

DS4 – Courbes intensité-potentiel / diagrammes de phases LV / ch. organique



Chaque problème sera rédigé sur une copie spécifique.
Le numéro du candidat sera clairement indiqué dans le coin supérieur de la copie.

1 – Autour de hydrazine (d'après plusieurs sujets de Centrale-Supélec) (* puis **)

A – Pile à hydrazine

C'est avec l'Advanced Industrial Science and Technology (AIST), au Japon, que Daihatsu a développé cette nouvelle pile à combustible. Une pile à l'hydrazine. L'intérêt ? Cette pile n'utilise pas de coûteux catalyseurs contenant du platine. Elle utilise des métaux beaucoup moins nobles : du nickel à l'anode et du cobalt à la cathode, car le milieu est moins acide et ne nécessite pas de métaux très résistants à la corrosion. Des métaux bon marché : 3 euros par véhicule contre 2700 euros pour le platine.

Extrait : <https://www.usinenouvelle.com/article/mieux-que-l-hydrogene-la-pile-a-hydrazine.N26117>

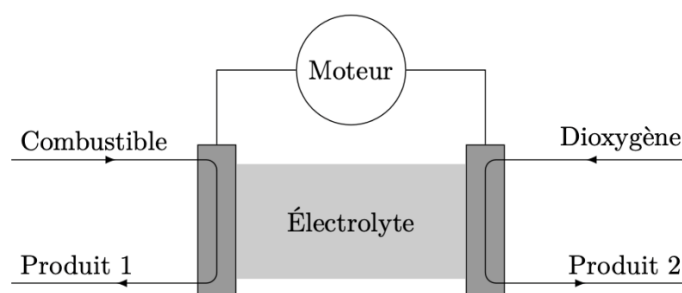


Figure 1 – Schéma général d'une pile à combustible

Une pile à combustible est constituée de :

- un combustible : le dihydrogène H_2 ou l'hydrazine N_2H_4 ;
- un comburant : le dioxygène, apporté par l'air ;
- deux électrodes métalliques poreuses à grande surface spécifique pour assurer une circulation du combustible et du dioxygène : l'électrode du compartiment en contact avec l'air en platine dans les deux cas, mais celle en contact avec le combustible est constituée de platine dans la pile à hydrogène alors qu'elle est en nickel ou en cobalt dans la pile à hydrazine ;
- un électrolyte : acide (modélisé par l'ion H^+) pour la pile à hydrogène, basique (modélisé par l'ion HO^-) pour la pile à hydrazine.

La pile à hydrazine est alimentée par une solution aqueuse à 5 % en hydrazine alors que la pile à hydrogène est alimentée par du dihydrogène gazeux.

Données à 298 K

Couple	$H^+(aq)/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(\ell)$	$N_2(g)/N_2H_4(aq)$
$E^\circ(V)$	0,00	1,23	-0,33

Enthalpies standard de formation $H_2O(\ell) : -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $N_2H_4(aq) : 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 Constante de Faraday $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Pour chaque pile (hydrogène ou hydrazine), écrire les demi-équations. En déduire l'équation de la réaction modélisant son fonctionnement avec des nombres stœchiométriques entiers.
- Reproduire succinctement le schéma de la figure 1 et indiquer dans le cas de la pile à hydrazine :
 - le rôle des électrodes (anode/cathode),
 - les espèces notées « réactif 1 », « réactif 2 », « produit 1 » et « produit 2 »,
 - le sens de circulation des électrons,
 - la nature de l'ion déplacé en solution et son sens de dépassement dans l'électrolyte.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique associée à chacune de ces équations de réaction à 298 K en prenant comme valeur du rapport $RT\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$. Commenter.

Les diagrammes potentiel-pH simplifiés des éléments cobalt et nickel d'une part, platine d'autre part sont reproduits ci-dessous, figure 2 en trait plein. Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est superposé en trait pointillé. Un code « couleur » est associé aux domaines d'immunité, de corrosion ou de passivation du métal définis comme suit :

- le domaine d'immunité traduit la stabilité du métal natif,
- le domaine de corrosion, l'altération par oxydation du métal produisant une espèce hydrosoluble de l'élément métallique,
- le domaine de passivation, l'altération par oxydation du métal produisant à la surface de l'électrode un hydroxyde ou un oxyde métallique.

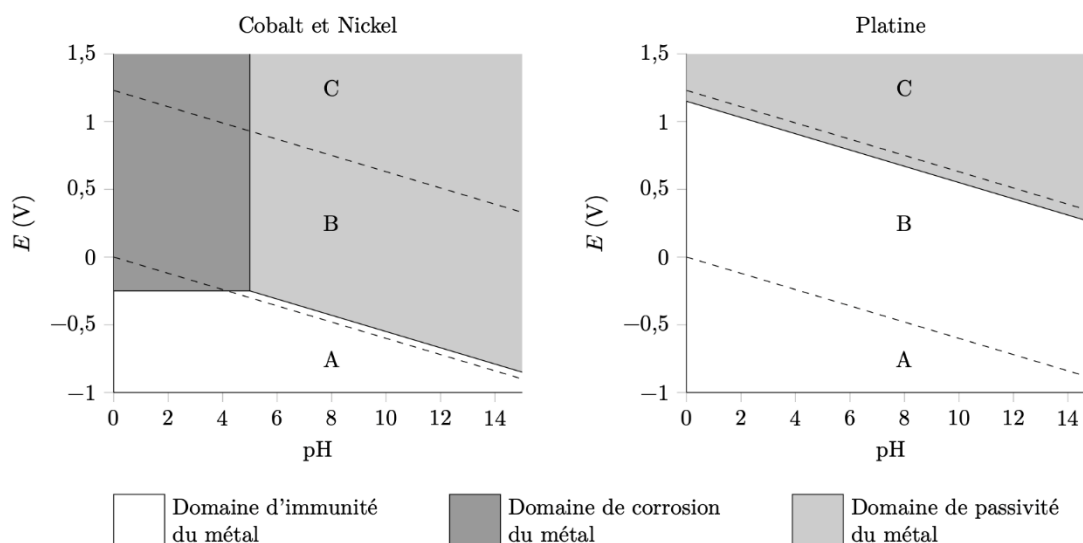


Figure 2 – Allure des diagrammes potentiel-pH simplifiés des éléments cobalt et nickel d'une part, platine d'autre part

