

Ce problème consacré au dihydrogène est constitué de deux parties totalement indépendantes : **production, stockage** puis **utilisation du dihydrogène dans une pile à combustible** (1^{ère} partie), **synthèse organique** de molécules mettant en jeu des réactions d'**hydrogénation** ou de **déshydrogénation** (2^{ème} partie).

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés ;*
- *dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles ;*
- *les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par une lettre écrite entre crochets et en caractères gras : **[D]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;*
- *les données numériques sont répertoriées à la fin de l'épreuve ; $\lg$ désigne le logarithme népérien et $\log$ le logarithme décimal.*

Le dihydrogène est l'élément 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).

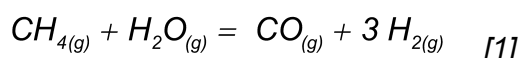
PREMIERE PARTIE

PRODUCTION, STOCKAGE ET UTILISATION DU DIHYDROGENE

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

A / PRODUCTION DE DIHYDROGENE PAR REFORMAGE DU METHANE

Les combustibles utilisés renfermant des produits sulfurés, une première opération de désulfuration est réalisée à 400 K sur le méthane ; à la sortie de cette unité de traitement, le mélange gazeux équimolaire en H_2O et CH_4 est porté à la température de 1223 K sous une pression constante de 10 bars, en présence de catalyseurs au nickel ; l'équation bilan de la réaction de reformage s'écrit :



A1. Déterminer la variance du système constitué des quatre gaz, dans les proportions de la réaction.

A2*a. Calculer à 298 K, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$ ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$.

A2*b. Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre [1] ? Justifier la réponse.
Comment peut-on agir sur la pression pour favoriser la conversion du méthane ?

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

$\Delta_r S_1^\circ(T) = -50,8 + 46,6 \cdot \ln T \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$, en fonction de la température T. La pression standard à toute température T est $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

A2*c. Ecrire, en fonction de la température, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_1° à 1223 K.

A2*d. Partant du mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau, obtenu à la fin de l'opération de désulfuration, exprimer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de x, avancement de la réaction [1] et de la pression P.

$$Q = \frac{\alpha x^4}{(1-x^2)^2}$$

Montrer que le quotient réactionnel s'écrit sous la forme $Q = \frac{\alpha x^4}{(1-x^2)^2}$ et identifier α (pour la suite utiliser $\alpha = 675$).

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

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

A2*e. Exprimer l'affinité chimique A du système en fonction de la pression totale P , de la température T , des quantités de chaque espèce et de la quantité totale de gaz $n_{T(g)}$.
En déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

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

$$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \quad [2], \text{ pour lequel l'enthalpie libre standard de réaction}$$

vaut : $\Delta_r G_2^\circ(1223 \text{ K}) = 7,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Considérons le mélange équimolaire de méthane et d'eau placé dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment (question A2*d) et appelons "y" le degré d'avancement de la réaction [2].

A3*a. Déterminer les valeurs de x et de y, en supposant que $y \ll x$. Cette approximation est-elle judicieuse ?

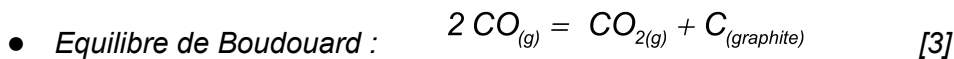
A3*b. La pression totale demeurant égale à 10 bar, calculer la pression partielle en CO_2 à la sortie du reformeur.

A3*c. Préciser les avantages et (ou) inconvénients apportés par la réaction [2].

Le mélange gazeux obtenu à la sortie du reformeur ne contient pas exclusivement du dihydrogène ; pour le purifier, il convient d'éliminer le dioxyde de carbone de ce mélange.

A4. Proposer une technique possible pour réaliser cette purification.

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



pour lequel : $\Delta_r G_3^\circ(T) = -172,5 + 0,176 \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} ;$



pour laquelle : $\Delta_r G_4^\circ(T) = 74,4 - 0,081 \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} .$

A5*a. Ecrire, puis calculer les affinités chimiques A_3 et A_4 de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression que l'opération de reformage, en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.

A5*b. Etudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

A5*c. Expliquer pourquoi le dépôt de carbone doit être évité au niveau de l'installation ; comment y remédier sans changer les conditions de température et de pression ?

