CORRECTION CCP 2003 CHIMIE 2 OPTION PC

Anne CURK-PUCHEU
PC Chimie Lycée Fabert METZ
curk@ese-metz.fr

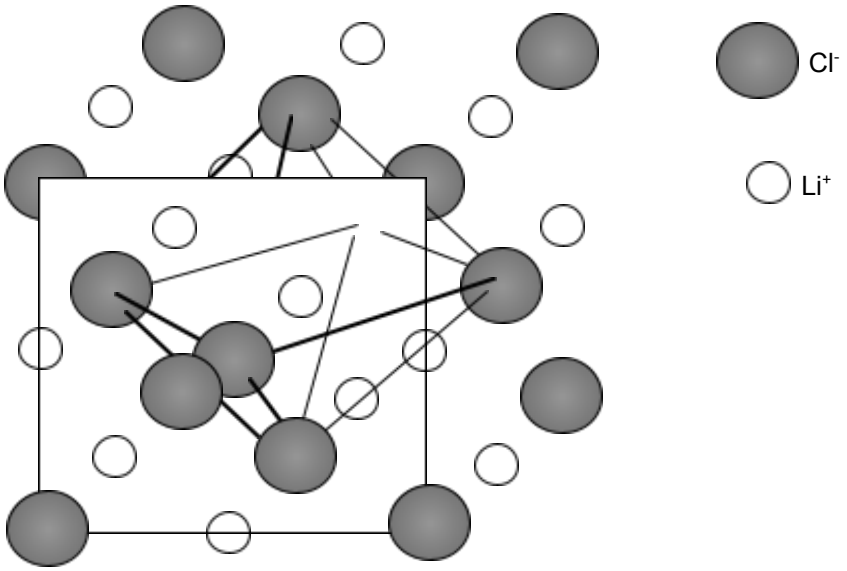
Commentaires
Epreuve de longueur raisonnable (j'ai mis 3 heures en rédaction rapide) parfois déroutante dans la forme mais intéressante.
La première question de cristallo demande beaucoup d'autonomie aux élèves (délicat en PC) à moins que vous n'ayez donné les limites de construction des cristaux ioniques en fonction de r_+/r_- dans votre cours…comme un élément à connaître par cœur …
Des résultats de décarboxylation inverses de ce que l'on obtient d'ordinaire, et qui est décrit dans notre cours : coquille ou particularité du cycle en question ? …j'ai rédigé çà comme il me semble possible de le faire pour un élève « normal » de PC !
Conclusion : un bon texte…à mon goût…
Remarque : ce texte est rédigé pour pouvoir être utilisé avec mes élèves : merci de ne pas vous offusquer des détails superflus entre nous ! ! !

PARTIE A

I – Etude préliminaire : les sels fondus

1-Etude cristallographique des solides ioniques LiCl et KCl

I –1 –a
Soit $\alpha = r_+ / r_-$
Les structures ioniques possibles sont de type CsCl, de coordinence 8/8, pour $\alpha > 0.732$
NaCl, de coordinence 6/6, pour $\alpha > 0.414$
ZnS, de coordinence 4/4, pour $\alpha > 0.225$
Une structure ionique se forme a priori pour la coordinence maximale possible.
Soit pour LiCl, $\alpha = 0.59$: structure de type NaCl :



I –1 –b
Pour KCl , $\alpha = 0,91$: la structure la plus stable possible est de type CsCl, mais une structure de coordinence inférieure reste possible.

I –1 –c
On peut envisager de dissoudre LiCl dans KCl car Li^+ est plus petit que K^+ sans déformer le réseau. La structure présentera des vides et des absences de contact entre ions opposés et sera donc moins stable, mais elle pourra exister.
L'inverse est impossible car K^+ est plus gros que Li^+ et ne rentre pas dans le site octaédrique défini par le réseau en anion Cl^- et le contact imposé entre Li^+ et Cl^- .

2- Etude du mélange binaire liquide solide LiCl-KCl

I –2 –a

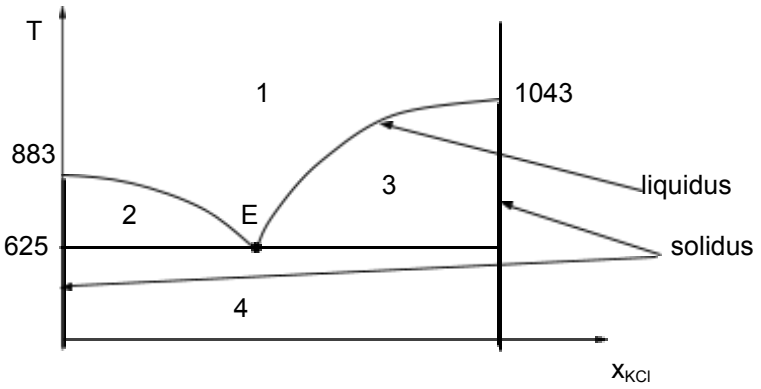
Donnée : ω = 0.55 où ω est la fraction massique du mélange en KCl. On cherche x fraction molaire du mélange en KCl.

Raisonnons sur un gramme de ce mélange :

$$x = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + n_{LiCl}} = \frac{\frac{\omega}{M_{KCl}}}{\frac{\omega}{M_{KCl}} + \frac{1-\omega}{M_{LiCl}}} = 0{,}41$$

Un mélange de composition eutectique fond à température basse, plus facilement accessible, et cristallise de façon homogène (en solide biphasé de microcristaux).

