

DS5 – 4h00

Oxydoréduction, Ch. organique, Cinétique

1 – Recyclage de panneaux photovoltaïques

Le CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (séléniure de cuivre, d'indium et de gallium), est une espèce chimique de formule générale $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Il s'agit d'un semi-conducteur utilisé pour réaliser des cellules photovoltaïques à couches minces de haute efficacité. Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en courant électrique (effet photo-électrique). Les cellules de première génération utilisent le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Pour ce faire, le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal, découpé ensuite en fines tranches appelées « wafers ». Cette méthode de production est très énergivore. Les cellules solaires à couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans ce cas, une couche de semi-conducteur est directement déposée sur un substrat comme du verre ou du plastique. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de première génération car elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation en « wafers ». Parmi les semi-conducteurs utilisés pour la technologie à couches minces, le CIGS présente l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces flexibles afin de réaliser des panneaux solaires souples et légers.

Pour assurer les ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend la dissolution, la précipitation et l'extraction par solvant pour la séparation des éléments. Après cette séparation, l'électrodéposition peut être utilisée pour la récupération de l'indium, du cuivre et du gallium.

1. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental prévue par la règle de Klechkowski. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.
2. Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .
3. La masse molaire atomique du cuivre est égale à $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

On considère d'abord une solution contenant un mélange modèle d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe courant-potential enregistrée sur une électrode de cuivre (Figure 1, courbe en tirets) montre une seule vague de réduction. L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort, et on supposera l'ion perchlorate ClO_4^- non complexant.

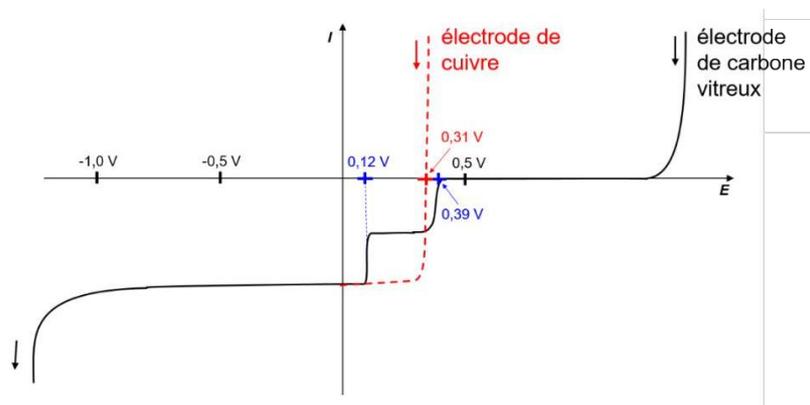


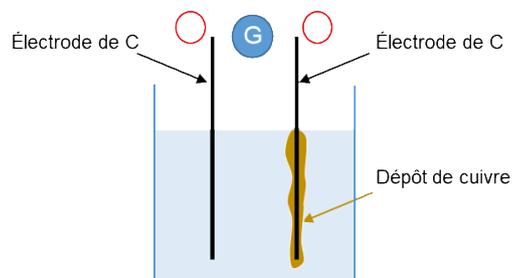
Figure 1. Courbe courant-potential en régime stationnaire à 25°C pour Cu(II) en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou en solution aqueuse de HCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH.

4. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer, en le justifiant, la géométrie autour de l'atome de chlore.
5. Montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.
6. Indiquer, en le justifiant, si le système constitué du couple Cu^{2+}/Cu sur électrode de cuivre dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est rapide ou lent.
7. En recopiant la courbe courant-potential présentée en pointillés sur la Figure 1, écrire les réactions électrochimiques¹ aux électrodes associées aux différentes parties de la courbe.
8. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.
9. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant-potential.

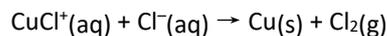
La Figure 1 présente également la courbe courant-potential enregistrée avec un électrolyte contenant l'ion Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier l'étude, on suppose qu'en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tout le Cu(II) est sous la forme CuCl^+ et le Cu(I) sous la forme CuCl_2^- .

L'étude porte ici sur l'électrodéposition du cuivre à partir de la solution d'ions Cu^{2+} en milieu acide chlorhydrique.

10. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse d'une solution d'ions Cu^{2+} dans l'acide chlorhydrique, en indiquant les pôles du générateur, le rôle joué par les électrodes, la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge pendant l'électrolyse.



L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation se déroulant lors de l'électrolyse, si la tension entre les électrodes est suffisante, s'écrit :



11. Calculer les potentiels standard des couples CuCl^+/Cu et $\text{CuCl}_2^-(\text{aq})/\text{CuCl}^+$. Conclure quant à la stabilité du cuivre(I) en milieu chlorure concentré.
12. La courbe courant-potential enregistrée montre deux vagues successives en milieu acide chlorhydrique, alors qu'en milieu HClO_4 , il n'y a qu'une seule vague. Expliquer cette différence.
13. Proposer un dispositif expérimental permettant de contrôler la valeur du potentiel d'une électrode.
14. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.
15. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

On va s'intéresser par la suite à une solution électrolytique contenant un mélange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, obtenu lors du recyclage de panneaux photovoltaïques, après les étapes de dissolution, précipitation et extraction.

Le cuivre est d'abord récupéré par électrolyse en utilisant une cathode en carbone vitreux avec un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse avec un potentiel appliqué de $-0,90 \text{ V/ENH}$ permet d'obtenir l'indium. L'électrolyse des ions gallium n'est pas possible dans ce milieu.

¹ On rappelle qu'une réaction électrochimique fait mention des électrons échangés à la surface de l'électrode (et pas seulement des oxydant et réducteur mis en jeu).

On considèrera que les contre-ions des ions mètalliques sont des ions chlorures Cl^- et que les formes majoritaires de In(III) et de Ga(III) sont, respectivement, InCl_4^- et GaCl_4^- .

16. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mètange Cu(II) , In(III) et Ga(III) issu du recyclage, avant de dèmmarrer l'èlectrolyse.

La courbe courant-potential mesurée avant la première èlectrolyse (celle permettant la réduction de l'ion Cu(II)), pour le mètange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) issu du recyclage, est donnée sur la Figure 2. On n'observe pas d'intermédiaires In(II) ou In(I) lors de la réduction de In(III) . Le couple Ga(III)/Ga est èlectroinerte avec un surpotentiel cathodique important sur carbone vitreux et n'est pas observé.

La concentration en Cu(II) est celle dèterminée à la question 8.

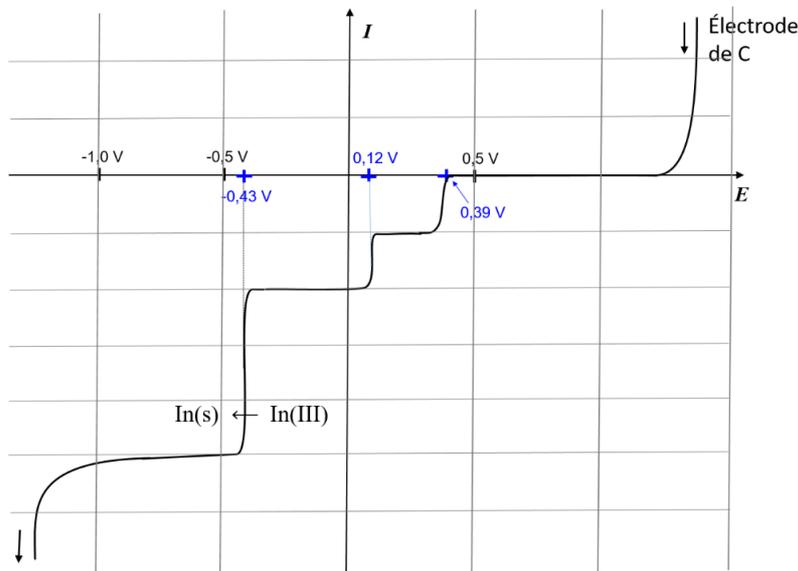


Figure 2. Courbe courant-potential sur èlectrode de carbone vitreux pour un mètange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, enregistrée avant la première èlectrolyse.

17. Ècrire les èquations des réactions èlectrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90 \text{ V/ENH}$.
18. En exploitant le graphique de la figure 2, exprimer la concentration initiale de In(III) en fonction de celle de Cu(II) , en supposant que tous les coefficients de diffusion sont identiques.

La Figure 3 montre l'évolution temporelle du courant cathodique d'èlectrolyse pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$ (Figure 3a). Le cuivre se dèpote à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (Figure 3b).

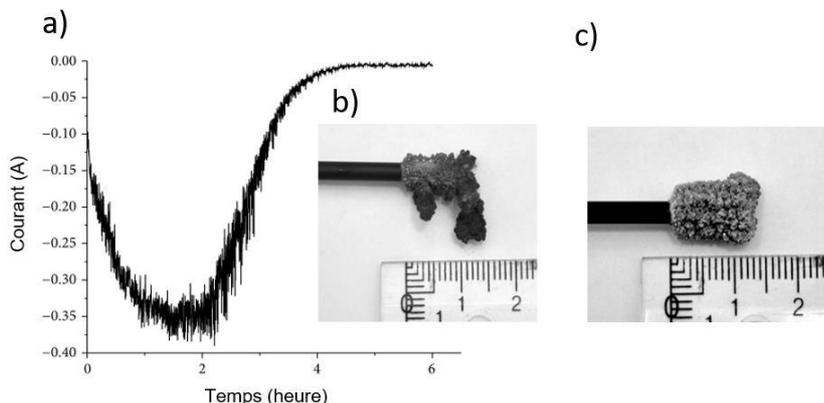


Figure 3. Sèparation èlectrochimique du Cu(II) et de l' In(III) du mètange Cu(II) , In(III) , Ga(III) : a) courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'èlectrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0,30 \text{ V/ENH}$. b) Photo du dèpôt de cuivre sur l'èlectrode de carbone vitreux. c) Photo du dèpôt d'indium sur l'èlectrode de carbone vitreux après èlectrolyse à un potentiel imposé de $E = -0,90 \text{ V/ENH}$.

19. Expliquer pourquoi l'intensité du courant mesuré au cours de l'électrolyse devient nulle à partir d'une certaine durée (Figure 3a).

La Figure 2 montre la courbe courant-potentiel avant la première électrolyse, c'est-à-dire enregistrée à $x = 0$ où x est le taux d'avancement de la première électrolyse $x = \frac{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0} - n_{\text{Cu(II)}}^t}{n_{\text{Cu(II)}}^{E=0}}$.

20. Recopier l'allure de cette courbe sur la copie et rajouter l'allure des courbes courant-potentiel attendues au cours de la première électrolyse pour deux valeurs du taux d'avancement, $x = 0,5$ et $x = 1$.

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé à la cathode égal à $-0,30$ V/ENH, on obtient une masse de cuivre m_{Cu} déposée sur l'électrode de $0,29$ g. Par intégration de la courbe $I = f(t)$, la quantité d'électricité mesurée Q vaut 1000 C avec un rendement faradique de 91% .

21. Donner la définition du rendement faradique de cette électrolyse et l'exprimer en fonction de n , F , Q , m_{Cu} et M_{Cu} , où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, m_{Cu} la masse de cuivre déposée, M_{Cu} la masse molaire atomique du cuivre.

À partir de la solution issue de la première électrolyse, une seconde électrolyse au potentiel imposé à la cathode de $-0,90$ V/ENH est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (Figure 3c). On obtient une masse d'indium m_{In} de $0,46$ g à partir d'un mélange de volume 50 mL et de concentration initiale $0,1$ mol·L⁻¹ en ions In(III).

