

ENS Lyon Physique-chimie, filière PC 2013

Partie chimie

Étude de cristaux liquides conducteurs ioniques utilisés comme membrane électrolyte

Ce sujet s'appuie sur des résultats scientifiques et fait appel à de la véritable chimie, il est donc plus présentable que le légendaire sujet 2012. Néanmoins, il n'est pas toujours très précis (oubli des traitements acides ou basiques, confusion entre sous-produit et produit indésirable). Les synthèses organiques sont très simples mais les interprétations sur la structure et les mécanismes de transport dans les cristaux liquides sont beaucoup plus délicates et certaines questions s'apparentent à des devinettes.

V Étude d'un cristal liquide ionique

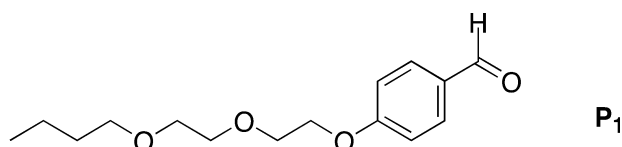
V.A Synthèse

1.

Le catalyseur de transfert de phase permet de faire passer les ions (K^+ , HO^- , ArO^-) de la phase aqueuse où ils sont solubles vers la phase organique où ils réagissent avec RCl ou $ArOH$.

2.

Formation du phénate par réaction acide-base puis S_N2 sur RCl .



3.

Élongation de liaison $C=O$.

4.

« L'expression » : s'agit-il de la loi de Beer-Lambert ou de la définition de l'absorbance ? Principe de mesure habituel : faisceau incident, échantillon, faisceau transmis...

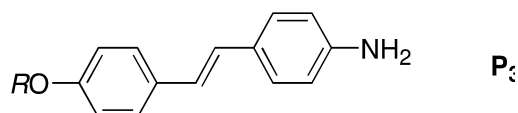
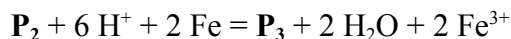
5.

En supposant que la loi de Beer-Lambert s'applique bien, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante (aldéhyde **P₁** ici). Il ne reste donc à la fin qu'une portion 0,02/0,8 de **P₁**, soit un taux d'avancement de 97,5 % (je fais ce que je peux avec les chiffres significatifs...).

6.

À l'ENS Gerland, ils forment des « fonctions amines » en milieu « HCl ». Et ils déduisent la structure d'un produit à partir d'une « équation-bilan ».

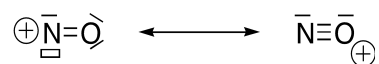
Admettons que le fer soit oxydé en Fe(+III), négligeons les complexes avec Cl⁻ et oublions les problèmes acido-basiques avec la « fonction amine ».



7.

Double protonation de NO₂⁻ en H₂ONO⁺ puis déshydratation.

8.



9.

Addition nucléophile de l'atome d'azote du groupe amino sur l'atome d'azote de NO⁺ puis double prototropie et déshydratation.

10.

S_EAr du cation diazonium sur la position la plus activée du 2-méthylrésorcinol (en *ortho* d'un groupe OH, en *para* de l'autre).

11.

Hmm, la notation « Ph » pour un phényle bisubstitué... L'ion tosylate est un bon partant, alkylation du groupe OH le moins encombré.

V.B Étude structurale

12.

Interactions électrostatiques de type van der Waals, de quelques kJ·mol⁻¹.

13.

La phase est liquide car les molécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres mais leur forme de « bâtonnet » leur impose de s'orienter parallèlement (ou à peu près) pour que leurs interactions dipôles-dipôles soient les plus fortes possible. La structure lamellaire est liée au fait que les parties les plus polarisables de ces molécules (trois cycles aromatiques conjugués les uns aux autres) doivent être proches pour rendre les interactions les plus fortes possible.

14.