I –2 –b



Domaines :1 : mélange homogène liquide de LiCl et KCl

2 : phase solide de LiCl en équilibre avec une phase homogène liquide de LiCl et KCl

3 : phase solide de KCl en équilibre avec une phase homogène liquide de LiCl et KCl

4 : phase solide de LiCl et phase solide de KCl, non miscibles en absence de toute phase liquide

à T = 625 K : phase solide de LiCl et phase solide de KCl, non miscibles, en équilibre avec une phase homogène liquide de LiCl et KCl, de composition eutectique.

I –2 –c

On étudie le refroidissement de différents mélanges liquides, sous une pression donnée et fixe, et on trace pour ces différents mélanges de composition x_i connue les courbes T = f(temps) : on déduit de ces tracés la température de cristallisation commençante T_{cr} pour x_i donné : on groupe ces résultats sous la forme du tracé T_{cr} = f (x_i) qui n'est autre que le liquidus cherché.

I –2 –d

La variance d'un tel système vaut v = (c + 2) - ϕ - r – p ♦ c : nbe de constituants indépendants

♦ 2 : T et P

♦ϕ :nbe de phases

♦r :nbe de réactions chimiques indépendantes

♦p : paramètres expérimentaux suplémentaires

soit v = (2 + 2) – 2 – 0 – 1 ← car P est fixée soit v = 1 : donc T = f (x_{KCl}) par exemple

3 – Nature des espèces solvatées dans le sel fondu LiCl-KCl

I –3 –a

On peut supposer la formation de $ZnCl_4^{2-}$ ou $ZnCl_2$ ou…

I –3 –b

Zn^{2+} oxydant est stabilisé par complexation : son pouvoir oxydant est donc diminué. Par contre, la transformation du réducteur Zn donnant un complexe plus stable que l'ion libre, le pouvoir réducteur de Zn est donc renforcé : $E°_{(ZnII/Zn)}$ décroit dans ce milieu.

II – Oxoacidité et oxobasicité

1 – Etude générale de l'oxobasicité

II – 1 –a
Dans ce milieu O^{2-} est une base au sens de Lewis (don de doublets)

II – 1 –b
Il réagira avec des acides au sens de Lewis c'est à dire des espèces avec une orbitale vide : exemple : des cations métalliques.

II – 2 –a

$$MgO \rightleftharpoons Mg^{2+} + O^{2-}$$

oxobase oxoacide d'après la définition de l'introduction

II – 2 –b

$$\underset{\textbf{oxobase}}{\mathbf{H_2O}} \rightleftharpoons O^{2-} + \underset{\text{oxoacide}}{2H^+}$$

$$\underset{\text{oxobase}}{2\,OH^-} \rightleftharpoons O^{2-} + \underset{\textbf{oxoacide}}{\mathbf{H_2O}}$$

H_2O est donc un amphotère

$$\underset{\textbf{oxobase}}{\mathbf{Al_2O_3}} \rightleftharpoons O^{2-} + \underset{\text{oxoacide}}{2\,AlO^+}$$

$$\underset{\text{oxobase}}{2\,AlO_2^-} \rightleftharpoons O^{2-} + \underset{\textbf{oxoacide}}{\mathbf{Al_2O_3}}$$

Al_2O_3 est donc un amphotère

II – 3 –a
On équilibre les réactions rédox par la même méthode que dans l'eau, en remplaçant équilibrant O par O^{2-} et les charges par l'électron comme en phase aqueuse.

$$NiO_{solide} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni_{solide} + O^{2-}$$

II – 3 –b
Le potentiel de cette chaîne électrochimique s'exprime par le potentiel de Nernst du couple NiO/Ni :

$$E = E^o_{NiO/Ni} + \frac{0,06}{2}\log\frac{1}{1\cdot m_{O^{2-}}} = E^o_{NiO/Ni} - 0,03\log m_{O^{2-}} = E^o_{NiO/Ni} + 0,03\,pO^{2-}$$

Grâce à l'état solide des espèces du nickel qui leur confère une molalité unité, *E* varie donc linéairement avec pO^{2-} : cette chaîne électrochimique est bien indicatrice de O^{2-}.

II – 4 –a
CO_3^{2-} n'existe pas dans ce milieu, il réagit de façon totale, a priori selon CO_3^{2-} □ CO_2 + O^{2-}

Oxobase oxoacide

On peut supposer que CO_2 gazeux se dégage…non dit délicat…

II – 4 –b
On rajoute une oxobase forte dans le milieu donc la quantité de O^{2-} augmente dans le milieu et donc pO^{2-} diminue. (au même titre que lors d'un ajout de H^+ en solution aqueuse, pH diminue.)

