

DONNÉES

On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard :

$$a_i = \frac{[]_i}{C^0} \quad \text{avec } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

Données :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

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

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

Numéros atomiques :

Élément	C	N	O	Al	Si	Cl
Z	6	7	8	13	14	17

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,059 \text{ V, à } 298 \text{ K}$$

Rayons des atomes : $r_{\text{Al}} = 0,143 \text{ nm}$ $r_{\text{Si}} = 0,118 \text{ nm}$

Masse molaire atomique : $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Correspondance entre les unités d'énergie : $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

Les données suivantes sont supposées indépendantes de la température.

- Enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1}) :

HCl(g)	O ₂ (g)	O(g)	Cl ₂ (g)	Si(g)	H ₂ O(g)
-92	0	249	0	456	-242

- Entropies standard ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

HCl(g)	O ₂ (g)	Cl ₂ (g)	H ₂ O(g)
187	205	223	188

- Produits de solubilité (pK_s) :

AgCl : 9,8

Ag₂CrO₄ : 12,0

Ag₂O : 15,4, pour l'équilibre $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$.

- Constantes de dissociation des acides (pK_A) :

HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ : 6,5

H₂O/ HO⁻ : 14,0

- Conductivités ioniques molaires à dilution infinie (λ° , en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$), pour les ions en solution aqueuse.

Ag ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
6,2	5,0	7,6	7,1

Le sujet comporte deux parties indépendantes :

- **partie A : autour de l'élément chlore**
- **partie B : vers les polymères semi-conducteurs**

A l'intérieur de chaque partie, de nombreux exercices sont indépendants.

PARTIE A

AUTOUR DE L'ÉLÉMENT CHLORE

I. Le chlore dans la stratosphère.

I.1. Donner la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental, ainsi que celle de l'atome d'oxygène.

I.2. Structure de quelques espèces diatomiques.

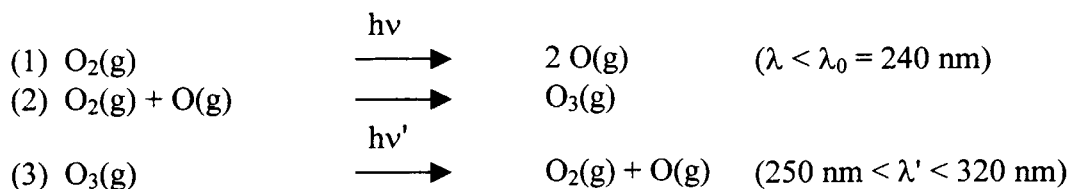
I.2.1. Représenter le diagramme des orbitales moléculaires du dioxygène, du dichlore et du monoxyde de chlore ClO (on rappelle que l'oxygène est plus électronégatif que le chlore). On admettra que l'ordre des énergies, pour les orbitales moléculaires, est $(\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x, \pi_y)^* < \sigma_z^*$, avec les notations habituelles.

I.2.2. Définir et calculer l'indice de liaison pour chacune des trois espèces ; commenter le résultat dans chaque cas.

I.2.3. Préciser si les trois espèces considérées ici sont diamagnétiques ou paramagnétiques.

I.3. L'ozone stratosphérique.

I.3.1. Dans la stratosphère, le dioxygène peut former de l'ozone O_3 selon le cycle de Chapman, donné ci-dessous. L'étape (1) nécessite l'action d'un rayonnement de fréquence ν dont la longueur d'onde associée est λ .



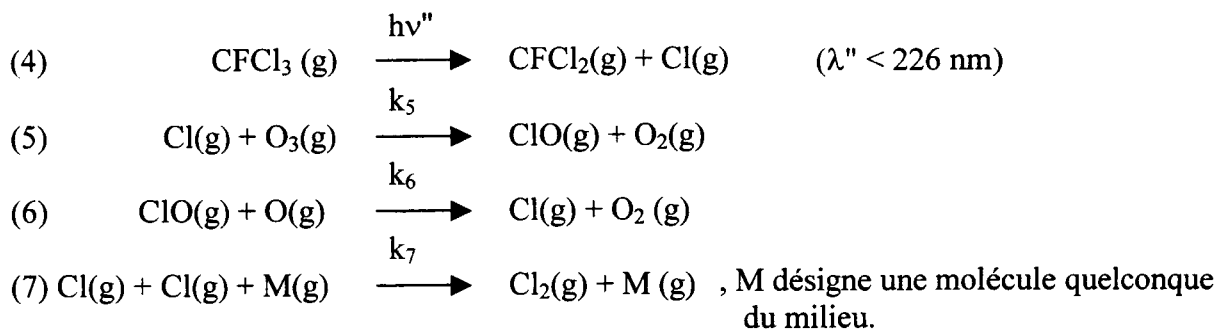
I.3.1.1. Proposer une formule de Lewis pour l'ozone, sachant que l'ozone présente un moment dipolaire non nul.