- Justifier l'utilisation de ces métaux comme électrodes dans les conditions de travail des piles à combustible.
- Le rendement thermodynamique d'une pile à combustible est défini en introduisant, pour une variation élémentaire d'avancement $d\xi$, le transfert thermique δQ et le travail électrique δW_e algébriquement échangés par le système chimique avec le milieu extérieur.

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

- a. Justifier cette expression.
 - b. Dans le cas d'un fonctionnement abusivement considéré réversible, isotherme et isobare et avec tous les constituants à l'état standard, exprimer le rendement en fonction des enthalpies standard de réaction et enthalpies libres standard de réaction.
 - c. Calculer le rendement thermodynamique idéal des deux piles à combustible.
6. Dans le cas où le véhicule serait actionné par un moteur thermique, proposer des ordres de grandeur pour les températures de la source chaude et de la source froide. Évaluer le rendement maximal (cycle de Carnot) attendu avec un moteur thermique et le comparer aux résultats prévus pour les piles à combustible.

B – Étude d'un mélange binaire eau-hydrazine

Le diagramme de phases liquide-vapeur du mélange eau-hydrazine sous pression atmosphérique est reproduit figure 3. L'abscisse est une fraction molaire. Les deux courbes frontières présentent un point commun de coordonnées 121 °C et 0,43. Les masses molaires de l'eau et de l'hydrazine valent respectivement 18 et 32 g·mol⁻¹.

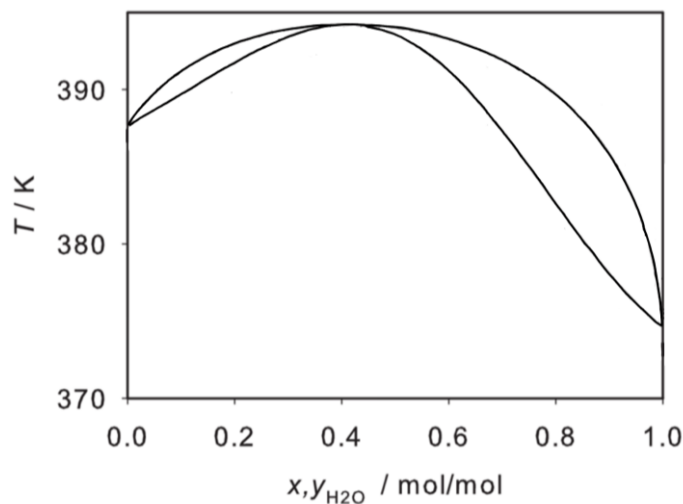


Figure 3 – Diagramme de phases liquide-vapeur du mélange eau-hydrazine sous pression atmosphérique

7. Reproduire l'allure du diagramme de la figure 3 et déterminer les phases présentes pour chaque domaine.
8. Nommer le point particulier du diagramme. Rappeler et justifier les propriétés caractéristiques du mélange correspondant au point particulier du diagramme.
9. Déterminer la fraction massique en eau correspondant au mélange de fraction molaire en eau 0,43.
10. On considère un mélange constitué de 4,0 mol d'eau et 1,0 mol d'hydrazine.
 - a. Le mélange est chauffé dans un système fermé de manière isobare.
 - i. Déterminer la température de début d'ébullition et la composition de la première bulle.
 - ii. Déterminer à 385 K les masses des phases en présence.
 - iii. Déterminer la température de fin de vaporisation.
 - b. Le mélange est chauffé dans un montage de distillation fractionnée qui constitue un système ouvert. Au moyen d'une construction graphique, indiquer la composition du distillat obtenu. Déterminer la masse du résidu si la distillation fractionnée est arrêtée dès que la température en tête de colonne n'est plus stable.

C – Modélisation du diagramme des phases liquide-vapeur isotherme

L'étude isotherme des équilibres liquide-vapeur de mélanges eau (indice (1)) / hydrazine (2) est menée en adoptant les notations suivantes :

- potentiel chimique standard à la température T de l'espèce chimique « i » en phase vapeur (resp. liquide) : μ_{iv}^o (resp. $\mu_{i\ell}^o$) ;
- quantité de matière de l'espèce chimique « i » en phase vapeur (resp. liquide) : n_{iv} (resp. $n_{i\ell}$) ;
- fraction molaire de l'espèce chimique « i » en phase vapeur (resp. liquide) : x_{iv} (resp. $x_{i\ell}$) ;
- pression partielle de l'espèce chimique « i » en phase vapeur : P_i ;
- pression de vapeur saturante de l'espèce chimique « i » : P_{is} avec $P_{1s} > P_{2s}$.

Dans un premier temps, le diagramme est construit en faisant l'hypothèse (fautive d'après le diagramme isobare représenté figure 3) de mélanges idéaux en phase liquide et en phase vapeur.