II – 4 –c
A priori, Al^{3+} en présence d'une oxobase se transformera successivement en ses deux autres formes :AlO^+ et Al_2O_3 selon les réactions de dosage totales suivantes :

$$Al^{3+} + CO_3^{2-} \square AlO^+ + CO_{2\,gaz}$$

B est un point anguleux caractéristique, mathématiquement, d'un nouveau système d'équations vérifié par le système, chimiquement, de l'apparition d'une nouvelle phase dans le système, c'est-à-dire la phase solide Al_2O_3 selon :

$$2\,AlO^+ + CO_3^{2-} \square Al_2O_3 + CO_{2\,gaz}$$

II – 4 –d

Traduisons le dosage par un bilan de matière : soit $n_{Al}°$ le nombre de mole de Al^{3+} initial
:soit $n_{CO3}{}^{v}$ le nombre de mole de CO_3^{2-} versé

<u>Au point A</u>, CO_3^{2-} est en défaut, y = 0,5 : c'est la demi équivalence :

				Al^{3+} + CO_3^{2-} □	AlO^+ +	$CO_{2\ gaz}$	totale
EI_A				$n_{Al}°$	$n_{CO3}{}^{v}$	0	0
EF_A	$n_{Al}° - n_{CO3}{}^{v}$	0	$n_{CO3}{}^{v}$	dégagé	et $n_{CO3}{}^{v} = ½\ n_{Al}°$		

L'équilibre en solution est la réaction de AlO^+ sur Al^{3+} pour donner Al^{3+} et AlO^+ , qui ne change rien au bilan de matière précédent. On peut donc utiliser les valeurs trouvées pour déterminer pO^{2-} par une LAM qui soit vérifiée :

$$K_d = \frac{m_{O^{2-}} \cdot m_{Al^{3+}}}{m_{AlO^+}} = m_{O^{2-}} \cdot \frac{n_{Al}^o - n_{CO3}^v}{n_{CO3}^v} = m_{O^{2-}} \cdot \frac{1/2 n_{Al}^o}{n_{CO3}^v} = m_{O^{2-}} \Leftrightarrow pO^{2-}{}_{(A)} = pK_D$$

<u>Au point B</u>, y=1, on est à l'équivalence du premier dosage, et la précipitation s'amorce à peine :

				Al^{3+} + CO_3^{2-} □	AlO^+ +	$CO_{2\ gaz}$	totale
EI_B				$n_{Al}°$	$n_{CO3}{}^{v}$	0	0
EF_B	$n_{Al}° - n_{CO3}{}^{v}$	0	$n_{CO3}{}^{v}$	dégagé	et $n_{CO3}{}^{v} = n_{Al}°$		
Soit EF_B	0	0	$n_{Al}°$				

L'amorce de précipitation peut s'écrire :

				$2\ AlO^+$ + O^{2-} □	Al_2O_3	(ce n'est pas la RP
de formation de Al_2O_3 qui est						
En B				$n_{Al}°$	ε	écrite, mais un
équilibre néanmoins réalisé)						

La nouvelle équation vérifiée est donc la LAM relative à cet équilibre vérifié

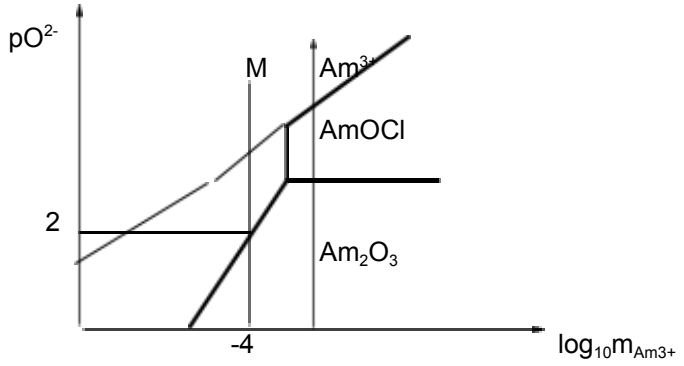
$$\frac{K_s}{K_D^2} = (m_{Al^{3+}}^{initial})^2 \cdot m_{O^{2-}} \Leftrightarrow pO^{2-} = pK_s - 2pK_D + 2\log(m_{Al^{3+}}^{initial})$$

II – 4 –e

Application numérique : pK_D = 10.7 pK_s = 27.5

<u>III – Etude du comportement de l'américium dans l'eutectique LICl-KCl à 743K</u>

1-Diagramme de répartition de l'américium.



III –1 –a

Soit une solution de Am(III) de molalité 10^{-4} mol.kg^{-1} : elle peut être représentés par le point M (ci-dessus). Pour l'obtenir sous forme solide il faut donc descendre sur la verticale d'abscisse –4 : pour $pO^{2-} < 2$, on passe dans le domaine du solide.

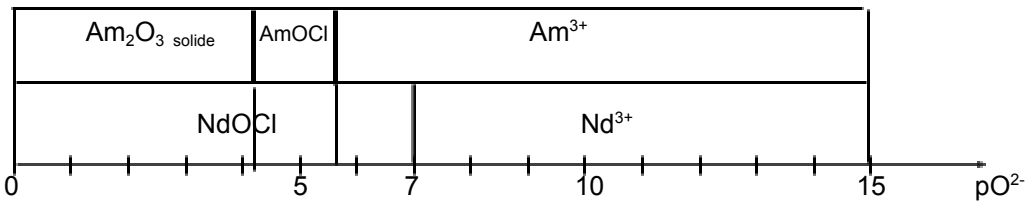
III –1 –b

D'après le graphe, le solide alors formé est $Am_2O_{3\ (s)}$

2 –Séparation de l'américium.