I.3.1.2. Retrouver la valeur de λ_0 à partir des données.

I.3.1.3. Montrer que le cycle de Chapman permet d'expliquer la protection, par l'ozone présent dans la stratosphère, de l'homme contre les UV solaires.

I.3.2. Depuis une trentaine d'années, on constate une diminution de la concentration d'ozone dans la stratosphère. Ce phénomène est attribué, entre autres, à l'apparition d'atomes de chlore dans la stratosphère. La photolyse des chlorofluorocarbures (CFC) issus de l'activité humaine est à l'origine de ce phénomène. Un mécanisme proposé est le suivant, sur l'exemple du trichlorofluorométhane ; k_5 , k_6 et k_7 désignent les constantes de vitesses respectives des étapes (5), (6) et (7).

Tournez la page S.V.P.



I.3.2.1. Indiquer comment le mécanisme proposé peut expliquer le rôle néfaste du chlore sur la concentration de l'ozone dans la stratosphère.

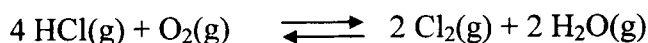
I.3.2.2. Préciser le rôle de M dans l'étape (7).

I.3.2.3. La réaction (4) est une photolyse dont la vitesse est $v_4 = J_4$, J_4 étant la quantité de photons absorbés par unité de temps et de volume. En ne considérant que les réactions (4), (5), (6) et (7) et en appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire à Cl et ClO, exprimer la vitesse de disparition de l'ozone en fonction des concentrations $[\text{O}_3]$ et $[\text{M}]$.

I.3.2.4. Montrer que, à température et pression constantes, $[\text{M}]$ est proportionnelle à la pression totale. En déduire la loi de vitesse de disparition de l'ozone à pression constante ; on note $[\text{O}_3]_0$ la concentration en ozone à l'instant initial.

II Un équilibre industriel : l'équilibre de Deacon

Le chlorure d'hydrogène produit dans certaines réactions de synthèse organique industrielle peut être oxydé en dichlore, sur un catalyseur convenable, selon le procédé Deacon :



II.1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de cette réaction, puis son enthalpie libre standard à 350 °C.

II.2. Donner l'expression de la constante K° de l'équilibre de Deacon ; calculer sa valeur à 350 °C.

II.3. On utilise pour faire cette réaction un large excès d'air, sous une pression totale de 1,0 bar.

II.3.1. Définir le rendement de la réaction en dichlore.

II.3.2. Calculer le rendement maximal de la réaction de Deacon en dichlore, à 350 °C (on prendra $K^\circ = 8 \times 10^2$ pour mener le calcul), sachant que l'air contient 20 % de dioxygène en volume.

III.3.3. Indiquer si le rendement maximal augmente, diminue, ou reste constant si :

a – on augmente la température à pression constante.

b – on augmente la pression à température constante.

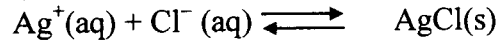
Justifier la réponse dans chaque cas.

III Dosages de l'ion chlorure.

On suppose, dans toute la suite, que l'on dose un volume v_0 d'une solution (S) de chlorure de sodium, à la concentration initiale c_0 . Le dosage se fait à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à la concentration c ; le volume de solution de nitrate d'argent versé est noté v .

III.1. Étude de la réaction de dosage.

La réaction de dosage (RD) est :



III.1.1. Calculer la constante K_{RD} de cet équilibre à 25 °C.

III.1.2. Définir avec précision l'équivalence du dosage ; calculer alors la concentration en ions Ag^+ à l'équivalence.

III.1.3. On définit ici la précision théorique du dosage comme le rapport de la concentration en ions Ag^+ à l'équivalence à la concentration initiale en ions Cl^- , c_0 .

Déterminer la valeur minimale de c_0 pour que la précision théorique du dosage soit au moins égale à 2 %.

III.1.4. À la lumière de ce qui précède, expliquer en quoi la connaissance de la valeur de la constante K_{RD} est insuffisante pour conclure à la faisabilité d'un dosage.

III.2. Suivi potentiométrique du dosage des ions chlorure.

On prélève $v_0 = 100$ mL de solution (S). On appelle ΔE la différence de potentiel entre une électrode d'argent plongeant dans cette solution et une électrode au calomel saturé (ECS) munie d'une allonge qui l'isole chimiquement de la solution à doser.

