

Concours Centrale - Supélec 2001

Épreuve : CHIMIE

Filière PC

Cette épreuve se compose de trois parties indépendantes. Vous devez rendre le diagramme ($E - pCl$) du cuivre complété avec votre copie.

**Partie I - Stabilité des ions du cuivre en solution aqueuse :
influence des ions chlorure et de l'ammoniac**

Dans cette partie, on confondra activités et concentrations molaires notées entre parenthèses.

Données :

$$E^\circ(V) \text{ pour : } Cu^{2+}/Cu^+ : 0,16 ; Cu^+/Cu_{(s)} : 0,52 ; NO_3^- / NO_{(g)} : 0,95$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+ : 0,05 ; Cu(NH_3)_2^+/Cu_{(s)} : -0,13 ;$$

$$O_{2(g)}/H_2O : 1,23 . \text{ On prendra } 2,3 RT/F \approx 0,06 \text{ V} .$$

$$\text{Pour } Cu^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \text{ on a } K_f = 10^{10,8} .$$

I.A - Préliminaire

I.A.1) Écrire l'équation-bilan entre les espèces chimiques suivantes du cuivre : Cu^{2+} , Cu^+ et Cu .

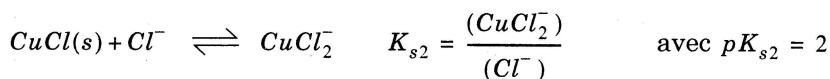
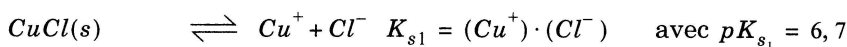
I.A.2) Calculer la constante thermodynamique K_1^0 de la réaction chimique associée, à 25°C .

I.A.3) Discuter de la stabilité de l'ion cuivre (I) en solution aqueuse.

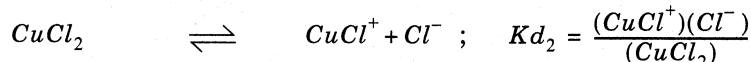
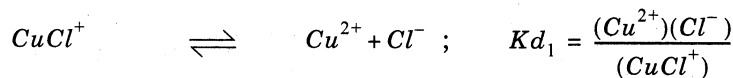
I.B - Influence des ions chlorure

On se propose, pour étudier cette influence, de tracer le diagramme ($E - pCl$) du cuivre où $pCl = -\log_{10}(Cl^-) = -\lg(Cl^-)$. Selon la concentration de l'ion chlorure :

- l'ion cuivre (I) peut donner les équilibres suivants :



- l'ion cuivre (II) donne deux complexes $CuCl^+$ et $CuCl_2$ dissous selon les équilibres suivants caractérisés par les constantes de dissociations successives respectives K_{d1} et K_{d2} , avec $pK_{d1} = 0,1$ et $pK_{d2} = -0,7$.



Conditions aux frontières : on choisit une concentration maximale totale en ions cuivre dissous (I) et (II) égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Quand deux espèces solubles du cuivre apparaissent dans un équilibre chimique, le rapport de leurs concentrations est fixé arbitrairement à 1. De plus, s'il s'agit d'une espèce soluble et d'une espèce solide, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à la concentration du tracé.

I.B.1) Nommer les trois complexes des ions du cuivre (I) et (II).

I.B.2) Préciser, dans les conditions précitées, les domaines de prédominance des espèces concernant le cuivre (II) en fonction de pCl .

I.B.3) Préciser, dans les mêmes conditions, les domaines d'existence et de prédominance des espèces concernant le cuivre (I) en fonction de pCl .

I.B.4) Établir les équations donnant la variation du potentiel d'oxydo-réduction E_1 du couple $Cu(0)/Cu(I)$ en fonction de pCl .

