ECOLE POLYTECHNIQUE
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 1999 **FILIERE PC**

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 3 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

★★★

L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.

I- Dosage potentiométrique d'un cation par l'EDTA

1. Quelques généralités sur les courbes densité de courant-potentiel

Une électrode indicatrice inattaquable (par exemple de platine) plongée dans une solution contenant un couple Ox/Red échangeant *n* faradays par mole, aux concentrations respectives [Ox] et [Red], est intégrée à un montage à trois électrodes, qui permet l'enregistrement de la courbe intensité-potentiel. Son potentiel E est imposé par rapport à une électrode de référence et le courant qui la traverse est mesuré dans un circuit comportant une électrode auxiliaire. Le courant est conventionnellement pris comme positif si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, comme négatif si elle fonctionne en cathode.

L'allure de la courbe expérimentale donnant la densité de courant j ($A.m^{-2}$) en fonction de E est représenté sur la figure 1.

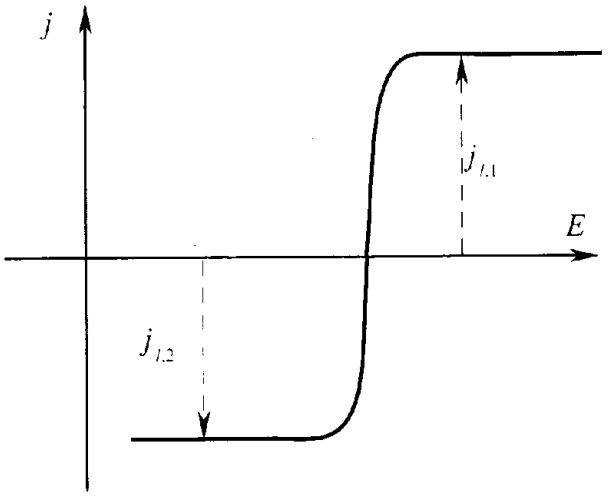


Figure 1

Remarque :

On rappelle que dans le cas du tracé de courbes intensité-potentiel à une électrode indicatrice, l'échange d'électrons n'affecte les concentrations des espèces en solution qu'au voisinage immédiat de l'électrode, de telle sorte que les concentrations restent identiques aux

concentrations introduites en solution homogène. C'est à cette condition que les tracés peuvent être utilisés à des fins de prévision des phénomènes d'électrolyse, de corrosion ou encore dans ce qui suit pour le suivi d'une réaction de titrage.

a) Quel intérêt pratique y a-t-il à convertir l'intensité du courant mesuré en densité de courant j ?

b) Pourquoi au regard de la courbe expérimentale le système rédox étudié peut-il être considéré comme rapide dans ces conditions opératoires ?

c) A quels phénomènes physiques est reliée l'existence de deux paliers sur la courbe de la figure 1 ? Que peut-on dire de la concentration à l'interface électrode-solution de l'espèce responsable de la limitation du courant ?

d) Quelle serait l'allure de la courbe $j = f(E)$ en présence de l'oxydant seul ? en présence du réducteur seul ?

e) L'équation de la courbe $j = f(E)$ peut, dans le cas d'un système rapide, se mettre sous la forme :

$$j = \frac{[\mathrm{Re}\,d]\exp((1-\alpha)n\phi) - [Ox]\exp(-\alpha n\phi)}{\frac{\exp((1-\alpha)n\phi)}{k_{red}} + \frac{\exp(-\alpha n\phi)}{k_{ox}}} \qquad \text{avec} \quad \phi = \frac{F}{RT}(E - E°)$$

E est le potentiel d'électrode traversée par la densité de courant algébrique j ; $E°$ est le potentiel standard du couple Ox/Red qui échange n électrons ; α est un coefficient dit de transfert ; k_{ox} et k_{red} sont les coefficients de diffusion respectivement de l'oxydant et du réducteur ; [Ox] et [Red] sont les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur dans la solution ; on prendra $\frac{RT}{F}\ln 10 =$ 0,06 V
Déterminer le potentiel à courant nul en fonction de $E°$ et des concentrations [Ox] et [Red]. Commenter votre résultat.

f) Donner une expression de $j_{l,ox}$ et $j_{l,red}$, densités de courant limites et les identifier sur la figure 1 (la notation $j_{l,a}$ indique une limitation du courant due à l'espèce a) .

g) Déterminer le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, défini comme le potentiel pour lequel $j = \frac{j_{l,1} + j_{l,2}}{2}$. En règle générale, $k_{red} \approx k_{ox}$; que peut-on en conclure ? Quelle différence y a-t-il avec un système lent ?

