

CCP Chimie 2 PC 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Nicolas Agenet (ENS Ulm) et Bénédicte Eléna (ENS Lyon).

Ce sujet est composé de deux parties de tailles sensiblement égales et totalement indépendantes.

- La première partie, assez surprenante, traite de la chimie des sels fondus. Aucune connaissance de la chimie non aqueuse n'est nécessaire.

Dans un premier temps, on effectue une étude des cristaux de KCl et LiCl. On étudie ensuite le mélange binaire liquide-solide de ces deux sels. Le sujet introduit alors la définition de l'oxoacidité, ce qui permet d'étudier un dosage et des couples d'oxydoréduction avec cette nouvelle définition. Enfin, on s'intéresse à la séparation de l'américium dissous dans ce mélange liquide en utilisant des diagramme potentiel-pO²⁻.

L'ensemble de ce problème permet d'utiliser une bonne partie des connaissances de chimie générale sur les solutions aqueuses, qui sont appliquées ici dans des sels fondus. Il ne faut pas se laisser impressionner par cette approche ni équilibrer les réactions avec les ions de l'eau.

- La seconde partie porte sur la chimie organique et a pour but la synthèse du bulnésol.

Après quelques généralités sur les cycles aromatiques à cinq et sept atomes de carbone, on étudie la réaction d'aldolisation et les additions 1-4 de type Michael, qui sont souvent mises à profit pour former un cycle et seront utilisées par la suite pour la synthèse.

À l'exception de la formation des bicycles qui peuvent poser problème, la synthèse est sans difficulté particulière et n'utilise que les réactions très courantes du cours de chimie organique, en particulier la réactivité du groupement carbonyle. La dernière question, plus difficile, demande d'imaginer une suite de réactions pour arriver au produit final ; c'est un exercice très intéressant, mais il faut s'y entraîner et cela nécessite une bonne connaissance d'ensemble du cours de chimie organique.

INDICATIONS

Partie A

- I.1.a Chercher les conditions limites de contact des ions dans les structures cubique simple et cubique à faces centrées.
- I.1.c Deux solides miscibles doivent avoir des structures proches.
- I.2.c Tracer la courbe de refroidissement d'un mélange de composition donnée.
- I.2.d Écrire l'équilibre des potentiels chimiques de KCl entre les phases liquide et solide.
- II.1.a Penser à la définition de l'acidité selon Brönsted.
- II.3.a Écrire la réaction rédox en équilibrant avec O^{2-} .
- II.3.b Écrire la formule de Nernst. De quoi dépend le potentiel ?
- II.4.a CO_3^{2-} est une oxobase forte. Quelle est l'espèce que cela revient à ajouter en solution ?
- II.4.c Interpréter l'apparition d'un point anguleux sur la courbe de dosage.
- III.1.a Utiliser le diagramme de répartition pour connaître sous quelle forme l'américium prédomine, en fonction de pO^{2-} .
- III.3.a Au degré d'oxydation (III), l'américium prédomine sous trois formes, que l'on retrouve dans le diagramme de répartition.
- III.3.c Que se passe-t-il dans la zone d'existence de Am^{2+} ?

Partie B

- I.1 Rapeller les conditions d'aromaticité.
- I.3 L'azulène est formé d'un cycle à sept et d'un cycle à cinq carbones.
- I.7 Que devient la base en fin de réaction ?
- I.8 Écrire l'énolate de la 2-méthylcyclohexanone. Quel est l'énolate le plus stable ?
- II.3 Il y a deux fonctions cétone ; penser aux aldolisations croisées.
- II.4 Penser à la décarboxylation.
- II.5 Peut-on avoir une double liaison en tête de pont ?
- III.2 Quelle réaction peut ajouter des espèces polaires ?
- III.6 Penser à une synthèse magnésienne.

PARTIE A

I. Étude préliminaire : les sels fondus

I.1.a Compte tenu de la stoechiométrie de LiCl, les mailles cristallines de type cubique possibles sont cubique simple ou cubique à faces centrées.

Afin de choisir entre ces structures, on regarde la taille relative du cation et de l'anion, les conditions à respecter étant que

- les atomes de même charge ne se touchent pas ;
- les atomes de charges opposées se touchent.