Lorsque la température augmente, les chaînes latérales peuvent se déformer de plus en plus facilement, jusqu'à adopter un comportement de type « pelote statistique » des macromolécules, tandis que le « cœur aromatique » reste rigide.

15.

Lorsque la température augmente, le bâtonnet devient de plus en plus épais car les chaînes latérales ont de plus en plus accès à des conformations qui les éloignent de l'axe du bâtonnet. Les molécules s'éloignent donc les unes des autres et les interactions entre elles (forces en $1/r^6$) sont de plus en plus faibles : l'agitation thermique devient prépondérante sur ces interactions et les molécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

16.

 $\text{MnO}_2 : \text{Mn (+IV)}$
 $\text{LiMnO}_2 : \text{Mn (+III)}$

17.

À l'anode de la pile (pôle $-$) : $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

À la cathode de la pile (pôle $+$) : $\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + e^- = \text{LiMnO}_2$

18.

Les ions Li^+ sont formés à l'anode et consommés à la cathode : l'électrolyte doit donc assurer leur transport entre ces deux électrodes.

19.

 $\text{Li (s)} | \text{Li}^+ (\text{électrolyte}) | \text{LiMnO}_2 (\text{s}) | \text{MnO}_2 (\text{s})$

20.

Interactions électrostatiques de type dipôle ($\mathbf{P}_5$) – charge (ions).

21.

Si la concentration saline est trop faible, la conductivité de la membrane est trop faible (pas suffisamment d'ions Li^+ sont fournis à la cathode par unité de temps, ce qui équivaut à une résistance trop élevée) ; si elle est trop élevée, le sel risque de « précipiter » dans la matrice.

22.

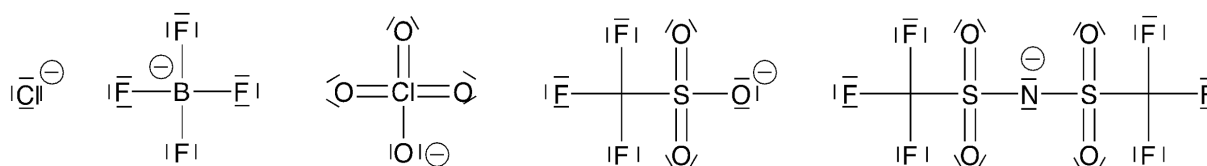
La migration des particules le long de l'axe nématique est moins gênée par les molécules de $\mathbf{P}_5$ (orientées le long de cet axe) que perpendiculairement : la conductivité du cristal ionique liquide est donc plus élevée parallèlement à $\mathbf{n}$.

23.

On voit mal le métal (Li) se dissoudre dans un milieu moléculaire et de même la cohésion entre « molécules » MnO_2 est sans doute beaucoup plus forte qu'entre MnO_2 et le cristal liquide : la membrane est donc très certainement imperméable aux autres constituants de la pile, ce qui est indispensable à son fonctionnement.

V.C Propriétés conductrices : transport de charges

24.



25.

A priori, plus l'interaction électrostatique entre Li^+ et l'anion est forte, plus la paire d'ions est intime et plus le mécanisme 2 est favorisé. Si l'interaction est moins forte, les mécanismes 1 et 3 devraient être prépondérants... Mais bon, c'est *a priori*, hein...

26.

Mécanisme 1 : les cations Li^+ et les molécules de cristal liquide diffusent ensemble, l'anion regardant probablement passer ce joli monde.

Mécanisme 2 : les ions Li^+ et A^- diffusent ensemble entre les molécules de cristal liquide immobiles.

Mécanisme 3 : seul Li^+ se déplace.

« Quelles diffuseront le plus rapidement ? » : je ne comprends pas la question.

27.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot |z_i| \cdot [X_i]$$

28.

Dans les deux cas, la mobilité (proportionnelle à la conductivité molaire ionique) augmente avec la température, comme en solution aqueuse.

