

Proposition de correction

1. Li : Z = 3 ; $1s^2 2s^1$; le lithium appartient à la famille des (métaux) alcalins.

Le lithium possède **un électron sur sa couche externe**. C'est un élément qui possède une **faible électronégativité**. On peut anticiper des **propriétés réductrices** pour le lithium métallique. En cédant un électron, et en formant l'ion Li^+ , le lithium atteint la configuration électronique de l'hélium (gaz noble) et satisfait ainsi à la règle du duet.

2. Li_2O et Li_3N obtenus respectivement par les réactions :



3. Chaque atome aux sommets du cube appartient à 8 mailles et l'atome situé au centre du cube appartient à cette seule maille. Ainsi la population de la maille est de $Z = 8 \times 1/8 + 1 = 2$

Le volume de la maille est égal à a^3 .

La masse volumique s'exprime selon : $\rho = 2M_{Li}/(N_A a^3)$ soit $\rho = 534,7 \text{ kg.m}^{-3}$.

Le lithium est le plus léger de tous les métaux.

4. $R-Li + H_2O \rightarrow RH + LiOH$ (ou $Li^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

5. Pour le titrage 1, la quantité de HO^- dosée est égale à : $n_{HO^-} = C_{HCl} \times V_1 = 0.103 \times 15,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On en déduit $[HO^-] = n_{HO^-} / V_{tot}$

L'hexane est un solvant apolaire aprotique donc non miscible avec l'eau, solvant polaire, protique.

Le volume total de la solution aqueuse est donc considéré comme égal à 20 mL et la valeur du pH est $pH = -\log(K_e \times V_{tot}/n_{HO^-}) = 12,9$

Pour le titrage 2, la quantité de HO^- dosée est égale à : $n_{HO^-} = C_{HCl} \times V_2 = 0.103 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

L'éther diéthylique n'est pas miscible avec l'eau (solvant aprotique vs solvant protique, contrairement à l'eau, l'éther diéthylique n'établit pas de liaisons hydrogènes ; l'utilisation courante d'éther diéthylique comme solvant d'extraction des phases aqueuses en extraction liquide/liquide confirme la non miscibilité de ces deux solvants). Le volume de la phase aqueuse est toujours voisin de 20 mL. $pH = -\log(K_e \times V_{tot}/n_{HO^-}) = 11,4$

6. Les deux dosages effectués correspondent au titrage des ions HO^- (base forte) par les ions H_3O^+ (acide fort). La fin de la réaction de titrage (équivalence) se traduit par un pH égal à 7 ce qui est inférieur à la zone de virage théorique de l'indicateur coloré ($pK_a - 1$; $pK_a + 1$). Cependant la concentration initiale en ion hydroxyde est suffisamment grande (pH initiale > 11) pour que le saut de pH englobe la zone de virage de l'indicateur et le **volume de soude versé pour décolorer la solution ne sera que très légèrement inférieur au volume équivalent (verticalité du saut de pH au voisinage de l'équivalence)**. On peut donc détecter précisément la fin de la réaction de titrage.

7. Il n'est pas nécessaire de connaître précisément le volume de dibrométhane. Ce réactif doit cependant être introduit **en excès** par rapport à l'organolithien dosé. Le choix du volume est dicté par le volume d'organolithien dosé et la concentration annoncée de ce dernier.

8. Le 1^{er} titrage permet de déterminer la quantité de matière de base totale (BuLi + LiOH résultant de l'hydrolyse partielle du réactif dans le flacon) et le 2^{ème} titrage quantifie uniquement LiOH présent dans le flacon.

On en déduit la concentration en BuLi : $C_{\text{BuLi}} = C_{\text{HCl}}(V_2 - V_1)/1,0 \cdot 10^{-3} = 1,58 \text{ mol/L}$.

9. Elle contient un pourcentage de base résiduelle égal à : $100 \times V_2/V_1 = 3,2 \%$ ce qui est faible. La qualité du réactif est donc très satisfaisante et sa dégradation très limitée.

10. Anode : oxydation du Li intercalé dans le graphite : $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + \text{C}_6 + xe^-$: électrode négative

Cathode : réduction de l'oxyde de cobalt : $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$: (électrode positive).

Equation globale : $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$

11. On calcule dans un premier temps la capacité du matériau LiCoO₂. Chaque mole de LiCoO₂ échange de façon réversible au maximum 0,5 mole d'électron. Donc, 1 g de ce matériau d'électrode peut échanger une charge maximale égale à $F/(2 \times M_{\text{LiCoO}_2})$.