2. Titrage des ions Hg(II) par l'EDTA

a) On considère le couple $Hg^{2+}_{(aq)}$ / $Hg_{(l)}$ de potentiel standard $E°_1 = 0{,}80$ *V*. Interpréter l'allure de la courbe (figure 2) $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ion mercurique Hg^{2+} de concentration 10^{-3} mol.L^{-1}. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier sur la partie droite de la courbe ? Quelle conclusion peut-on tirer de la figure quant à la rapidité du système $Hg^{2+}_{(aq)}$ / $Hg_{(l)}$?

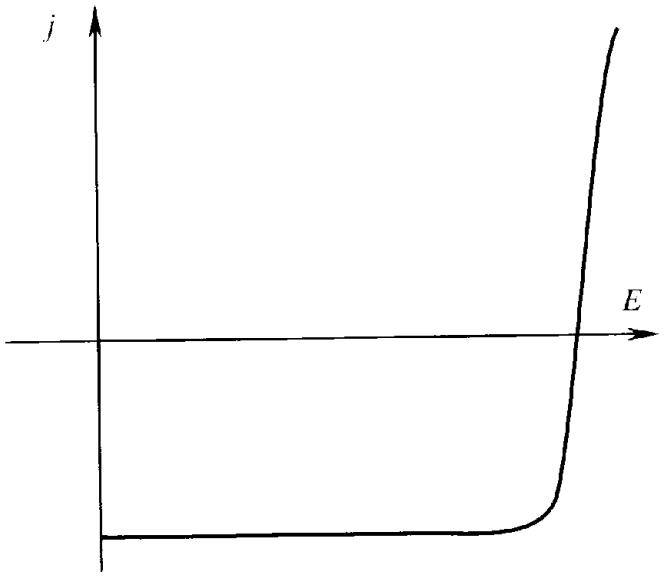
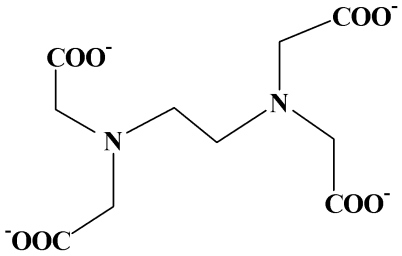


Figure 2

b) On ajoute progressivement dans la solution d'ions mercuriques, de l'EDTA noté symboliquement Y^{4-}, et dont la formule semi-développée est :



L'EDTA forme avec l'ion Hg^{2+} un complexe :

$$Hg^{2+} + Y^{4-} = HgY^{2-}$$

de constante de formation $K°_1 = 10^{22}$.

b.1) Quels sont les sites de complexation de Y^{4-} ? Pourquoi forme-t-il des complexes très stables avec les cations métalliques hexacoordonnés ?

b.2) Quelle est qualitativement l'incidence de la complexation :

- sur l'oxydation du mercure, Y^{4-} étant présent à l'interface ?
- sur la réduction des ions mercuriques ?

b.3) Calculer le potentiel standard $E°_2$ du couple $HgY^{2-}/Hg_{(l)}$. Indiquer pourquoi, en présence de HgY^{2-} en solution, une électrode de mercure est dite indicatrice de la concentration en Y^{4-}.

c) Soit x le degré d'avancement de la réaction précédente tel que $x = \dfrac{n_Y{}^{4-}}{n_{Hg}{}^{2+}}$ ou $n_Y{}^{4-}$ représente le nombre de mole d'EDTA ajouté et $n_{Hg}{}^{2+}$ le nombre de mole initial d'ion Hg^{2+}.

Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $x = 0$; $0,5$; 1 et $x > 1$?

Interpréter l'allure des courbes de la figure 3 obtenues pour différentes valeurs de x. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu sur les différentes composantes et précisera l'origine des vagues d'oxydation et de réduction successives.