22. Exprimer, puis calculer le rendement de dépôt d'indium. Proposer une raison pouvant expliquer que ce rendement est inférieur à 100% . Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la Figure 3c.

Pour pouvoir électrolyser le Ga(III), on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de NaClO₄ à 4 mol·L⁻¹ et de HClO₄ à $0,02$ mol·L⁻¹, et on mesure dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire d'une solution ne contenant que des ions Ga³⁺ à la concentration $c = 0,001$ mol·L⁻¹. On ajoute un excès de thiocyanate de sodium NaSCN (2 mol·L⁻¹) qui conduit à la formation du complexe Ga(SCN)₂⁺, puis on retrace une nouvelle courbe courant-potentiel (Figure 4). Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte dans l'étude.

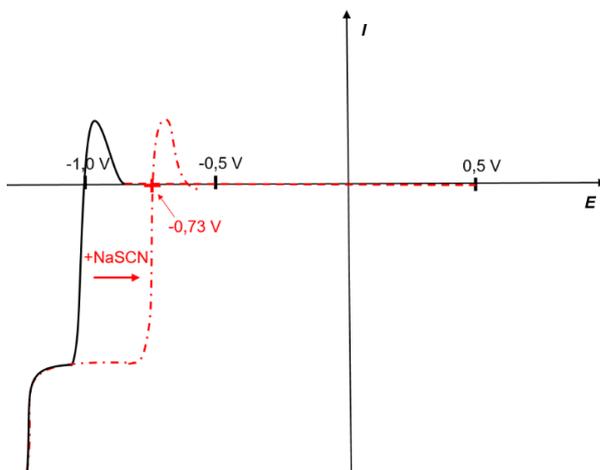


Figure 4. Courbe courant-potentiel en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration $0,001$ mol·L⁻¹ en solution aqueuse de NaClO₄ à 4 mol·L⁻¹ et de HClO₄ à $0,02$ mol·L⁻¹. La courbe courant-potentiel en trait plein correspond à la solution de Ga³⁺ avant l'ajout du thiocyanate de sodium NaSCN ; la courbe en tirets pointillés correspond à l'enregistrement après ajout d'un excès de thiocyanate de sodium (2 mol·L⁻¹).

Remarque : l'échelle prise pour l'axe du courant n'est pas la même que celle des figures précédentes.

23. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN⁻.
24. Justifier qualitativement que le potentiel standard du couple Ga(SCN)₂⁺/Ga(s) soit inférieur au potentiel standard du couple Ga³⁺/Ga(s). Commenter alors l'évolution observée de la vague de réduction de ces ions.
25. Indiquer les conditions de potentiel à imposer à la cathode pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium. Conclure sur l'intérêt d'ajouter des ions thiocyanate dans le milieu pour l'électrodéposition du gallium.

26. Question pour réviser : dresser un diagramme de prédominance pour l'ion Ga^{3+} et le complexe qu'il forme avec l'ion thiocyanate. Déterminer la concentration en ion Ga^{3+} dans une solution telle que les concentrations apportées en ion Ga^{3+} et en ion SCN^- sont respectivement $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les activités seront assimilées aux concentrations en quantité de matière.

Données numériques :

ENH : électrode normale à hydrogène : électrode de référence de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,0 \text{ V}$

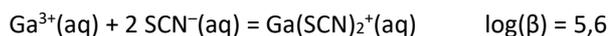
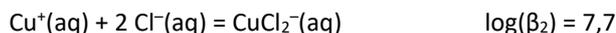
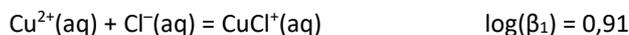
Numéros atomiques : $Z_{\text{O}} = 8$; $Z_{\text{Cl}} = 17$; $Z_{\text{Cu}} = 29$; $Z_{\text{In}} = 49$

Masses molaires atomiques : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{In}} = 115 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K par rapport à l'ENH (pour des questions de lisibilité, l'indice (aq) est omis)

	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{CuCl}^+/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{In}^{3+}/\text{In}(\text{s})$	$\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}(\text{s})$
$E^\circ \text{ (V)}$	1,36	1,23	0,52	0,34	0,31	0,17	-0,34	-0,55

Constantes d'équilibre de formation globale de complexes à 298 K



Constantes diverses :

$$\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

2 – Pile à combustible PEMFC

Données :

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (les gaz seront considérés comme parfaits)

Enthalpie molaire standard de formation de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Entropies molaires standards à 298 K :

Espèce chimiques	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	205	131	70

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers et ses ressources connues sont pratiquement illimitées. Sa production mondiale est de 30 millions de tonnes par an (la moitié de la production est dévolue à la synthèse de l'ammoniac).

Pour des raisons économiques autant qu'écologiques, l'heure de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique semble venue. La question de sûreté est la clé de l'acceptation du dihydrogène par les pouvoirs publics amenés à en réglementer l'utilisation, et par le grand public qui le retrouvera prochainement dans deux applications auxquelles il est particulièrement attaché : l'automobile et plus tôt encore, le téléphone portable, via le développement accéléré des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

Les piles à combustible PEMFC sont l'objet des plus gros efforts de développement et ont été retenues, par tous les grands constructeurs automobiles, comme le convertisseur électrochimique des véhicules du futur.

I - Questions préliminaires.

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température du système est notée T , celle du milieu extérieur T_e . La pression du système est notée P , la pression extérieure P_e .

On envisage une transformation élémentaire lors du fonctionnement de la pile.

27. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e reçu algébriquement par la pile de la part du milieu extérieur en fonction de la force électromotrice e ($e > 0$), du nombre $n.d\xi$ d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
28. Exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction de P , P_e , S , T , T_e , V , du travail électrique élémentaire δW_e et du terme de création élémentaire d'entropie δS_c . Simplifier l'expression pour une évolution réversible avec équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur tout au long de la transformation.
29. Exprimer, dans des conditions de fonctionnement isotherme et isobare, l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction de fonctionnement de la pile en fonction de sa fem e .
30. Exprimer l'entropie de réaction et l'enthalpie de réaction en fonction de n , e , T et du facteur de température de la pile $(\partial e / \partial T)_{P,\xi}$.
31. Le rendement thermodynamique ρ de la pile est défini comme le rapport du travail électrique δW_e échangé par le système sur l'énergie totale échangée avec le milieu extérieur :

$$\rho = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

Exprimer ρ en fonction de dH et dG dans des conditions de fonctionnement réversible isotherme et isobare, puis en fonction de $\Delta_r H$ et de $\Delta_r G$.

II - Etude d'une pile à combustible

Une pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est le siège d'une combustion électrochimique de dihydrogène et de dioxygène (pur ou composant de l'air) avec production simultanée d'un travail électrique, d'eau liquide et d'un transfert thermique, fonctionnant à basse température, au voisinage de 350 K.

La cellule électrochimique élémentaire représentée schématiquement sur la figure 1 est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane polymérique (à base de polyimides sulfonés), isolant électronique mais permettant le passage des protons ; les électrodes mettent en jeu des catalyseurs pour activer d'un côté la réaction d'oxydation du dihydrogène et de l'autre, la réaction de réduction du dioxygène. Afin d'obtenir une tension suffisante aux bornes de la pile, il suffit d'empiler les cellules en série ; une plaque bipolaire d'interconnexion permet la collecte des électrons en même temps qu'elle sépare les gaz comburant et combustible.

Afin de simplifier raisonnements et calculs, il conviendra de considérer que les réactions se déroulant dans la pile s'effectuent sous une pression P et une température T constantes ; le système constitué des réactifs et des produits sera supposé fermé, au sein d'une cellule élémentaire. La pression standard à toute température T est $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

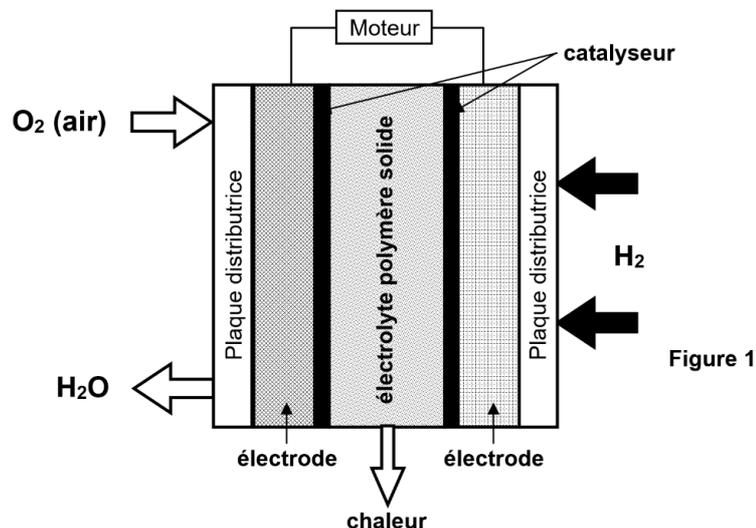


Figure 1

32. Ecrire les équations des réactions se déroulant aux électrodes lorsque la pile débite, ainsi que l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
33. Sur un schéma de la pile qui sera reproduit sur la copie, indiquer la polarité et le nom des électrodes, la nature des porteurs de charge et leur sens de circulation à l'intérieur et à l'extérieur de la pile, enfin le sens de circulation du courant dans le moteur alimenté par la pile.
34. Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de la réaction globale de fonctionnement de la pile en fonction de la température en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.
35. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu, de la température T et des pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} d'alimentation des électrodes en gaz. De même, exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de $\Delta_r G^\circ(T)$, T , P_{H_2} et P_{O_2} .

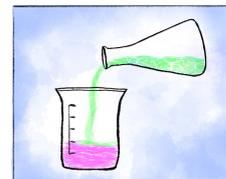
Dans toute la suite du problème, on se place dans le cas où $P_{H_2} = P_{O_2} = 1$ bar.

36. Exprimer numériquement la force électromotrice de la pile en fonction de la température. La calculer à $T = 350$ K.
37. Calcul du rendement thermodynamique de la pile : exprimer $\Delta_r H$ et $\Delta_r G$ en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ de la réaction globale de fonctionnement de la pile. En déduire l'expression du rendement thermodynamique ρ en fonction de ces mêmes grandeurs. Calculer ρ à $T = 350$ K.
38. En pratique, la tension fournie en fonctionnement par la pile est de 0,7 V à 350 K. Expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée. Associer la réponse d'une construction graphique utilisant des courbes courant-potentiel.
39. Dans ces conditions, pour une intensité constante de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Calculer la masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement. Calculer la puissance délivrée.

Énoncé

Devoir surveillé de chimie 5

Partie chimie organique



Problème 3

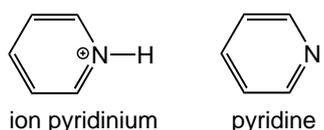
Synthèse du remdesivir

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes, lorsqu'elle est demandée dans la question, pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R , R' , R'' ...en précisant la simplification effectuée).

Données

- pK_a du couple ion pyridinium / pyridine : $pK_a = 5,21$.



- pK_a du couple alcool / ion alcoolate : $pK_a \approx 16$.

Le remdesivir (**figure 1**) est un antiviral à spectre large développé par l'entreprise Gilead. Initialement développé pour le traitement du virus Ebola, il a très récemment fait l'objet de nombreuses études pour le traitement de la maladie à coronavirus 2019 (causée par le virus SARS-CoV-2). Cette partie traite de quelques aspects de la structure et de la synthèse du remdesivir.