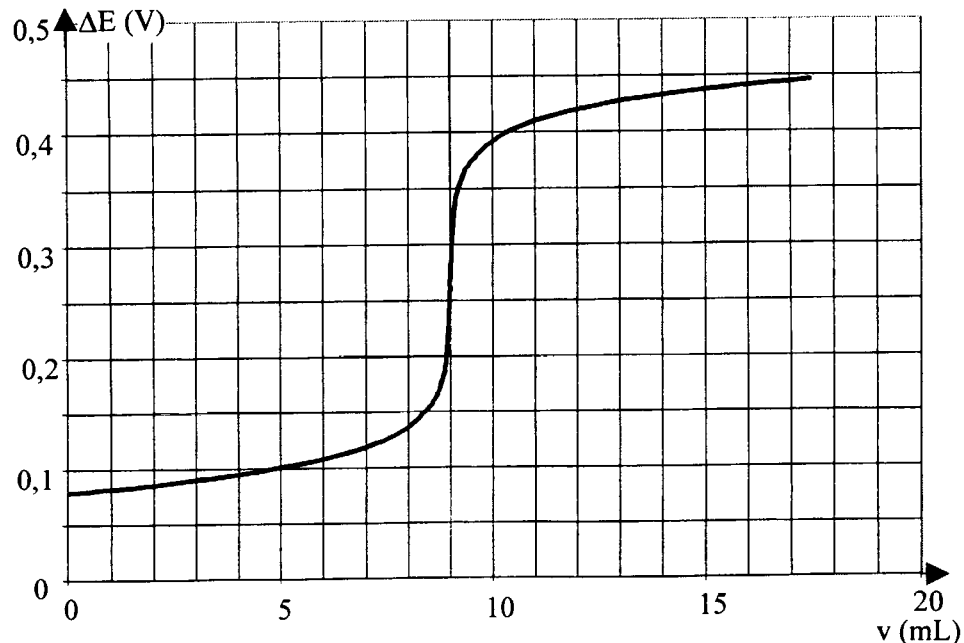
On mesure ΔE en fonction du volume v d'une solution de nitrate d'argent ($c = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$) versé dans la solution (S).

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

v (mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5
ΔE (mV)	79	82	86	90	95	101	108	119	137	155	265	375

v (mL)	10,0	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
ΔE (mV)	392	403	410	420	427	433	437	441	444

La courbe obtenue est donnée ci-dessous :



III.2.1. Justifier l'utilisation d'une allonge.

III.2.2. Déterminer, d'après la courbe obtenue, la valeur de c_0 , concentration de la solution (S) en chlorure de sodium. Calculer la précision théorique du dosage.

III.2.3. On note ΔE° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag par rapport à l'ECS. Donner les expressions de ΔE en fonction de v et de ΔE° , avant et après l'équivalence.

III.2.4. Montrer qu'il est possible de trouver numériquement les valeurs du produit de solubilité du chlorure d'argent et de ΔE° en utilisant les valeurs expérimentales données de ΔE et v . Calculer ces grandeurs.

III.3. Dosage conductimétrique.

III.3.1. Rappeler le principe d'une mesure en conductimétrie ; expliquer pourquoi la tension appliquée à la cellule de mesure est forcément alternative.

III.3.2. Il est habituel, en conductimétrie, d'ajouter un volume v_{eau} d'eau distillée à la prise d'essai v_0 de la solution (S), avec $v_{\text{eau}} \gg v_0$. Justifier cette précaution expérimentale.

III.3.3. Dans ces conditions, donner, en justifiant qualitativement, l'allure de la courbe de dosage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

III.4. Méthode de Mohr.

Protocole

À $v_0 = 100$ mL d'une solution (S) de chlorure de sodium à environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 1 mL d'une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) à $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Puis on verse la solution titrante de nitrate d'argent à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à apparition d'une coloration rouge orange.

III.4.1. Expliquer pourquoi la simple comparaison des valeurs numériques des produits de solubilité du chlorure d'argent et du chromate d'argent ne permet pas de comparer la solubilité des deux sels d'argent, puis indiquer le précipité qui apparaît le premier.

III.4.2. On constate que l'apparition de la couleur rouge orange se produit lorsque le volume versé est égal à 9,0 mL. Calculer la concentration de la solution (S) en ions chlorure.

III.4.3. Calculer la concentration en ions chlorure restant en solution lorsque le chromate d'argent commence juste à précipiter (*on ne tiendra pas compte de la dilution*). En déduire la précision théorique du dosage.

III.4.4. Dans la mise en œuvre du protocole expérimental, il est précisé que le pH de la solution doit être voisin de 7.