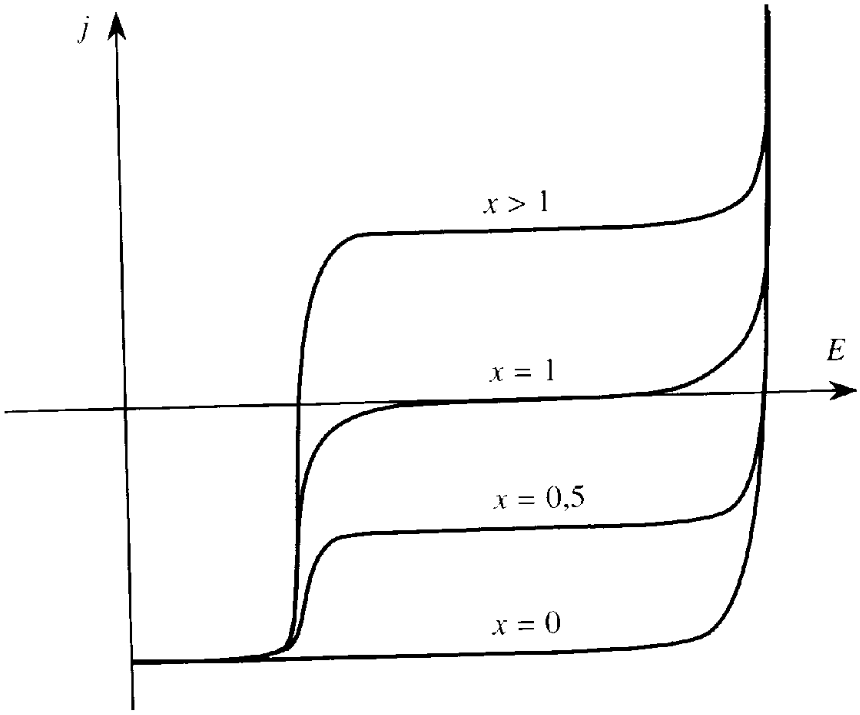


Figure 3

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

our suivre le titrage complexométrique, on envisage de mesurer la ddp à courant nul ΔE entre une électrode de référence au calomel, KCl saturé ($E_{ECS} = 0,24\ V$) et une électrode indicatrice de mercure. Quelle sera l'allure de la courbe de titrage potentiométrique $\Delta E = f(x)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel autour du point d'équivalence. On négligera la dilution.

3. Titrage des ions Ca^{2+} avec une électrode de mercure indicatrice d'EDTA

a) A une solution d'ion Ca^{2+} de concentration c_o, on ajoute une solution d'ion complexe HgY^{2-} de concentration environ $0,2\ c_o$ puis à la solution ainsi obtenue on ajoute progressivement une solution titrée d'EDTA.

L'EDTA forme avec l'ion Ca^{2+} un complexe :

$$Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-}$$

de constante de formation $K°_2 = 10^{10}$.

Soit y le degré d'avancement de la réaction précédente tel que $y = \frac{n_Y^{4-}}{n_{Ca}^{2+}}$ où n_Y^{4-} représente le nombre de mole d'EDTA ajouté et n_{Ca}^{2+} le nombre de mole initial d'ion Ca^{2+}.

Quelle est l'incidence de la présence de Ca^{2+} et/ou CaY^{2-} à l'interface électrode-solution :

- sur l'oxydation du mercure ?
- sur la réduction des ions HgY^{2-} ? Etait-ce prévisible a priori ?

b) Le faisceau de courbes densité de courant-potentiel tracées pour différentes valeurs de y à l'aide d'une électrode indicatrice à mercure est représenté sur la figure 4.

