

**DM 8 2024-2025***Révision AUTONOME de cristallographie, Thermo des équilibres, Chimie organique***Partie I- Le zirconium métallique****I.1-Atomistique**

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400°C.

**Q1.** Énoncer, explicitement, et en les nommant, les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

**Q2.** Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

**Q3.** Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

**I.2-Hydrure de zirconium  $ZrH_x$** 

Le dihydrogène  $H_2$  constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène  $H_2$  sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule  $ZrH_x$ , avec  $x$  entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure  $ZrH_x$ , les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

**Q4.** Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium  $ZrH_x$  à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ? Justifier.

**Q5.** Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

On note  $r_O$  et  $r_T$  le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et  $r(Zr)$  le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

**Q6.** Déterminer les rapports  $r_O/r(Zr)$  et  $r_T/r(Zr)$ .

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium  $ZrH_x$  une meilleure cohésion.

**Q7.** En déduire la formule brute de l'hydrure  $ZrH_x$

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Mét, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée  $C_{va}(Mét)$ . Celle-ci est définie comme le rapport  $\frac{m(H)}{V}$ , avec  $m(H)$  la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Mét et  $V$  le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

**Q8.** Exprimer la capacité volumique d'absorption  $C_{va}(Zr)$  du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène  $M(H)$  et du rayon du zirconium métallique  $r(Zr)$ .

## Partie II- Etude thermodynamique la synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  ou zircon, est considéré, au même titre que le charbon solide  $C(s)$ , comme un support stable de différents catalyseurs métalliques et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircon est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (1), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc  $ZnO$  et le cuivre métallique  $Cu$  solides sont les catalyseurs de la réaction (1), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous:

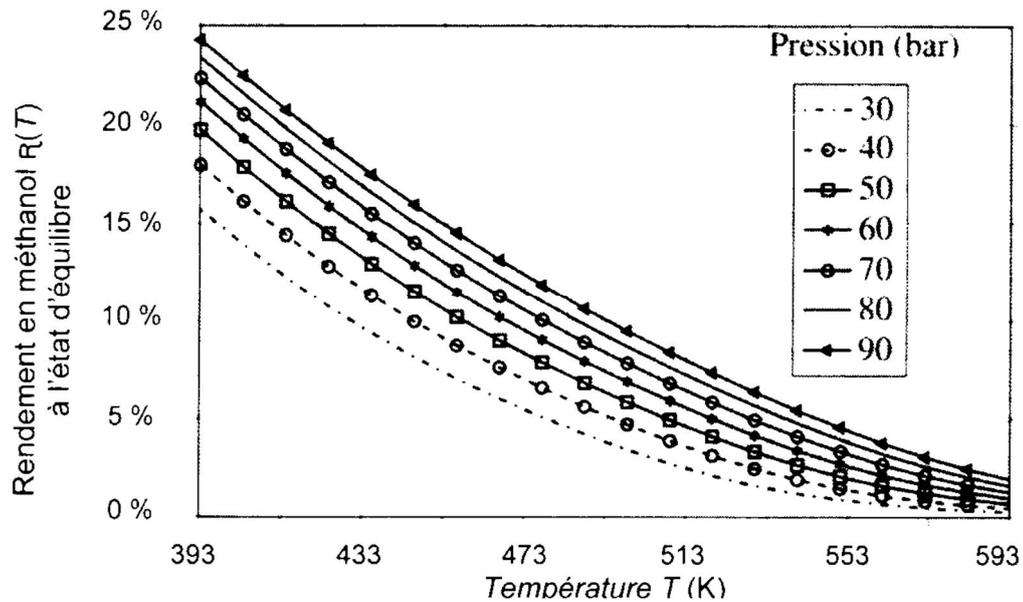


**Q16.** Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{(1)}$  et de l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_{(1)}$  de la réaction (1). Commenter les signes de ces valeurs.

**Q17.** Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_{(1)}$  de la réaction (1). Commenter.

**Q18.** Définir le rendement  $r$  en méthanol formé au cours de la réaction (1). Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ_{(1)}$  de la réaction (1) en fonction de  $r$ , le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression  $P$  ainsi que celle de la température  $T$  sur le rendement en méthanol  $r$ , exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de  $r(T)$  sont représentées **figure 3** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

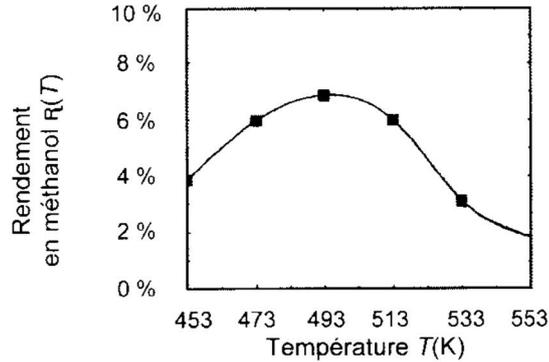


**Figure 3** - Courbes représentatives du rendement en méthanol  $R(T)$ , à l'état d'équilibre, pour différentes pressions  $P$

**Q19.** Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression  $P$  sur le rendement en méthanol  $r$  à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

**Q20.** Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température  $T$  sur le rendement en méthanol  $r$ , à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 4** représente l'évolution du rendement en méthanol  $r$ , mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (1). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.