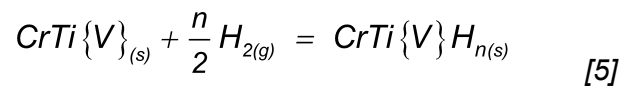
Les recherches s'orientent aujourd'hui vers l'utilisation directe des combustibles dans la pile pour améliorer le rendement général, éviter le coût du reformage externe et réduire le volume du système. Le reformage "interne" se réalise au niveau de l'anode, le catalyseur (platine) étant dispersé dans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

B / STOCKAGE DU DIHYDROGENE

Trois procédés de stockage ont été envisagés pour le dihydrogène et sont actuellement en concurrence : stockage cryogénique sous forme liquide, stockage gazeux sous pression et stockage dans des hydrures métalliques. Seul le dernier procédé sera étudié.

Stockage sous forme d'hydrures métalliques

Des alliages de métaux de transition forment des hydrures non stoechiométriques dans lesquels les atomes d'hydrogène se placent dans les sites interstitiels du réseau métallique. Etudions ainsi l'absorption réversible du dihydrogène dans l'alliage $\text{CrTi}\{\text{V}\}$, selon la réaction :



L'alliage CrTi{V} possède une structure cubique (paramètre de maille a) comportant un atome de chrome à chaque sommet et un atome de titane (ou aléatoirement un atome de vanadium) au centre du cube. Seuls les sites octaédriques formés par quatre atomes de chrome et deux atomes de titane (ou vanadium) peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

B1*a. Représenter la maille de CrTi{V} en perspective cavalière (ou en projection orthogonale).

B1*b. Exprimer puis calculer la masse volumique de CrTi{V} (prendre une masse molaire moyenne entre Ti et V).

B2*a. Représenter un site octaédrique pouvant accueillir un atome d'hydrogène (utiliser deux mailles adjacentes afin de mieux visualiser ce site). Ce site octaédrique est-il régulier ? (justifier la réponse).

B2*b. Déterminer puis calculer le rayon maximum d'un atome pouvant s'insérer dans un tel site. La maille cubique est-elle modifiée par l'introduction des atomes d'hydrogène ?

B2*c. En déduire la formule stoechiométrique de l'hydruure renfermant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.

Dans la réalité, l'absorption maximale de dihydrogène correspond à l'hydruure de formule CrTi{V}H_{1,85}. La qualité d'un matériau à stocker du dihydrogène est précisée par la capacité volumique d'absorption C_{va} , définie comme la masse d'hydrogène (en kg) qui peut être insérée dans un mètre cube d'alliage CrTi{V} (dont la structure cristalline est supposée non modifiée par l'introduction des atomes d'hydrogène).

B3*a. Exprimer puis calculer la capacité volumique d'absorption de l'hydruure CrTi{V}H_{1,85}.

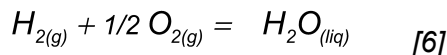
B3*b. Déterminer le volume de l'alliage CrTi{V} nécessaire pour stocker 5 kg de dihydrogène afin d'assurer une autonomie de 500 km au véhicule, puis la masse correspondante d'alliage.

B3*c. Proposer une technique simple permettant de récupérer le dihydrogène après stockage.

C / PILE A COMBUSTIBLE « PEMFC » FONCTIONNANT AU DIHYDROGENE

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.

