PARTIES au choix du candidat (12 points)

Vous indiquerez sur votre copie **les 2 parties choisies** : A ou B ou C

PARTIE A. Batteries Li-ion : évolutions

Mots-clés : synthèses chimiques, spectroscopies infrarouge et de RMN.

Données

• Masses molaires moléculaires

M(éthane-1,2-diol) = M_1 = 62,1 g·mol^{-1} ;
M(carbonate de diphényle) = M_2 = 214 g·mol^{-1} ;
M(carbonate d'éthylène) = M_3 = 88,0 g·mol^{-1}.

• Bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge

Liaison	**Nombre d'onde (cm^{-1})**	**Bande : intensité**
O-H libre	3500 - 3700	Forte et fine
O-H lié	3200 - 3600	Forte et large
N-H (amines et amides)	3100 - 3500	Moyenne à forte
O-H (acides carboxyliques)	2500 - 3300	Moyenne à forte, large
C-H	2800 - 3100	Moyenne à forte
C-H de CHO	2650 - 2800	2 bandes moyennes
C=O (aldéhydes, cétones)	1700 - 1750	Forte
C=O (carbonates organiques)	1750 - 1850	Forte
C=C	1625 - 1750	Moyenne
C-O	1000 - 1300	Forte

• Données issues des fiches de sécurité du fournisseur

Produit chimique	**Données**
Carbonate de diphényle	Solide pur à 99 % Prix pour 100 g : 14,60 euros H302 : nocif en cas d'ingestion, H410 : très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

Phosgène	Le phosgène est un gaz, vendu en solution dans le toluène (solution à 20%). Prix pour 500 mL : 289 euros H225 : liquide et vapeurs très inflammables, H304 : peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, H314 : provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux, H330 : mortel par inhalation, H336 : peut provoquer somnolence ou vertiges, H361d : susceptible de nuire au fœtus, H370 : risque avéré d'effets graves pour les organes, H412 : nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

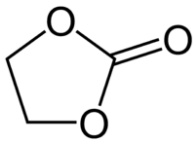
d'après https://www.sigmaaldrich.com

Le prix Nobel de chimie 2019 a été attribué aux innovateurs de la batterie lithium-ion dont la première a été conçue dans les années 1970 au moment de la crise pétrolière. De nombreuses études se poursuivent aujourd'hui pour en améliorer encore les performances.

Cette partie s'intéresse à une évolution de la batterie Li-ion : une nouvelle voie de synthèse du solvant composant l'électrolyte.

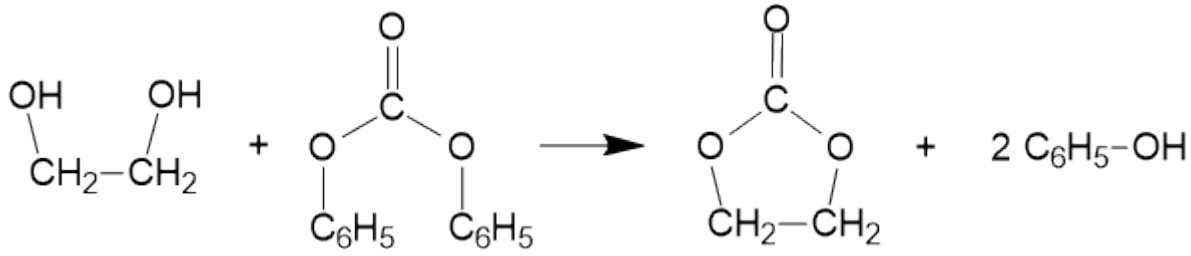
Parmi les solvants organiques utilisés pour l'électrolyte, on trouve le carbonate d'éthylène dont la formule topologique est donnée ci-contre.

Carbonate d'éthylène



On s'intéresse à la synthèse au laboratoire du carbonate d'éthylène décrite dans un article de recherche publié dans la revue *The Journal of Organic Chemistry* (2018, vol. 83, pp. 11768-11776).

