
Devoir de Chimie :

Une brève approche de la chimie industrielle : des métaux à l'éthylène, en passant par le dihydrogène

Ce devoir s'inscrit dans le cadre de la préparation à la composition écrite de Chimie de l'agrégation de Sciences Physiques option Physique de l'ENS de Lyon. Elle portera principalement sur des notions d'électrochimie, puis dans un second temps de thermodynamique chimique et de chimie des solutions, avec enfin quelques détours du côté de la chimie organique et orbitale. Les exercices suivants sont librement inspirés et adaptés d'épreuves des concours de l'enseignement, agrégation et CAPES, mais aussi de concours d'entrée aux grandes écoles. Donné le 03/12/2018, il est à rendre au plus tard le mardi 18/12/2018 au bureau de Flora Robin (secrétariat enseignement des Master FEADEP Physique-Chimie et Sciences de la Matière).

Exercice 1 : Obtention, purification et traitement des métaux en industrie

Peu de métaux sont rencontrés à l'état natif (Au, Ag, Hg, Cu, Sn...). En général, les métaux sont distribués en abondance dans l'écorce terrestre sous forme d'oxydes, sulfures, carbonates, sulfates, silicates, chlorures, etc. Ainsi, leur exploitation industrielle est historiquement scindée en trois parties : la **métallurgie extractive** où l'on extrait les métaux de leurs minerais, la **métallurgie d'élaboration** où l'on élabore des alliages à partir de ceux-ci, et la **métallurgie de transformation et de mise en forme**, relative à leurs utilisations. Les deux premières parties relèvent essentiellement d'opérations chimiques. Parmi les métaux les plus utilisés pour les activités humaines, nous retrouverons bien entendu le fer (fonte et acier), le cuivre ou encore l'aluminium. C'est à ce dernier que nous allons commencer à nous intéresser.

1. Obtention de métaux : de l'alumine à l'aluminium

L'aluminium, à l'état oxydé, est l'élément métallique le plus répandu dans l'écorce terrestre, avec une teneur de 8 % en aluminium ou de 15 % exprimée en alumine, Al_2O_3 . La métallurgie de l'aluminium est un secteur industriel très important puisque ce métal est le plus utilisé après le fer ; dans les bâtiments, le transport, les équipements électriques et mécanique ou encore les emballages. Sa production mondiale en 2017 est de 58,7 millions de tonnes, issues elles-mêmes de la production en 2017 de 296,109 millions de tonnes de bauxite, principal minerai dont on extrait l'aluminium, sous forme d'alumine qui par électrolyse à l'état fondu donne le métal.

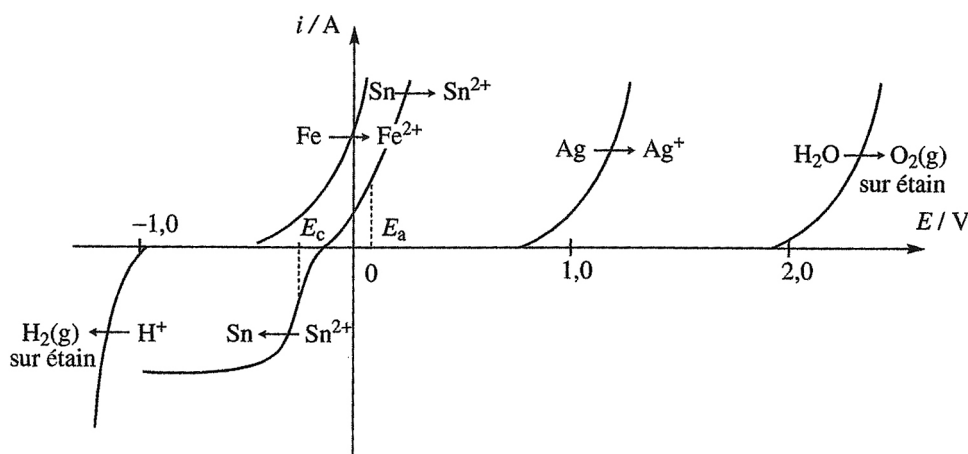
L'alumine est obtenue à partir de la bauxite par le procédé Bayer (1887) : le minerai contenant de l'oxyde d'aluminium hydraté (40-60 %) mélangé entre autre à de l'oxyde de fer (III) (10-20 %) est d'abord broyé, puis attaqué par de la soude concentrée à chaud et sous pression. L'aluminate résultant est récupéré (une fois filtré/purifié des autres impuretés) et décomposé pour obtenir l'alumine. Nous nous intéresserons à l'étape suivante de transformation de l'alumine en aluminium.