III.4.4.1. Calculer la valeur maximale acceptable pour le pH de la solution, pour que le précipité d'oxyde d'argent Ag_2O n'apparaisse pas avant l'équivalence.

III.4.4.2. Expliquer pourquoi le chromate d'argent peut se redissoudre en milieu acide.

III.4.4.3. On veut que la précision théorique du dosage soit au moins égale à 2 %. Calculer la valeur minimale acceptable du pH dans ces conditions.

IV. Les ions chlorure en tant que ligands : les chlorocomplexes du platine

Le platine est un métal appartenant à la colonne 11, celle du nickel. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ (Xe est le xénon).

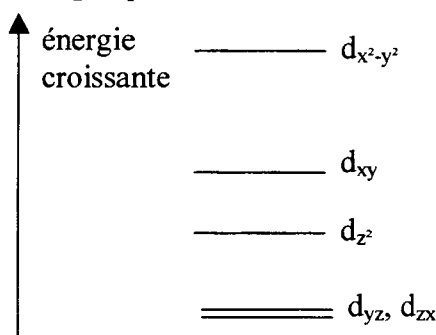
Il donne des chlorocomplexes assez stables comme $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (plan carré) ou $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (octaédrique).

IV.1.1. Nommer les deux complexes évoqués ci-dessus.

IV.1.2. Donner la configuration électronique de l'ion Pt^{2+} et celle de l'ion Pt^{4+} , dans leur état fondamental.

IV.1.3. En appliquant la théorie du champ cristallin, indiquer la répartition des électrons de valence de l'élément métallique dans le complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; les ions chlorure créent un champ faible.

IV.1.4. Pour construire le schéma énergétique correspondant au complexe plan carré $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, il est possible de partir de la répartition obtenue pour un complexe octaédrique. On obtient alors le diagramme énergétique suivant :

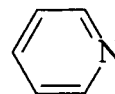


IV.1.4.1. Justifier qualitativement ce diagramme en comparant à celui obtenu pour un complexe octaédrique.

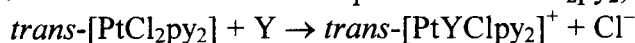
IV.1.4.2. Indiquer la répartition des électrons de valence dans $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, sachant que le complexe est diamagnétique.

IV.2. Réactions de substitution

La pyridine, notée py, est un ligand monodentate de formule



On considère les réactions de substitution sur le complexe *trans*- PtCl_2py_2 , selon le bilan :

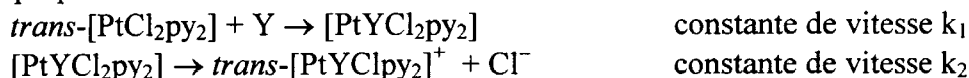


Y est un nucléophile, Cl^- est le groupe partant.

IV.2.1. Dessiner le complexe *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{py}_2]$ et le complexe *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{py}_2]$. Ces deux isomères sont-ils des diastéréoisomères ou des énantiomères ?

IV.2.2. La réaction de substitution est d'ordre 1 par rapport au complexe et d'ordre 1 par rapport au nucléophile Y ; la constante de vitesse est k_Y .

Le mécanisme proposé est le suivant :



En appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire réactionnel, retrouver la loi de vitesse de la réaction de substitution ; exprimer k_Y en fonction de k_1 et k_2 .

Tournez la page S.V.P.

IV.2.3. Nucléophilicité

Le tableau suivant donne la valeur de k_Y , pour quelques nucléophiles :

Y	NH ₃	MeOH (méthanol)	I ⁻
k_Y (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-1}$

Le paramètre de nucléophilicité, pour un complexe du platine, est noté n_{Pt} et défini par :

$$n_{Pt} = \log \frac{k_Y}{k_{MeOH}}$$

IV.2.3.1. Calculer le paramètre de nucléophilicité pour l'ammoniac et l'ion iodure.

IV.2.3.2. Le tableau suivant donne la valeur de n_{Pt} pour quelques nucléophiles :

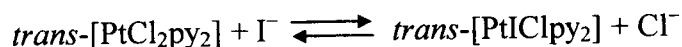
Y	Cl ⁻	Br ⁻	MeSH	PPh ₃
n_{Pt}	3,0	4,0	4,0	8,8

Commenter ce tableau de valeurs, en effectuant des comparaisons sur des séries de nucléophiles judicieusement choisies.

On indique que PPh₃ est la triphénylphosphine, Ph désignant le groupement phényle.

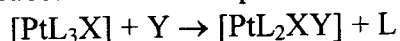
IV.2.3.3. On admet désormais que la vitesse de la réaction ne dépend pratiquement pas de la nature du groupe partant, pour un ion métallique central donné.