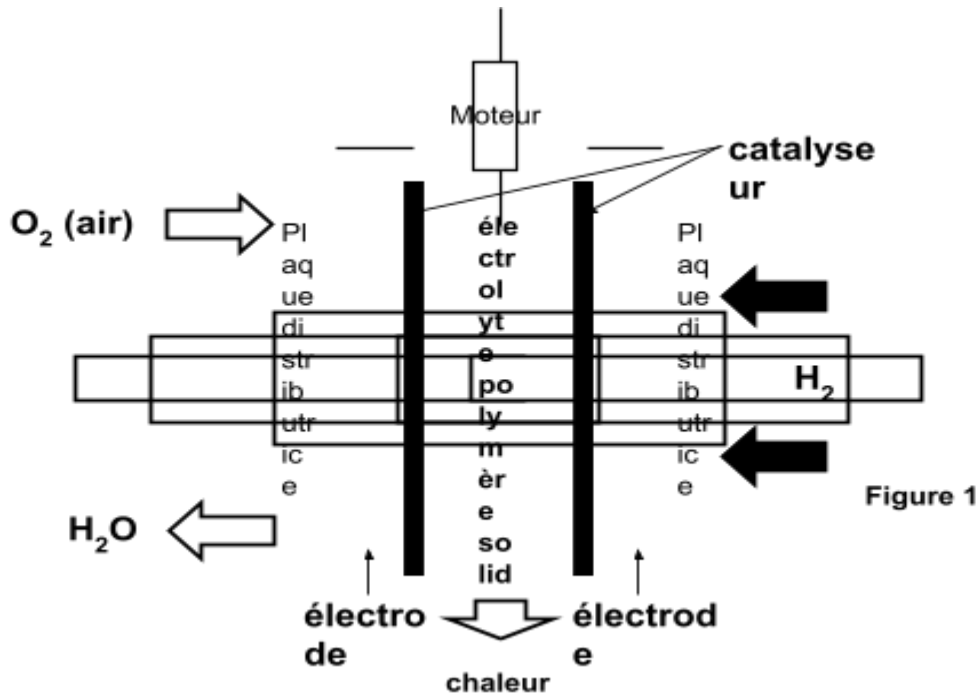
Une pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est le siège d'une combustion électrochimique de dihydrogène et de dioxygène (pur ou composant de l'air) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, fonctionnant à basse température, au voisinage de 353 K, selon la réaction chimique globale :



La cellule électrochimique élémentaire représentée schématiquement sur la figure 1 est essentiellement composée 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 $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

- C1.** Ecrire les équations des réactions se déroulant aux électrodes lorsque la pile débite.
- C2.** Sur un schéma de la pile qui sera reproduit, indiquer la polarité 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.



- C3*a.** Ecrire les potentiels d'oxydoréduction E_1 et E_2 des couples rédox respectifs H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, à 353 K.
- C3*b.** Exprimer la constante d'équilibre K_6° en fonction des potentiels standard des couples H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; calculer sa valeur à 353 K et conclure.

Le rendement thermodynamique théorique de la pile η_{th} est le rapport entre le travail électrique récupérable et la chaleur libérée par la réaction. A l'aide des deux principes de la

thermodynamique, ce rendement théorique maximal s'écrit : $\eta_{th} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$, à pression et température constantes. La température de fonctionnement de la pile est de 353 K. Les pressions partielles en dihydrogène et en dioxygène sont imposées et valent : $p(\text{H}_2) = 0,4 \text{ bar}$ et $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$.

- C4*a.** Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_6^\circ$ à 298 K ; en déduire le rendement théorique maximal à la température de fonctionnement de la pile, sachant que l'influence de la température sur la valeur de $\Delta_r H_6^\circ$ est négligée.
- C4*b.** Déterminer, dans les conditions précédentes, la force électromotrice à courant nul, notée $E_{(I=0)}$.

- C4*c.** Expliquer pourquoi, lorsque la pile débite, sa force électromotrice varie de 0,18 V par rapport à $E_{(I=0)}$. Déterminer cette nouvelle force électromotrice $E_{(I)}$ ainsi que le rendement en potentiel, défini par : $\eta_E = E_{(I)} / E_{(I=0)}$.
- C4*d.** En déduire le rendement global de la pile η_{pile} . Comparer cette valeur au rendement des moteurs à combustion interne actuels.
- C5.** Proposer un mode d'utilisation de la chaleur dégagée par la pile en fonctionnement.
- C6.** Citer au moins trois avantages importants d'une telle pile à combustible par rapport aux convertisseurs d'énergie classiques (moteurs à combustion interne, turbines).

DEUXIEME PARTIE SYNTHESES ORGANIQUES

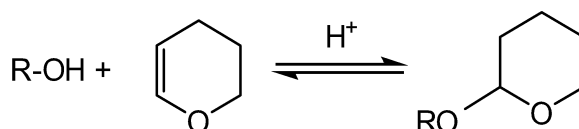
Cette partie comporte deux synthèses indépendantes, l'une concernant l'acide ricinoléique, l'autre la quinopyrrolonaphthyridine.