On notera N_A la constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; e la charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; F la constante de Faraday $F = N_A e$. On donne enfin la masse molaire de l'aluminium $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. La production d'aluminium est réalisée par électrolyse selon le procédé Hall-Héroult inventé en 1886 : ce procédé consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, matériaux constituant les électrodes, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium (dit primaire ou de première fusion) atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ ($T_{fus} = 1284 \text{ K}$) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de CO_2 est observé lors de cette réaction. On donne enfin la température de l'alumine seule : $T_{fus}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2318 \text{ K}$ et la masse volumique de l'aluminium solide : $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$.
L'aluminium dit secondaire (ou de deuxième fusion) est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion.
- 1.a. Indiquer la composition physico-chimique du mélange alumine/cryolithe. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.
- 1.b. Donner la structure de Lewis de AlF_3 et sa géométrie prévue par la théorie VSEPR puis préciser le type de réactivité attendue pour ce composé.
- 1.c. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants.
- 1.d. Rappeler la définition d'une électrolyse. En considérant que, dans le sel fondu, l'aluminium est sous forme d'ions, écrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant et en précisant leur polarité. Commenter alors la durée de vie des électrodes.
- 1.e. Indiquer où se retrouve l'aluminium produit et proposer une solution technique pour le récupérer en cours de procédé.
- 1.f. Calculer le rendement faradique de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.
- 1.g. Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.
- 1.h. Un accident grave est survenu le 4 octobre 2010 à l'usine de bauxite-aluminium d'Ajka (Hongrie). Suite à la rupture d'un réservoir de stockage de déchets industriels, près d'un million de mètres cubes de boues rouges se sont déversés dans les rivières et sur les villages avoisinants. Indiquer la composition de cette boue rouge et les problèmes environnementaux associés.

2. Purification de métaux : Raffinage électrolytique de l'étain

L'étain brut obtenu après pyrométallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent et le fer qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire aux exigences du marché. Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à $\text{pH} = 0$ (mélange acide sulfurique - acide crésolphénolsulfonique) contenant du sulfate stanneux ($\text{Sn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de 0,3 V et la densité de courant de 100 A.m^{-2} . Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées à la figure suivante, E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode. On donne la masse molaire de l'étain $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$.



2. **2.a.** Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à l'anode. Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de l'anode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
2. **2.b.** Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à la cathode. Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de la cathode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
2. **2.c.** Sous quelle forme récupère-t-on le fer en fin d'électrolyse ?
2. **2.d.** Sous quelle forme récupère-t-on l'argent en fin d'électrolyse ?
2. **2.e.** Justifier le terme de procédé à anode soluble. Pour quel autre métal ce procédé est-il aussi utilisé ?
2. **2.f.** La pression en gaz est prise égale à un bar. Définir puis évaluer la surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?
2. **2.g.** Le rendement en courant de l'opération de raffinage est de 88 % : définir ce rendement, puis calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension 2m sur 3m, pendant une durée de 15 minutes.
2. **2.h.** Certaines impuretés présentes peuvent former, lors de l'électrolyse, une couche qui adhère à l'anode et la passive. Ceci entraîne l'accroissement de la tension appliquée à la cellule, il est alors nécessaire de brosser régulièrement celle-ci. Expliciter le terme de passivation.