Évaluer la constante de l'équilibre :



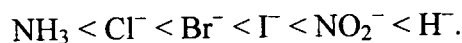
IV.2.4. L'effet trans.

On considère des réactions de substitution telles que :



où L et X désignent des ligands quelconques.

On constate que le groupe partant est celui qui se trouve en position trans par rapport au ligand de pouvoir directeur trans maximal. Le pouvoir directeur trans de quelques ligands est donné ci-dessous, par ordre croissant :



IV.2.4.1. Proposer une synthèse du *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] à partir du complexe [PtCl₄]²⁻. Ce complexe *cis* (appelé « *cis*-platine) est utilisé depuis 1965 dans le traitement de certains cancers, l'isomère *trans* n'ayant aucune action thérapeutique.

IV.2.4.2. Proposer une synthèse en deux étapes des *cis*- et *trans*-[PtCl₂(NO₂)(NH₃)]⁻ à partir de [PtCl₄]²⁻.

PARTIE B

VERS LES POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS

I L'aluminium et le silicium : exemples de métal et de semi-conducteur

I.1 Structure de l'aluminium

L'aluminium cristallise dans un système cubique à faces centrées (c.f.c.)

I.1.1 Dessiner la maille conventionnelle pour l'aluminium.

I.1.2 Calculer la coordinence de l'aluminium.

I.1.3 Calculer la compacité C_{Al} de l'aluminium.

I.1.4 Calculer la masse volumique ρ_{Al} de l'aluminium.

I.2 Structure du silicium

I.2.1. Décrire puis dessiner la maille conventionnelle du silicium.

I.2.2. Calculer la coordinence du silicium.

I.2.3. Calculer la compacité C_{Si} du silicium.

I.2.4. Calculer la masse volumique ρ_{Si} du silicium.

I.2.5. Indiquer le type de liaison à l'origine de la cohésion du cristal. Préciser les différences notables avec la liaison métallique.

I.2.6. Calculer l'énergie E_{Si-Si} de la liaison Si-Si dans le cristal.

I.3 Théorie des bandes

I.3.1. Définir une bande d'énergie.

I.3.2. Dans un diagramme de bandes, définir la bande de conduction et la bande interdite.

I.3.3. Donner la configuration électronique de l'aluminium. En déduire l'allure du diagramme de bande de l'aluminium métal, en ne représentant pas les bandes issues des orbitales de cœur. Préciser le nombre de niveaux d'énergie contenus dans les bandes représentées et leur remplissage.

I.3.4. Reprendre la question I.3.3. pour le carbone diamant puis pour le silicium.

I.3.5. Indiquer la différence à l'origine du caractère isolant du diamant et du caractère semi-conducteur du silicium.

I.3.6 Donner une interprétation de l'augmentation de la conductivité intrinsèque du silicium avec la température.

Tournez la page S.V.P.

II Le polyacétylène $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$

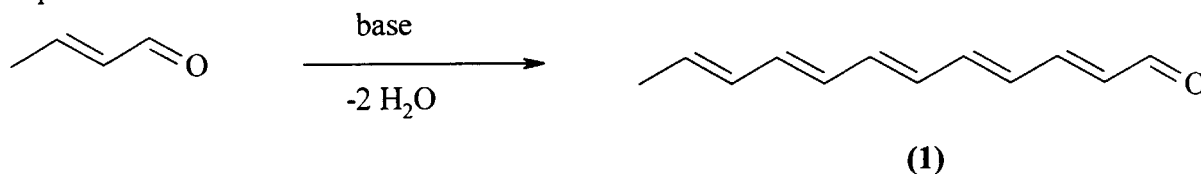
II.1. Représenter la structure spatiale du polyacétylène la plus stable.

II.2. Synthèses

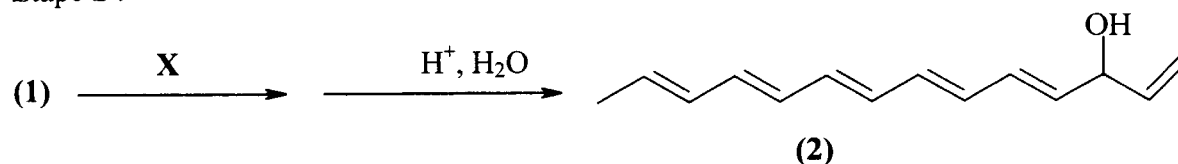
Les trois études conduites ci-dessous sont relatives d'une part à la synthèse de quelques polyènes à faible degré de polymérisation, d'autre part à celle du polyacétylène.