Sur la gamme de température étudiée, les ions sont un peu plus mobiles dans $\mathbf{P}_7$ que dans $\mathbf{P}_6$, mais l'augmentation de la mobilité avec la température est plus marquée dans $\mathbf{P}_6$.

29.

Comme $\log \sigma$ est une fonction affine de $1/T$, la loi d'Arrhenius est bien vérifiée.

E_a est une énergie d'activation pour le déplacement des ions ; σ_0 un facteur préexponentiel, ou encore une conductivité à température infinie...

30.

$$\log(\sigma) = -\frac{E_a}{R \cdot 1000 \cdot \ln 10} \times \frac{1000}{T} + \log(\sigma_0)$$

Par identification, pour $\mathbf{P}_6$: $E_a = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\sigma_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Et pour $\mathbf{P}_7$: $E_a = 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\sigma_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

31.

Plus la charge de l'anion est délocalisée (c'est dans NTFSi^- qu'elle l'est le plus, dans Cl^- qu'elle l'est le moins), plus l'énergie d'activation est faible et plus la conductivité σ_0 est élevée.

32.

Avec l'indication sur la chaîne flexible au milieu de la structure de $\mathbf{P}_6$, l'énoncé incite fortement à dire que le transport se fait par le mécanisme 3 pour ce cristal liquide, c'est cohérent avec des énergies d'activation systématiquement plus élevées que dans le cas de $\mathbf{P}_7$ puisque des changements conformationnels concertés entre les molécules sont nécessaires.

Dans le cas de **P₇**, les énergies d'activation sont plus faibles, il y a donc sans doute moins de mouvements conformationnels. Les conductivités sont assez proches de celles mesurées dans le cas de **P₆**, on peut donc penser que les particules qui diffusent ont des tailles comparables, ce qui élimine le mécanisme 1 où le complexe a certainement une mobilité beaucoup plus faible. Je penche donc pour le mécanisme 2 dans le cas de **P₇**.

33.

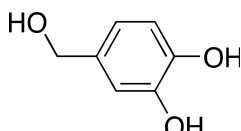
En appliquant la formule donnée en **27**, pour une solution aqueuse de chlorure de lithium à $10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, on trouve $\sigma = 11,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$: c'est une conductivité beaucoup plus élevée que dans le cristal liquide, sans doute car les ions sont beaucoup plus libres de se mouvoir dans une solution aqueuse.

VI Cas d'un autre cristal liquide ionique nématogène

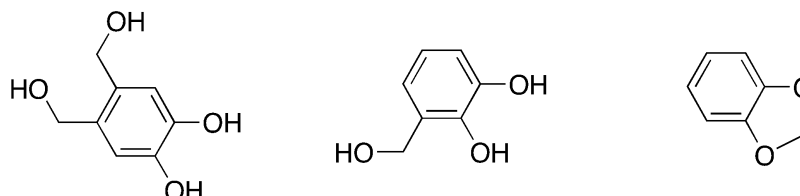
VI.A Synthèse de la molécule **P₁₃**

34.

Protonation du méthanal puis *S_EAr* sur le catéchol, qui donne :

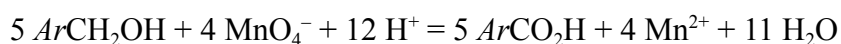


J'ai l'impression que l'énoncé confond sous-produit et produit indésirable... Les réponses attendues sont probablement des produits de double substitution, de régiosélectivité autre ou d'acétalisation de l'aldéhyde par le diol :



35.

L'énoncé ne précise pas si le milieu est acide (on va le supposer) et sous quelle forme est réduit le manganèse (on va supposer +II).



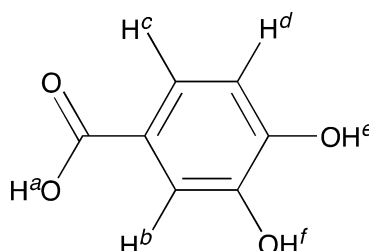
36.