I.B.5) On veut tracer la variation du potentiel d'oxydo-réduction E_2 du couple $Cu(II)/Cu(I)$ en fonction de pCl . En utilisant les résultats de I.B.2. et I.B.3., préciser les couples rédox qui vont intervenir lors de la variation de pCl . (Le tracé de E_2 en fonction de pCl est imprimé sur le graphe joint à l'énoncé)

I.B.6) Tracer sur le diagramme $(E - pCl)$, en traits tiretés, les variations de E_1 en fonction de pCl , pour des valeurs de E comprises entre $-0,2$ et $+0,7 \text{ V}$ et de pCl comprises entre -2 et $+7$.

I.B.7)

a) E_1 et E_2 se coupent en un point A dont vous déterminerez graphiquement les coordonnées.

- Que se passe-t-il pour $pCl > pCl_{(A)}$?
 - Déterminer l'équation de la courbe mettant en jeu les espèces stables du cuivre pour $pCl > Cl_{(A)}$.
- b) En déduire, en traits pleins, le diagramme de stabilité des espèces du cuivre en fonction de pCl et légèrer les différents domaines.
- c) Discuter de la stabilité du cuivre (I) en fonction de la concentration en ions chlorure.

I.B.8) Dans l'ouvrage de J. Sarrazin et M. Verdagner sur l'oxydo-réduction, on trouve le mode opératoire suivant :

« Réaliser l'expérience sous la hotte. Placer de la tournure de cuivre dans un ballon, recouvrir d'acide chlorhydrique concentré, ajouter un peu d'acide nitrique concentré. Porter à ébullition pendant quelques minutes. Laisser refroidir et verser avec précaution dans un grand cristalliseur rempli d'eau froide et si possible désoxygénée : un précipité blanc apparaît. »

Répondre aux questions suivantes.

- Quelle est la nature du précipité ?
- Quel est le rôle de l'acide nitrique ?
- Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction en précisant le rôle de l'acide chlorhydrique.

I.C - Influence de l'ammoniac

I.C.1) Dans une solution aqueuse concentrée en ammoniac ($pNH_3 \approx 0$) les ions cuivre (I) et cuivre (II) donnent les deux complexes :

$Cu(NH_3)_2^+$ incolore et $Cu(NH_3)_4^{2+}$; nommer ces deux complexes.

I.C.2) Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute une solution aqueuse concentrée en ammoniac sur le solide $CuCl(s)$? Écrire l'équation-bilan de la réaction.

I.C.3) On constate que, si la solution précédente est laissée à l'air libre, elle finit par prendre une couleur bleue. Que s'est-il passé ? Écrire l'équation-bilan de la réaction en respectant les espèces présentes dans le milieu ($pNH_3 \approx 0$ et $pH \approx 11$).

I.C.4) Montrer que, a priori, le dioxygène dissous peut oxyder le cuivre.

En réalité, cette oxydation est très faible car le cuivre se recouvre d'une pellicule d'oxyde Cu_2O dont la disparition est cinétiquement très lente.

Expliquer alors l'expérience classique suivante :

« Une solution d'ammoniac, passant sur des copeaux de cuivre se colore immédiatement en bleu intense ; le cuivre, à chaque passage de l'ammoniac garde sa coloration brillante. »

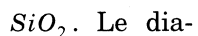
Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Partie II - Diagrammes de phases de céramiques contenant du silicium

Une céramique est définie ici comme un matériau non métallique.
Les diagrammes de phases étudiés dans cette partie sont isobares.

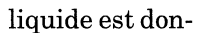
II.A - Système anorthite-silice

L'anorthite est un silicate de formule :



Al_2O_3 et la silice a pour

formule :



Le diagramme binaire

solide-liquide est donné à la figure 1

ci-contre. La silice présente

ici deux variétés allotropiques

à

envisager :

la tridymite si la température est inférieure à 1470°C et la cristobalite si la température est supérieure à 1470°C .

II.A.1) Préciser la nature des phases en présence dans les pages 1, 2, 3 et 4.