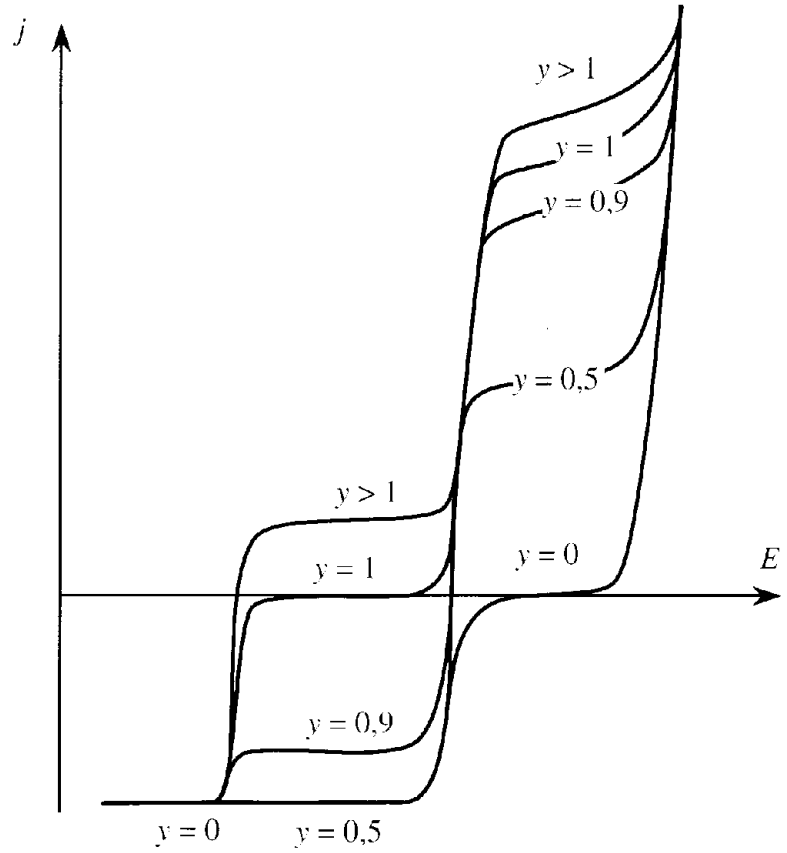


Figure 4

Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $y = 0$; $0,5$; $0,9$; 1 et $y > 1$?

Interpréter l'allure des courbes obtenues :

- en oxydation, en indiquant pour chaque vague la réaction électrochimique mise en jeu et l'origine de la limitation du courant pour les deux vagues successives.
- en réduction, en indiquant pour chaque vague la réaction électrochimique mise en jeu ; quelle interprétation proposez-vous à la première vague de

réduction pour $y = 0,9$, sachant que le long de celle-ci, la concentration interfaciale de HgY^{2-} n'est pas nulle ?

c) On envisage maintenant le suivi du titrage complexométrique par potentiométrie à courant nul entre une électrode de référence au calomel, KCl saturé et une électrode indicatrice de mercure.

Quelle sera l'allure de la courbe $\Delta E = f(y)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel autour du point d'équivalence.

II- Synthèse d'un isomère optiquement actif de l'ipsdiénol

Données

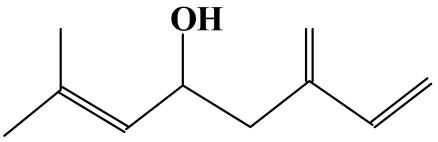
Déplacements chimiques (ppm) en RMN de quelques types de protons de molécules organiques :

C-CH_2-O-R	3,4 - 4	**C-CH_2-C cycle**	1,3 - 1,5
C-CH_2-C-O	1,8 - 1,9	**O-CH-O**	4,4 - 4,6
C-O-CH_3	3,3 - 3,5	**C-CH-O**	3,7 - 3,8

Table des nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels :

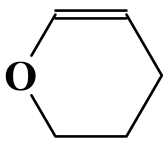
Groupe fonctionnel	**OH libre**	**OH lié**	**OH acide**	**CO ester cyclique**	**CO ester acyclique**	**CO cétone ou aldéhyde**	**CO acide**
ν (cm^{-1})	3600 - 3500	3400 - 3200	3200 - 2500	1790 - 1770	1740 - 1700	1730 - 1650	1710 - 1680

Le (+)-ipsdiénol, représenté ci-dessous, est un des constituants de la phéromone d'attraction du scolyte « Ips paraconfusus Lanier ». Afin de déterminer la stéréochimie absolue du (+)-ipsdiénol, représenté ci-dessous,



la synthèse de l'un des énantiomères a été réalisée à partir de l'acide (+)-malique.

1. Le 3,4-dihydro-*2H*-pyrane (noté DHP) **A** de formule semi-développée :



est un composé très utilisé en synthèse pour protéger les fonctions alcool par réaction en milieu acide.

a) Préciser les sites de protonation possibles de **A**.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
crire s'il y a lieu les formes mésomères de chaque cation obtenu par protonation de **A.**

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
n déduire la forme protonée prédominante sous contrôle thermodynamique lorsque **A** est mis en milieu acide.

67436088. Par action du méthanol en excès dans l'éthoxyéthane anhydre en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (noté APTS), **A** est transformé en un produit **B** de formule brute $C_6H_{12}O_2$. Le spectre RMN du proton de **B** mesuré à 250 MHz dans le chloroforme présente les signaux suivants : un massif entre 1,48 et 1,86 ppm intègre pour six protons, un singulet à 3,38 ppm intègre pour trois protons, entre 3,45 et 3,90 ppm un multiplet correspond à deux protons et à 4,5 ppm un triplet intègre pour un proton.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
roposer un mécanisme pour expliquer la formation de **B** .

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
ontrer qu'une seule formule semi-développée de **B** est compatible avec les données spectroscopiques fournies ; indiquer sur cette même formule les déplacements chimiques de **B**.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
e composé **B** présente-t-il des stéréoisomères ? Combien ? sont-ils tous obtenus lors de la réaction précédente ? Justifier.