Vers $3\,200 \text{ cm}^{-1}$: O–H (groupes carboxyle et hydroxyles)

Vers $1\,700 \text{ cm}^{-1}$: C=O (groupe carboxyle)

Vers $1\,600$ et $1\,500 \text{ cm}^{-1}$: C=C (cycle benzénique)

37.



Bande large vers 12,4 ppm (carboxyle) : H^a

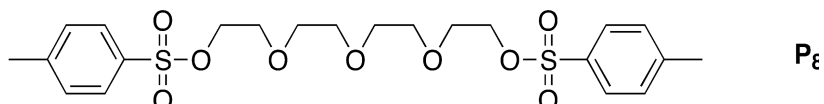
Doublet étroit vers 7,35 ppm (aromatique) : H^b , couplé (*métab*) à H^c

Doublet de doublets vers 7,3 ppm (aromatique) : H^c , couplé (*ortho*) à H^d et (*métab*) à H^b

Doublet large vers 6,8 ppm (aromatique) : H^d , couplé (*ortho*) à H^c

Bande large vers 3,4 ppm (hydroxyle) : H^e et H^f

38.

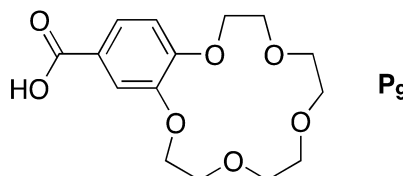


39.

La pyridine a le double rôle de catalyseur (formation d'un équivalent d'acylpyridinium) et de base pour empêcher la libération de chlorure d'hydrogène.

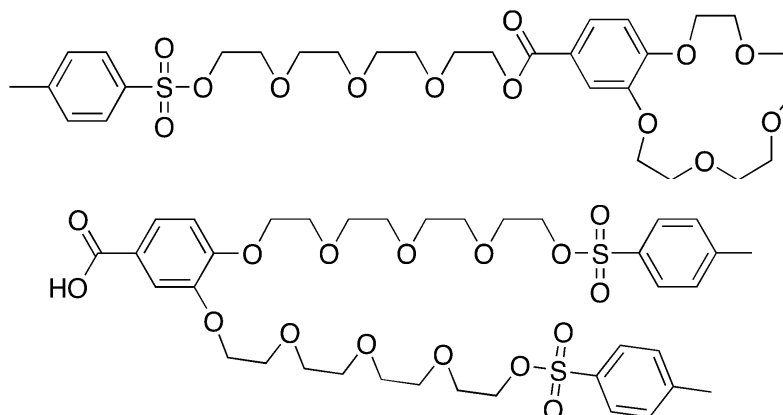
40.

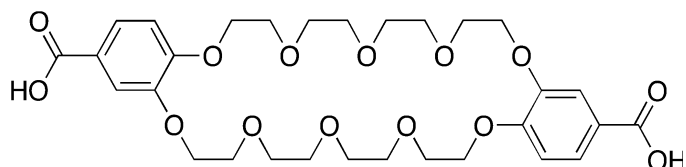
Dans l'hypothèse où le traitement comporterait une acidification... :



Les sous-produits sont l'eau et le *para*-toluènesulfonate de potassium.

Si l'énoncé attend des produits indésirables, on peut proposer :



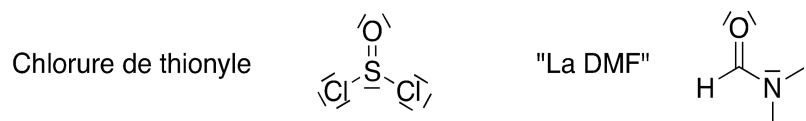


41.

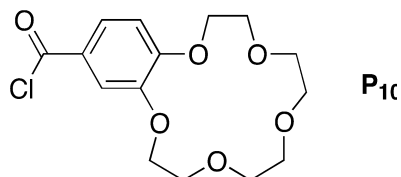
Cela évite la formation du dernier produit indésirable dessiné ci-dessus, qui nécessite que **P₈** réagisse sur deux molécules de **R₁**.

