

Devoir en temps limité 5 – 18 janvier 2014 :

## Thermodynamique/Matériaux (Ellingham) Cinétique

### Orga PCSI + Carbonylés + Acides carboxyliques + Double liaison C=C

#### 0. Nomenclature organique

**Exercice obligatoire :** Sur l'annexe, donner, selon le cas, le nom ou la formule topologique des composés indiqués.

#### 1. Phénomènes d'oxydation du cuivre (E3A PSI - 2009)

Historiquement, le cuivre est le premier métal travaillé par l'homme et l'âge du bronze doit son nom à la découverte de cet alliage de cuivre et d'étain. Le cuivre est un métal malléable et ductile, caractérisé par d'excellentes caractéristiques électriques et thermiques.

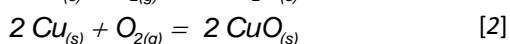
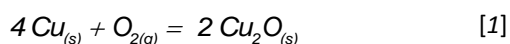
Le cuivre métallique et les oxydes de cuivre (I) ou (II) sont couramment utilisés en catalyse hétérogène. L'interprétation des propriétés catalytiques implique la connaissance des conditions thermodynamiques d'accès à ces divers degrés d'oxydation du cuivre.

##### A / Oxydation du cuivre

Considérons l'oxydation d'un métal M en oxyde, suivant la réaction :  $M + O_2(g) = \text{Oxyde}$ .

**A1.** Définir la variance  $v$  du système à l'équilibre. Sans utiliser la règle des phases de Gibbs, la calculer dans le cas où le métal, le dioxygène et l'oxyde appartiennent à des phases pures non miscibles. Commenter le résultat obtenu.

Le cuivre métallique solide peut s'oxyder au contact du dioxygène de l'air pour donner deux oxydes  $Cu_2O$  et  $CuO$ , suivant les réactions d'équations suivantes :



pour lesquelles les enthalpies libres standard de réaction s'écrivent respectivement en fonction de la température :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -337 + 0,15 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0(T) = -314 + 0,18 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Tous les calculs thermodynamiques seront réalisés pour un nombre stœchiométrique du dioxygène égal à l'unité et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

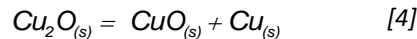
**A2.** Préciser les nombres d'oxydation du cuivre dans  $Cu_2O$  et  $CuO$ .

Les variations des enthalpies libres standard de réaction  $\Delta_r G_1^0(T)$  et  $\Delta_r G_2^0(T)$  ont été tracées en fonction de la température  $T$  sur le document-réponse, qui devra être complété puis rendu avec la copie.

**A3.** Ecrire l'équilibre d'oxydation de  $Cu_2O(s)$  en  $CuO(s)$  respectant la convention d'Ellingham. Elle sera noté [3]. Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_3^0(T)$  en fonction de  $T$ . Tracer ses variations sur le document-réponse.

**A4.** Préciser sur ce document les domaines d'existence respectifs du métal et des oxydes vis-à-vis de chacune des trois droites (considérer que toutes les espèces sont à l'état solide). Une espèce est-elle instable ? Une droite est-elle redondante ? Reproduire sur votre copie l'allure du diagramme après simplification.

L'équilibre de dismutation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique et en cuivre métal s'écrit :



**A5\*a.** Exprimer numériquement la loi de variation de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_4^0(T)$  en fonction de T. Quelles informations vous apporte cette expression ?

**A5\*b.** Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante, sur l'équilibre [4] ? (justifier sans utiliser la loi de modération ou du moins, la démontrer)

**A5\*c.** Montrer que l'existence simultanée des trois solides est impossible. Qu'est-il possible de conclure sur la dismutation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ?

Appliquons ces résultats à l'étude de la corrosion sèche du cuivre.

**A6\*a.** Sur le graphe précédent, représenter les variations de  $y = RT \ln[p(\text{O}_2)/p^\circ]$  en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes :  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$  et  $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$ , avec  $p^\circ = 1,0 \text{ bar}$ .