11. À partir de la comparaison des pressions de vapeur saturante, identifier l'espèce chimique la plus volatile.
12. Montrer que, dans le cas où le modèle idéal s'applique à la phase liquide et à la phase vapeur, la pression partielle P_i s'exprime en fonction de la pression de vapeur saturante P_{is} et de la fraction molaire en phase liquide $x_{i\ell}$ par la relation de Raoult : $P_i = x_{i\ell} P_{is}$.

13. En déduire l'expression de la courbe d'ébullition $P = f(x_{1\ell})$.

14. En faisant appel à la loi de Dalton, montrer que la courbe de rosée a pour équation dans le modèle idéal :

$$P = \frac{P_{1s}P_{2s}}{P_{1s} + x_{1v} \times (P_{2s} - P_{1s})}$$

15. Tracer l'allure du diagramme isotherme pour un mélange idéal et expliciter la nature des phases dans les différents domaines.

Pour rendre compte de l'écart à l'idéalité en phase liquide, une expression de l'enthalpie libre de la phase liquide est introduite :

$$G_\ell = n_{1\ell} \times \left(\mu_{1\ell}^o + RT \cdot \ln \left(\frac{n_{1\ell}}{n_{1\ell} + n_{2\ell}} \right) \right) + n_{2\ell} \times \left(\mu_{2\ell}^o + RT \cdot \ln \left(\frac{n_{2\ell}}{n_{1\ell} + n_{2\ell}} \right) \right) - ART \times \frac{n_{1\ell}n_{2\ell}}{n_{1\ell} + n_{2\ell}}$$

Le paramètre A est une constante positive dont l'objectif est de déterminer la valeur.

16. Déterminer l'expression du potentiel chimique $\mu_{1\ell}$ associé à l'espèce chimique « 1 » en phase liquide. Faire apparaître la fraction molaire $x_{1\ell}$ de (1) en phase liquide.

17. Justifier que l'équilibre liquide-vapeur de l'espèce chimique (1) pure reste caractérisé par la relation suivante :

$$\mu_{1,\ell}^o = \mu_{1,v}^o + RT \cdot \ln \left(\frac{P_{1s}}{P^o} \right)$$

En déduire l'expression de la pression partielle P_1 du constituant (1) en phase vapeur en fonction de P_{1s} , $x_{1\ell}$ et A .

18. Établir l'expression de la courbe d'ébullition $P = f(x_{1\ell})$ en fonction de P_{1s} , P_{2s} , $x_{1\ell}$ et du paramètre A . Montrer que cette expression est compatible avec celle établie précédemment dans le cas où le mélange liquide pourrait être considéré comme idéal.

19. On souhaite déterminer si l'expression de G_ℓ permet de décrire l'existence d'un extremum sur l'intervalle]0,1[.

a. Calculer la dérivée $dP/dx_{1,\ell}$ et la mettre sous la forme :

$$\frac{dP}{dx_{1\ell}} = A \times \left(P_{2s} \cdot \exp(-Ax_{1,\ell}^2) - P_{1s} \cdot \exp(-A(1 - x_{1,\ell})^2) \right) \times Q(x_{1\ell}, A)$$

Préciser l'expression de $Q(x_{1,\ell}, A)$, polynôme en $x_{1,\ell}$ faisant intervenir le paramètre A .

- b. Justifier que $Q(x_{1\ell}, A)$ ne peut pas s'annuler sur l'intervalle $]0,1[$.
- c. Montrer que la courbe d'ébullition présente un extremum sur $]0,1[$ à condition que A n'appartienne pas à un intervalle à préciser.

20. À la température de $100\text{ }^\circ\text{C}$, les pressions de vapeur saturante de l'eau et de l'hydrazine valent respectivement $P_{1s} = 1,01 \cdot 10^5\text{ Pa}$ et $P_{2s} = 6,06 \cdot 10^4\text{ Pa}$. La courbe $P = f(x_{1\ell})$ présente un extremum pour une fraction molaire en eau $x_{1\ell} = x_0 = 0,38$.

- a. Déterminer la valeur numérique du paramètre A pour le mélange eau-hydrazine.
- b. Déterminer la valeur numérique de x_{1v} , fraction molaire en eau dans la phase vapeur en équilibre à la température de $100\text{ }^\circ\text{C}$ avec une phase liquide de fraction molaire $x_{1\ell} = 0,80$.

2 – Recyclage de panneaux photovoltaïques (d'après X 2021, **)

Les CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (séléniure de cuivre, d'indium et de gallium), sont une famille de semi-conducteurs de formule générique $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, utilisés pour réaliser des cellules photovoltaïques à couches minces de haute efficacité. Une cellule photovoltaïque contient 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 cristallin. Pour ce faire, le silicium est fondu puis refroidi, puis découpé 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 nécessite moins de matériau semi-conducteur et n'implique 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 tenir compte des ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend une dissolution, une précipitation et une extraction pour séparer ces éléments. Ensuite, une électrodéposition permet de récupérer séparément l'indium, le cuivre et le gallium.

On considère d'abord un mélange modèle contenant l'ion 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 4, 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.