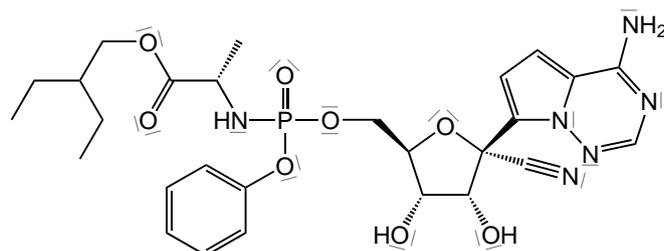


Figure 1 – Formule topologique du remdesivir en représentation de CRAM

1. Analyse rétrosynthétique

Un nucléotide est une espèce organique composée d'une base nucléique (un hétérocycle azoté), d'un sucre de type pentose et d'un groupe phosphate. Le remdesivir est un analogue de nucléotide et peut donc être décomposé en ces trois mêmes types de fragments. Ceci permet de proposer une analyse rétrosynthétique (**figure 2**) conduisant à trois synthons : **A**, **B** et **C**.

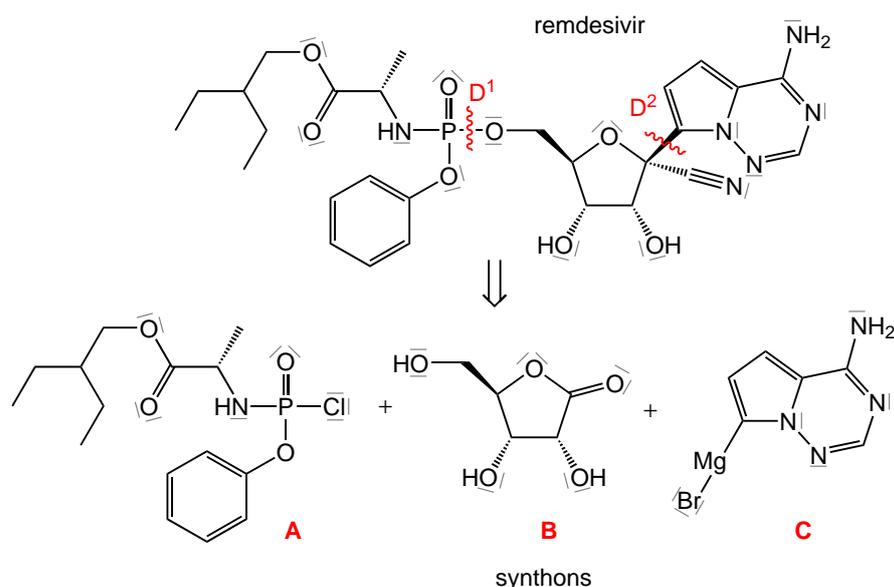


Figure 2 – Analyse rétrosynthétique du remdesivir

Q 40 – Dans la déconnexion **D¹** révélant les synthons **A** et **B**, indiquer quel synthon est électrophile et lequel est nucléophile, en justifiant brièvement.

Q 41 – • Indiquer quelle déconnexion alternative **D^{1'}** aurait pu être envisagée conduisant à des synthons **A'** et **B'** dont la polarité serait inversée par rapport à **A** et **B** (électrophile à la place de nucléophile, et *vice-versa*).

- Proposer une structure pour **A'** et **B'**.
- Justifier le choix de la déconnexion **D¹** plutôt que **D^{1'}**.

Q 42 – Dans la déconnexion **D²** révélant les synthons **B** et **C**, indiquer quel synthon est électrophile et lequel est nucléophile, en justifiant brièvement.

2. Synthèse de la partie pyrrolotriazinamine

Le pyrrole **6** est mis à réagir en présence d'un excès de base avec deux équivalents de mésitylènesulfonate d'hydroxylamine **7** pour former l'espèce chimique **9** *via* l'intermédiaire **8** (**figure 3**). La pyrrolotriazinamine **10** est ensuite obtenue en deux étapes.

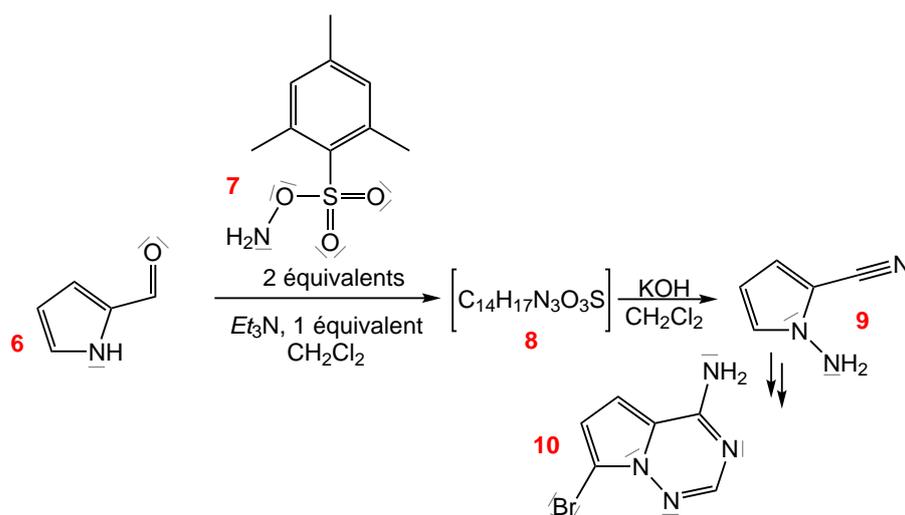


Figure 3 – Synthèse de la partie pyrrolo-triazinamine

Q 43 – • Déterminer quel effet inductif est attendu pour le groupement $Mes-SO_3-$ dans le réactif **7** (Mes = mésityle = 2,4,6-triméthylphényle).

• Justifier que le réactif **7** possède un atome d'azote ayant un caractère nucléophile et un caractère électrophile.

Q 44 – • Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation $7 \longrightarrow 8$ en utilisant des formules moléculaires (formules brutes).