**A6\*b.** En utilisant le document-réponse,

- Déterminer si l'air peut oxyder le cuivre à 298 K, sous une pression totale de 1,0 bar (l'air est constitué de molécules de dioxygène à hauteur d'environ 20 %) ;
- Estimer le domaine de température pour lequel le cuivre ne peut s'oxyder sous une pression partielle de dioxygène égale à  $10^{-8} \text{ bar}$  ;
- Evaluer grossièrement l'ordre de grandeur des limites du domaine de pression partielle de dioxygène dans lequel il est nécessaire d'opérer pour que l'oxyde de cuivre (I) existe à 298 K.

## **B / Croissance de la couche d'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}$**

Après adsorption chimique du dioxygène sur le substrat de cuivre, germination de l'oxyde, puis croissance latérale des germes, la surface du métal se recouvre uniformément d'une couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dont l'épaisseur  $E(t)$  croît généralement avec le temps, selon une loi parabolique :  $E^2(t) = \alpha t$ . La croissance s'explique grâce à un mécanisme en trois étapes :

- Mise en solution très rapide d'ions  $\text{Cu}^+$  dans l'oxyde à l'interface  $\text{Cu} / \text{oxyde}$ ,
- Diffusion lente des ions  $\text{Cu}^+$  dans l'oxyde,
- Réaction très rapide à l'interface oxyde /  $\text{O}_2$ , donnant  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les concentrations en  $\text{Cu}^+$  aux deux interfaces de l'oxyde peuvent être considérées comme constantes au cours du temps. Si  $C(z)$  est la concentration en ions  $\text{Cu}^+$  à l'abscisse  $z$ ,  $D$  le coefficient de diffusion et  $j_D$  le flux d'ions  $\text{Cu}^+$  (par unité de surface) se déplaçant parallèlement à  $\text{Oz}$  dans l'oxyde, la loi de Fick permet d'écrire :  $j_D = -D \frac{\partial C}{\partial z}$ .

**B1\*a.** En désignant par  $C_0$  et  $C_E$  les concentrations supposées constantes en  $\text{Cu}^+$  respectivement en  $z = 0$  et  $z = E$ , exprimer le flux  $j_D$  en régime permanent.

L'augmentation  $dE$  de l'épaisseur de la couche d'oxyde pendant une durée  $dt$  est proportionnelle au flux  $j_D$  trouvé précédemment :  $dE(t) = \gamma j_D dt$ , avec  $\gamma$  positif.

**B1\*b.** En déduire la loi de croissance  $E(t)$ .

Pour un échantillon de cuivre à 903 K, les expériences ont fourni les résultats suivants :

$E (\mu\text{m})$	4,9	9,9	14,8	23
$t (\text{heures})$	9	36	81	196

**B1\*c.** Montrer que la loi précédente est vérifiée. En déduire la valeur de  $\alpha$ .

Si l'épaisseur de la couche d'oxyde évolue suivant une loi parabolique, l'évolution de la variation de masse de l'échantillon  $\Delta m$  peut être contrôlée en fonction du temps, au moyen de thermobalances (balances très précises). La loi s'écrit alors  $(\Delta m)^2 = \beta t$ .

Influence de la température à pression d'oxygène constante

La cinétique de l'oxydation dépend de la température à laquelle celle-ci se produit.