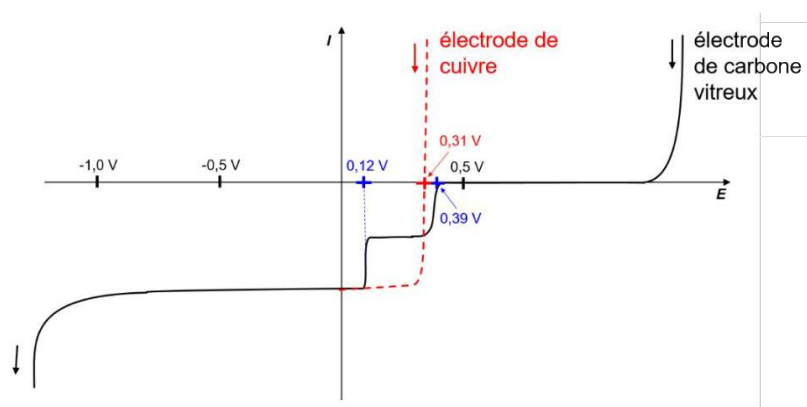


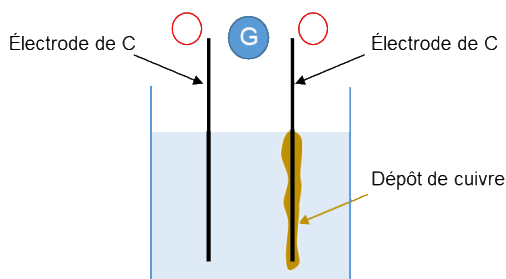
Figure 4 – Courbe courant-potential en régime stationnaire à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour Cu(II) en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou dans l'acide chlorhydrique à $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du balayage en potentiel lors du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH, de potentiel nul.

21. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer la géométrie autour de l'atome de chlore.
22. 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 modélisant cette instabilité. La nommer.
23. 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.
24. Annoter une copie de la courbe courant-potential en pointillés (Figure 4) en indiquant les réactions électrochimiques¹ aux électrodes correspondant aux différentes parties de la courbe.
25. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.
26. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant-potential pointillée.

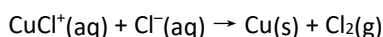
La Figure 4 présente également la courbe courant-potential enregistrée avec un électrolyte contenant l'ion Cu^{2+} dans de l'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier l'étude, on suppose qu'en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tout le cuivre(II) est sous forme CuCl^+ et le cuivre(I) sous forme CuCl_2^- .

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

- ~~27. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse menée dans une solution contenant l'ion Cu^{2+} dans de 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 modélisant l'électrolyse si la tension appliquée est suffisante, s'écrit :



28. Calculer les potentiels standard des couples $\text{CuCl}^+(\text{aq})/\text{CuCl}_2^-(\text{aq})$. Sachant que le potentiel standard associé du $\text{CuCl}_2^-(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ vaut $0,06 \text{ V}$, conclure quant à la stabilité du cuivre(I) en milieu chlorure concentré.
29. 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.
- ~~30. Proposer un moyen de contrôler le potentiel imposé à une électrode.~~
31. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.
32. Écrire l'équation de la réaction électrochimique ayant lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

¹ On précise qu'une réaction électrochimique à l'électrode modélise le transfert d'électron à la surface de l'électrode. Elle fait mention des électrons échangés à l'électrode (et pas seulement de l'oxydant et du réducteur mis en jeu). En ce sens, elle diffère d'une réaction d'oxydoréduction modélisant une transformation entre un oxydant et un réducteur qui elle ne fait pas apparaître d'électrons

On s'intéresse désormais à un électrolyte contenant du cuivre(II), de l'indium(III) et du gallium(III) en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce mélange est obtenu pendant le 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 dont le potentiel est imposé à $-0,30 \text{ V/ENH}$. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse est menée avec un potentiel appliqué de $-0,90 \text{ V/ENH}$ pour obtenir l'indium. Un dépôt électrolytique du gallium n'est pas possible dans ce milieu.

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

33. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mélange Cu(II) , In(III) et Ga(III) issu du recyclage, avant de démarrer l'électrolyse.

La courbe courant-potential enregistrée dans le mélange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) , avant la première électrolyse est présentée sur la Figure 5. On n'observe pas d'état d'oxydation intermédiaire comme In(II) ou In(I) lors de la réduction de In(III) . Le couple Ga(III)/Ga est électroinerte en raison d'un surpotentiel cathodique important sur carbone vitreux.

La concentration en Cu(II) est celle déterminée à la question 25.

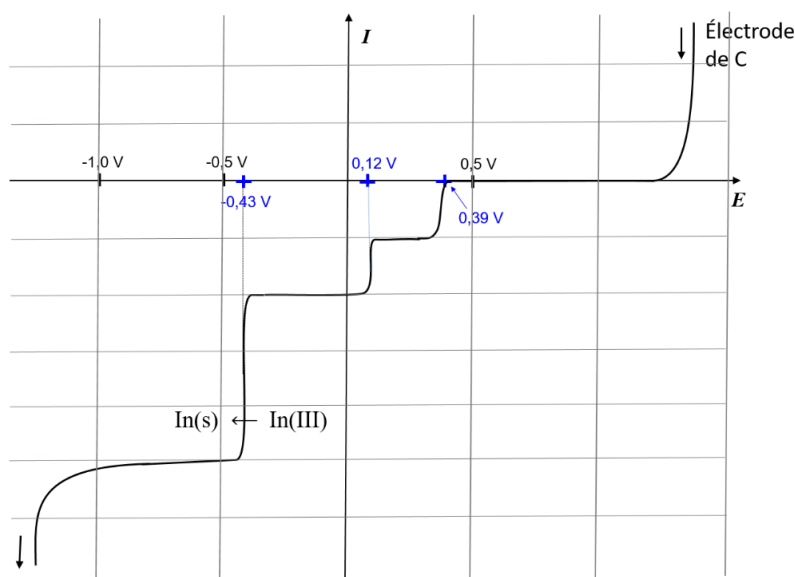


Figure 5 – Courbe courant-potential sur électrode de carbone vitreux pour un mélange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, enregistrée avant la première électrolyse.