II.A.2) Que représente le point I à 1368°C et à 49,5% ?

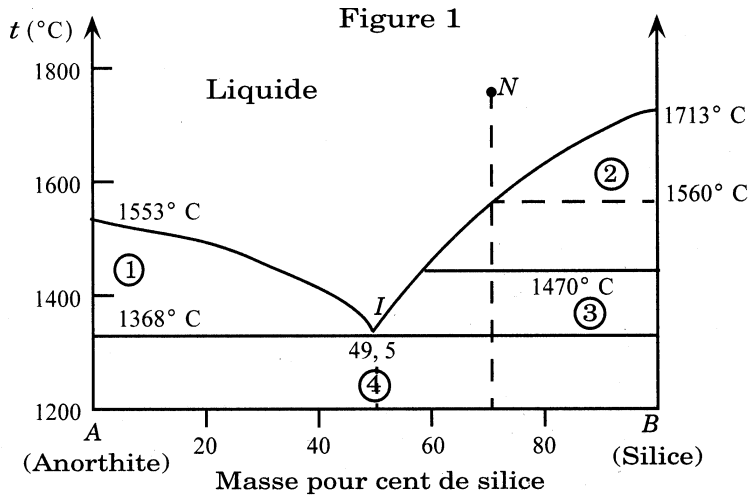
On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70% de silice en masse.

II.A.3) À quelle température commence-t-il à se solidifier ? Quelle est alors la nature des cristaux déposés ?

On continue de refroidir jusqu'à 1368°C .

II.A.4) Donner l'allure qualitative de la courbe indiquant la variation de la composition du liquide en fonction de la température, depuis la température du point N . Donner, pendant ce temps, la (les) nature (s) du (des) solide (s) en équilibre avec le liquide.

II.A.5) Lorsque la température arrive à 1368°C , calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.



II.A.6) Pourquoi, pendant un certain temps, tout en continuant de refroidir, la température reste égale à 1368°C ?

II.A.7) Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue à refroidir.

II.A.8) Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1280°C ?

II.A.9) Comment interprétez-vous l'existence du segment horizontal à 1470°C sur la figure 1 ?

II.B - Système silicate monocalcique - aluminate monocalcique

Les mélanges fondus de silicate monocalcique (CaO , SiO_2) et d'aluminate monocalcique (CaO , Al_2O_3) peuvent, par refroidissement, fournir des cristaux purs de silicate et d'aluminate et aussi des cristaux d'un composé appelé gehlénite. L'analyse du diagramme binaire solide-liquide de la figure 2 (annexe), permet d'interpréter ces résultats.

II.B.1) Donner la formule chimique de la gehlénite, sous la forme : $x\text{CaO}$, $y\text{SiO}_2$, $z\text{Al}_2\text{O}_3$, où (x, y, z) est un triplet de nombres entiers de valeurs minimales, que l'on déterminera.

II.B.2) Préciser la nature des phases en présence dans les plages 1 à 7.

II.B.3) Indiquer, entre 1700°C et 1100°C , les allures des courbes de refroidissement de la température en fonction du temps, pour les mélanges liquides de compositions indiquées par celles des points I_1 , G et I_2 de la figure 2. Préciser les températures remarquables et les natures des phases en présence sur chaque portion de courbe ; justifier brièvement ces réponses.

Données : Le silicate monocalcique apparaît sous deux formes allotropiques : la pseudo-wollastonite en-dessous de 1125°C et la wollastonite au-dessus de 1125°C .

Masses atomiques molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ des atomes suivants :

$\text{Ca} : 40$; $\text{Si} : 28$; $\text{Al} : 27$ et $\text{O} : 16$.