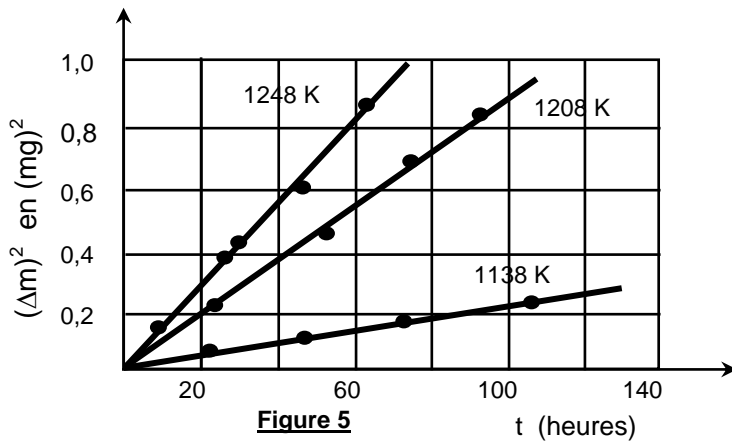
**B2\*a.** En utilisant la figure 5, évaluer les constantes d'oxydation  $\beta$  (exprimées en  $(\text{mg})^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ) à 1138 K et 1248 K.

**B2\*b.** Ecrire la loi de variation de la constante  $\beta$  en fonction de la température, sachant qu'elle obéit à la loi d'Arrhenius. Calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de cette réaction d'oxydation, entre 1138 K et 1248 K.

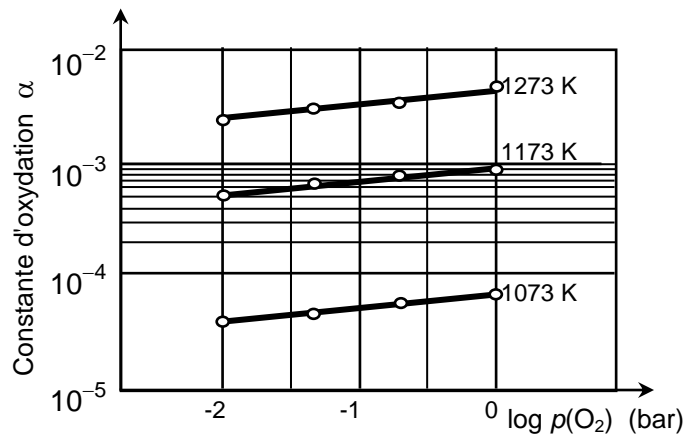
Influence de la pression partielle de dioxygène à température constante

L'étude des variations de la constante d'oxydation  $\alpha$  en fonction de la pression partielle de dioxygène permet d'identifier le mécanisme de transport dominant lors de la croissance de la couche d'oxyde. La figure 6 représente les variations de  $\alpha$  en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures.

**B3.** A l'aide de ce tracé, déterminer le coefficient  $n$  (entier) tel que  $\alpha = \alpha_0 [p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/n}$  pour une température de 1173 K.



**Figure 5**



**Figure 6**

## DONNEES NUMERIQUES DU PROBLEME 1

$\ln$  désigne le logarithme népérien et  $\log$  le logarithme décimal.

### Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : O : 16,0 ; Cu : 63,5 ; Sn : 118,7

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

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

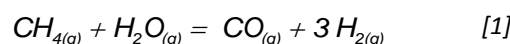
### Données thermodynamiques :

Élément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ( $\Delta_f H^\circ$ ) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard à 298 K ( $S_m^\circ$ ) en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}_{(s)}$	0	33,2
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	- 168,5	93,1
$\text{CuO}_{(s)}$	- 157,0	42,6
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,2
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,6
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241,8	188,7

## 2. Production de dihydrogène par reformage du méthane (E3A - 2010)

L'électrolyse de l'eau permet de produire du dihydrogène de grande pureté mais son coût élevé nécessite une source d'énergie électrique bon marché. Si l'oxydation partielle des hydrocarbures ou la transformation thermochimique de la biomasse sont en plein essor, c'est le reformage du méthane à la vapeur d'eau (procédé appelé vaporeformage) qui est la réaction la plus employée à l'échelle industrielle.

Les combustibles utilisés renfermant des produits sulfurés, une première opération de désulfuration est réalisée à 400 K sur le méthane ; à la sortie de cette unité de traitement, le mélange gazeux équimolaire en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  est porté à la température de 1223 K sous une pression constante de 10 bars, en présence de catalyseurs au nickel ; l'équation bilan de la réaction de reformage s'écrit :



**A1\*a.** Calculer à 298 K, l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$  ainsi que l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$ .

