 1 : Addition oxydante de  $H_2$ . N.Ox.(Rh) passe de +I à +III

Étape 2 : Échange de ligands. N.Ox.(Rh) reste à +III

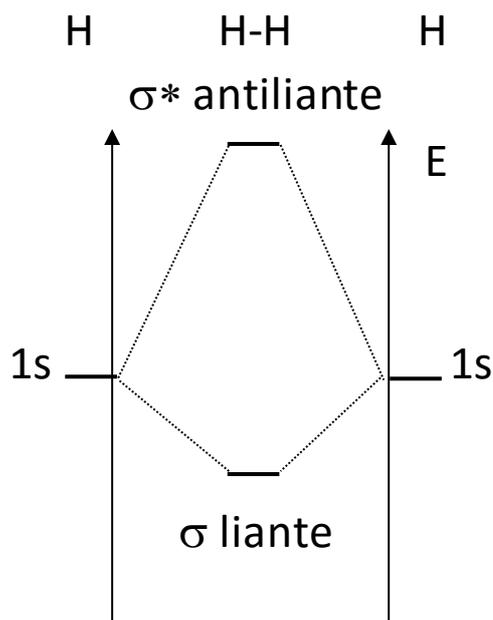
Étape 3 : Insertion de l'alcène dans la liaison Rh-H. N.Ox.(Rh) reste à +III

Étape 4 : Élimination réductrice. N.Ox.(Rh) passe de +III à +I.

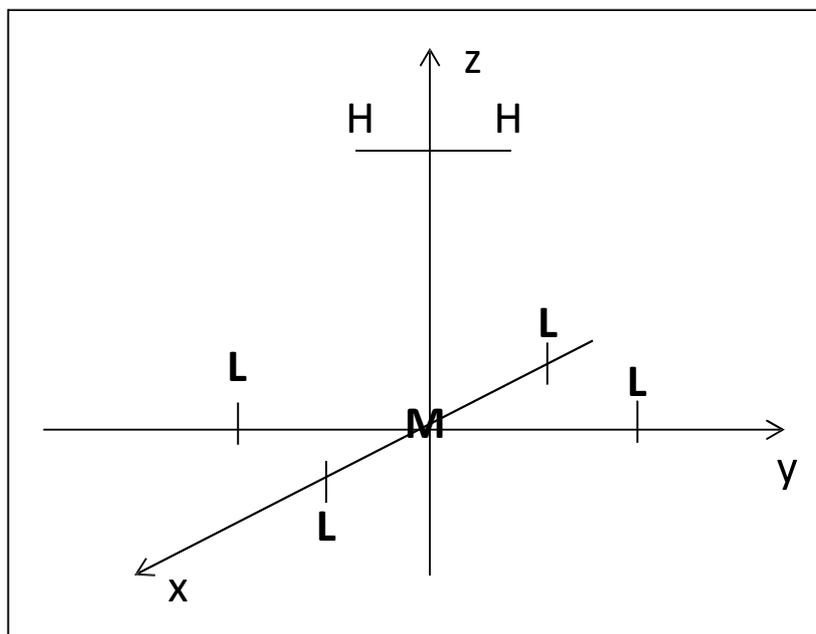
65. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule  $H_2$ . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode nécessaire à l'établissement de ce diagramme

Les orbitales moléculaires sont construites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques : CLOA (ou LCAO).

Pour  $H_2$  on obtient le diagramme d'orbitale moléculaire suivant, construit à partir des orbitales de valence de l'hydrogène (Orbitales Atomiques 1s).