Un courant de 1 ampère correspond au transport d'une charge électrique de 1 C par seconde à travers une surface. 1mA.h équivaut donc à une charge de 3,6 C.

La capacité maximale de LiCoO₂ est donc de $F/(2 \times M_{\text{LiCoO}_2} \times 3,6)$ soit 137 mA.h.g⁻¹.

On en déduit la masse minimale de matériau LiCoO₂ qu'elle incorpore : $4400/137 = 32,1 \text{ g}$

12. Chaque atome de soufre a une structure de Lewis du type : $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}$

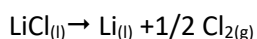
Dans la méthode VSEPR, l'arrangement autour de chaque atome de soufre est du type AX₂E₂. Cet enchainement s'inscrit dans un tétraèdre et la géométrie est coudée autour du soufre avec un angle inférieur à 109,5° (tétraèdre régulier) en raison des paires non liantes (plus répulsives).

13. On voit dans le document que dans le processus de décharge on **réduit S₈ en ion sulfure S²⁻ ce qui échange 16 électrons**. On peut également anticiper un prix inférieur (pas d'élément métallique) et une toxicité moindre.

14. A l'anode, on a une seule réaction d'oxydation possible : $\text{Cl}^- \rightarrow e^- + 1/2 \text{Cl}_{2(g)}$

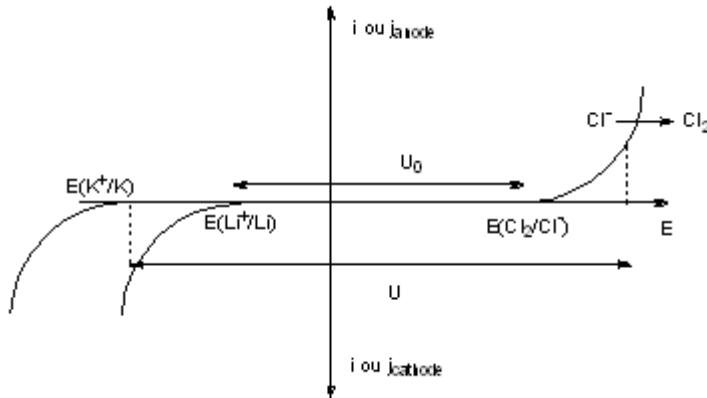
A la cathode, on a 2 réactions de réduction possibles : $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$ et $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}_{(s)}$

15. Dans les conditions de l'électrolyse, le potentiel du couple Li⁺/Li est supérieur à celui de K⁺/K de 0,4 V. La réaction qui se produira préférentiellement lors de l'application d'une ddp aux bornes des 2 électrodes sera donc la réduction de Li⁺ et l'oxydation de Cl⁻ :



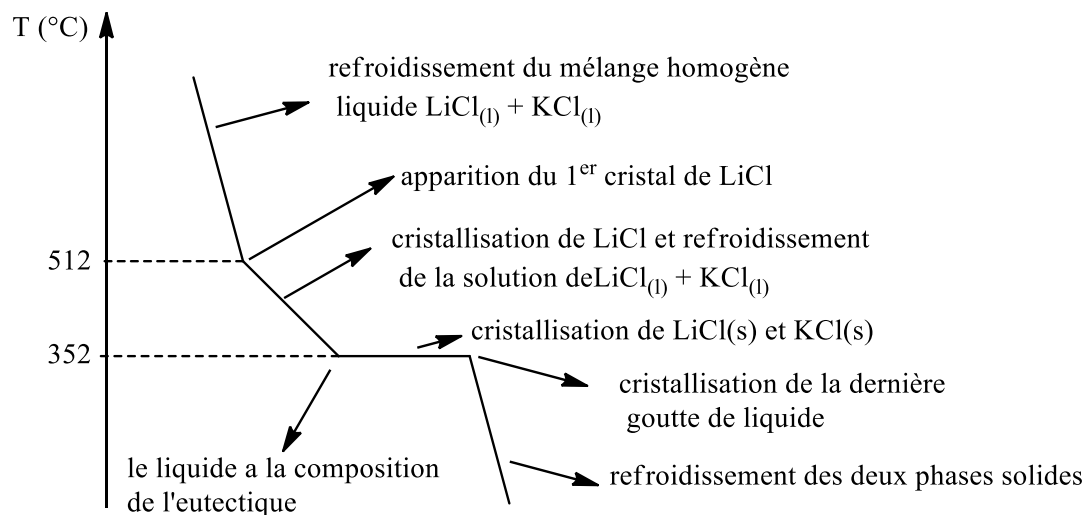
Rq : à la température de l'expérience le lithium est à l'état liquide