**A1\*b.** Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre [1] ? Justifier la réponse.

Compte tenu des valeurs des capacités thermiques molaires à pression constante des constituants du mélange gazeux, il est possible de calculer les expressions de l'enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H_1^\circ(T) = 191,8 + 46,6 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$  et de l'entropie standard de réaction :  $\Delta_r S_1^\circ(T) = -50,8 + 46,6 \cdot \ln T \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ , en fonction de la température  $T$ . La pression standard à toute température  $T$  est  $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ .

**A1\*c.** Ecrire, en fonction de la température, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_1^\circ(T)$ . En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  à 1223 K.

**A1\*d.** Partant du mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau, obtenu à la fin de l'opération de désulfuration, exprimer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de  $x$ , avancement

de la réaction [1] et de la pression P. Montrer que le quotient réactionnel s'écrit sous la forme  $Q = \frac{\alpha x^4}{(1-x^2)^2}$  et

identifier  $\alpha$  (pour la suite utiliser  $\alpha = 675$ ).

Calculer x ainsi que les valeurs des différentes pressions partielles dans les conditions de l'opération de reformage.

L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité d'eau  $dn_{H_2O}$ .

**A1\*e.** Exprimer l'affinité chimique A du système en fonction de la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ , de la pression totale P, de la température T, des quantités de matière de chaque espèce et de la quantité totale de gaz  $n_{tot,g}$ . En déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

En réalité, l'équilibre de reformage du méthane s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :



pour lequel l'enthalpie libre standard de réaction vaut :  $\Delta_r G_2^\circ(1223\text{K}) = 7,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Considérons le mélange équimolaire de méthane et d'eau placé dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment (question A1\*d) et appelons "y" le degré d'avancement de la réaction [2].

**A2\*a.** Déterminer les valeurs de x et de y, en supposant que  $y \ll x$ . A posteriori, cette approximation est-elle judicieuse ?

**A2\*b.** La pression totale demeurant égale à 10 bar, calculer la pression partielle en  $CO_2$  à la sortie du reformeur.

**A2\*c.** Préciser les avantages et (ou) inconvénients apportés par la réaction [2].

Au sein de la cellule élémentaire de la pile à combustible qui sera alimentée en dihydrogène, du carbone est susceptible de se déposer simultanément à la conversion du méthane, selon deux réactions :

- *Equilibre de Boudouard* :  $2 CO_{(g)} = CO_{2(g)} + C_{(graphite)} \quad [3]$   
pour lequel :  $\Delta_r G_3^\circ(T) = -172,5 + 0,176 \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} ;$
- *Craquage du méthane* :  $CH_{4(g)} = C_{(graphite)} + 2 H_{2(g)} \quad [4]$   
pour laquelle :  $\Delta_r G_4^\circ(T) = 74,4 - 0,081 \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$

**A3\*a.** Ecrire, puis calculer les affinités chimiques  $A_3$  et  $A_4$  de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression que l'opération de reformage, en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.

**A3\*b.** Etudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

**A3\*c.** Expliquer pourquoi le dépôt de carbone doit être évité au niveau de l'installation.

Les recherches s'orientent aujourd'hui vers l'utilisation directe des combustibles dans la pile pour améliorer le rendement général, éviter le coût du reformage externe et réduire le volume du système. Le reformage "interne" se réalise au niveau de l'anode, le catalyseur (platine) étant dispersé dans toute l'électrode poreuse de manière homogène.