- 34.** Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90 \text{ V/ENH}$.
- 35.** En exploitant le graphique de la figure 5, 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 6 montre l'évolution temporelle de l'intensité du courant cathodique d'électrolyse pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$ (Figure 6a). Le cuivre se dépose à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (Figure 6b).

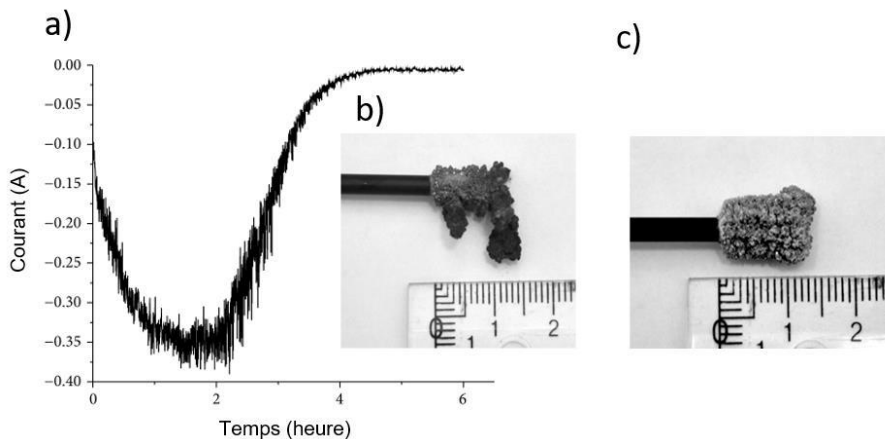


Figure 6 – Séparation électrochimique du Cu(II) et de l'In(III) : **(a)** courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'électrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0,30 \text{ V/ENH}$. **(b)** Photo du dépôt de cuivre sur l'électrode de carbone vitreux. **(c)** Photo du dépôt d'indium sur l'électrode de carbone vitreux après électrolyse à un potentiel imposé de $E = -0,90 \text{ V/ENH}$.

- 36.** Expliquer pourquoi l'intensité du courant mesuré au cours de l'électrolyse devient nulle à partir d'une certaine durée (Figure 6a).

On définit le taux d'avancement x de la première électrolyse de la façon suivante :

$$x = \frac{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0} - n_{\text{Cu(II)}}^t}{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0}}$$

La Figure 5 correspond donc à la courbe courant-potentiel enregistrée pour $x = 0$.

- 37.** Tracer l'allure de la courbe donnée à la Figure 5 et y rajouter l'allure des courbes courant-potentiel attendues pour des taux d'avancement de la première électrolyse égaux à $x = 0,5$ et $x = 1$.

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

- 38.** Donner la définition du rendement faradique pour cette électrolyse et l'exprimer en fonction de Q et m_{Cu} .

La solution restant dans l'électrolyseur après l'électrodéposition du cuivre subit une seconde électrolyse avec un potentiel imposé à la cathode de $-0,90 \text{ V/ENH}$ est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (Figure 6c). 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 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion In(III).

- 39.** Exprimer, puis calculer le rendement relatif au dépôt d'indium. Proposer une justification à l'obtention d'un rendement inférieur à 100%. Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la Figure 6c.

Pour pouvoir électrolyser le Ga(III), on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de perchlorate de sodium NaClO_4 à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'acide perchlorique HClO_4 à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On enregistre dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire pour une solution ne contenant que l'ion Ga^{3+} à la concentration $c = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute ensuite un excès de thiocyanate de sodium NaSCN ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) qui permet la formation du complexe $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$, avant de tracer une nouvelle courbe courant-potentiel (Figure 7). Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte.

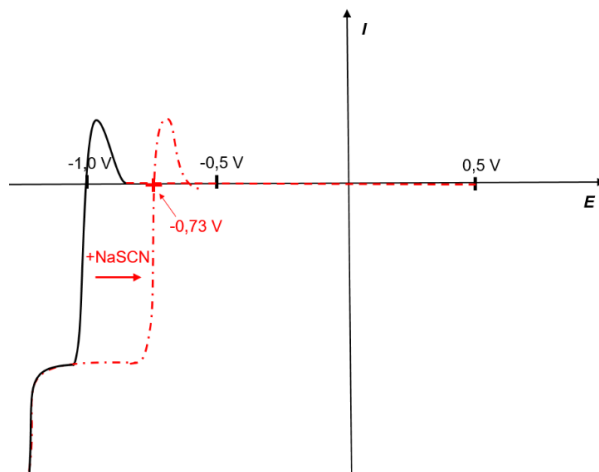


Figure 7 – Courbe courant-potentiel en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en solution aqueuse de NaClO_4 à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de HClO_4 à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe courant-potentiel en trait plein correspond à la solution de Ga^{3+} 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 ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

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

40. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN^- .
41. Justifier qualitativement que le potentiel standard du couple $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}(\text{s})$ soit inférieur au potentiel standard du couple $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}(\text{s})$. Commenter l'évolution observée de la vague de réduction de ces ions.
42. 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.

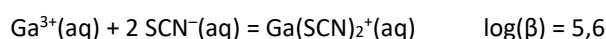
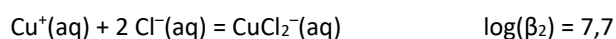
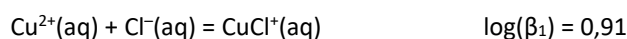
Données numériques

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 (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

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

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

3 – Synthèse des clavulolactones II et III (d'après X 2024, **)

Les synthèses des clavulolactones II et III (figure 8) sont étudiées. Ces espèces chimiques d'origine corallienne possèdent des propriétés anti-tumorales qui pourraient provenir de la présence de la présence d'un motif cyclopentènone dans leur structure. Ces deux molécules ont des voies de synthèse partageant un grand nombre d'étapes.