3. Transformation des métaux : Nickelage chimique de pièces métalliques

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles-ci de la corrosion ; on distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique. Nous ne nous intéresserons qu'au premier. On donne la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ainsi que les données suivantes :

Données à 298 K :

Couple	$\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	-0,75 (pH = 4)	-0,44	-0,25	0,77	1,23

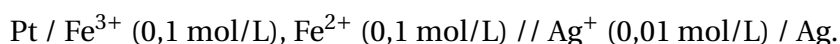
Masse molaire : $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; masse volumique du nickel $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3. **3.a.** Qu'est-ce que le phénomène de corrosion ?
3. **3.b.** Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel (II) ? Si oui, calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.

- 3.c.** Industriellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel (II) et une solution d'hypophosphite de sodium ($\text{Na}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-$) toutes deux à la concentration de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH est amené à 4 avec une solution tampon adéquate. Cette solution semble inerte. Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de la solution ; écrire son équation.
- 3.d.** À quoi peut-on attribuer l'apparente inertie observée ?
- 3.e.** Lorsqu'une lame de fer ou d'acier est plongée dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer ou d'acier.

4. Utilisation des métaux : piles et accumulateurs

Entre autres applications, on retrouve bien entendu des métaux dans les piles et batteries. Nous allons alors étudier la pile



On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V/ENH}$, la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- 4. 4.a.** Indiquer les demi-équations aux électrodes (en précisant l'anode et la cathode). Donner l'équation-bilan lorsque la pile débite.
- 4.b.** Faire un schéma de la pile en indiquant les pôles négatif et positif, la cathode et l'anode et le sens du courant lorsque la pile débite.
- 4.c.** Donner la force électromotrice de la pile (à 298K).
- 4.d.** Donner l'enthalpie libre de cette réaction à 298K $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ puis la constante d'équilibre de cette réaction.

Exercice 2 : Le dihydrogène, une solution énergétique ?

L'hydrogène sous forme gazeuse a été mis en évidence par Henry Cavendish en 1766. Ce physicien et chimiste britannique l'a appelé « air inflammable » parce qu'il brûle ou explose en présence de l'oxygène. Il constata en outre que sa combustion produit de l'eau. Par la suite, Antoine Lavoisier a désigné ce gaz par le nom hydrogène, composé de *hydro*, eau et de *gennan*, engendrer, en grec, bien qu'il s'agissait en réalité du dihydrogène H_2 .

L'hydrogène H est lui l'élément le plus abondant dans l'Univers avec 92 % en nombre d'atomes. Sur Terre, à l'état naturel, il n'est pas présent sous forme de corps pur mais se retrouve principalement sous forme d'oxyde (eau) et d'hydrocarbures. Il est envisagé d'utiliser le dihydrogène comme carburant "plus propre" pour les véhicules automobiles, que ce soit comme carburant dans un moteur à explosion (comme c'est déjà le cas dans les fusées d'ailleurs) ou pour alimenter une pile à combustible qui permettra une motorisation électrique. Malgré ces possibles avantages, l'utilisation du dihydrogène en dehors de l'industrie chimique est pour le moment peu répandue en raison des problèmes de sécurité et de distribution que ce « carburant » pose.

Données

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à $T = 298 \text{ K}$ et sous pression atmosphérique.

Constantes :

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

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

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

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

Numéro atomique et masse molaire atomique :

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

Données thermodynamiques :

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

Constantes thermodynamiques :

- Constantes d'acidité**

$$\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 \quad \text{pKa}_2 (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0 \quad \text{pKa} (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8$$

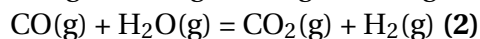
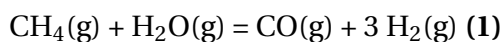
- Potentiels standard par rapport à l'ESH**

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

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

1. Production du dihydrogène

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



1. **1.a.** Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K de chacune des réactions (1) et (2).
- 1.**b.** Définir la constante d'équilibre K_1° de la réaction (1) et calculer sa valeur à 298 K. Conclure.
- 1.**c.** Indiquer l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur les équilibres (1) et (2). En précisant les approximations effectuées, calculer K_1° à 1150 K.
- 1.**d.** Indiquer l'effet d'une augmentation de pression totale, à température et volume constants, sur l'équilibre (1).