II.C - Application au travail du verre

Dans la fabrication du verre, on ajoute souvent à la silice de l'oxyde de disodium (Na_2O), appelé la « soude » des verriers. On précise que la silice présente en fait trois variétés allotropiques en fonction de la température :

- le quartz si la température est inférieure à 870°C ,
- la tridymite si la température est comprise entre 870°C et 1470°C ,
- la cristobalite si la température est supérieure à 1470°C .

De même, l'oxyde de disodium présente deux structures différentes : $Na_2O(a)$ si $t^\circ C$ est inférieure à $710^\circ C$ et $Na_2O(b)$ si t est supérieure à $710^\circ C$. L'allure du diagramme binaire solide-liquide est donnée à la figure 3 (annexe).

II.C.1) Quelles sont les formules chimiques écrites sous la forme suivante, ($x Na_2O, y SiO_2$), des composés correspondants aux compositions données par les points C_1, C_2, C_3 et C_4 où x, y est un doublet de nombres entiers de valeur minimale que l'on déterminera ?

II.C.2) Préciser la nature de phases en présence dans les plages numérotées 7 à 10.

II.C.3) Montrer que le travail du verre de silice ne peut s'effectuer à partir du quartz qu'au-dessus d'une température minimale de $1713^\circ C$, mais que l'ajout de l'oxyde de disodium dans un verre permet d'obtenir un verre sodique et de le travailler à une température bien plus basse que précédemment. Préciser, à l'aide du diagramme cette température et la composition souhaitée du verre correspondant.

Donnée : $Na : 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie III - Synthèse d'une essence d'iris

On se propose d'étudier la synthèse totale d'une « gamma-irone », isomère de la gamma-irone naturelle, participant à l'odeur puissante et très fine caractéristique de l'essence de rhizome d'iris, mais aussi existant dans certains extraits alcooliques de « mousse de chêne ».

III.A -

On part de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one, qui est traitée par un diméthyl organocuprate magnésien, puis par du méthanal pour conduire après hydrolyse à un céto-alcool C .

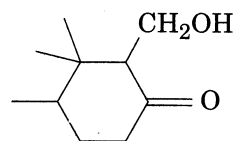
III.A.1) Donner la formule topologique de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one.

III.A.2) Le réactif organocuprate est préparé à partir d'iodure de cuivre (I) auquel on ajoute une quantité de matière double (c'est-à-dire deux équivalents) d'iodure de méthylmagnésium dans le THF.

a) Donner l'équation-bilan de la formation de l'organocuprate de magnésium, par analogie avec celle des organocuprates de lithium.

b) Indiquer la régiosélectivité de l'attaque de cet organométallique sur l'énone initiale, et écrire le bilan réactionnel associé (l'organométallique réagit ici comme $(CH_3)_2CuLi$).

III.A.3) Donner le mécanisme de la réaction de l'intermédiaire précédent sur le méthanal qui conduit, après hydrolyse, au céto-alcool C ci-contre.



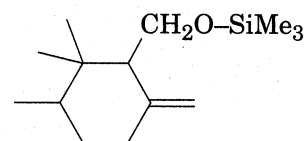
La fonction alcool est transformée en éther silylé et la fonction cétone est transformée en alcène exocyclique (c'est-à-dire dont un seul des carbones alcéniques appartient au cycle).

III.A.4) Pour cela, le céto-alcool C est traité par le chlorure de triméthylsilyle noté ici Me_3SiCl en présence de pyridine pour conduire à un éther silylé E.

a) Imaginer le mécanisme de la réaction d'un alcool RCH_2OH sur le chlorure de triméthylsilyle et indiquer la formule de E. On rappelle que le silicium est plus électropositif que le carbone.

b) Préciser le rôle de la pyridine.

III.A.5) Le produit obtenu précédemment E est traité par un dérivé organométallique M (préparé à partir d'une solution de diiodométhane dans l'éther et d'une quantité de matière double de magnésium) qui, après hydrolyse, conduit à la fonction alcène exocyclique d'un composé F de formule ci-contre.



a) Donner la formule du dérivé organométallique intermédiaire M.

b) Suggérer un schéma réactionnel cohérent de la réaction entre cet organométallique M et le produit précédent E. Préciser l'intérêt du passage à l'éther silylé.

c) Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour obtenir F? Quel produit faudrait-il préparer pour réaliser cette synthèse?