L'équation de la réaction de synthèse est donnée ci-dessous :



éthane-1,2-diol carbonate de diphényle carbonate d'éthylène phénol

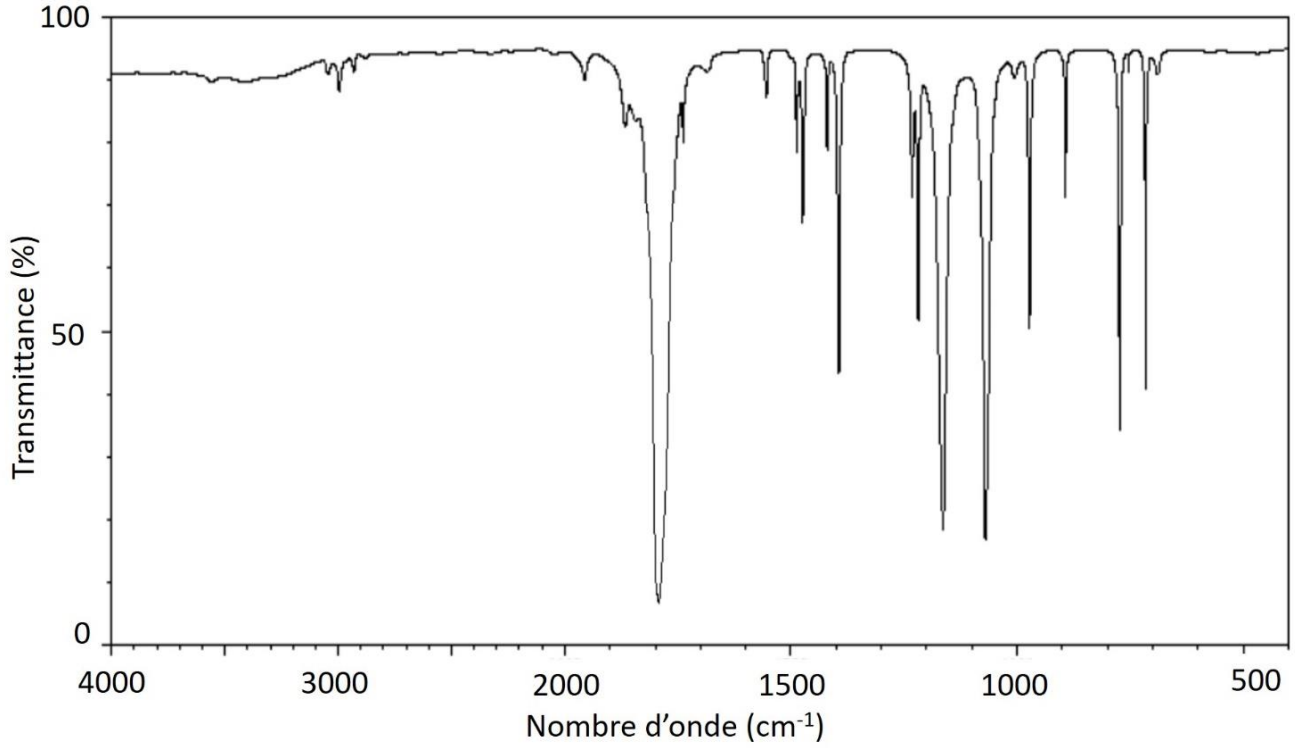
Protocole expérimental : on réalise un mélange contenant 8 mL de 2-méthyl-THF (solvant), 0,34 g d'éthane-1,2-diol, 1,1 g de carbonate de diphényle et un catalyseur appelé TBD. Le mélange est mis sous agitation à 30 °C pendant deux heures. Une fois la transformation chimique terminée, on ajoute quelques gouttes d'acide éthanoïque au mélange réactionnel avant de réaliser une purification appelée chromatographie sur colonne. On obtient une huile incolore notée (H), de masse 0,40 g.

Q11 - Identifier la fonction chimique présente dans l'éthane-1,2-diol.

Q12 - Déterminer la valeur de la quantité de matière initialement présente pour chacun des deux réactifs. En déduire lequel des deux réactifs est le réactif limitant.

Q13 - Déterminer la valeur du rendement global de la synthèse dans l'hypothèse où l'huile obtenue (H) est constituée uniquement de carbonate d'éthylène. Commenter.