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

Espèce chimique	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
% molaire	50	8,0	6,5	2,0	34,5

- 1.**e.** Proposer une démarche pour retrouver les proportions initiales en fonction de cet état final. Définir et déterminer la valeur du taux de conversion du méthane.
- 1.**f.** Une source de chaleur est nécessaire pour maintenir constante la température d'un réacteur où se déroule la réaction (1). En supposant que le transfert thermique est assuré par la combustion du méthane ($\Delta_r H^\circ_{comb}(\text{CH}_4(\text{g})) = -802,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculer la masse minimale de dioxyde de carbone produite par gramme de dihydrogène obtenu (détailler les étapes du raisonnement et justifier les relations utilisées). Commenter le résultat obtenu.

On notera qu'un deuxième mode de synthèse du dihydrogène, par électrolyse de l'eau, est utilisé industriellement, même si ce dernier ne représente que 5 % de la production totale de dihydrogène...

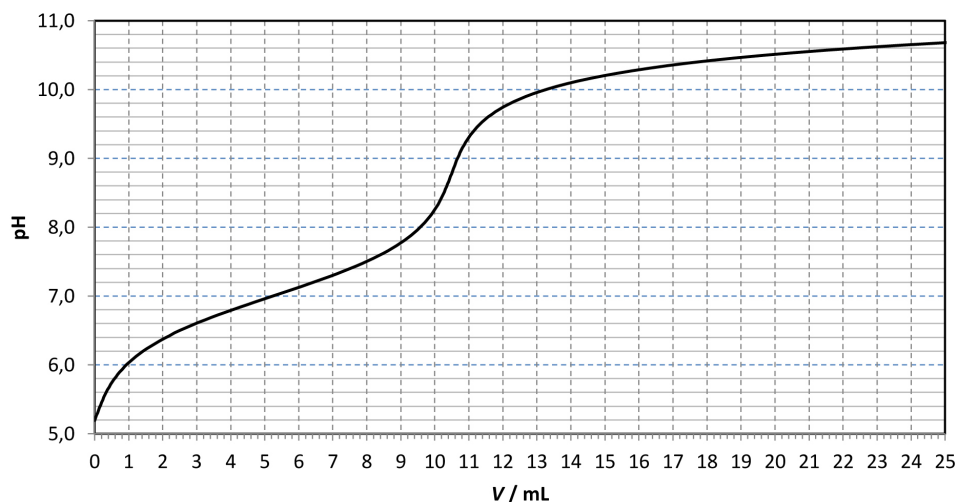
2. Purification et stockage du dihydrogène

Une difficulté importante pour l'utilisation du dihydrogène comme vecteur d'énergie réside en son stockage.

Le dihydrogène produit par vaporéformage peut contenir des impuretés provenant du gaz naturel utilisé. Pour l'utilisation ultérieure du dihydrogène, il est nécessaire de les éliminer, ce qui se fait par la méthode d'adsorption modulée en pression ou PSA (Pressure Swing Adsorption), procédé le plus répandu pour la production industrielle du dihydrogène à très haute pureté, pouvant atteindre 99,9999 %.

Cependant, le gaz obtenu après purification du dihydrogène peut encore contenir des traces de sulfure d'hydrogène H₂S. Il est indispensable d'éliminer complètement le sulfure d'hydrogène pour un stockage du dihydrogène sous forme d'hydruure métallique par exemple. Pour cela, le gaz produit passe dans une solution aqueuse basique (pH = 10) pour le séparer du sulfure d'hydrogène.

2. On dose une solution aqueuse (S₀) de sulfure d'hydrogène de concentration molaire C_a par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire C_b = 5,0 · 10⁻³ mol.L⁻¹. Un volume V (en mL) de solution de soude (S_b) est versé dans une prise d'essai V₀ = 25,0 mL de solution de sulfure d'hydrogène à laquelle on a ajouté initialement 100 mL d'eau. On obtient la courbe ci-après. Le volume à l'équivalence est noté V_e.