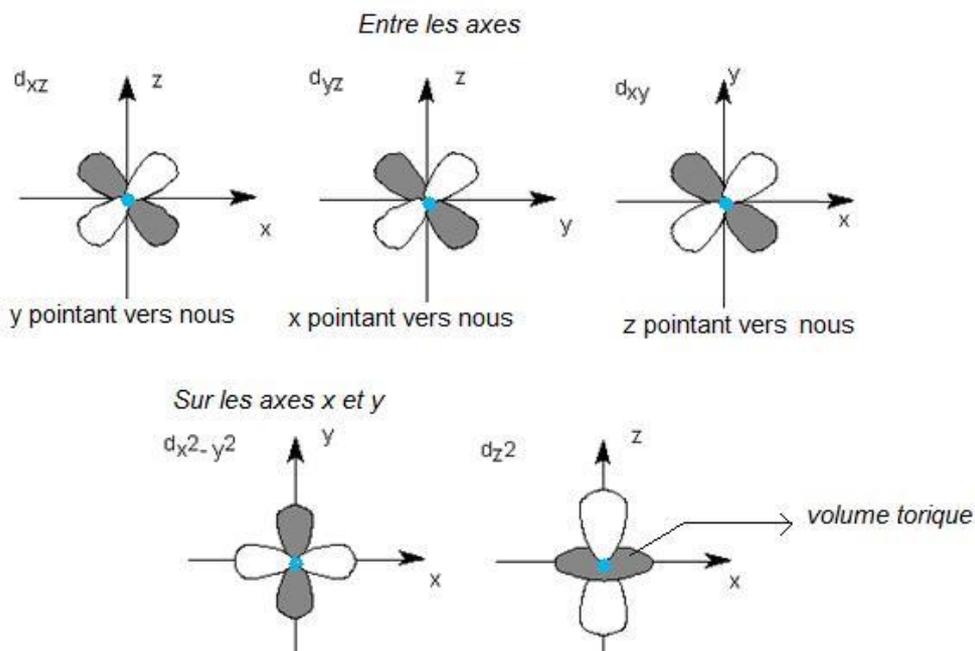
Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment H<sub>2</sub> avec le complexe. La molécule H<sub>2</sub> s'approche du métal suivant l'axe des z tout en étant dans le plan yz. L'axe de la molécule H<sub>2</sub> est perpendiculaire à l'axe des x (document 9).



Document 9 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe de rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type s doublement occupée.

66. Représenter les orbitales d du rhodium.



D'après fr.wikiversity.org

67. Les orbitales du fragment ( $L_4$ ) sont données dans la figure en annexe. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.

Pour qu'il y ait une interaction entre orbitales, il faut que le recouvrement de ces orbitales soit non nul et que l'écart énergétique entre ces orbitales soit relativement faible. Afin de déterminer simplement les recouvrements qui sont nuls, il faut comparer les symétries des orbitales du métal et du fragment  $L_4$  par rapport aux plans de symétrie de la molécule (A = antisymétrique et S = symétrique).

Orbitale	Plan xy	Plan xz	Plan yz	Plan (x=y) bissecteur entre x et y	Inversion
$d_{z^2}$	S	S	S	S	S
$d_{x^2-y^2}$	S	S	S	A	S
$d_{xz}$	A	S	A	Non sym	S
$d_{yz}$	A	A	S	Non sym	S
$d_{xy}$	S	A	A	S	S
OL <sub>1</sub>	S	S	S	S	S
OL <sub>2</sub>	S	A	S	Non sym	A
OL <sub>3</sub>	S	S	A	Non Sym	A
OL <sub>4</sub>	S	S	S	A	S

OL<sub>1</sub> ne peut interagir qu'avec l'OA  $d_{z^2}$ .

OL<sub>2</sub> et OL<sub>3</sub> n'interagissent pas avec les O.A d du métal.

OL<sub>4</sub> peut interagir qu'avec l'OA d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>.

68. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

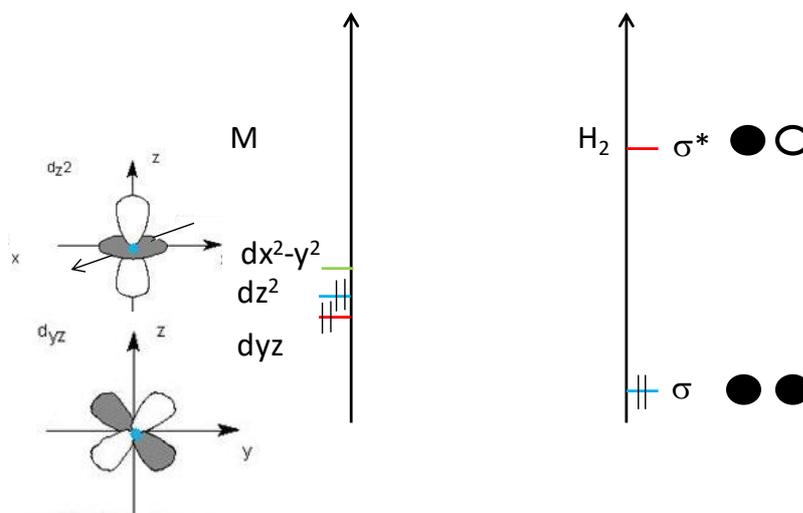
Les O.A. diagonales d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub> n'interagissent pas avec les ligands. Elles donnent trois orbitales moléculaires non liantes dégénérées.