• En prenant en compte l'analyse de la nucléophilie et de l'électrophilie du réactif **7** dans la question précédente, proposer une structure pour l'intermédiaire **8** ainsi qu'un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

Q 45 – Proposer un mécanisme pour la formation de **9** à partir de **8**.

3. Synthèse de la partie ribose

Le ribose est un pentose, c'est-à-dire un ose comportant cinq atomes de carbone (contrairement au glucose qui en compte six). Une séquence réactionnelle en trois étapes permet d'obtenir le ribose tribenzylé **13** (figure 4). Le groupe $-Bn$ désigne le groupe benzyle $-CH_2-Ph$.

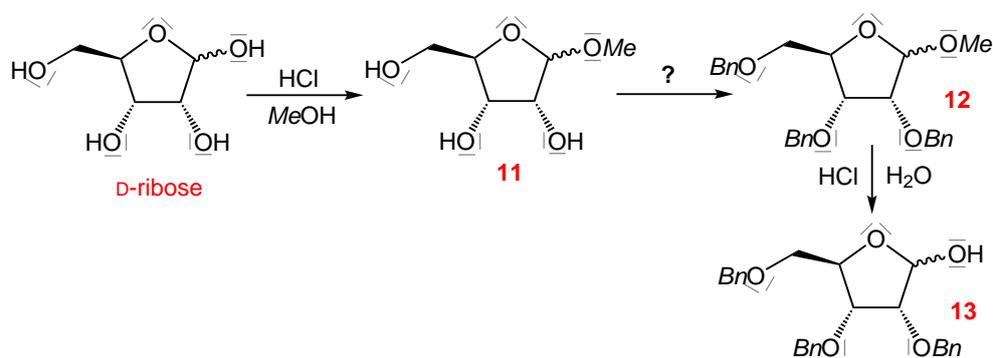


Figure 4 – Formation du ribose tribenzylé **13**

Q 46 – • Reproduire la formule du D-ribose. Entourer ses groupes caractéristiques. Nommer les familles fonctionnelles auxquelles cette espèce chimique appartient.

- Proposer un mécanisme pour la formation de **11**.
- Justifier que seul un des groupes hydroxy $-OH$ soit méthylié.

- Justifier que le groupe méthoxy $-O-CH_3$ ne soit pas incorporé de manière stéréosélective.

Q 47 – • Proposer des conditions réactionnelles pour la formation de **12**.

- Expliquer quel est l'intérêt de cette étape.

Q 48 – • Proposer un mécanisme pour la formation de **13**.

- Préciser les différences et les similitudes entre les conditions réactionnelles permettant de passer du ribose à **11** et de **12** à **13**.

- En déduire si des précautions particulières doivent être prises pour la formation de **11**.

Q 49 – L'espèce chimique **13** est ensuite transformée en **14** (figure 5).

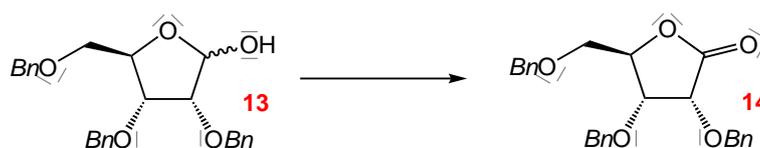


Figure 5 – Formation de **14**

- Indiquer de quel type de réaction il s'agit et le justifier.
- Donner le nom de la nouvelle famille fonctionnelle à laquelle appartient **14**.

4. Synthèse du nucléoside

Un nucléoside est constitué d'une base nucléique (telle que l'adénosine) et d'un ribose ; dans le cas du remdesivir, la base est la pyrrolotriazinamine **10**. Celle-ci est d'abord traitée par deux équivalents de chlorotriméthylsilane *TMSCl* ($(CH_3)_3SiCl$) pour former **15** (figure 6). Ce dernier est alors mis en réaction en présence de magnésium, avant que l'espèce chimique **14** ne soit ajoutée. Une hydrolyse finale en milieu acide permet d'obtenir **16**.

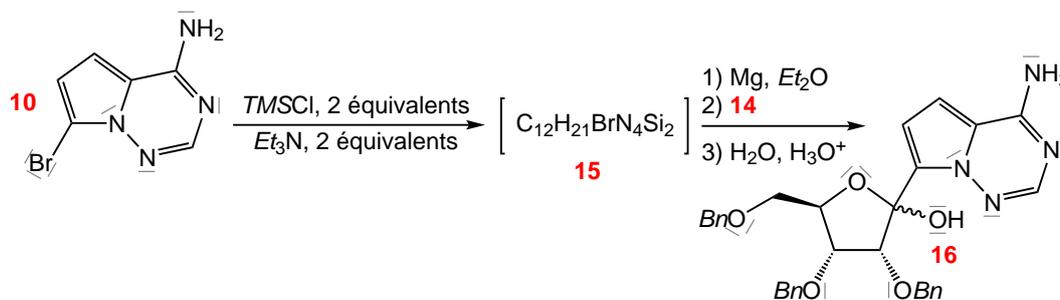


Figure 6 – Formation de **16**

Q 50 – Au sein d'une molécule organique, le silicium est similaire au carbone par certains aspects mais s'en distingue notamment par une électronégativité différente (voir table dans les annexes) et par la différence de longueurs de liaisons (186 pm pour une liaison Si–C, contre 154 pm pour une liaison C–C).

- Avec ces informations, déduire des informations quant à la réactivité du chlorotriméthylsilane vis-à-vis d'un nucléophile azoté, par rapport à la réactivité de la molécule carbonée équivalente (le chlorure de *tert*-butyle, $(CH_3)_3CCl$).

Q 51 – Proposer une structure pour l'espèce chimique **15**.

Q 52 – Proposer un mécanisme pour les étapes notées 2 et 3 (voir figure 6) de la formation de **16** à partir de **15**.

Q 53 – Indiquer le rôle de l'étape impliquant *TMSCl* et préciser pourquoi elle est nécessaire.