**Figure 4-** Rendement en méthanol  $R(T)$ , en fonction de la température  $T$ , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (1)

**Q21.** Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol  $R(T)$ , représentée **figure 4**.

Le rendement en méthanol  $r$  est également affecté par la réaction secondaire (2), d'équation-bilan suivante:

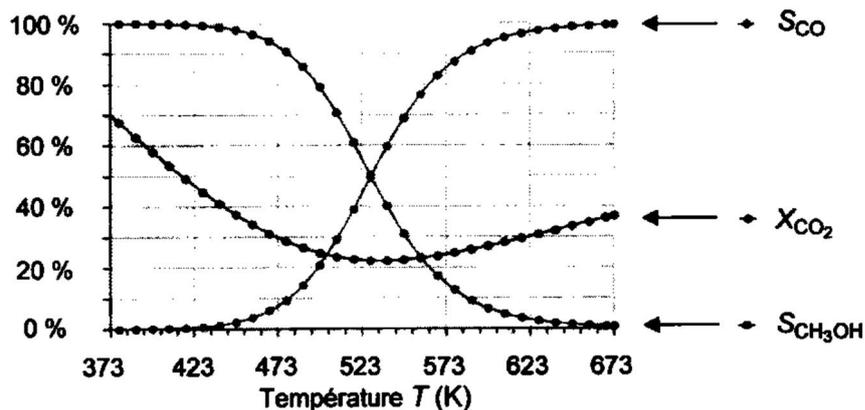


La sélectivité  $S_{P_i}$ , d'un des produits  $P_i$ , formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit  $P_i$ , notée  $n_{P_i}$ , sur la quantité de matière totale en produits de réaction  $\sum n_{P_i}$ :

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}$$

La **figure 5** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température  $T$  des sélectivités en méthanol  $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$  et en monoxyde de carbone  $S_{\text{CO}}$  (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone  $X_{\text{CO}_2}$ . La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On note  $\xi_{(1)}$  et  $\xi_{(2)}$ , respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (1) et (2),  $n_0$  la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .



**Figure 5 -** Influence, à l'état d'équilibre, de la température  $T$  sur le taux conversion du dioxyde de carbone  $X_{\text{CO}_2}$  et les sélectivités  $S$  en méthanol  $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$  et en monoxyde de carbone  $S_{\text{CO}}$  pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$ .

**Q22.** Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone  $X_{\text{CO}_2}$ . À partir des informations de la **figure 5**, interpréter son évolution en fonction de la température  $T$ . Quelle information sur la réaction (2) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 5**

## Données d'atomistique

Élément	Numéro atomique
H	1
Zr	40

Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et entropie molaire standard  $S_m^\circ$  à 300 K, supposées indépendantes de la température

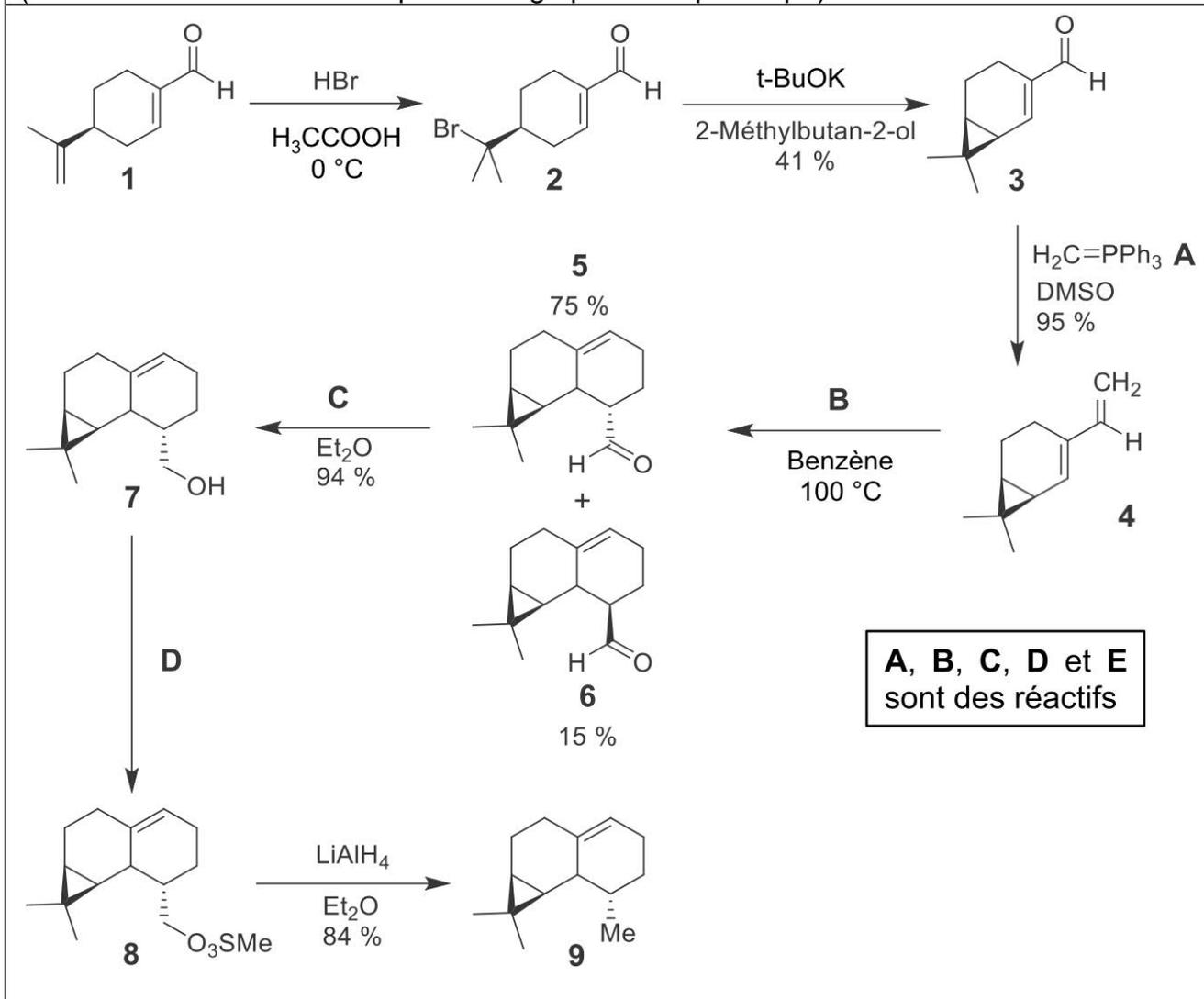
	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-400		-200	-240
$S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	220	130	240	190