III –2 –a

Plus pO^{2-} augmente, moins O^{2-} est présent, moins l'espèce est riche en O : ainsi, et de façon compatible avec une verticale d'abscisse $-2.45=\log(3.5.10^{-3})$ pour Am –voir graphe précédent : tracé ⟶



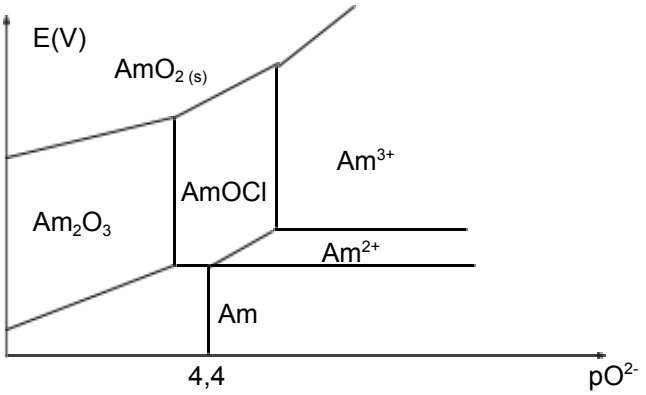
III –2 –b

D'après le graphe précédent, le seul domaine pour lequel les deux espèces sont dans des phases différentes est : $5,7<pO^{2-}<7$

Le néodyme sera éliminé en phase solide (que l'on peut raisonnablement supposer de densité différente de la phase liquide) alors que Am restera dissous.

3 –Etude du diagramme potentiel-oxoacidité de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl

III –3 –a



III –3 –b

Exprimons le potentiel de Nernst du couple étudié sur cette frontière :

La demi équation redox associée est la suivante :

$AmOCl + e^- \rightleftharpoons Am^{2+} + O^{2-} + Cl^-$

donc

$$E_{Nernst} = E^o_{AmOCl/\ Am^{2+}} + \frac{0,06}{1}\log\frac{1}{m_{Am^{2+}} \cdot m_{O^{2-}} \cdot m_{Cl^-}}$$

or sur la frontière $m_{Am^{2+}} = 10^{-2}$ = cste

et d'autre part Cl^- faisant partie du solvant $m_{Cl^-} = 1$ d'après le texte donc

$$E_{front} = C^{te} + 0,06\,pO^{2-}$$

soit une pente de 0,06.

III –3 –c

Am^{2+} se dismute pour $pO^{2-} < 4,4$.

Pour $3.9<pO^{2-}<4.4$, il se dismute en AmOCl et Am selon :

$Am^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Am$

$Am^{2+} + O^{2-} + Cl^- \rightarrow AmOCl + e^-$ ×2

$$\underline{3Am^{2+} + 2O^{2-} + 2Cl^- \rightarrow Am + 2\,AmOCl}$$

Pour $pO^{2-}<3.9$, il se dismute en Am_2O_3 et Am selon

$2\,Am^{2+} + 3\,O^{2-} \rightarrow Am_2O_3 + 2\,e^-$

$Am^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Am$

$$\underline{3\,Am^{2+} + 3\,O^{2-} \rightarrow Am_2O_3 + Am}$$

III –3 –d

Am^{3+} et AmOCl sont des oxydants capables d'oxyder Am formé selon les réactions :

$Am + 2\,Am^{3+} \rightarrow 3\,Am^{2+}$ pour $pO^{2-} > 6,2$

$$Am + 2AmOCl \rightarrow 3Am^{2+} + 2\,O^{2-} + 2\,Cl^{-} \quad \text{pour } 4{,}4 < pO^{2-} < 6{,}2$$

Il faudrait donc travailler à $pO^{2-} < 4.4$ mais alors Am(III) serait solide…problème technique

4 –Stabilité des complexes fluorés d'américium.

III –4 –a

Il suffit que la média mutation en Am^{2+} soit impossible, c'est-à-dire que Am(II) soit dismuté quelquesoit pO^{2-} :
Il faut donc : $E_{Am(III)/Am(II)} < E_{Am(II)/Am(0)}$: ainsi aucune réaction entre le milieu et le métal ne sera possible.

III –4 –b

Développons l'expression de ces potentiels par la relation de Nernst :

$$E_{Am^{3+}/Am^{2+}} = E^{o}_{Am^{3+}/Am^{2+}} + 0{,}06 \cdot \log \frac{m_{Am^{3+}}}{m_{Am^{2+}}}$$

$$E_{Am^{2+}/Am} = E^{o}_{Am^{2+}/Am} + \frac{0{,}06}{2} \cdot \log m_{Am^{2+}} = E^{o}_{Am^{2+}/Am} + 0.06 \cdot \log m^{1/2}_{Am^{2+}}$$

$$E_{Am^{3+}/Am^{2+}} < E_{Am^{2+}/Am} \Leftrightarrow (E^{o}_{Am^{3+}/Am^{2+}} - E^{o}_{Am^{2+}/Am}) < 0{,}06\left(\log \frac{m^{3/2}_{Am^{2+}}}{m_{Am^{3+}}}\right)$$

or $m_{Am^{3+}} = \dfrac{m^{T}_{Am(III)}}{\alpha_{Am(III)(F)}}$ par définition donc $(E^{o}_{Am^{3+}/Am^{2+}} - E^{o}_{Am^{2+}/Am}) < 0{,}06\left(\log \alpha_{Am(III)(F)} \dfrac{m^{3/2}_{Am^{2+}}}{m^{T}_{Am(III)}}\right)$

CQFD !