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

- 2.a. Donner le nom des électrodes nécessaires à la réalisation d'un tel suivi.
- 2.b. Expliquer comment on pouvait prévoir la présence d'un seul saut de pH.

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

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

- 2.c. Établir, en précisant les approximations effectuées, la relation $h.V = K_{a1} \cdot (V_e - V)$ où h représente la concentration en ions oxonium ($h = [\text{H}_3\text{O}^+]$).
- 2.d. En déduire une représentation graphique permettant de déterminer V_e et K_{a1} .
- 2.e. Déterminer par une méthode numérique les valeurs de V_e et de K_{a1} . En déduire la concentration C_a de la solution de sulfure d'hydrogène.

Si la dissolution est faite dans une solution basique, une autre façon de doser la solution de sulfure d'hydrogène est d'effectuer un dosage par oxydation des ions sulfure. Dans ce cas, le dosage est effectué en utilisant de l'eau oxygénée. On donne le diagramme potentiel-pH du soufre ci-dessous, pour une concentration totale en soufre $C_S = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

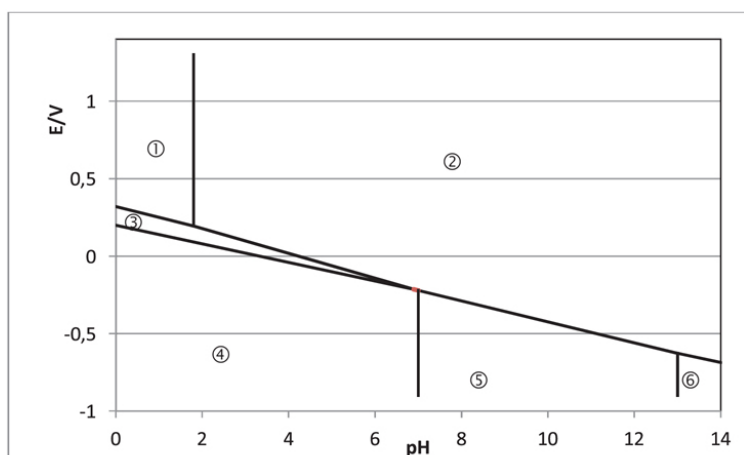


Diagramme potentiel-pH pour une concentration en soufre $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 2.f.** Indiquer les espèces chimiques présentes dans les domaines de prépondérance ou d'existence repérés par un numéro de 1 à 6. Déterminer l'équation de frontière valide lorsque $\text{pH} = 10$.
- 2.g.** Proposer une structure de Lewis minimisant les charges pour l'ion sulfate. Proposer une structure de Lewis pour l'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et indiquer le nombre d'oxydation du soufre dans cet ion.
- 2.h.** Écrire l'équation de la réaction du dosage en milieu basique ($\text{pH} = 10$).
- 2.i.** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction et préciser si celle-ci est utilisable pour un dosage.

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

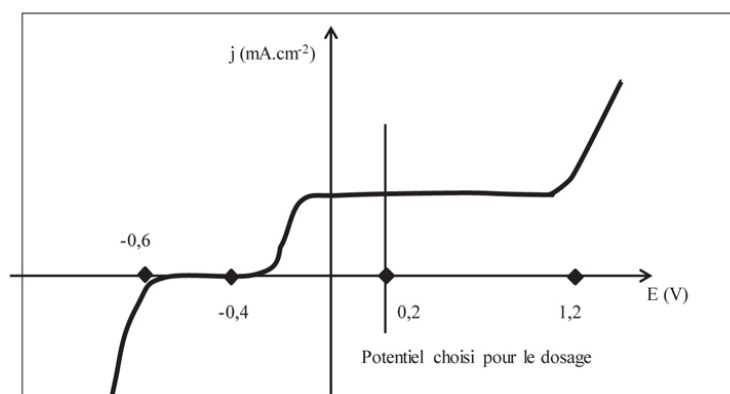


Figure 5 : Courbe intensité-potential de la solution avant dosage.