On réalise le spectre infrarouge de l'huile obtenue (H). Il est fourni ci-dessous ainsi que des données sur les nombres d'onde en spectroscopie infrarouge.

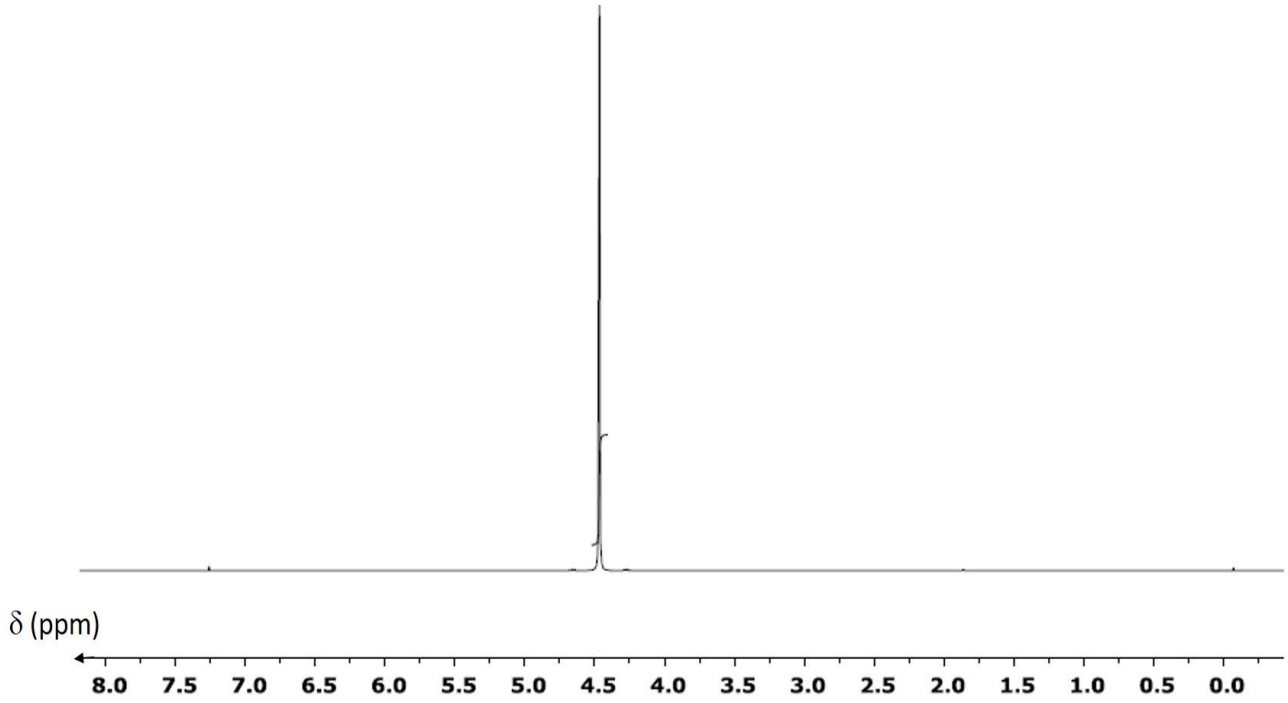


Source : d'après Spectral Database for Organic Compounds SDBS

Q14 - Montrer que le spectre infrarouge confirme l'absence d'éthane-1,2-diol et de phénol dans l'huile obtenue (H).

Q15 - Montrer que ce spectre infrarouge peut correspondre à celui du carbonate d'éthylène.

On analyse aussi l'huile obtenue (H) par spectroscopie de RMN du proton et on obtient le spectre ci-après.



Source : JOC 2018, 83, 11768-11776

Q16 - Montrer que la multiplicité du signal à 4,47 ppm est en accord avec la structure du carbonate d'éthylène.

Q17 - En utilisant les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de RMN, commenter la pureté de l'huile obtenue (H).

Les auteurs de l'étude publiée dans *The Journal of Organic Chemistry* cherchent à montrer l'efficacité du carbonate de diphényle comme réactif dans ce type de synthèse, afin de remplacer le phosgène utilisé historiquement.

Q18 - En considérant les données issues des fiches de sécurité, discuter de l'intérêt d'utiliser le carbonate de diphényle à la place du phosgène.