## DONNÉES NUMÉRIQUES DU PROBLEME 2

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>) : H : 1,0 ; Ti : 47,9 ; V : 50,9 ; Cr : 52,0

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Constante d'Avogadro : N<sub>A</sub> = 6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

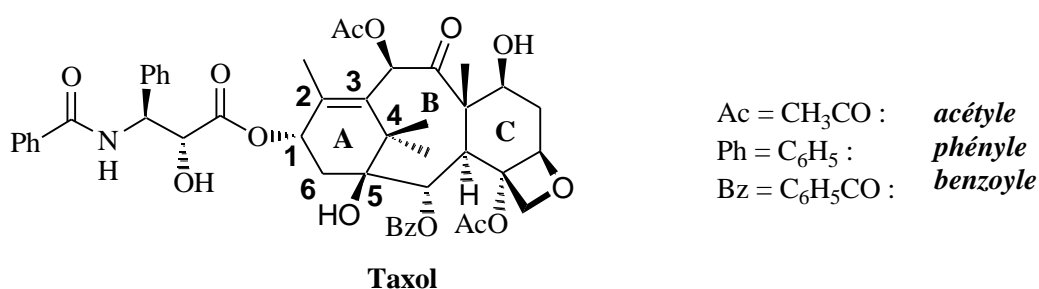
Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : ln(x) = 2,3 log(x)

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ( $\Delta_f H^\circ$ ) en kJ.mol <sup>-1</sup>	Entropie molaire standard à 298 K ( $S^\circ$ ) en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
CH <sub>4(g)</sub>	- 74,4	186,3
H <sub>2</sub> O <sub>(liq)</sub>	- 285,2	69,9
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	- 241,8	188,8
C <sub>graphite</sub>	0	5,7
O <sub>2(g)</sub>	0	205,2
CO <sub>(g)</sub>	- 110,5	197,7
CO <sub>2(g)</sub>	- 393,5	213,8
H <sub>2(g)</sub>	0	130,7
N <sub>2(g)</sub>	0	191,5

## 3. SYNTHÈSE DU TAXOL (Extraits de CCP1 - 2012)

Au début des années 1960, un vaste programme américain lancé par le National Cancer Institute et le Département Fédéral de l'Agriculture a conduit, dans le cadre de recherches de nouvelles sources d'anticancéreux, à la découverte du **taxol**, extrait des écorces d'if :

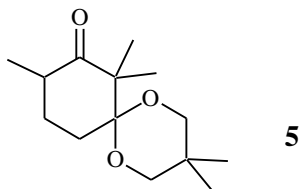


### 2.2 Transformation de la cyclohexane-1,3-dione **1**

Un équivalent de cyclohexane-1,3-dione **1** est traité par un excès de carbonate de potassium, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Constantes d'acidité : H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : K<sub>a1</sub> = 10<sup>-6,3</sup> ; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> : K<sub>a2</sub> = 10<sup>-10,3</sup>) et 2,1 équivalents d'iodométhane en solution dans l'acétone (ou propanone). Après 12 h de chauffage au reflux, le composé **3**, de formule brute C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> est obtenu sous forme de cristaux blancs. Un des stéréoisomères du composé **3** peut-être qualifié de *méso*.

L'action sur **3**, en solution dans le benzène, du 2,2-diméthylpropane-1,3-diol et de quantités catalytiques d'APTS (ou acide *para*-toluènesulfonique), conduit au composé **4**, de formule brute C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ce dernier, en solution dans le Tetrahydrofurane (THF), est traité à basse température par du LDA (ou Diisopropylamide de Lithium) puis par un léger excès d'iodométhane.

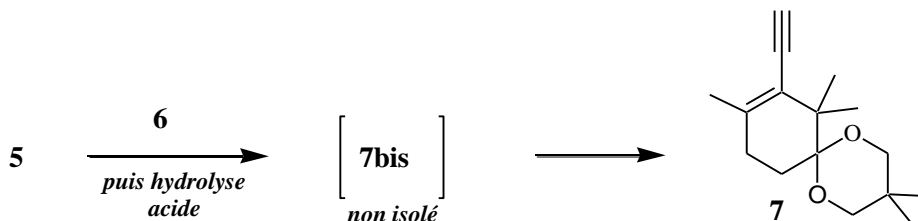
On isole un solide blanc **5** de formule topologique plane :