II.2.1. Synthèse de Christensen et al.

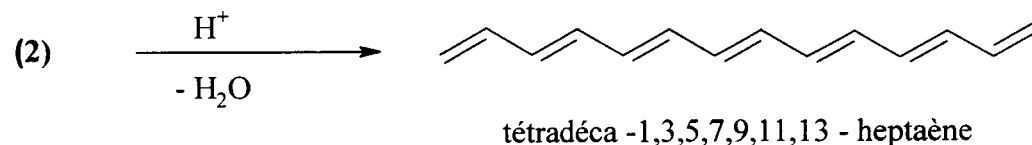
Étape 1 :



Étape 2 :



Étape 3 :



II.2.1.1. Étape 1

Écrire les formes mésomères de l'ion énolate associé à l'aldéhyde conjugué de départ. Nommer la réaction qui a lieu et donner son mécanisme. Expliquer pourquoi la réaction évolue jusqu'à l'obtention de (1).

II.2.1.2. Étape 2

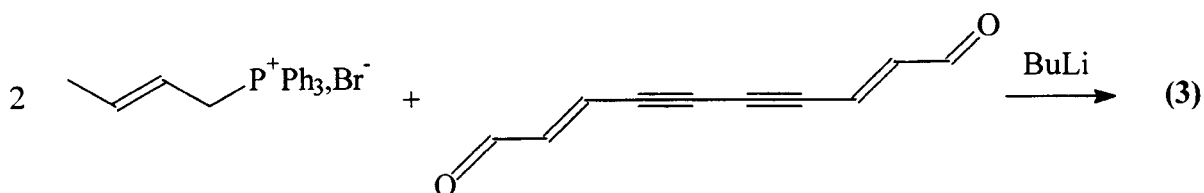
Indiquer la formule du réactif X nécessaire à cette réaction. Donner le mécanisme de la réaction.

II.2.1.3. Étape 3

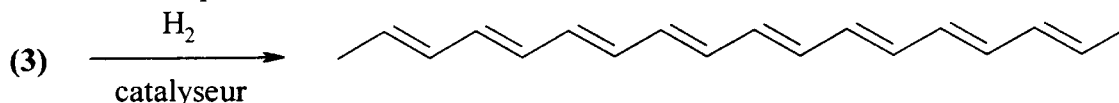
Donner le mécanisme de la réaction.

II.2.2. Synthèse de Bohlmann et Mannhardt

Première étape :



Deuxième étape :



II.2.2.1. Première étape

Préciser à quelle grande classe de composé appartient BuLi ; nommer la réaction. Déterminer le produit de la première étape et préciser son mécanisme.

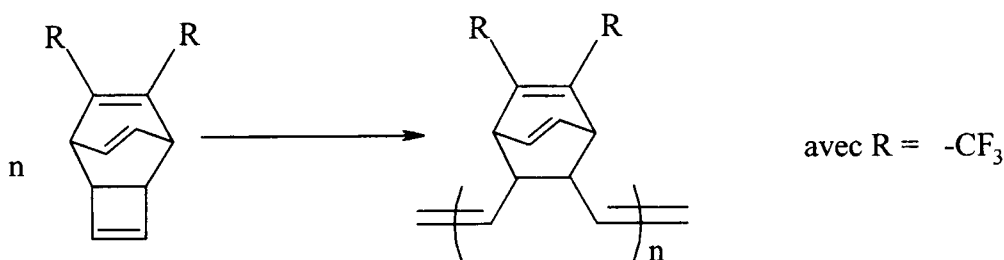
II.2.2.2. Deuxième étape

- Indiquer un catalyseur possible pour cette réaction. Expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser le nickel de Raney.
- Préciser le type de catalyse mis en jeu. Dessiner l'allure du profil réactionnel correspondant en précisant les différentes étapes de cette catalyse.

II.2.3. Synthèse du polyacétylène

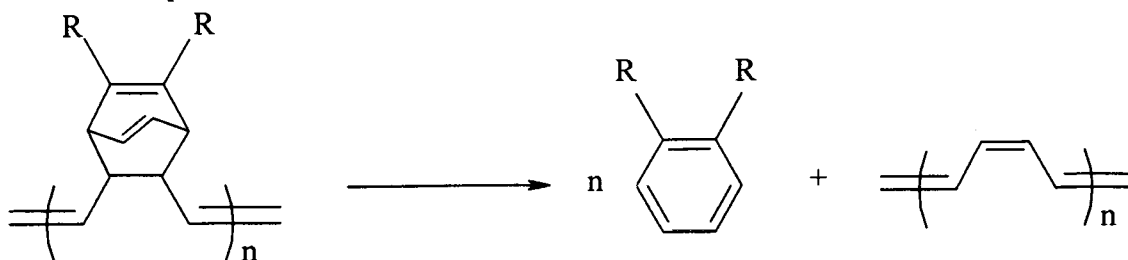
La synthèse la plus répandue est la polymérisation de l'acétylène (ou éthyne) en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Cependant, pour minimiser les réactions parasites et obtenir ainsi un polymère de meilleure qualité, d'autres méthodes ont été expérimentées, utilisant des précurseurs du polyacétylène. C'est le cas du mécanisme étudié ci-dessous.