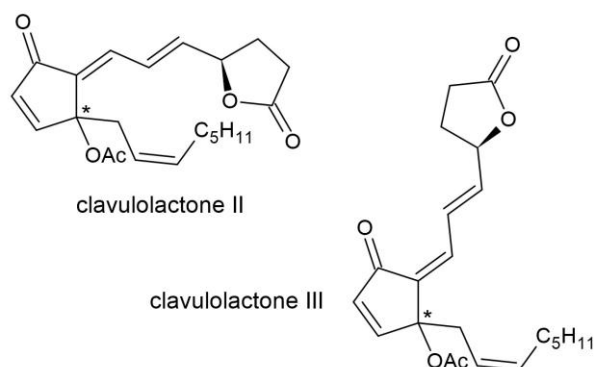


Figure 8 – Structure des clavulolactones II et III (la configuration du carbone marqué d'une étoile n'est pas donnée mais est identique pour les deux molécules) Ac représente le groupement acyle : $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$

43. Déterminer la relation stéréochimique reliant les clavulolactones II et III et préciser le stéréodescripteur du centre stéréogène qui permet de les distinguer.

La figure 9 est une banque de transformations chimiques. Elle présente d'abord des conditions permettant de protéger un alcool sous la forme d'un dérivé silylé à l'aide du *tert*butyldiméthylsilyle, noté TBDMS, puis de le régénérer à l'aide d'ion fluorure :

- pour l'étape de protection, l'exemple met en jeu un groupe partant triflate (noté OTf) sur l'atome de silicium,
- pour l'étape de déprotection, diverses sources d'ion fluorure sont possibles comme l'acide fluorhydrique (HF) ou le fluorure de tétrabutylammonium (TBAF).

Les étapes de protection et de déprotection s'effectuent avec rétention de la configuration au niveau des centres stéréogènes.

Elle présente ensuite le résultat d'une hydrogénation d'alcyne sur un catalyseur empoisonné à base de palladium.

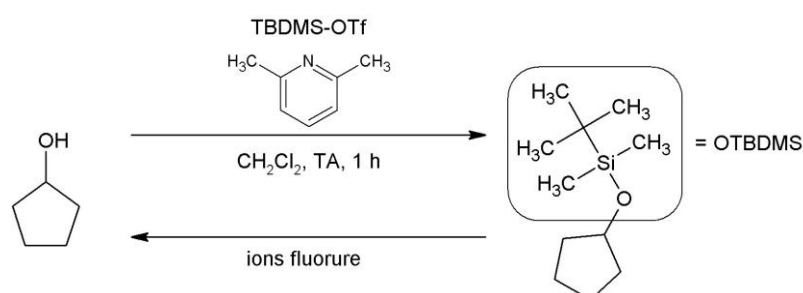


Figure 9a – Principe de la protection/déprotection d'un alcool par un groupement silylé



Figure 9b – Principe d'une hydrogénation de triple liaison sur catalyseur empoisonné à base de palladium

Toutes les espèces chimiques indiquées en gras dans le texte ou les figures ont été isolées. Elles ne constituent donc pas des intermédiaires réactionnels. La mention de certaines étapes d'hydrolyse est parfois omise.

Une première partie de la synthèse (figure 10) est menée à partir d'un dérivé de la cyclopent-2-ènone.

L'espèce chimique **A** est d'abord traitée par une solution contenant du magnésium solide en présence de bromure de zinc et de 3-bromopropyne à température ambiante (TA). Dans un second temps, du tétrahydrofurane (THF) est ajouté et la température de la transformation est abaissée pendant une heure à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'espèce chimique **B** présentant les stéréodescripteurs (1*R*, 4*S*) est obtenue avec un rendement de 74 %. Une espèce chimique minoritaire (10 %), de stéréodescripteurs (1*S*, 4*S*) est également produite lors de cette étape.

Après action du triflate de *tert*butyldiméthylesilyle en présence de 2,6-lutidine sur l'espèce **B**, une espèce chimique **C** est isolée avec un rendement de 89 %. L'espèce chimique obtenu appartient à la famille des alcynes vrais (alcynes terminaux) qui présente une certaine acidité. Le couple alcyne/alcynure est caractérisé par un $\text{p}K_{\text{a}}$ de l'ordre de 25.

Le traitement de l'espèce **C** par du butyllithium (1,5 équivalents), puis par de l'iodure de *n*-pentyle², permet de former l'espèce chimique **D** avec un rendement de 91 %. Le solvant utilisé dans cette dernière étape est un mélange d'hexaméthylphosphoramide (HMPA, $\text{O}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) et de diéthyléther.