PARTIE B

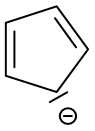
I –Généralités

I –1

Le critère de Hückel précise que 4n + 2 e^- de géométrie π, conjugués sur un ou plusieurs cycles définissent l'aromaticité d'un système ; selon ce critère :

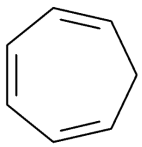


non aromatique
(4 e^- π)

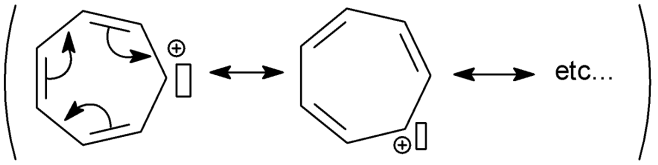


aromatique
(6 e^- π)

I –2



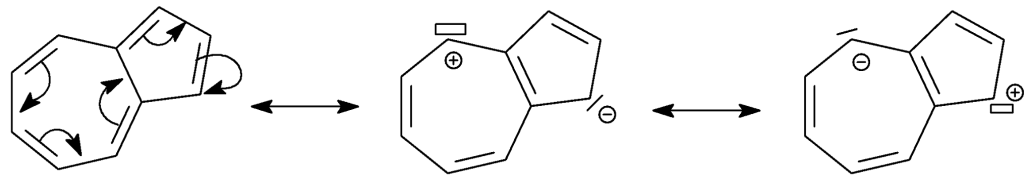
non aromatique
car la conjugaison
ne couvre pas tout
le cycle



aromatique
car 6 e^- π en résonance sur l'ensemble du cycle

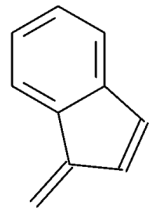
I –3

Azulène : C_6H_{18} a 7 insaturations, dont 2 cycles, et un caractère aromatique :



molécule à 10 e^- π sur 2 cycles comme le naphtalène. Le moment dipolaire peut s'expliquer par l'écriture de formes mésomères **conservant l'aromaticité**, polaire.

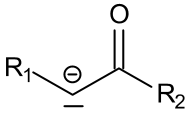
Remarque : Ne me souvenant plus du tout ce qu'était l'azulène pendant l'épreuve, j'avais pondu la molécule suivante :



Aromatique par son cycle benzénique, on écrit facilement des formes mésomères dipolaires… c'est bien un isomère du naphtalène (au sens large); pour un élève (ou un prof…) peu cultivé, pourquoi pas??? Les renseignements donnés dans le texte sont un peu légers pour trouver directement l'azulène…

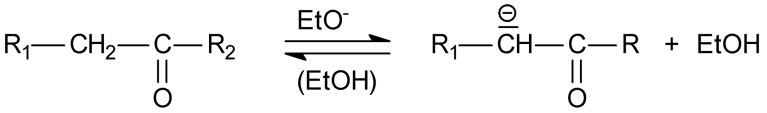
I –4

L'ion énolate est la base conjuguée d'un aldéhyde ou d'une cétone, obtenu par la perte d'un H en α du carbonyle :



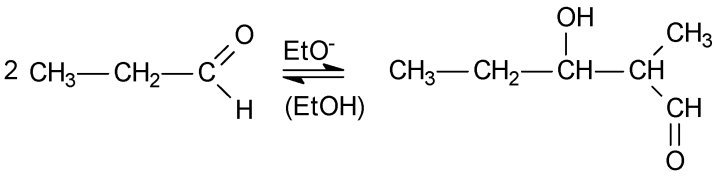
est un ion énolate (ici base conjuguée d'une cétone)

Réaction de formation :

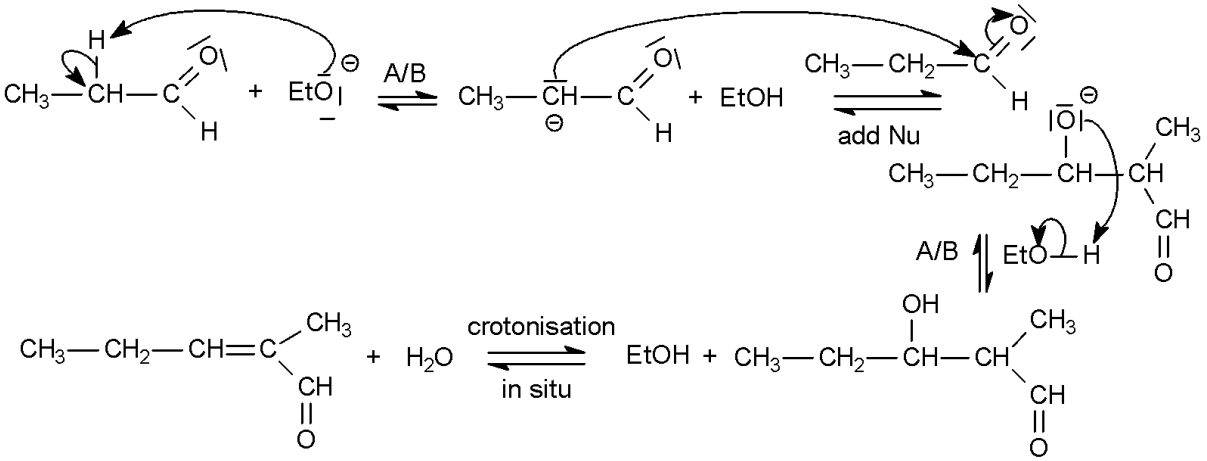


Le proton est donc arraché par l 'étanolate dans l'éthanol (par exemple)

I –5 Le bilan est le suivant :