- 2.2.1 Quel est le rôle du carbonate de potassium ?
- 2.2.2 Représenter un montage de chauffage à reflux. Nommer la verrerie utilisée. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?
- 2.2.3 Ecrire la formule topologique de **3** et proposer un mécanisme réactionnel pour sa formation à partir de **2**. Nommer chacune des étapes de ce mécanisme.
- 2.2.4 Indiquer une méthode de purification adaptée à l'obtention de cristaux purs de **3**. Décrire, en quelques lignes, son principe et les étapes du protocole expérimental usuellement mis en œuvre.
- 2.2.5 Quel est le rôle de l'APTS dans la transformation **3** → **4** ?
- 2.2.6 Proposer une formule topologique de **4**. Comment se nomme cette réaction ? Ecrire son équation et expliquer comment améliorer le rendement de formation de **4** ?
- 2.2.7 Nommer et écrire la formule topologique de l'intermédiaire formé à partir de **4** et de LDA.

### 2.3 Action d'un alcynure sur **5**

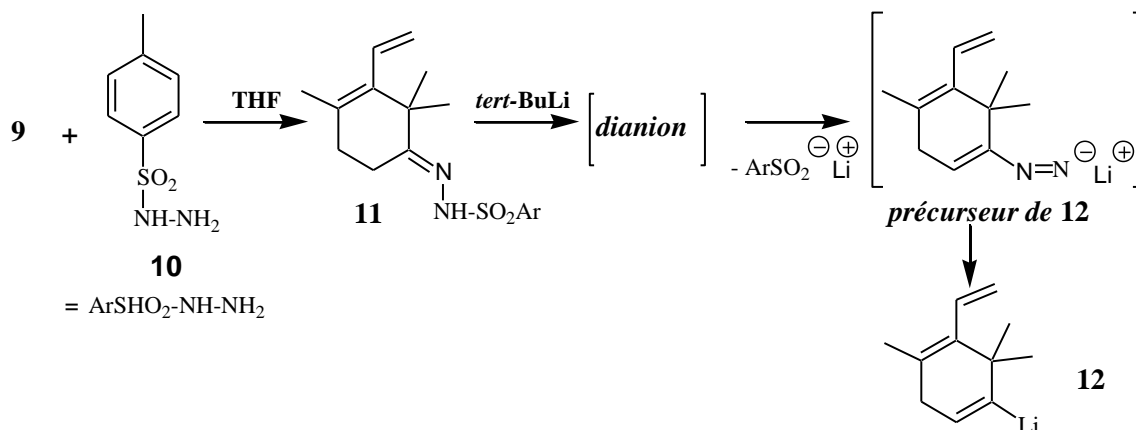
L'action d'un équivalent d'amidure de sodium,  $\text{NaNH}_2$ , sur un équivalent d'acétylène (ou éthyne), liquéfié dans le THF à basse température, permet de former un composé ionique **6**. L'addition de **5** conduit, après hydrolyse acide, au composé **7** représenté ci-dessous. Ce dernier est ensuite transformé en **8** par le dihydrogène en présence de catalyseur de Lindlar (palladium « désactivé ») :



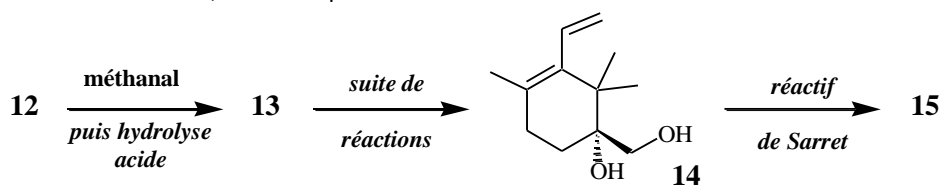
- 2.3.1 Ecrire la formule semi-développée du composé ionique **6** ainsi que l'équation de la réaction de formation de **6**.
- 2.3.2 Par quel type de réaction **6** réagit-il avec **5** ?
- 2.3.3 Ecrire une formule topologique de **8**. Pourquoi utiliser le catalyseur de Lindlar pour cette transformation ?