D / SYNTHESE DES ACIDES RICINOLEIQUE ET RUMENIQUE

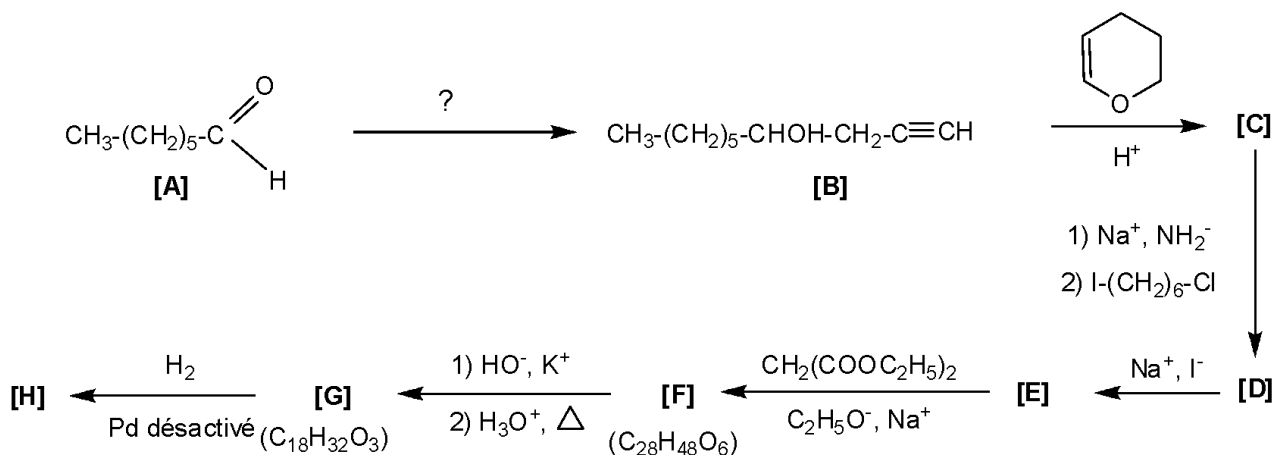
L'acide ricinoléique **[H]** a un effet purgatif ; l'acide ruménique **[J]**, présent dans la matière grasse laitière, a un effet anticarcinogénique (qui s'oppose à la formation de certains cancers). Ces deux acides gras insaturés ont été synthétisés afin de pouvoir étudier leurs effets.

Synthèse de l'acide ricinoléique

L'une des synthèses envisageables pour cet acide met en jeu un groupe protecteur de fonction alcool stable en milieu basique ; la réaction de protection s'écrit :



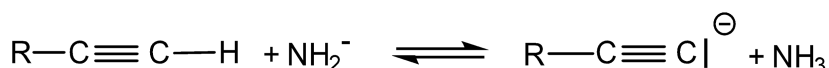
- D1** Proposer un mécanisme en catalyse acide pour cette réaction.



- D2*a.** Quel organomagnésien permettrait-il d'obtenir **[B]** ? Cette réaction **[A]** $\rightarrow$ **[B]** conduit-elle à un milieu optiquement actif ? (les conditions de réaction sont telles que l'organomagnésien ne déprotone pas la fonction alcyne)

D2*b. Représenter [C].

L'hydrogène d'un alcyne est « plus acide » que celui d'un alcène ou d'un alcane et peut réagir avec l'ion amidure :



D3*a. Justifier que, dans un solvant polaire aprotique, l'ion iodure est un meilleur nucléofuge que l'ion chlorure. (dans les conditions de la réaction, il sera aussi considéré meilleur nucléophile)

D3*b. Représenter [D] et [E].

D4. Représenter [F] et indiquer son mécanisme d'obtention. Justifier le choix de l'ion éthanolate ; pourquoi n'est-il pas conseillé d'utiliser de l'hydroxyde de sodium ?

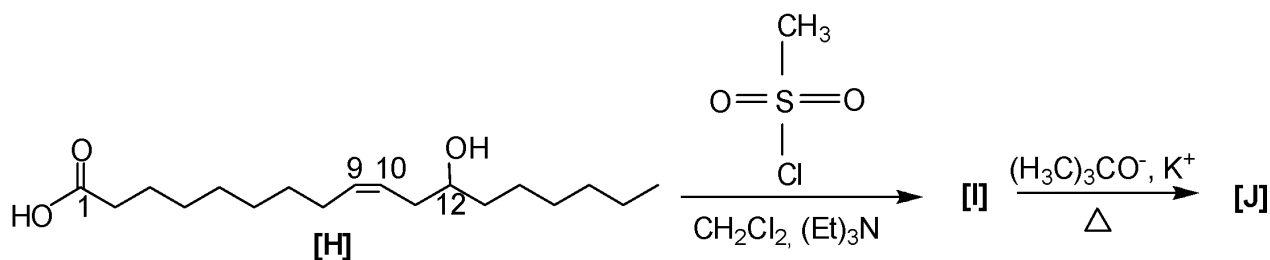
D5*a. Déterminer le nombre d'insaturations de [G]. Décrire les réactions successives conduisant à [G], puis représenter [G].