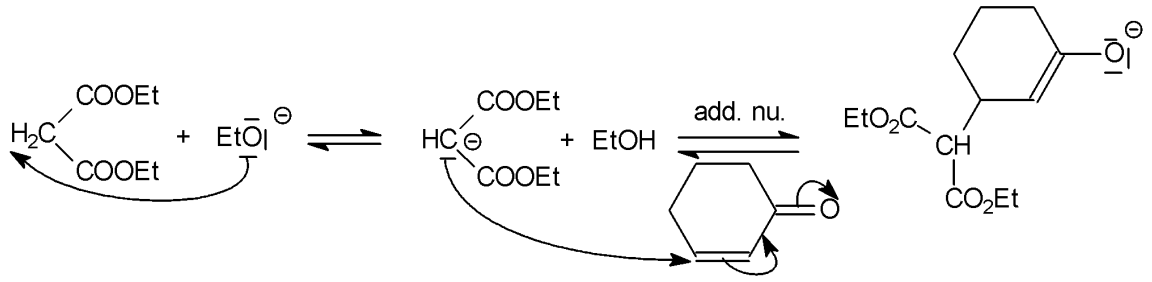
Mécanisme :

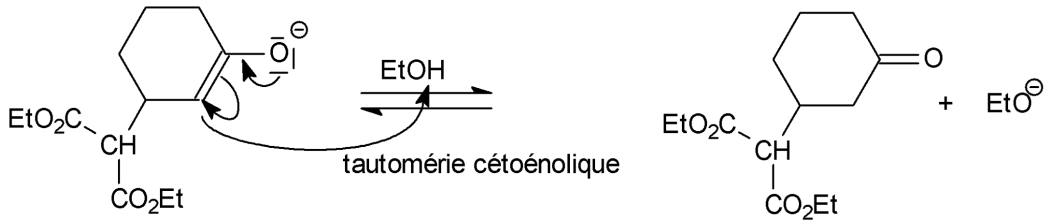


La crotonisation est la déshydratation aisée qui conduit à une α-énone après l'aldolisation.

I –6

Comme un cuprate lithié, la base conjuguée du malonate de diéthyle s'est visiblement additionée en 1-4.



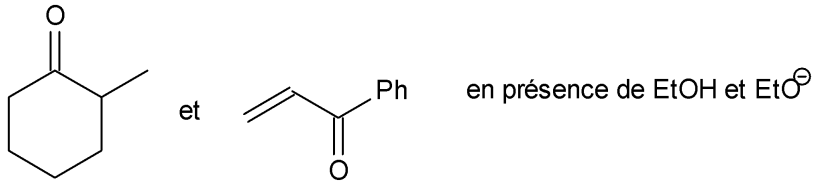


I –7

L'éthanolate de sodium est un catalyseur régénéré par la dernière étape quasi totale dans le sens de la formation de la cétone.

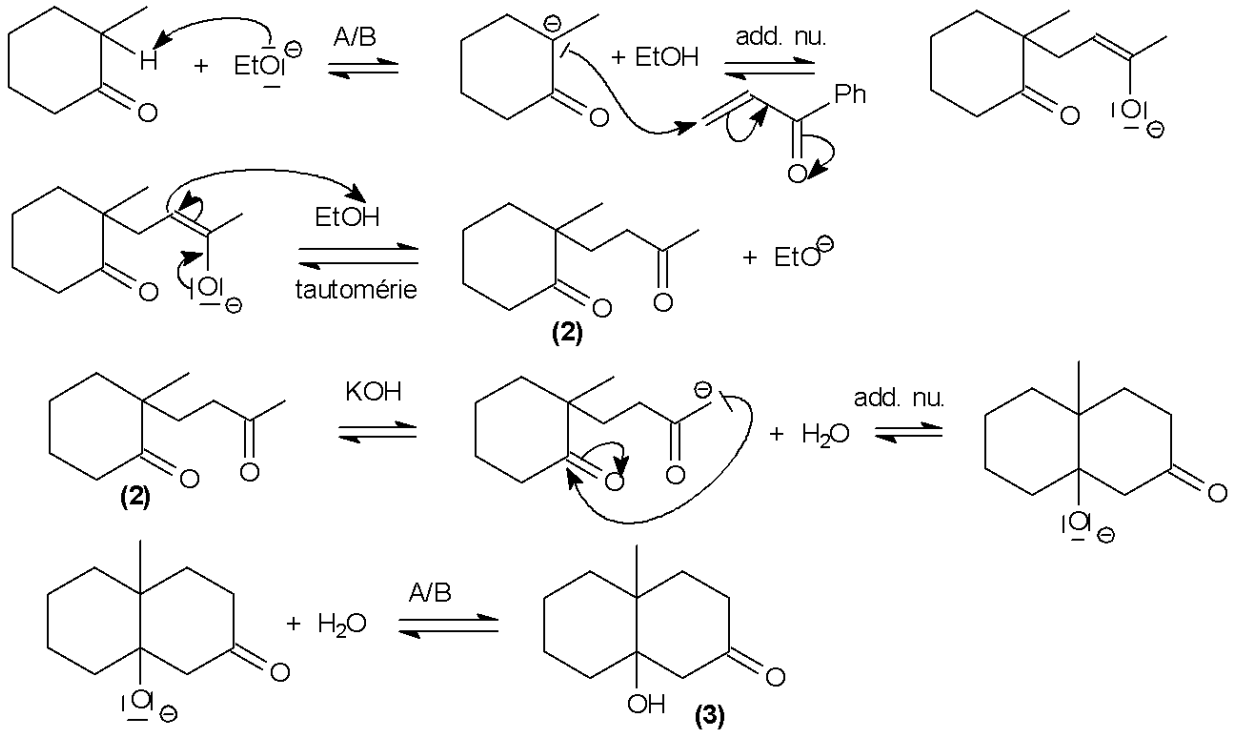
I –8

On peut proposer les réactifs suivants :