Première étape :

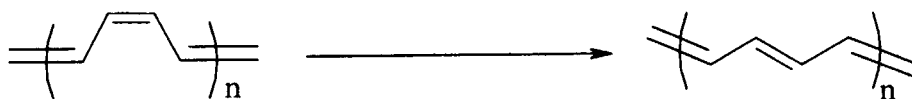


Cette première étape implique l'utilisation d'un métal de transition complexé par un ligand carbène.

Deuxième étape :



Troisième étape :



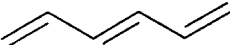
II.2.3.1. Deuxième étape

Donner le mécanisme de cette réaction, nommer cette réaction et indiquer les conditions opératoires.

II.2.3.2. Troisième étape

Donner et justifier les conditions opératoires.

II.3. Une approche de la conduction du polyacétylène

II.3.1. On considère l'hexa-1,3,5-triène  dans la théorie de Hückel.

II.3.1.1. Nommer et donner l'expression des termes α et β qui interviennent dans l'expression de l'énergie E des orbitales moléculaires, dans cette théorie de Hückel.

II.3.1.2. Donner l'expression du déterminant séculaire simplifié associé au système Π de l'hexa-1,3,5-triène. On utilisera la variable $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$.

II.3.1.3. Les valeurs de x correspondant à l'annulation du déterminant simplifié sont :

-1,802 -1,247 -0,445 0,445 1,247 1,802

Placer sur un diagramme les niveaux énergétiques correspondant et déterminer la configuration électronique de ce polyène dans son état fondamental.

II.3.2. Pour un polyène comportant n atomes de carbone (C_nH_{n+2}), l'énergie de la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire ($1 \leq j \leq n$) peut être donnée par la relation :

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$$

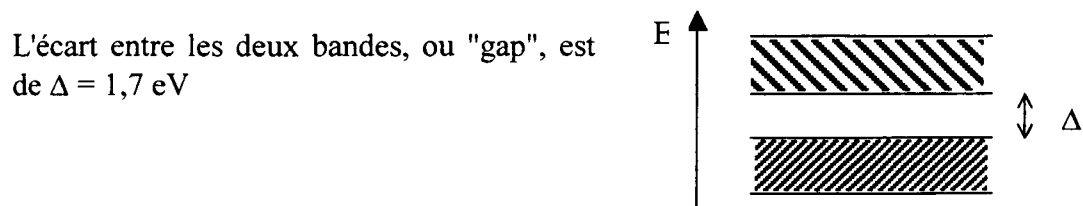
II.3.2.1. Calculer $E_{20} - E_1$ pour un polyacétylène à 20 atomes de carbone, $C_{20}H_{22}$. Déterminer les énergies de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) et de la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV).

II.3.2.2. Pour un polyacétylène pour lequel n est très grand, indiquer ce que devient $E_n - E_1$.

Comment peut-on qualifier l'ensemble des niveaux d'énergie ? Pourquoi ?

Où se situe la HO ? Qu'en déduire sur le remplissage de l'ensemble des niveaux d'énergie ?

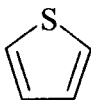
II.3.3. Le modèle ci-dessus implique l'égalité en terme de longueur des liaisons simples et des liaisons doubles. En réalité, il n'en est rien : la distorsion de Peierls conduit à l'éclatement de l'ensemble des niveaux d'énergie décrit ci-dessus, en deux bandes contenant toutes deux le même nombre de niveaux d'énergie. Dans l'état fondamental, la bande la plus basse en énergie est pleine ; la bande la plus haute en énergie est vide.



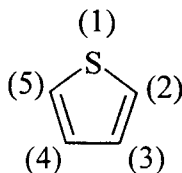
Sachant que le "gap" du silicium est voisin de $1,1 \text{ eV}$, indiquer quel sera le comportement électrique du polyacétylène.

III Le polythiophène

III.1. Étude du monomère, le thiophène :



Numérotation des atomes du cycle :



On rappelle que le soufre est en dessous de l'oxygène dans la classification périodique des éléments.