57827324. L'acide *(R)-(+)*-malique **C** ou acide *(2R)*-hydroxybutanedioïque est estérifié en présence de méthanol en milieu acide de diméthyle malate noté **D**. Ce dernier préalablement protégé avec le DHP suivant une réaction analogue à **2.a)** est réduit avec un excès de $LiAlH_4$ pour fournir **E** de formule brute $C_9H_{18}O_4$ qui présente en infrarouge une bande large intense à 3380 cm^{-1} et aucune bande vers 1700-1750 cm^{-1}. **E** déprotégé par agitation prolongée dans le méthanol en présence d'APTS, fournit **F** de formule brute $C_4H_{10}O_3$. Ce dernier est dissous dans un excès d'acétone en présence d'APTS. Après 18 h de réaction, on isole un mélange de deux composés **G** et **H** de même formule brute $C_7H_{14}O_3$ dans un rapport 9 :1.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
onner la formule semi-développée topologique de **C** en précisant soigneusement la configuration du carbone asymétrique. Rappeler la signification des préfixes *(R)* et (+).

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
onner les formules semi-développées de **D**, **E** et **F** en justifiant votre réponse.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz
achant que le composé minoritaire **H** contient un cycle à 6 chaînons, préciser les formules semi-développées de **G** et **H** en justifiant leur formation. On indique qu'une réaction de cyclisation conduisant à un cycle à 7 chaînons est en général défavorisée.

57830268. Après séparation chromatographique, **G** est oxydé par le réactif de Sarett (CrO_3 dans la pyridine) en **I** qui lui-même est oxydé dans un grand excès d'acétone, par le réactif de Jones ($K_2Cr_2O_7$ dans l'acide sulfurique) utilisé en quantité équimoléculaire, en **J** . Ce dernier agité avec de l'acide sulfurique concentré permet d'isoler **K** de formule brute $C_4H_6O_3$, présentant en infrarouge deux bandes principales à 3430 cm^{-1} et 1780 cm^{-1}.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

onner les formules développées de **I** et **J**.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

’hydrolyse de **J** donne naissance à un intermédiaire qui est en équilibre avec **K**. Préciser cet équilibre et dire pourquoi il est déplacé totalement dans le sens de la formation de **K**.

57805404. **K** est maintenant protégé avec le DHP, puis additionné lentement à une solution contenant deux équivalents d’iodure de méthyle magnésium dans l’éthoxyéthane anhydre. Après réaction et traitement par du chlorure d’ammonium, le produit obtenu est déprotégé en milieu méthanolique acide pour donner **L**. Traité par un équivalent de chlorure de tosyle (chlorure de l’acide *p*-toluènesulfonique), noté TsCl, dans la pyridine, **L** fournit **M**. Celui-ci est ensuite agité en présence de potasse dans le méthanol pour donner **N**, de formule brute $C_6H_{12}O_2$, qui contient une fonction alcool non oxydable.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

crire les réactions chimiques correspondant à la transformation de **K** en **L.**

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

tant donné l’encombrement de TsCl, préciser le site de **L** susceptible de réagir le plus rapidement et en déduire la formule semi-développée de **M**.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

uels sont les hydrogènes acides de **M** ? Dire quel anion donne lieu à une réaction de cyclisation conduisant à **N**.

57817784. A une solution d’un magnésien en large excès, obtenu par réaction du 2-chlorobuta-1,3-diène avec du magnésium dans le tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute **N** ; après traitement et évaporation du solvant, le produit **O** isolé est agité dans la pyridine anhydre avec de l’anhydride acétique en quantité équimoléculaire pour mener à **P**. A ce dernier, dissous dans la pyridine anhydre, est ajouté de l’oxychlorure de phosphore $POCl_3$, ce qui permet d’obtenir par déshydratation catalysée deux isomères **Q** et **Q’**, non séparables par chromatographie. Finalement **Q** et **Q’** réduits avec $LiAlH_4$ dans l’éthoxyéthane donnent naissance à un mélange d’isomères duquel on peut séparer par chromatographie le composé majoritaire **R**. Pour ce dernier, qui présente la même formule développée que l’ipsdiénol, on mesure un pouvoir rotatoire de + 20°.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

crire les équations de réaction de formation de **O** et **P**. Pourquoi utilise-t-on un excès de magnésien ?

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

réciser les formules développées de **Q** et **Q’**, en justifiant leur abondance.

zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz

n déduire la configuration absolue du carbone asymétrique de l’ipsdiénol.

★★★