Cela étant, et l'erreur (à mon avis) est reportée dans la suite, l'H le plus acide de la cétone est l'hydrogène en α sue le carbone secondaire et non sur le carbone tertiaire…mais je ne vois pas d'autre solution…

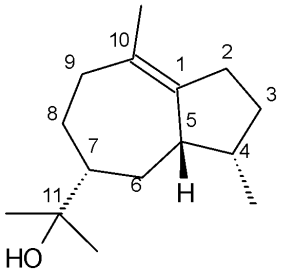
I –9



L'élimination est sous contrôle thermodynamique, et donc d'autant plus facile que le produit final est stable : ici, le produit final est un alcène conjugué avec la cétone, donc plus stable qu'un alcène simple, la déshydratation est donc spontanée dans ce milieu.

II –Synthèse du bulnésol :études préliminaires

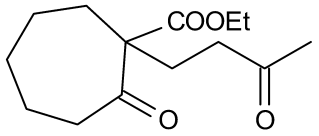
II –1



3 C* : 4, 5, 7

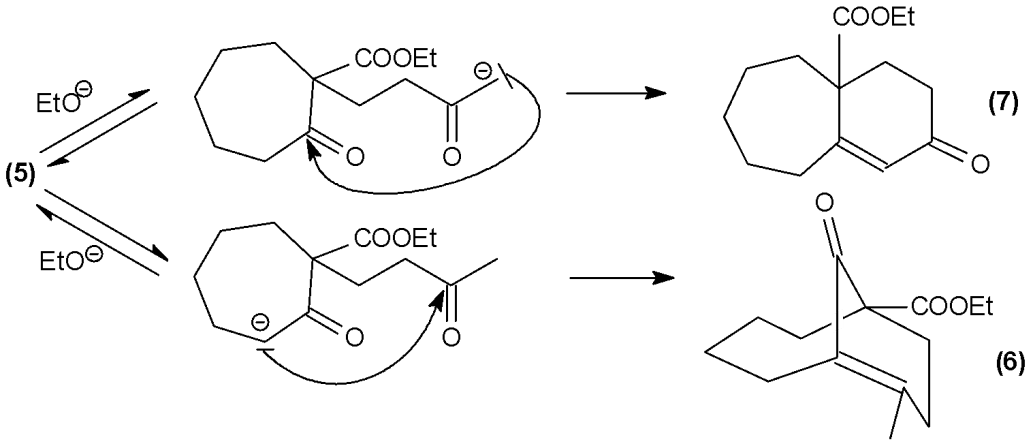
C_7* : R car C_{11} > C_6 > C_8 > H
C_5* : R car C_1 > C_6 > C_4 > H
C_4* : S car C_5 > C_3 > CH_3 > H

II –2



(5)

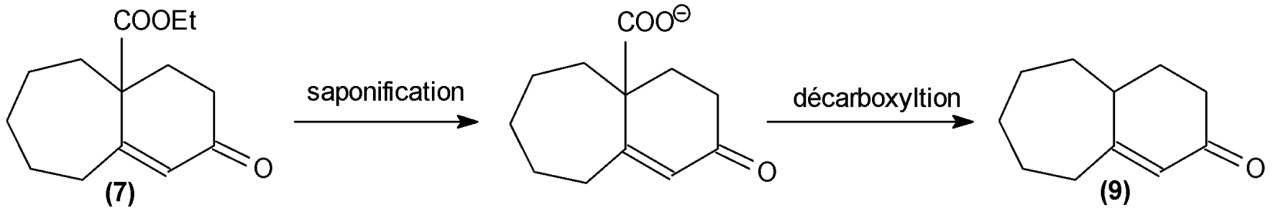
II –3



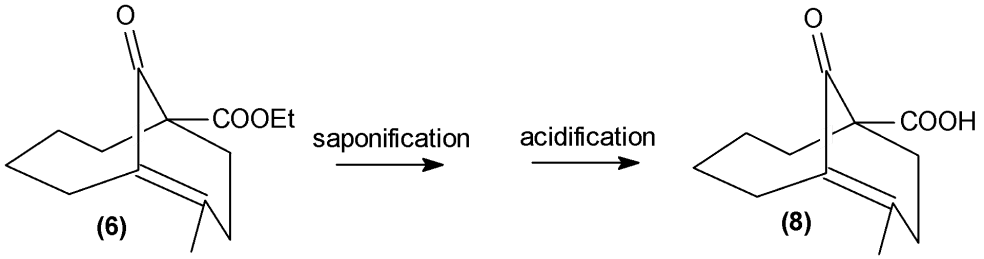
Le produit **(6)** a bien deux groupes CH_3 : dans l'ester couplé à CH_2 donc triplet, et porté par l'alcène et donc non couplé, singulet. La molécule est pontée.

II –4

Seul le produit **(7)** est susceptible de donner le squelette de **(9)**



II –5



La décarboxylation a lieu si un groupe carbonyle se situe en β d'un groupe carboxylique avec un mécanisme concerté dans une géométrie à 6 centres….
Cette règle semble être respectée pour **(6)** mais la molécule pontée ne permet peut-être pas la formation de l'énol intermédiaire (double liaison sur le pont), trop instable par contraintes stériques…
La règle n'est pas respectée pour **(7)**…La décarboxylation se fait via la double liaison conjuguée…

II –6

(9) ne présente aucun groupe hydrophile, et donc, est peu soluble en phase aqueuse. Lors de l'extraction à l'ether, **(9)** passe dans la phase organique.