Q 54 – L'espèce chimique **16** est ensuite convertie en nitrile **17**, qui subit une réaction de déprotection (**figure 7**).

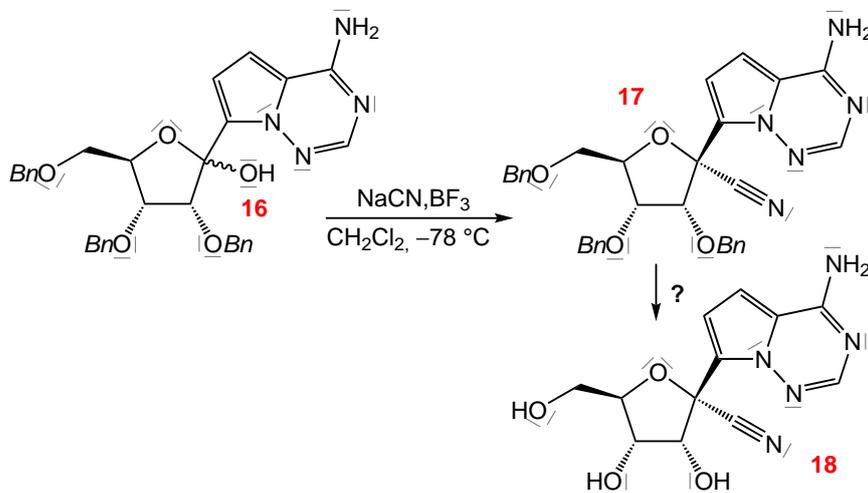


Figure 7 – Formation du nitrile et déprotection

- Déterminer le schéma de LEWIS de l'ion cyanure et celui du trifluorure de bore.
- Grâce aux schémas de LEWIS, déduire le rôle de chacun de ces deux réactifs et ainsi proposer un mécanisme permettant d'expliquer la transformation de **16** en **17**.

Q 55 – • Proposer des conditions réactionnelles « standard » pour la formation de **18**.

- Déterminer quel autre groupe caractéristique de l'espèce pourrait être affecté dans ces conditions.
- Proposer alors des conditions suffisamment sélectives pour passer de **17** à **18**.

Si vous désirez faire la suite du problème, consultez le sujet ENS Ulm 2022.

Énoncé

Devoir surveillé de chimie 5

Partie cinétique chimique



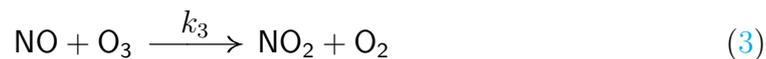
Problème 4

Les oxydes d'azote NO_x : des polluants troposphériques

Alors que l'ozone O_3 agit comme une barrière dans la haute atmosphère contre les rayonnements UV, la production d'ozone au niveau de la troposphère est nuisible pour l'homme. Il y a alors production d'un « nuage de pollution ou smog ». Dans toute la suite, M désigne une molécule quelconque du milieu. La concentration en oxydes d'azote NO_x est définie comme étant :

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$$

La production d'ozone O_3 par les oxydes d'azote NO_x est due aux actes élémentaires suivants en présence de rayonnement UV :

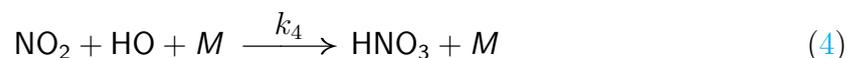


Q 56 – À l'état photostationnaire, la concentration de dioxyde d'azote NO_2 ne varie plus. Le rapport r_{NO_x} est défini par :

$$r_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

- Exprimer r_{NO_x} en fonction des différentes constantes de vitesse et de la concentration en ozone $[\text{O}_3]$ à l'état photostationnaire.

Q 57 – La durée de vie des oxydes d'azote NO_x dans l'atmosphère est déterminée principalement par la conversion du dioxyde d'azote NO_2 en acide nitrique HNO_3 qui se fait selon l'acte élémentaire :



La durée de vie des oxydes d'azote NO_x est défini par :

$$\tau = \frac{[\text{NO}_x]}{\frac{d[\text{NO}_x]}{dt}} = \frac{[\text{NO}_x]}{r_4}$$

où r_4 est la vitesse de l'acte élémentaire 4 (lettre r pour *rate*, vitesse en anglais).

- Exprimer cette durée de vie en fonction de k_4 , des concentrations en radical hydroxyde HO et en M ainsi que du rapport r_{NO_x} .

Les différentes constantes de vitesse et concentrations au niveau du sol et de la haute troposphère sont données **tableau 1**.

	sol	haute troposphère
k_1 (en s^{-1})	6×10^{-3}	10^{-2}
k_3 (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2×10^{-14}	5×10^{-15}
$k_4 \times [M]$ (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10^{-11}	10^{-11}
[HO] (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$)	10^7	10^6
[O ₃] (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$)	10^{12}	10^{12}

Tableau 1 – Constantes de vitesse et concentrations au niveau du sol et de la haute troposphère

Q 58 – • Sachant que la température diminue avec l'altitude, indiquer si l'évolution de k_3 avec l'altitude était attendue.

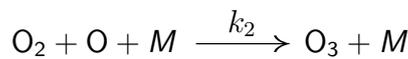
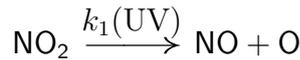
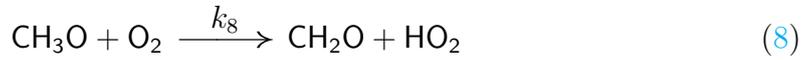
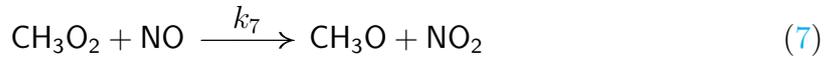
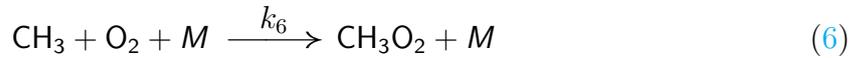
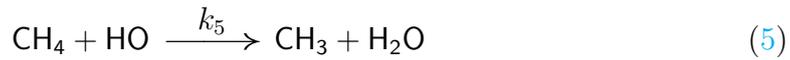
- Expliquer également l'évolution avec l'altitude de la constante de vitesse k_1 de l'acte élémentaire 1 qui est activée par le rayonnement UV.