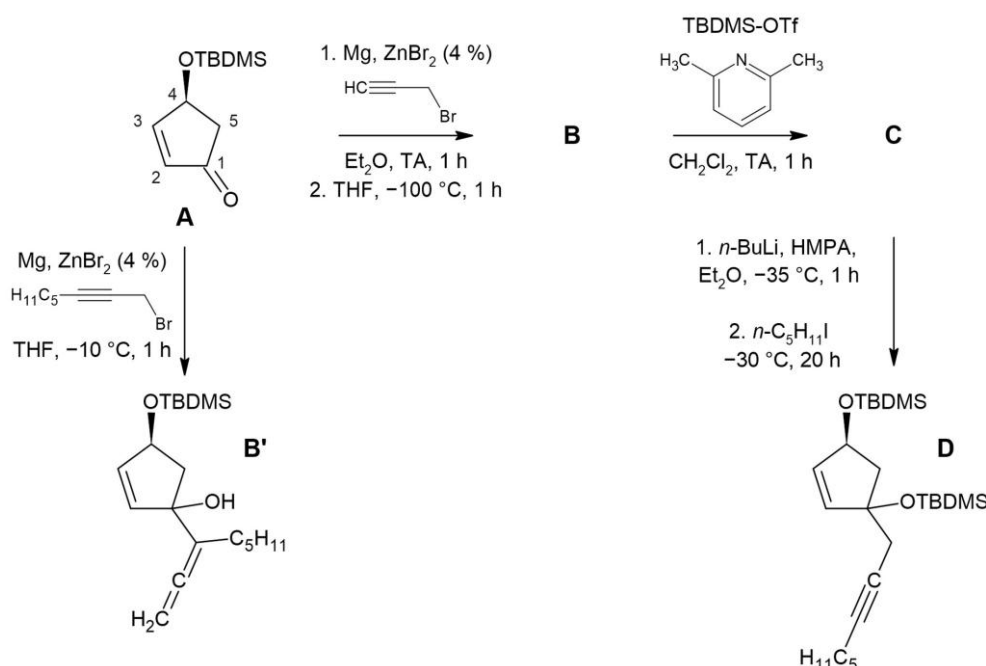


Figure 10 – Première partie de la synthèse étudiée

44. Représenter la structure spatiale de l'espèce majoritaire **B** en l'assimilant l'étape à une synthèse magnésienne. Proposer une justification à la stéréosélectivité observée.
45. Expliquer la formation d'espèces chimiques minoritaires lors de la transformation **A** → **B**.
46. Représenter la structure de l'espèce chimique **C**.
47. Le butyllithium joue le rôle de base forte. En déduire le mécanisme de la transformation **C** → **D**.

Le traitement de l'espèce chimique **A** avec un autre dérivé bromé (figure 10) conduit à l'espèce chimique **B'**.

48. Rendre compte de la formation de l'espèce chimique **B'**.

² Le préfixe *n*- indique que la chaîne est linéaire, sans ramification.

La suite de la synthèse (figure 11) se poursuit à partir de l'espèce chimique **D** qui est d'abord traitée avec un seul équivalent de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) introduit goutte-à-goutte. L'espèce chimique **E** formée est soumise à l'action d'un oxydant, le dichromate de pyridinium (PDC), permettant de former l'espèce **F** (rendement de l'ordre de 90 %). Par action du dihydrogène en présence d'un catalyseur au palladium empoisonné par du sulfate de baryum et de la quinoléine, l'espèce **G** est isolée avec un rendement de 98 %.



Figure 11 – Deuxième partie de la synthèse étudiée

Les spectres infrarouge des espèces chimiques **F** et **G** ont été enregistrés et les nombres d'onde des bandes principales sont reportés ci-dessous. Les valeurs sont données en cm^{-1} .

F : 2956, 2859, 2216, 1727, 1680, 1472, 1254

G : 2956, 2858, 1724, 1406, 1360, 1252

La bande mesurée à 1680 cm^{-1} pour l'espèce **F** a une origine complexe et ne sera pas prise en compte dans la suite.

Le spectre de RMN ^1H de l'espèce **G** a également été mesuré dans CDCl_3 à 400 MHz. Les déplacements chimiques mesurés (en ppm par rapport au TMS) et les couplages (en Hz) sont reportés ci-dessous. Les multiplicités sont signalées par les lettres d (doublet), m (multiplet) et s (singulet). Les signaux autour de 5 ppm sont difficilement exploitables, mais on peut cependant extraire des constantes de couplage inférieures à 10 Hz.

numéro du signal	δ (ppm)	intégration	couplages
S1	7,40	1 H	d, $J = 5,7 \text{ Hz}$
S2	6,10	1 H	d, $J = 5,7 \text{ Hz}$
S3	5,57–5,48	1 H	dm, $J \approx 8 \text{ Hz}$
S4	5,40–5,31	1 H	dm, $J \approx 8 \text{ Hz}$
S5	2,54–2,38	4 H	m
S6	2,03–1,94	2 H	m
S7	1,38–1,22	6 H	m
S8	0,93–0,85	12 H	m
S9	0,07	3 H	s
S10	0,05	3 H	s

49. Représenter les structures des espèces chimiques **E** et **F**. L'étape de déprotection est contrôlée par des considérations stériques.

50. Représenter la structure de **G** après avoir déterminé la configuration de la nouvelle double liaison avec le spectre de RMN. Justifier que la spectroscopie IR confirme la transformation de la triple liaison. Attribuer les signaux S1 à S4 du spectre de RMN.

La suite de la synthèse nécessite la préparation de l'espèce chimique intermédiaire **I** à partir de l'alcool **H** (figure 12).

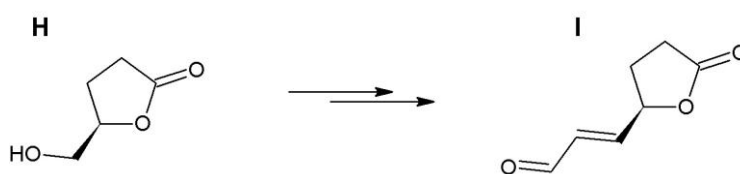


Figure 12 – Structures de **H** et de **I**

51. Proposer une stratégie de synthèse en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) de l'espèce chimique **I** à partir de l'alcool **H**. Préciser les précautions à prendre lors d'éventuelles étapes d'oxydation et/ou de réduction.