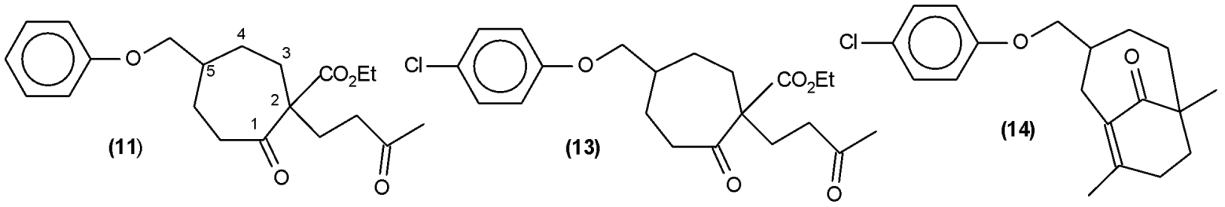
Par contre, la phase aqueuse contient aussi la base conjuguée de **(8)** dont le groupe COO^- assure la solubilité, et procure une incompatibilité avec la phase organique.

Les deux produits sont donc séparés par l'extraction.

Par acidification de la phase aqueuse résiduelle, COO^- □ COOH . Moins hydrophile sous sa forme acide, c'est le caractère hydrophobe du squelette organique qui l'emporte, et **(8)** précipite.

III – Synthèse du (±) bulnésol

III –1



III –2

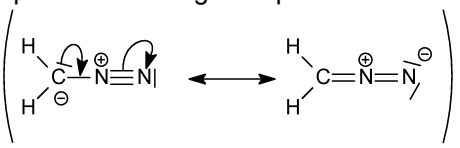
Le cycle benzénique étant fortement activé par l'éther, la sulfonation est peut-être majoritaire dans ce milieu(? ? ?)

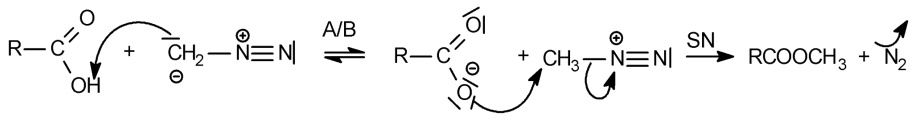
III –3

Le chlore encombre le site en para, et il désactive le cycle, le rendant inerte à l'acide sulfurique (peut-être…).
Les halogènes sont les seuls orienteurs ortho/para qui désactivent le cycle : ainsi la position en méta de l'O est inaccessible par l'effet de O , et la position en ortho de O est affaiblie par les effets conjugués de l'encombrement, de l'effet orienteur de Cl et de l'effet désactivant de Cl….Bref, ça semble judicieux…

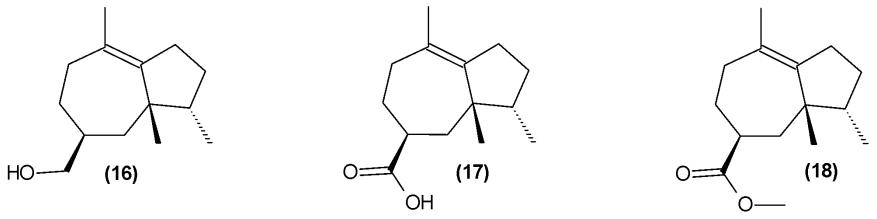
III –4

Décompte des électrons de valence : CH_2N_2 : 4 + 2 + 2×5 = 16 soit 8 doublets.
Pour arriver plus vite au résultat, on peut de laisser guider par la structure connue du diazonium…





III –5

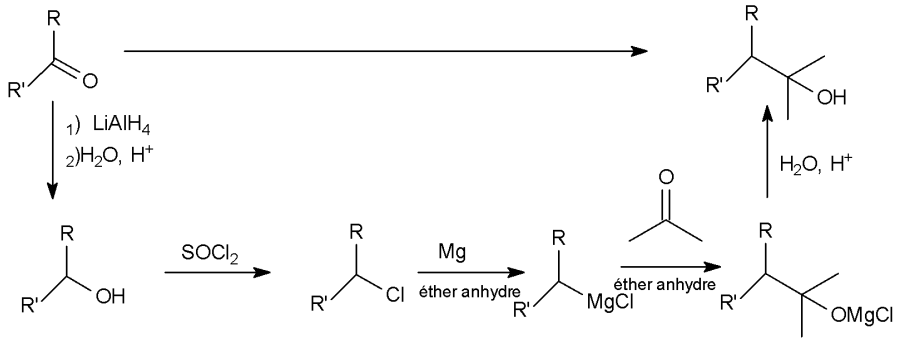


III –6

L'action de bromure de méthyl magnésium dans l'éther anhydre(quantité double stoechiométrique) suivie d'une hydrolyse acide permet d'obtenir le bulnésol.

III –7

Nous noterons la molécule **(19)** de la façon simplifiée suivante : 


R
R'
O
1) LiAlH4
2)H2O, H+
OH
SOCl2
Cl
Mg
éther anhydre
MgCl
éther anhydre
H2O, H+
OMgCl

-----FIN-----