Le recouvrement entre l'OL<sub>1</sub> et l'O.A. d<sub>z<sup>2</sup></sub> sera plus faible que le recouvrement entre l'OL<sub>4</sub> et l'O.A. d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> parce que l'O.A. d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> pointe directement vers les ligands.

L'orbitale antiliante formée par l'interaction OL<sub>4</sub>/d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> a une énergie plus haute que celle formée par l'interaction antiliante OL<sub>1</sub>/d<sub>z<sup>2</sup></sub>. L'O.M. résultant de l'interaction OL<sub>4</sub>/d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> sera la BV du complexe. L'O.M. résultant de l'interaction OL<sub>1</sub>/d<sub>z<sup>2</sup></sub> sera la HO du complexe (voir annexe).

69. Étudier l'interaction du fragment H<sub>2</sub> avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H<sub>2</sub> est dissociative.

Lors de l'approche de H<sub>2</sub>, pour des raisons de symétries, des interactions vont apparaître entre l'orbitale moléculaire principalement centrée sur d<sub>z<sup>2</sup></sub> (HO du complexe) et l'OM σ du fragment H<sub>2</sub> d'une part (en bleu) et entre l'orbitale moléculaire d<sub>xy</sub> et l'OM σ\* du fragment H<sub>2</sub> d'autre part (en rouge). Comme l'électronégativité de l'hydrogène et du rhodium sont voisines, les orbitales σ et σ\* résultant d'une interaction forte entre les deux orbitales atomiques des deux atomes d'hydrogène vont être placées à des énergies plus hautes (σ\*) et plus basses (σ) que les OM principalement centrées sur la OA d du rhodium.



Position relative des OM de H<sub>2</sub> et du complexe avant interaction

L'interaction HO du complexe principalement d<sub>z<sup>2</sup></sub>/σ va donner une OM liante et une OM antiliante. L'OM antiliante va avoir une énergie plus haute que celle de la BV du complexe. Les

électrons vont donc passer de l'orbitale principalement  $d_{z^2}$  à l'orbitale principalement  $d_{x^2-y^2}$ . (en vert sur le schéma)

L'OM liante résultant de l'interaction  $d_{z^2}/\sigma$  sera principalement localisée sur le fragment  $H_2$  mais avec une participation de l'orbitale atomique du métal. Les électrons présents dans cette OM sont délocalisés entre le métal et le fragment  $H_2$ . Le nombre d'électron participant à la liaison dans  $H_2$  sera donc diminué par la donation des électrons liants de  $H_2$  vers le métal. La donation (dans le sens ligand vers métal) réduit donc la force de la liaison H-H.

L'OM liante résultant de l'interaction  $d_{yz}/\sigma^*$  sera principalement localisée sur le métal mais avec une participation de l'orbitale antiliante de  $H_2$  qui sera donc partiellement peuplée. Cette rétro-donation (donation dans le sens métal vers ligand) va elle aussi réduire la force de la liaison H-H.

La somme de ces deux effets réduit fortement l'énergie d'activation de la dissociation de  $H_2$  et explique l'effet catalytique du complexe.