III.B -

L'hydrolyse de F en milieu faiblement acide régénère la fonction alcool initiale en donnant le produit G qui, traité par des ions chromate en présence de pyridine, conduit à un produit H de formule brute $C_{11}H_{18}O$.

III.B.1) Donner les formules topologiques de G et H.

III.B.2) Proposer le mécanisme de la réaction d'hydrolyse de F en G. Justifier les conditions pH -métriques utilisées pour cela.

III.B.3) Quel est le type de la réaction conduisant de G à H?

III.B.4) Le spectre RMN 1H du produit H contient les signaux principaux suivants :

- un doublet à 9,60 ppm (avec $J = 3$ Hz) intégrant pour 1 H ;
- des signaux mal résolus à 4,72 et 4,88 ppm intégrant chacun pour 1 H ;
- un doublet à 2,70 ppm (avec $J = 3$ Hz) intégrant pour 1 H.

Attribuer les différents signaux précédents aux atomes d'hydrogène convenables du produit H.

III.C -

La synthèse s'achève comme suit :

III.C.1) On prépare le réactif suivant : à une solution étherée de 1-bromoprop-2-one, on ajoute une quantité identique de triphénylphosphine ; on obtient le réactif I qui, sous l'action d'une quantité équivalente de d'isopropylamidure de lithium ($\text{Me}_2\text{CHNH}^- \text{Li}^+$), conduit à la formation de J.

- Donner les formules de I et J.
- Quel est le type de la réaction donnant I ?
- Quel est le rôle de l'isopropylamidure de lithium ?
- Justifier la régiosélectivité de l'obtention de J.

III.C.2) On ajoute à J une quantité équivalente de H ; après reflux pendant deux jours, on peut isoler après distillation le produit cherché K.

- Donner la formule de K.
- Quelle est la réaction qui transforme H en K ?

III.C.3) La détermination de la formule de K peut-être réalisée comme suit :

a) Le produit K donne avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine un produit qui fond à 135°C . Quel renseignement sur la structure de K cela apporte-t-il ?

b) Le spectre IR permet de trouver trois bandes remarquables situées à 1692 cm^{-1} , 1671 cm^{-1} puis 1645 cm^{-1} ; attribuer ces trois nombres d'ondes aux liaisons convenables de K, sachant que la conjugaison diminue le nombre d'onde.

c) Le spectre RMN ^1H du produit K donne les signaux suivants :

- à 6,90 ppm un doublet de doublets comptant pour 1 H avec $J = 15,5$ et $8,7 \text{ Hz}$;
- à 5,94 ppm un doublet comptant pour 1 H avec $J = 15,5 \text{ Hz}$;
- à 4,68 et 4,61 ppm deux signaux mal résolus comptant chacun pour 1 H ;
- à 2,58 ppm un doublet comptant pour 1 H avec $J = 8,7 \text{ Hz}$;
- enfin à 2,12 ppm un singulet comptant pour 3 H.

Sachant que les couplages entre H d'alcane sont de quelques Hz, que ceux intervenant entre H d'alcane et H d'alcène valent de 5 à 10 Hz, et que ceux entre H d'alcène sont de 10 à 20 Hz, attribuer ces différents signaux aux atomes d'hydrogène convenables de K.