16. Pour avoir un courant non nul, la tension à appliquer U doit être supérieure à la valeur de U₀ (tension à courant nul) qui est elle-même supérieure à la différence des potentiels standards $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = 3,6 \text{ V}$. De plus, il faut tenir compte de la résistance interne du sel fondu. Une **valeur significativement supérieure à 3,6 V doit être appliquée.**

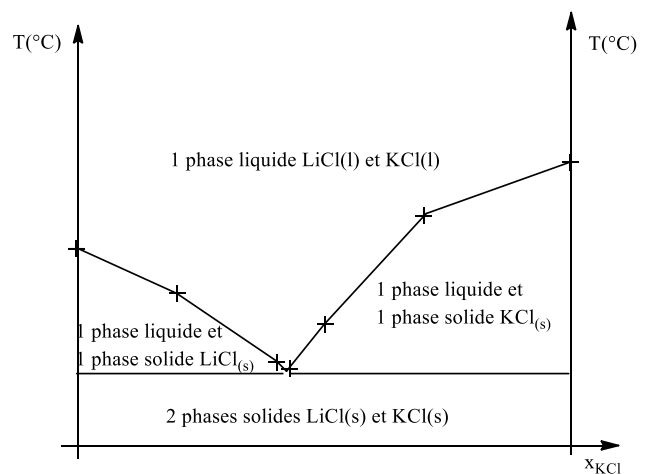


17. La solidification (cristallisation) est un processus **exothermique** ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de refroidissement.

18. Le refroidissement d'un mélange binaire conduit soit à la formation d'une seule phase solide soit à l'obtention de deux phases solides. La température T_2 constante pour les mélanges de compositions variables est caractéristique de la présence de **deux phases solides non miscibles** à basse température (température dite température eutectique).

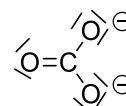


19. Le diagramme binaire solide-liquide du mélange LiCl-KCl présente un eutectique de température de fusion égale à $T_2 = T_E = 352^\circ\text{C}$ de composition légèrement inférieure à 42 % en KCl (pour 42%, on relève une température T_1 très proche de celle de la fusion de l'eutectique).



20. L'intérêt de travailler avec un mélange binaire est l'**abaissement significatif de la température de fusion** des deux sels et ainsi de pouvoir travailler à des températures qui nécessitent moins d'apport d'énergie. Cet abaissement est d'autant plus marquée que le mélange à une composition molaire proche de celle de l'eutectique ($x_{\text{LiCl}}^E \approx 0,59$). A 450°C, le mélange est liquide si la composition molaire en LiCl est voisine de $0,5 \pm 0,1$ alors que la température de fusion du corps pur LiCl est de 607°C.
21. Pour l'extraction et le lavage : **ampoule à décantier** (et erlenmeyers)
 Pour le séchage : **entonnoir (ou fritté-Büchner), filtre plissé**
 Pour l'évaporation du solvant : **évaporateur rotatif** (et ballon rodé)
 Pour la chromatographie : **colonne de chromatographie**, béchers, pipettes pasteur, propipettes, support et tubes à essai.
22. La chromatographie sur colonne est une **technique de séparation** de composés basée sur la **différence d'affinité** existant entre ces composés, la **phase mobile** qui entraîne les composés (éluant – solvants organiques) et une **phase stationnaire** introduite dans une colonne en verre (généralement de la silice, SiO_2). Selon la plus ou moins grande affinité entre les solutés et la phase stationnaire ou mobile, les constituants du mélange **migrent à des vitesses différentes** et sont ainsi séparés. Elle repose sur les mêmes fondements que la chromatographie sur couche mince mais cette dernière est très généralement utilisée à des fins analytiques alors que la chromatographie sur colonne est une technique de purification d'un mélange.
23. Le carbonate de potassium joue le rôle de **base** vis-à-vis de la fonction hydroxyle du phénol. Les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools en raison de la stabilisation de la base conjuguée par délocalisation de la charge. Contrairement aux alcools, ils peuvent être déprotonés par une base faible. Les phénolates sont de bien meilleurs nucléophiles que les phénols.