### 2.4 Formation d'un carbanion vinylique

Lors d'étapes non détaillées ici (mais abordées dans le sujet initial), **8** est transformé en organolithien vinylique **12** :



L'organolithien **12** est ensuite piégé par du méthanal. Après hydrolyse acide, le composé **13**, alors obtenu, est transformé par une suite de réactions en **14**. Ce dernier, est traité par le réactif de Sarret afin d'obtenir **15** :

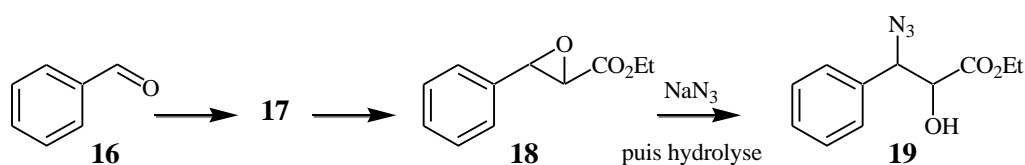


**2.4.1** Ecrire la formule topologique de **13** et proposer un mécanisme à cette réaction.

**2.4.2** Quelle est la composition du réactif de Sarret ? Ecrire la formule topologique de **15**.

## 2.5 Préparation de la chaîne latérale du *taxol*

La préparation de la chaîne latérale du *taxol* a été réalisée à partir du benzaldéhyde **16**. Celui-ci est transformé en **17**, de formule brute  $C_{11}H_{12}O_2$ , selon une réaction diastéréosélective. On obtient le diastéréoisomère de **17** dont la double liaison C=C est de configuration *E*. Puis, **17**, par réaction d'époxydation, conduit à **18**. Ce dernier est transformé en **19** par du triazoture de sodium,  $NaN_3$ .

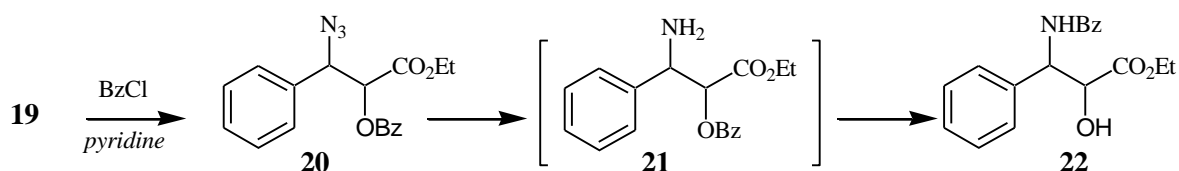


**2.5.1** Ecrire la formule topologique de **17**. Proposer un réactif permettant le passage de **16** à **17**.

**2.5.2** Représenter en convention de Cram les stéréoisomères de **18** obtenus lors de l'époxydation de **17**, le cycle de l'époxyde étant dans le plan de représentation. Indiquer la relation de stéréochimie entre ces stéréoisomères.

**2.5.3** Ecrire la structure de Lewis de l'anion triazoture  $N_3^-$ . Proposer un mécanisme expliquant le passage de **18** à **19**.

**19** est transformé en **20** par du chlorure de benzoyle ( $Ph-CO-Cl$  noté Bz-Cl par la suite) en présence de pyridine,  $C_5H_5N$ . La transformation de **20** en **21** est une réaction d'hydrogénolyse. Elle met en jeu un catalyseur usuellement utilisé pour l'hydrogénation des alcènes et le dihydrogène. Le composé **21**, non isolé, se transforme spontanément en **22**, présentant l'ensemble des fonctions de la chaîne latérale du *taxol* :



**2.5.4** Proposer un mécanisme pour la transformation de **19** en **20**.



## Nomenclature

1-bromo-1-phénylméthane	
2,2-diméthylpropanal	
Acide 4-amino-2-chlorobutanoïque	
Cyclohex-2-èn-1-ol	
Acide 2,3-dihydroxybutanedioïque	