D5*b. Représenter les différents produits obtenus après l'hydrogénation ; préciser leur configuration. Le mélange obtenu possède-t-il une activité optique ?

Synthèse de l'acide ruménique

La déshydratation de l'acide ricinoléique est l'une des approches industrielles permettant la préparation de quantités substantielles d'acide ruménique.

2,5 g d'acide ricinoléique [H] ($M = 298 \text{ g.mol}^{-1}$) sont dissous dans un mélange contenant 15 mL de dichlorométhane et 5 mL de triéthylamine ($d = 0,728$; $M = 101 \text{ g.mol}^{-1}$) ; 3,0 g de chlorure de mésyle, $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$ ($M = 114,5 \text{ g.mol}^{-1}$) sont ajoutés sous agitation à 4 °C. Une extraction liquide-liquide est faite en plusieurs temps : 75 mL d'acide chlorhydrique (3 mol.L^{-1}) sont d'abord ajoutés. La phase organique est extraite avec trois fois 60 mL d'éthoxyéthane, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre et filtrée ; le solvant est enfin évaporé à l'évaporateur rotatif. Au final, 2,95 g de produit [I] ($M = 376 \text{ g.mol}^{-1}$) sont récupérés.



D6*a. Proposer, par analogie avec une réaction connue, un réactif permettant de transformer l'acide méthanesulfonique en chlorure de mésyle.

Le chlorure de mésyle réagit sur un alcool de façon analogue à un chlorure d'acyle ; en déduire l'équation-bilan de la réaction permettant de passer de [H] à [I].

D6*b. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

D6*c. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide chlorhydrique ?

D6*d. Que signifie « extraire la phase organique » ? Décrire l'opération en précisant la verrerie utilisée. Pourquoi opère-t-on trois extractions avec 60 mL de solvant plutôt qu'une seule avec 180 mL ?

D6*e. Quel est l'intérêt d'utiliser un évaporateur rotatif par rapport à une distillation sous pression atmosphérique ?

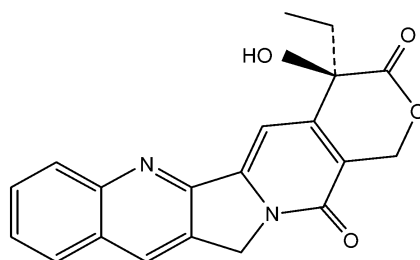
D6*f. Calculer le rendement de cette première réaction.

D7*a. Par chauffage à 80 °C en présence de tertiobutanolate de potassium puis extraction, est obtenu un mélange de composés, dont l'acide ruménique **[J]**. Quel est le nom de la réaction ? Quel est le produit majoritaire obtenu ?

D7*b. A partir de **[H]**, quelles autres conditions réactionnelles aurait-on pu utiliser pour former la double liaison C=C ?

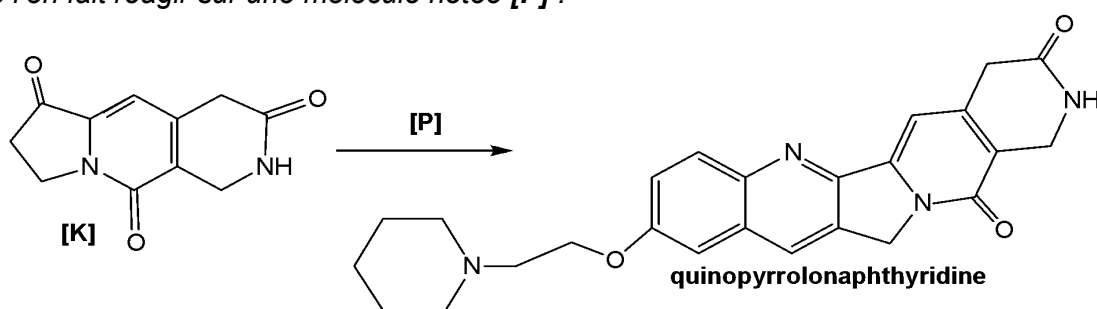
E / SYNTHESE DE LA QUINOPYRROLONAPHTHYRIDINE