La fin de la synthèse est représentée figure 13. L'espèce chimique **G** est mise en présence de diisopropylamide de lithium dans le THF, puis **I** est ajouté au milieu réactionnel. Un mélange de plusieurs alcools diastéréoisomères est obtenu auquel est ajouté, sans traitement, du chlorure de mésyle ($\text{Cl-SO}_2\text{-CH}_3$, noté MsCl) et de la triéthylamine, pour conduire à un mélange de deux isomères **J2** (*E*, 61 %) et **J3** (*Z*, 18 %) de formule brute $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$.

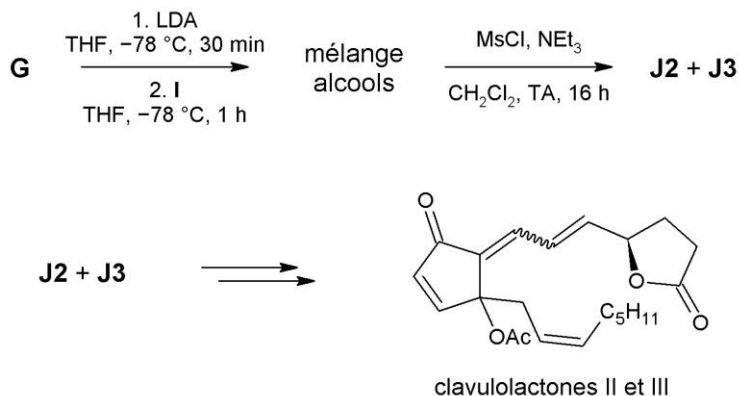


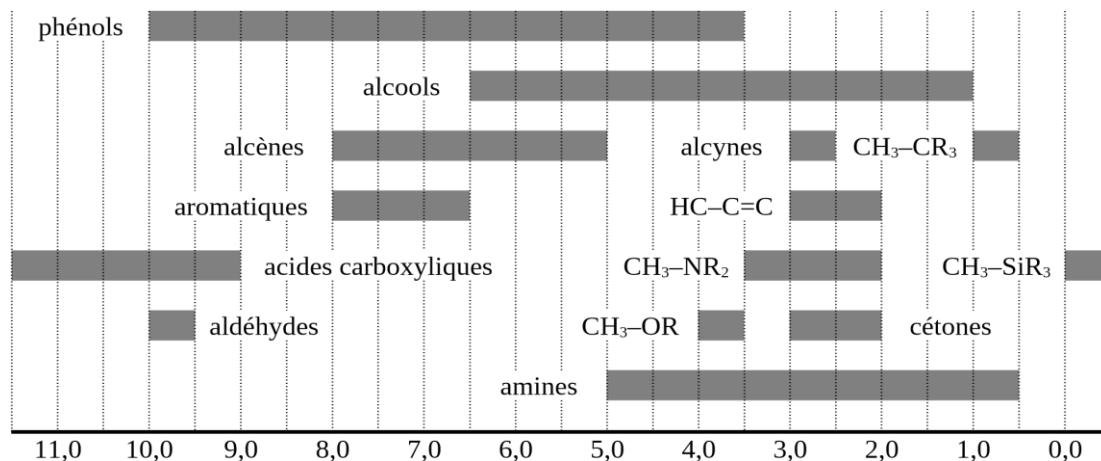
Figure 13 – Troisième partie de la synthèse étudiée

52. Sans prendre en compte la stéréochimie, représenter la structure plane des alcools intermédiaires obtenus à partir de **G**. Dénombrer les stéréoisomères formés et justifier qu'ils ne soient pas obtenus dans des proportions égales.
53. Représenter les structures des espèces chimiques **J2** et **J3** obtenues par cette étape d'élimination. Justifier l'intérêt du chlorure de mésyle lors de cette étape.
54. Détailler sur des représentations spatiales, les mécanismes possibles pour la formation des espèces chimiques **J2** et **J3**. Les chercheurs notent que les proportions relatives des espèces **J2** et **J3** ne sont pas corrélées aux proportions relatives des alcools. Commenter ce résultat en lien avec les mécanismes réactionnels écrits.
55. À partir de **J2** ou **J3**, proposer une fin de la synthèse des clavulolactones II et III en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles).

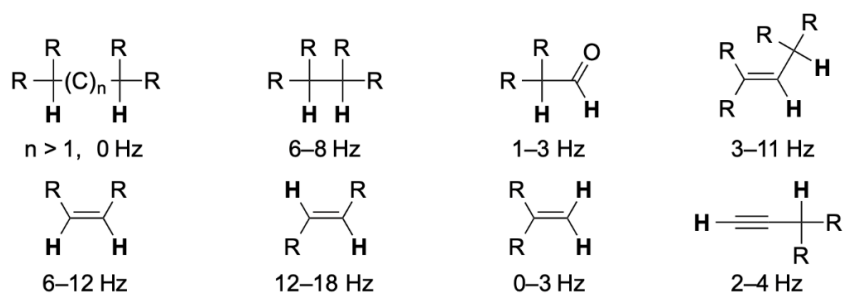
Annexes

1. Tables de données de RMN ^1H

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du TMS)



Couplages $^3J_{\text{HH}}$



2. Données de spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})
O-H	3200-3600
C-H	2850-3100
$\text{C}\equiv\text{N}$	2200-2300
$\text{C}\equiv\text{C}$	2050-2300
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C-O	1100-1300