Dans le cas d'une **structure cubique simple**, les atomes se touchent selon la diagonale du cube (axe d'ordre 3), de sorte que si l'on note r^+ le rayon du cation, r^- le rayon de l'anion et a l'arête du cube, on obtient

$$r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

La condition de non-contact des anions implique pour a , l'arête du cube,

$$a > 2r^-$$

ce qui donne la condition pour qu'un système ionique cristallise en un réseau cubique simple :

$$r^+ > (\sqrt{3} - 1) r^-$$

Pour la **structure cubique à faces centrées**, les anions et les cations se touchent selon les arêtes du cube, donc

$$r^+ + r^- = \frac{a}{2}$$

On se place sur une face de la maille : les anions risquent de se toucher selon une diagonale de cette face ; la condition de non-contact entre les anions est donc

$$4r^- < a\sqrt{2}$$

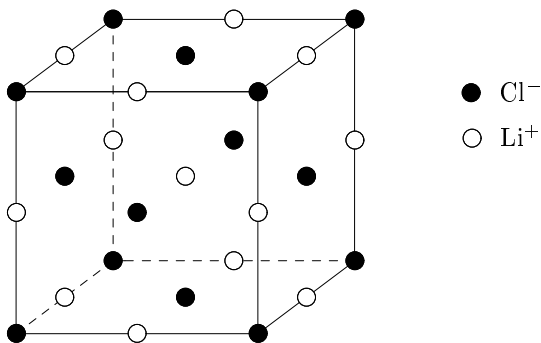
ce qui donne la condition d'existence d'une structure ionique à faces centrées :

$$r^+ > (\sqrt{2} - 1) r^-$$

Dans le cas de LiCl, à partir des données de l'énoncé on obtient

$$\frac{r_{\text{Li}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{90}{167} = 0,54$$

Or, $\sqrt{2} - 1 < 0,54 < \sqrt{3} - 1$



LiCl cristallise dans une maille cubique à faces centrées.

I.1.b Pour KCl, on obtient un rapport entre le rayon du cation et de l'anion

$$\frac{r_{\text{K}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{152}{167} = 0,91$$

Comme $0,91 > \sqrt{3}-1$, on pourrait s'attendre à ce que le système cristallise plutôt selon une structure cubique simple. Néanmoins, le détail de la question I.1.a n'a pas montré de limite supérieure pour le rapport r^+/r^- dans la structure cubique à faces centrées, donc une cristallisation de KCl selon une structure cubique à faces centrées est possible.

I.1.c Pour que deux solides soient miscibles, il faut qu'ils aient la même structure cristallographique et des rayons ioniques similaires. KCl et LiCl ont la même structure cubique à faces centrées, mais le lithium est beaucoup plus petit que le potassium. Il est donc peu probable qu'il existe une forte miscibilité entre ces deux solides. En revanche, comme le lithium est plus petit, il peut se loger dans les sites de la structure KCl: il peut y avoir une miscibilité partielle de LiCl dans KCl.

I.2.a Le mélange à l'eutectique a une composition de 55% en masse de KCl, ce qui signifie que pour 100 g de mélange :

- il y a 55 g de KCl et 45 g de LiCl;
- il y a $\frac{55}{39,1 + 35,5} = 0,737$ mole de KCl et $\frac{45}{6,9 + 35,5} = 1,061$ mole de LiCl.

La fraction molaire de KCl à l'eutectique est donc

$$x_{\text{KCl,E}} = \frac{0,737}{0,737 + 1,061} = 0,41$$

L'intérêt d'utiliser un mélange de cette composition est qu'il se comporte comme un corps pur : la liquéfaction du mélange se fait de façon homogène, à température constante.

I.2.b On représente le diagramme binaire sur la figure ci-contre. L est la phase liquide homogène, formée de KCl et LiCl liquides. La courbe 1 représente le liquidus et les courbes 2 et 3 le solidus.

On a indiqué dans les différentes zones les espèces présentes et leur état physique.

Sur l'isotherme $T = 625$ K, il y a équilibre entre les deux solides $\text{KCl}_{(s)}$ et $\text{LiCl}_{(s)}$ et la phase liquide $L = \text{KCl}_{(\ell)} + \text{LiCl}_{(\ell)}$.