••• FIN •••

Annexe du sujet de Chimie, filière PC

Cette annexe doit être rendue avec les autres copies.
Attention, il ne pourra pas être délivré d'autre exemplaire de ce document.
Les figures 2 et 3 de l'énoncé se trouvent page 3 de cette annexe

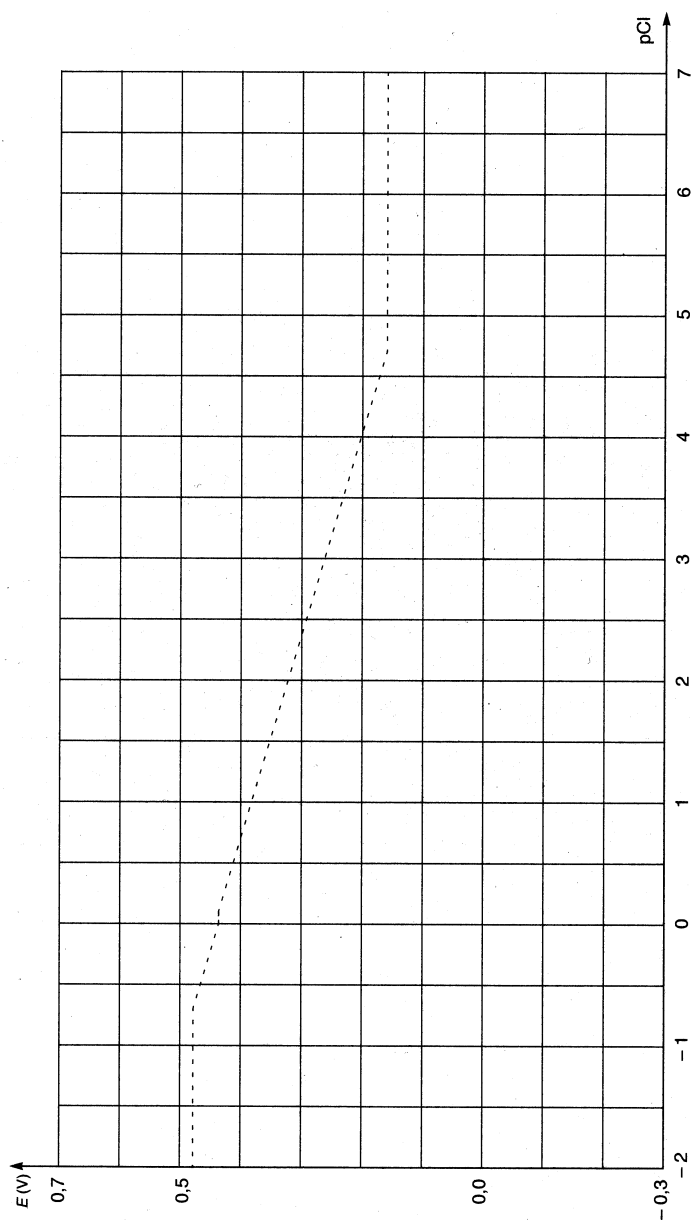


Figure 2

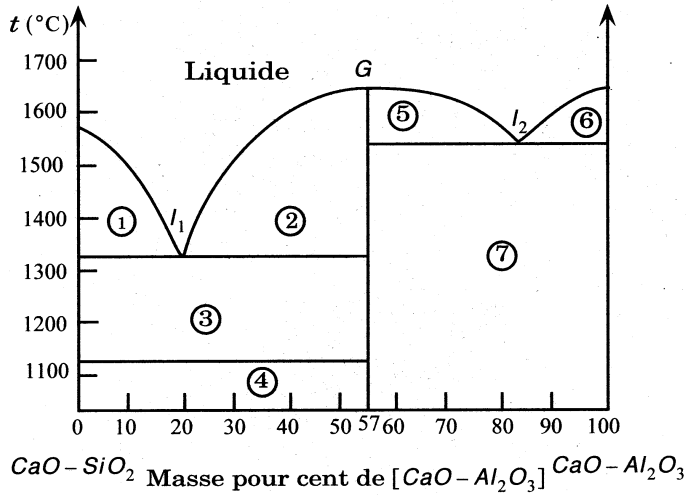


Figure 3