Les camptothécines sont des composés anticancéreux développés ces dernières années par analogie de structure avec un alcaloïde pentacyclique, la camptothécine isolée à partir d'un arbre chinois :

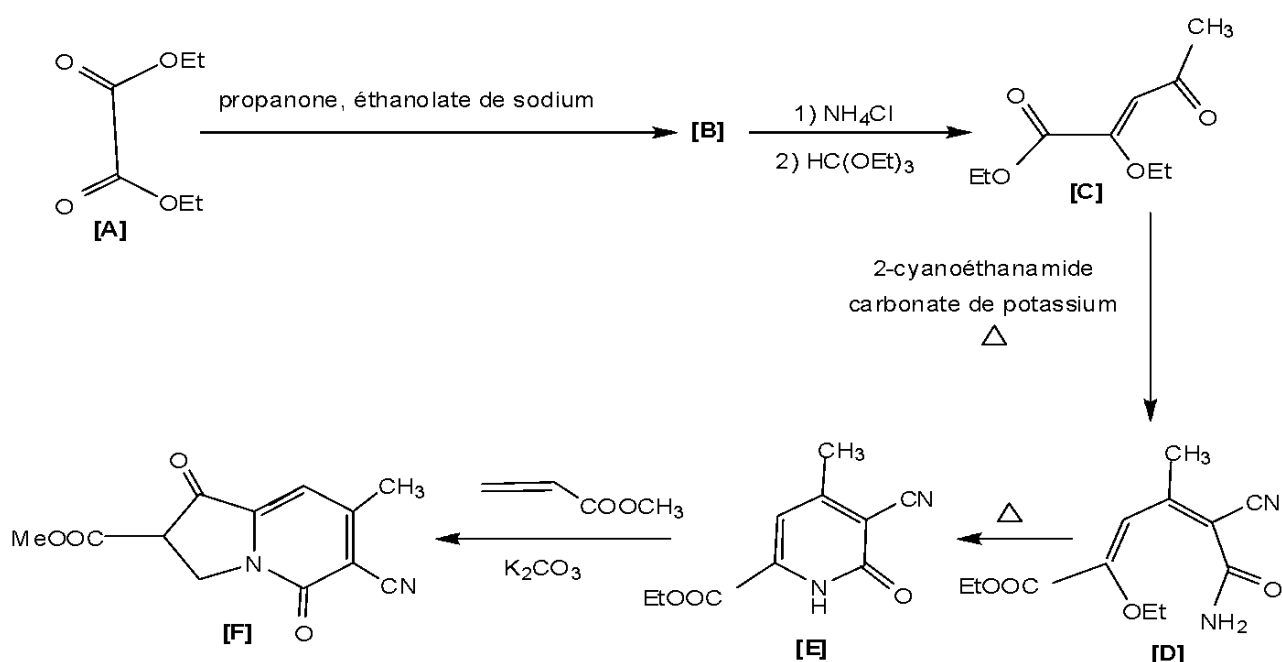


Camptothécine

L'étude suivante concerne quelques étapes de la synthèse de la quinopyrrolonaphthyridine obtenue par une réaction de «Friedländer» à partir d'une indolizine **[K]** que l'on fait réagir sur une molécule notée **[P]** :



Obtention de **[K]**



E1*a. Ecrire l'équation acido-basique entre la propanone et l'ion éthanolate.

Le spectre RMN de **[B]**, le 2,4-dioxopentanoate d'éthyle, enregistré dans CDCl_3 à 400 MHz, présente les signaux suivants :

Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration du signal
1,38	triplet	3 protons
2,28	singulet	3 protons
4,35	quadruplet	2 protons
6,39	singulet	2 protons

E1*b. Attribuer les signaux de ce spectre ; justifier leurs positions relatives ainsi que leur multiplicité ; proposer un mécanisme pour la réaction conduisant à **[B]**.

E2*a. Justifier que l'un des hydrogènes du 2-cyanoéthanimide est mobile ; sachant que l'addition nucléophile sur **[C]** est une addition 1-2 sur le carbonyle, proposer un mécanisme d'obtention de **[D]**.