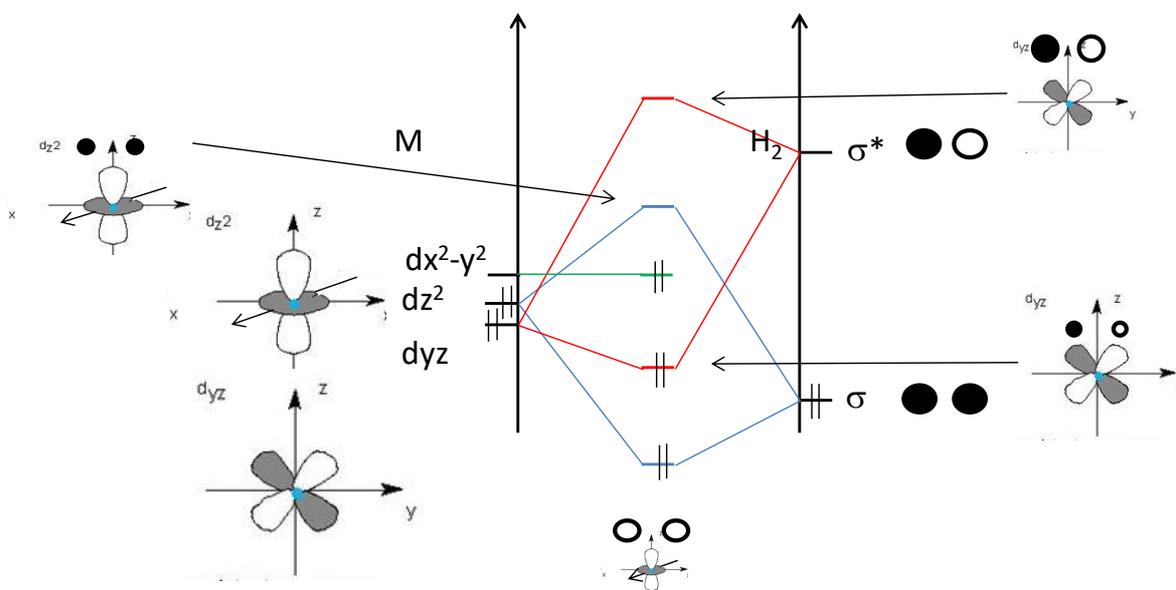


Diagramme d'OM tenant compte des interactions entre  $H_2$  et le complexe

L'étude par RMN du proton du complexe  $RhCl(PPh_3)_3H_2$  fait apparaître trois groupes de signaux distincts : un massif large autour de 7 ppm qui intègre pour 45 protons et deux signaux à -6 et -7 ppm qui intègrent à 1 proton chacun.

70. Proposer une attribution des signaux.

Les atomes d'hydrogène de la molécule se décomposent en deux groupes. Les deux atomes d'hydrogène non équivalents liés au métal et les 45 atomes d'hydrogène des groupes phényles. En se basant sur l'intégration, on peut attribuer le massif autour de 7 ppm aux atomes d'hydrogène des groupements phényles et les 2 signaux à -6 et -7 ppm aux hydrures (atomes d'hydrogène liés au rhodium).

71. En utilisant le principe de la RMN, proposer une interprétation chimique de la position des signaux correspondant à des déplacements chimiques négatifs.

H étant plus électronégatif que Rh et moins électronégatif que C, les atomes d'hydrogènes liés à l'atome de rhodium ont une densité électronique plus importante que celle des atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone comme dans le TMS. Le champ magnétique subi par les hydrures sera nettement plus faible que le champ extérieur et donc les signaux seront vus pour des déplacements chimiques faibles. Le déplacement chimique négatif montre que cette densité électronique est plus forte que celle de la référence. Ce résultat est en accord avec l'appellation hydrure de ces atomes d'hydrogène.

Afin de confirmer le mécanisme, un suivi cinétique de la réaction a été effectué. Pour faciliter l'étude, on considère le mécanisme simplifié suivant :



72. Démontrer que l'expression de la vitesse de formation de  $\text{C}_2\text{H}_6$  est alors :

$$v = \frac{k' K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0 [\text{C}_2\text{H}_4]}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]}, \quad [\text{C}]_0 \text{ étant la concentration totale en catalyseur}$$

Par définition de la vitesse de formation  $v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k' [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{ClH}_2]$

Comme  $[\text{C}]_0 = [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] + [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{ClH}_2] + [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)] = [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] (1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4])$

On en déduit que  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{ClH}_2] = K_1 [\text{H}_2] [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] = \frac{K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]}$

Et donc  $v = \frac{k' K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0 [\text{C}_2\text{H}_4]}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]}$

73. Préciser comment est modifiée cette expression si les valeurs des constantes thermodynamiques  $K_1$  et  $K_2$  sont très grandes.