III.1.1. Aromaticité

Dessiner les formes mésomères du thiophène. Le thiophène est-il aromatique ?

III.1.2. Le spectre RMN du proton pour le thiophène fait apparaître deux multiplets A et B.

$$\delta_A = 7,20 \text{ ppm} \quad \delta_B = 6,96 \text{ ppm}$$

Attribuer ces deux multiplets après justification.

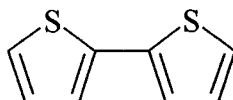
Donner une interprétation de la valeur relativement élevée des deux déplacements chimiques.

III.2. Le polythiophène électrochimique

Le polythiophène, $\text{H} \left(\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \right)_n \text{H}$, peut être préparé par oxydation électrochimique :

le monomère (thiophène) est placé en solution dans l'acétonitrile CH_3CN en présence de perchlorate de tétrabutylammonium.

La première étape du mécanisme consiste en l'oxydation du monomère en son radical cation. La deuxième étape fait intervenir le couplage de deux radicaux cations et conduit au dimère :



La réaction se poursuit à l'identique et on arrive finalement à des polythiophènes de degré de polymérisation voisin de 50.

III.2.1. Indiquer sur quelle électrode a lieu cette oxydation.

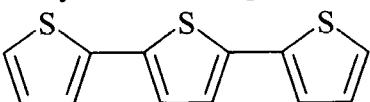
III.2.2. Écrire le mécanisme de la deuxième étape.

III.2.3. Sachant que le dimère est plus facilement oxydable que le monomère, écrire le mécanisme de l'étape suivante.

III.2.4. Indiquer les défauts structuraux que peut présenter ce polymère. Donner un exemple de molécule comportant ces défauts.

III.2.5. Préciser le rôle du perchlorate de tétrabutylammonium.

III.3. Le terthiophène : synthèse chimique

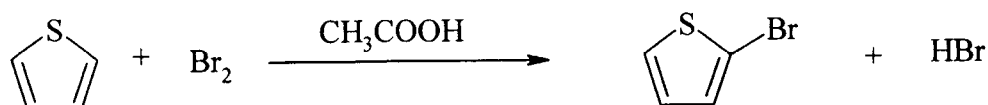
Le terthiophène, , présente l'intérêt de donner par polymérisation

électrochimique un polymère plus régulier que le précédent, et qui présente de ce fait des propriétés électriques plus intéressantes.

Un exemple de synthèse par voie chimique du terthiophène est proposé ci-dessous.

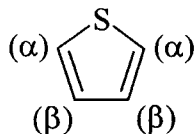
III.3.1. Étape préliminaire : synthèse de l' α -bromothiophène

Elle a lieu en solvant acide acétique :



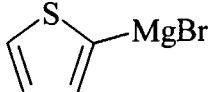
III.3.1.1. Préciser le type de réaction mis en jeu.

III.3.1.2. On note α les positions 2 et 5 et β les positions 3 et 4 dans le thiophène :



La réactivité du thiophène peut être interprétée de façon similaire à celle d'un benzène substitué.

- Donner l'allure du profil réactionnel de la réaction.
- Proposer une interprétation complète de l'obtention majoritaire du composé α -bromé par rapport au composé β -bromé.
- Indiquer pourquoi il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur comme dans la bromation du benzène. Justifier la réponse.

III.3.2. Synthèse du bromure de thiénylmagnésium : 

Mode opératoire : 7,7 mL de bromothiophène en solution dans 50 mL d'éther diéthylique sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante à une suspension de 2,0 g de magnésium dans l'éther diéthylique sous forte agitation. Un petit reflux est observé. À la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie pendant 5 heures dont la dernière demi-heure au reflux.

III.3.2.1. Écrire l'équation de la réaction.

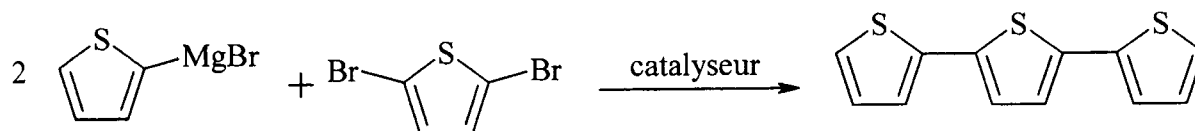
III.3.2.2. Faire un schéma du montage utilisé.

III.3.2.3. Préciser l'origine du petit reflux observé.

III.3.2.4. Indiquer les précautions à prendre lors de cette synthèse. Justifier.

III.3.3. Synthèse du terthiophène

La réaction est la suivante :



Donner un mécanisme pour cette réaction.