Constante des gaz parfaits:  $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

## Partie III- Extrait de la synthèse de l'aromadendrène

On se propose d'étudier la synthèse du (-)-aromadendrène à partir du (-)-périllaldéhyde (**1**) d'origine naturelle. Le **document 1** décrit le schéma de synthèse associé.

### DOCUMENT 1 - Schéma de synthèse du (-)-aromadendrène (Le rendement est donné en pourcentage pour chaque étape)



1.

Que signifie le "(-)" dans l'écriture du (-)-périllaldéhyde **1** ? Combien existe-il de stéréoisomères de configuration pour le composé **1** ? Donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique du composé **1**.

2.

Rappeler le mécanisme et le bilan de l'hydratation acide sur le composé **1**. Le composé **2** est obtenu par un mécanisme analogue, sous contrôle cinétique. Proposer le mécanisme de l'obtention de **2**.

3.

Le produit **3** est obtenu par un mécanisme en 2 étapes, grâce au milieu basique créé par t-BuOK. Proposer un mécanisme en 2 étapes. Justifier la formation de l'intermédiaire obtenu à l'issue de la première étape.

4.

Quelle est la réaction qui permet l'obtention des produits **5** et **6** par réaction entre **4** et **B** ? En déduire la structure du produit **B** qui a été utilisé. Quelle est la relation d'isomérisie entre **5** et **6** ?

5.

Le mélange brut de **5** et **6** issu de la réaction étudiée à la question précédente est mis en réaction en conditions d'épimérisation (conditions permettant l'inversion de configuration d'un centre stéréogène). Les proportions des deux aldéhydes **5** et **6** sont alors inversées pour atteindre à l'équilibre les proportions respectives de 17 % et 83 %.

Expliquer en quoi l'expérience décrite dans le paragraphe précédent permet de confirmer que la transformation de **4** en mélange de **5** et **6** est sous contrôle cinétique.

6.

Après séparation des produits **5** et **6**, le produit **5** est transformé en **7**. De quel type est la transformation de **5** en **7**. Proposer le réactif **C** adéquat, utilisé dans le solvant éthanol, comme mentionné dans le document 1. Rappeler le mécanisme de cette réaction.

7.

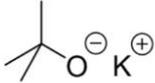
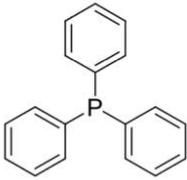
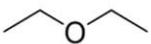
Proposer les conditions opératoires permettant de transformer **7** en **8**.

8.

Rappeler le nom et le rôle habituel de  $\text{LiAlH}_4$ . Rappeler le mécanisme de son action sur un ester  $\text{R-COOR}'$ . Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de **9** à partir de **8**.

---

On donne ci-dessous la signification des abréviations utilisées (... ou pas !) dans cette partie.

Abréviation	Nom	Formule
Me	Méthyle	$-\text{CH}_3$
t-BuOK	Tertiobutanolate de potassium	
Ph	Phényle	$-\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{PPh}_3$	Triphénylphosphine	
DMSO	Diméthylsulfoxyde	
$\text{Et}_2\text{O}$	Diéthyléther	
Ms	Mésyle (méthanesulfonyle)	$\text{MeSO}_2 =$ 