Q 59 – Déterminer un ordre de grandeur du rapport r_{NO_x} ainsi que la durée de vie au niveau du sol et dans la haute troposphère.

Q 60 – Préciser alors les causes de la pollution de la haute troposphère notamment dans les couloirs aériens très fréquentés par les avions de ligne.

Les actes élémentaires vus jusqu'à présent ne peuvent pas expliquer à eux seuls la formation d'ozone par les oxydes d'azote. Cette production est en fait indirecte et se fait par l'intermédiaire des composés organiques volatils (COV). Par exemple, la production d'ozone par le méthane catalysée par les oxydes d'azote NO_x et les radicaux hydrogénés HO_x et HO_2) suit les actes élémentaires présentés ci-après. Les étapes 1 et 2 de génération de l'ozone par les oxydes d'azote NO_x étudiées précédemment se

retrouvent dans ce mécanisme.



Q 61 – Ce mécanisme peut aussi se présenter sous une forme présentant plusieurs cycles, en négligeant le rôle de partenaire de choc des espèces notées *M* (**figure 1**).

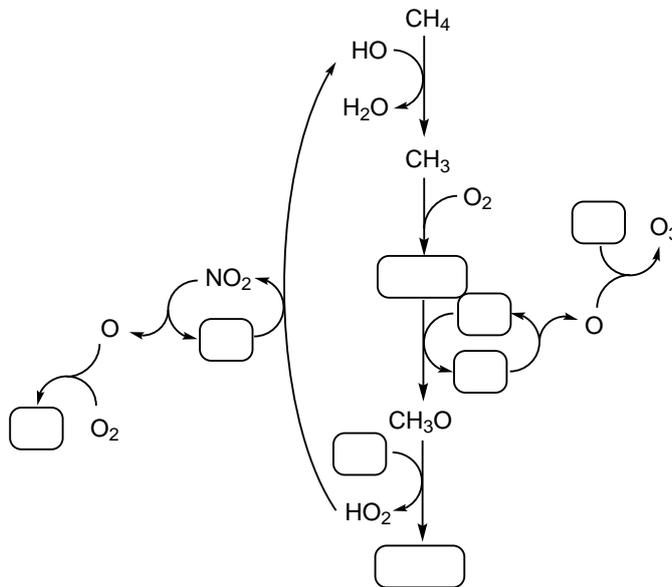


Figure 1 – Mécanisme de formation de l’ozone

• Compléter les rectangles vides de cette présentation du mécanisme dans le **document fourni en annexe, à rendre avec la copie**.

Q 62 – • Identifier les intermédiaires réactionnels.

• Montrer qu’au travers de ce mécanisme, seuls NO et HO jouent le rôle de catalyseur.

Q 63 – Déterminer l’équation de réaction de formation de l’ozone à partir de CH₄ d’après ce mécanisme.

Q 64 – La réaction de dissociation photochimique du dioxyde d’azote NO₂ en monoxyde d’azote NO et oxygène O est plus rapide que les réactions de production du dioxyde d’azote NO₂.

• Justifier alors que la vitesse de formation de l’ozone O₃, notée r_{f,O_3} , par ce mécanisme simplifié s’exprime par la relation 10 :

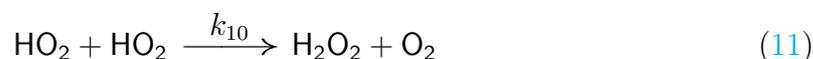
$$r_{f,O_3} = (k_7 \times [\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9 \times [\text{HO}_2]) \times [\text{NO}] \tag{10}$$

Si le monoxyde d'azote et le méthane sont en quantités suffisantes, il est possible de supposer que les radicaux hydrogénés HO_x et les oxydes d'azote NO_x sont en équilibre stationnaire.

Q 65 – En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, donner les relations entre les vitesses des étapes 5 à 9.

Q 66 – En déduire une expression de r_{f,O_3} faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroxy HO et en méthane, ainsi qu'une autre expression faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroperoxy HO_2 et en monoxyde d'azote NO .

En plus de la consommation du radical hydroxy HO par la réaction 4, le radical hydroperoxy HO_2 est consommé par la réaction 11 :



P_{HO_x} est la quantité indépendante du temps correspondant aux pertes de radicaux hydrogénés. Celle-ci est donc donnée par la relation 12 :

$$P_{\text{HO}_x} = \underbrace{2k_{10} \times [\text{HO}_2]^2}_{\text{terme A}} + \underbrace{k_4 \times [\text{NO}_2] \times [\text{HO}] \times [M]}_{\text{terme B}} \quad (12)$$

Q 67 – • Exprimer r_{f,O_3} en fonction de P_{HO_x} , des constantes de vitesse et de la concentration en monoxyde d'azote $[\text{NO}]$ lorsque c'est le terme A de l'expression 12 qui prédomine.

- Justifier le nom de « NO_x limitant » pour ce régime.

Q 68 – Exprimer r_{f,O_3} en fonction de P_{HO_x} , des constantes de vitesse et des concentrations en méthane $[\text{CH}_4]$, molécule quelconque $[M]$ et dioxyde d'azote $[\text{NO}_2]$ lorsque c'est le terme B de l'expression 12 qui prédomine.

- Justifier le nom de « COV limitant » pour ce régime.

NOM Prénom et numéro :

Annexe à rendre avec la copie