- 2.j.** Identifier les réactions responsables des vagues d'oxydation et de réduction.
- 2.k.** Justifier la forme des vagues d'oxydo-réduction.
- 2.l.** Dans le cas d'un système rapide, l'équation de la courbe $j = f(E)$ est la suivante :

$$j = \frac{[\text{Red}].\exp((1-\alpha)n\theta) - [\text{Ox}].\exp(-\alpha n\theta)}{\frac{1}{k_0} + \frac{\exp((1-\alpha)n\theta)}{k_{\text{Red}}} + \frac{\exp(-\alpha n\theta)}{k_{\text{Ox}}}} \quad \text{avec } \theta = \frac{F}{RT}(E - E^0)$$

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

En déduire l'expression du courant limite en oxydation pour le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$.

- 2.m.** Indiquer comment évolue l'intensité de ce courant en fonction de la concentration en réducteur dans la solution.

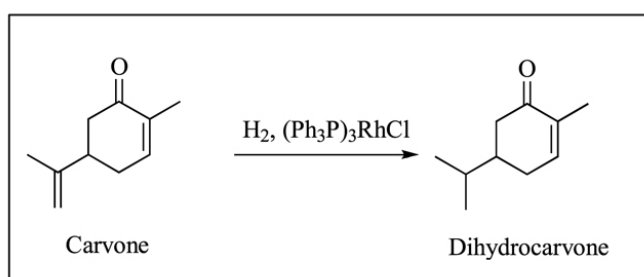
Le dosage de H_2S est effectué en suivant le protocole suivant : On utilise un montage à trois électrodes, comportant une électrode de référence, une électrode de travail en platine (pour limiter les surtensions) et une contre-électrode. Le potentiel de l'électrode de travail est fixée à + 0,2 V par rapport à l'ESH. Un volume de 10 mL de la solution ($\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$) est placé dans un bécher et le pH est ajusté à une valeur de 10 par ajout de soude. La solution obtenue est dosée par une solution d'eau oxygénée de concentration $C_{\text{ox}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution de l'intensité du courant en fonction du volume de solution d'eau oxygénée versé. Les ions sulfate sont considérés comme électrochimiquement inertes.

- 2.n.** Identifier les espèces électroactives dans la solution avant tout ajout d'eau oxygénée et avant l'équivalence.
- 2.o.** En déduire l'allure des courbes intensité-potential à la demi-équivalence, à l'équivalence (volume V_e) et lorsque le volume $V = 1,5 V_e$.

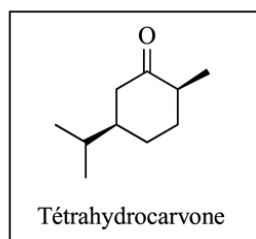
- 2.p.** Justifier la valeur de la différence de potentiel imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. En déduire l'allure de la courbe de dosage $i = f(V)$, i étant l'intensité de courant mesurée et V le volume de solution d'eau oxygénée versé.

3. Utilisation du dihydrogène en chimie organique

Le dihydrogène a une part non négligeable dans les réactions de réduction en chimie organique. Nous allons nous intéresser au cas de la carvone ou 2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)cyclohex-2-én-1-one qui est l'un des constituants principaux des huiles essentielles de menthe verte, carvi ou aneth. Cette molécule est également un précurseur intéressant pour la synthèse de composés naturels : elle peut ainsi et par exemple subir des transformations variées, telles que des réductions par hydrogénation. Dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Wilkinson, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, en présence de dihydrogène gazeux, on obtient une dihydrocarvone selon le schéma ci-après :



- 2.a.** Identifier le (ou les) centre(s) stéréogène(s) de la carvone.
- 2.b.** Donner le nombre de stéréoisomères possibles ainsi que les relations existant entre eux.
- 2.c.** Donner le mécanisme d'hydrogénation de la double liaison C=C.
- 2.d.** Si on réalise l'hydrogénation complète de la carvone, on obtient la tétrahydrocarvone. Dessiner la conformation la plus stable du stéréoisomère suivant de la tétrahydrocarvone:



- 2.e.** Un protocole possible pour la réaction d'hydrogénation utilise le benzène comme solvant. Indiquer à quelle catégorie, du point de vue toxicologique, appartient ce solvant. Proposer un solvant de remplacement.
- 2.f.** Dans la dihydrocarvone, une seule double liaison C=C a réagi : préciser de quel type de sélectivité il s'agit. Proposer une explication.
- 2.g.** Indiquer quelle technique spectroscopique permettrait facilement de vérifier que la transformation chimique attendue a bien eu lieu. Préciser les observations attendues.
- 2.h.** Expliquer ce qu'on entend par l'expression «carvone racémique».

On repart pour la suite des synthèses de la tétrahydrocarvone, sans se soucier des aspects stéréochimiques évoqués précédemment. La tétrahydrocarvone conduit au composé **A**, de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$, selon une réaction d'aldolisation en présence d'ions hydroxydes. Le chauffage de **A** en présence d'un catalyseur acide conduit à la formation d'eau et du composé **B** par une réaction de crotonisation.

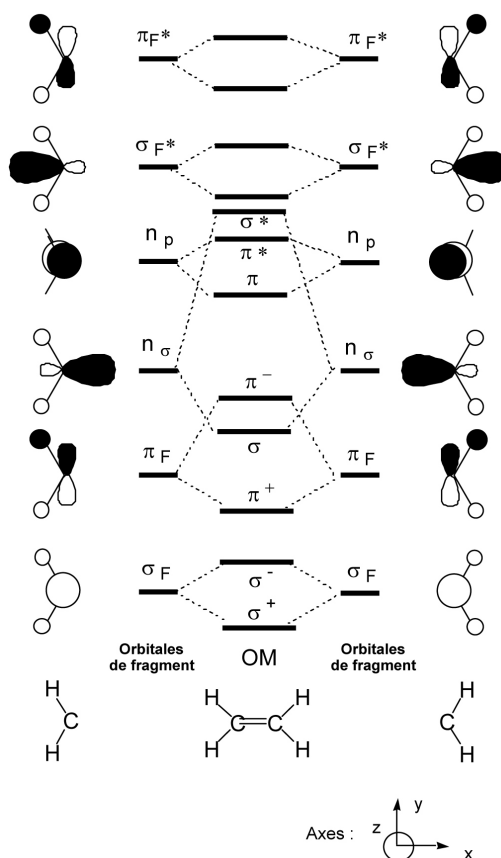
- 2.i. Donner la structure de **A** et le mécanisme réactionnel conduisant à sa formation. On considèrera que l'on est sous contrôle cinétique (c'est-à-dire que l'on obtiendra l'énolate cinétique, celui pour lequel la déprotonation en α de la cétone se fait du côté du carbone le moins encombré).
- 2.j. Donner de même la structure de **B** et le mécanisme réactionnel permettant sa formation.

Exercice 3 : L'éthylène

L'éthylène est produit naturellement, par biosynthèse à partir de la méthionine, par divers fruits, légumes et fleurs. C'est également et surtout un composé industriel très important, obtenu par vaporecrantage d'hydrocarbures, obtenus eux-même par distillation du pétrole. En 2017, la production mondiale a été de 152,8 millions de tonnes, principalement par les Etats-Unis, la Chine, l'Union Européenne et l'Arabie Saoudite.

1. Pouvez-vous citer quelques applications notables de ce gaz ?

On considère l'éthylène (C_2H_4), dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... (Figure suivante). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités CH_2 : σ_F , π_F , n_σ , ... Ces orbitales appelées orbitales de fragment sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques : 1s pour les atomes d'hydrogène et 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.



2. Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .
3. A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?
4. Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir les fragments σ_F , π_F^* et n_σ ? Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?

5. Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.
6. Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires :
 - 6.a. σ ou π
 - 6.b. la présence ou l'absence de *.
7. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

FIN DU DEVOIR!