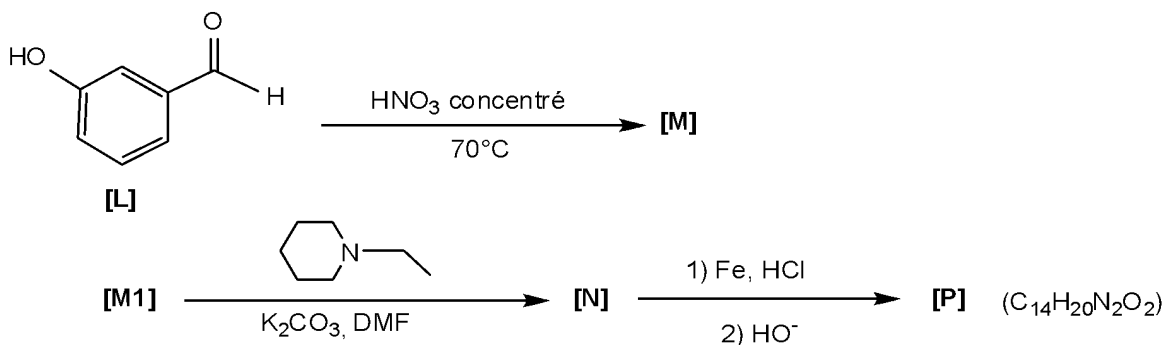
E2*b. Le passage de **[D]** à **[E]** nécessite de chauffer à reflux pendant 18 heures. Que signifie «chauffer à reflux» ? Préciser l'intérêt d'un tel chauffage et faire un schéma du dispositif utilisé.

[F], additionné d'un mélange d'acide éthanoïque et d'acide chlorhydrique concentré est chauffé pendant 3 heures ; un dégagement gazeux de dioxyde de carbone est observé.

E3. Proposer un schéma mécanistique de la décarboxylation en milieu acide d'un acide β -cétonique de la forme $\text{R-CO-CH}_2\text{-COOH}$.

E4. Plusieurs étapes mènent alors à **[K]** ; l'une d'entre elles est une hydrogénation qui conduit à un composé de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$; calculer le nombre d'insaturations de ce composé.

Obtention de **[P]**



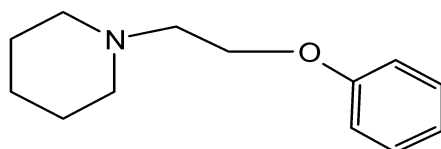
E5*a. Représenter l'électrophile intervenant dans la réaction conduisant à **[M]**.

E5*b. D'après les règles de Holleman, quel substituant présent sur le cycle de **[L]** est-il le plus activant ? Quelle(s) position(s) favorise-t-il lors de la substitution électrophile aromatique ?

Cette réaction conduit surtout à trois régioisomères. Ces isomères sont séparés par recristallisation dans différents solvants. Le 6-nitro-3-hydroxybenzaldéhyde **[M1]** recristallise seul dans le benzène.

E5*c. Décrire le principe de « la recristallisation ». Comment pourrait-on relever le point de fusion de **[M1]** ? Décrire l'appareil utilisé ainsi que son usage.

E6. Représenter **[P]** sachant que **[N]** comporte un enchaînement :



DONNÉES NUMÉRIQUES

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : H : 1,0 ; Ti : 47,9 ; V : 50,9 ; Cr : 52,0

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

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : $\ln x = 2,3 \log x$

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_{4(g)}$	- 74,4	186,3
$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$	- 285,2	69,9
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241,8	188,8
$\text{C}_{\text{graphite}}$	0	5,7
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,2
$\text{CO}_{(g)}$	-110,5	197,7
$\text{CO}_{2(g)}$	- 393,5	213,8
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,7
$\text{N}_{2(g)}$	0	191,5

Données cristallographiques :

Paramètre de maille de $\text{CrTi}\{\text{V}\}$: $a = 314 \text{ pm}$

Rayons atomiques (pm) : H : 25 ; Ti : 132 ; V : 122 ; Cr : 117

Données électrochimiques :

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

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Température	Potentiel standard	Couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	Couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$	$\frac{RT \ln 10}{F}$ (V)
298 K	$E^\circ(\text{V})$	0,00	1,23	0,06
353 K	$E^\circ(\text{V})$	0,00	1,18	0,07

FIN DE L'ÉPREUVE