42.

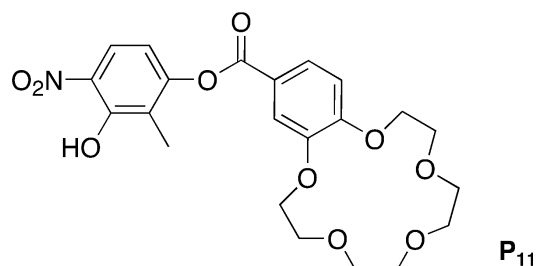
Tiens, le DMF a changé de genre. Et les candidats sont censés connaître cette abréviation...



43.

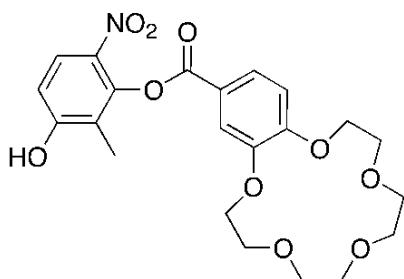


44.

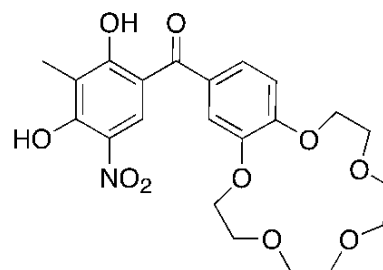


Sous-produit : chlorure de pyridinium, en même quantité que **P₁₁**.

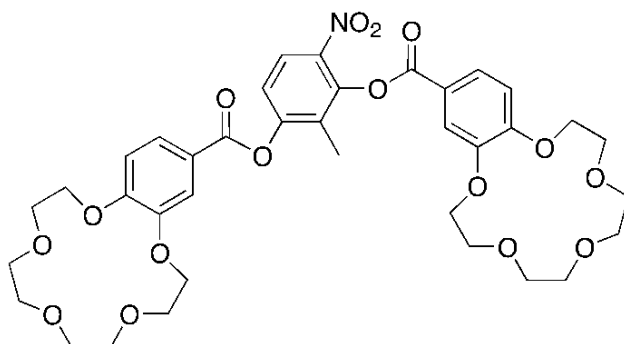
Si l'énoncé veut des produits indésirables (et leurs proportions !?) :



Proportion par rapport à **P₁₁** : 13,761 %



Proportion par rapport à **P₁₁** : 1,547 %

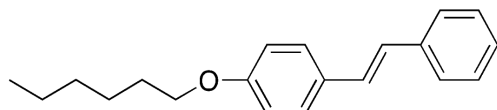


Proportion par rapport à **P₁₁** : 42,750 %

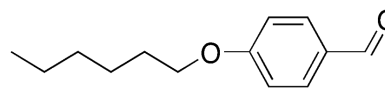
Pour favoriser la formation de **P₁₁** : introduire **P₁₀** en défaut (pour éviter la double estérification), opérer à basse température (pour favoriser l'estérification sur le groupe hydroxyle le moins encombré) et sans acide de Lewis (pour éviter la S_EAr).

45.

Je ne vois pas bien ce qu'il y aurait à détailler.



R₃



R₂

VI.B Propriétés : conductivité ionique et effet supramoléculaire

46.

P₁₃ ressemble aux molécules précédentes qui formaient un cristal liquide avec un cœur bâtonnet rigide et une extrémité plus flexible.

47.

Probablement l'éther-couronne à droite dans la représentation de **P₁₃**.

48.

Oui.

49.

Comme la paire d'ions est stable, c'est probablement le mécanisme 2 qui est mis en œuvre.

50.

Il se rapproche plutôt de $\mathbf{P}_7$ puisque c'est le mécanisme 2 qui décrit probablement le transport des charges pour ces deux molécules.