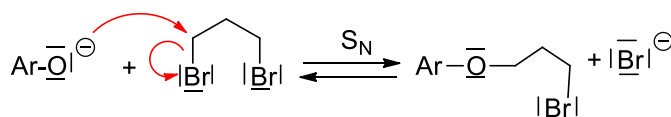
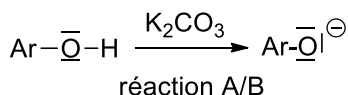
Schéma de Lewis de l'ion carbonate ; $P_v = \frac{1}{2} (4 + 3 \times 6 + 2) = 12$



Rq : Il existe deux autres formes mésomères équivalentes.

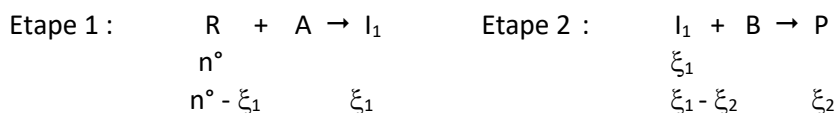
24. $\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$: 1,3-dibromopropane

Les deux fonctions phénol étant équivalentes, on ne représente la substitution que sur une seule molécule de 1,3-dibromopropane. On symbolise la molécule **1** par ArOH



C'est une synthèse de Williamson formant un alkyl aryl éther. Après déprotonation du phénol (activation nucléophile) il y a substitution nucléophile sur Br-(CH₂)₃-Br. Etant donné que l'halogénoalcane est primaire, le mécanisme S_N2 bimoléculaire en une seule étape est privilégié.

25. Le rendement global d'une synthèse multi-étapes est défini par le produit des rendements de chaque étape en considérant que l'intermédiaire réactionnel obtenu dans une étape soit le réactif limitant de l'étape suivante



$$\text{Rdt global : } \eta = 100 \times (\xi_2/n^\circ) = 100 \times (\xi_2/\xi_1) \times (\xi_1/n^\circ) = 100 \times (\eta_2/100) \times (\eta_1/100)$$

Dans le cas de la synthèse de **L**, le rendement global est égal à : $\eta = 100 \times 0,6 \times 0,42 = 24 \%$

En vérifiant que :

- **1** est le réactif limitant de la première étape :

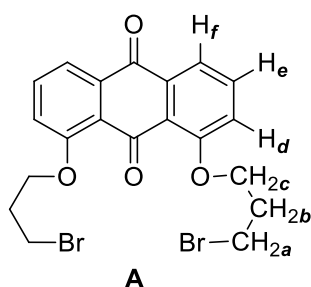
$n_1 = 16,6 \text{ mmol}$ $n_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = V \times \rho / M_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = 40 \times 1,98 / 201,8 = 392 \text{ mmol}$ et $n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 101 \text{ mmol}$
donc **1** est bien le réactif limitant

- **A** est le réactif limitant de la 2^{ème} étape

$n_A = 4 / 482,16 = 8,3 \text{ mmol}$ et $n_1 = 8,4 \text{ mmol}$ et $n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 57,9 \text{ mmol}$ $\Rightarrow$ **A** réactif limitant

26. (0 ppm : signal dû au TMS utilisé comme référence interne).

La molécule est symétrique et chaque hydrogène indexé dans le schéma ci-dessous a un équivalent dans la seconde partie de la molécule



2,44 ppm : H_b quintuplet : couplage avec les 2 groupements CH₂ voisins
3,85 ppm : H_a triplet : couplage avec H_{2b} (faible différence de déplacement chimique attendu par rapport au 1,2-dibromopropane).
4,28 ppm : H_c triplet : couplage avec H_{2b}.
7,31 ppm : H_d (ou H_f) doublet : couplage avec H_e
7,63 ppm : H_e multiplet (doublet de doublet) ; couplage avec H_d et H_f
7,85 ppm : H_f en raison de la proximité de la fonction cétone (effet - M) ; doublet : couplage avec H_e

27. En présence de deux équivalents de cation métallique pour un équivalent de ligand **L**, les déplacements chimiques du ligand **L** ne sont **modifiés qu'en présence du cation Li⁺**. La présence des autres alcalino-terreux n'induit aucun changement significatif dans le spectre RMN ¹H de **L**. Les déplacements chimiques sont légèrement déplacés vers des valeurs de δ plus élevées en présence de Li⁺. Ceci est en accord avec une complexation de Li⁺ par **L** et le transfert de densité électronique du ligand (base de Lewis) vers le métal (acide de Lewis). Les signaux du ligand **L** sont ainsi déblindés.

L'étude RMN réalisé montre une excellente sélectivité du ligand **L** vis-à-vis de Li⁺ ce qui est une propriété recherchée pour l'extraction des ions Li⁺ des saumures.