Pour  $K_1$  et  $K_2$  grandes on peut négliger la concentration en complexe libre dans la solution et donc

$$v = \frac{k' K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0 [\text{C}_2\text{H}_4]}{K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]} \Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]}{k' K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0 [\text{C}_2\text{H}_4]} = \frac{1}{k' [\text{C}]_0 [\text{C}_2\text{H}_4]} + \frac{K_2}{k' K_1 [\text{H}_2] [\text{C}]_0}$$

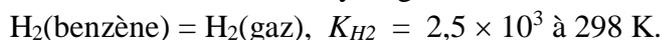
Les données expérimentales sont regroupées dans les tableaux suivants :

Vitesse initiale de réaction dans le benzène à 298 K pour une concentration de 1,25 mmol.L<sup>-1</sup> de catalyseur.

Vitesse de réaction / mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0,20	0,16	0,10	0,06
[Alcène] / mol.L <sup>-1</sup>	2,11	1,25	0,62	0,31

Vitesse initiale de réaction dans le benzène à 298 K pour une concentration d'alcène de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> et pour une concentration 1,25 mmol.L<sup>-1</sup> en catalyseur.

On suppose que l'équilibre de dissolution du dihydrogène dans le benzène est réalisé :



Vitesse de réaction / mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0,13	0,12	0,10	0,08
Pression de dihydrogène / bar	0,65	0,54	0,38	0,24

74. Indiquer si le mécanisme proposé est compatible avec les données expérimentales.

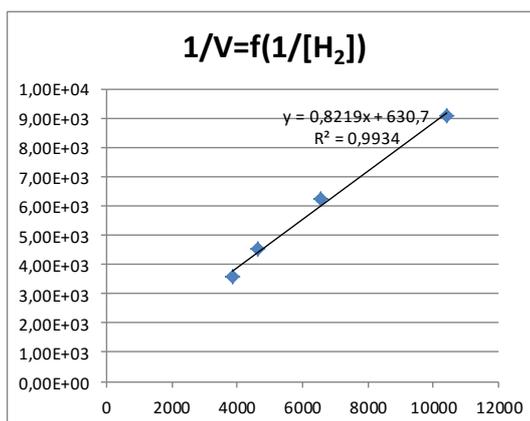
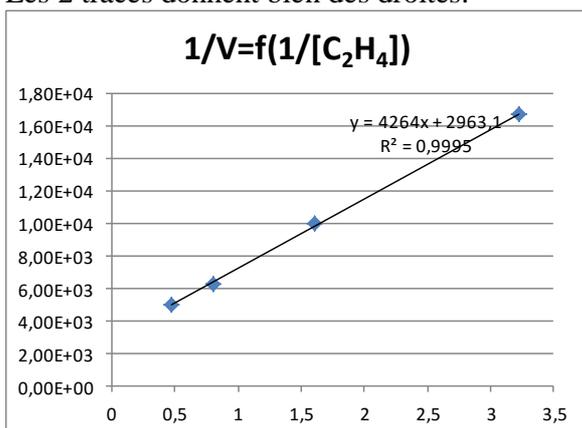
Pour comparer les données expérimentales avec le résultat théorique, il faut tracer  $1/v=f(1/[C_2H_4])$  et  $1/v=g(1/[H_2])$  et obtenir une droite dans les deux cas.

Les deux tracés donnent bien des droites donc le mécanisme proposé est compatible avec les données expérimentales

Pour  $1/v=f(1/[C_2H_4])$ , la pente vaut  $\frac{1}{k'[C]_0}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{K_2}{k'K_1[C]_0[H_2]}$

Pour  $1/v=g(1/[H_2])$ , la pente vaut  $\frac{K_2}{k'K_1[C]_0}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k'[C]_0[C_2H_4]}$

Les 2 tracés donnent bien des droites.



75. Déterminer  $k'$  et  $K_1/K_2$ .

On déduit des tracés précédents que  $k'=1,9 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $K_1/K_2 = 4264/0,8219 = 5,2 \cdot 10^3$ .

# Diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du complexe $ML_4$

