Concours Centrale-Supélec 2001 : corrigé

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

I.A - Préliminaire

I.A.1) Équation-bilan de dismutation du cuivre (I) : **$2\,Cu^{\pm} = Cu^{2\pm} + Cu$.**

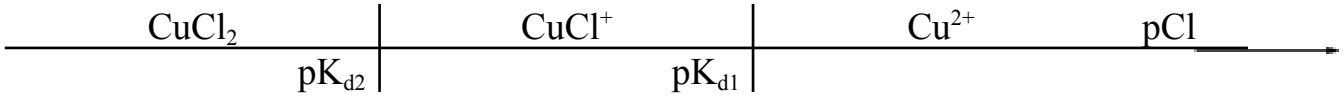
I.A.2) **$\log K^\circ_1 = (E^\circ_1 - E^\circ_2)/0{,}06 = 6$** en posant $E^\circ_1 = E^\circ(Cu^+ / Cu)$ et $E^\circ_2 = E^\circ(Cu^{2+}/ Cu^+)$

I.A.3) On constate que les **ions cuivre (I) sont instables** dans l'eau et se dismutent.

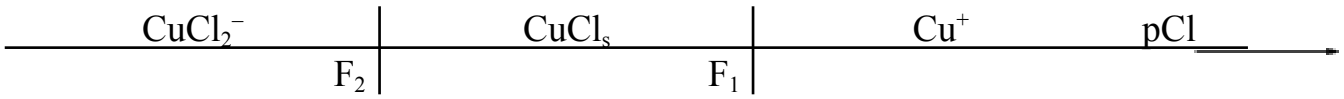
I.B - Influence des ions chlorure

I.B.1) $CuCl^+$: ion chlorocuivre (II) $CuCl_2$: dichlorocuivre (II)
$CuCl_2^-$: ion dichlorocuprate (I)

I.B.2)



I.B.3)



Les frontières sont telles que pour :

$F_2 : K_{s2} = C_{tr} / [Cl^-]$ soit **$F_2 = 0$** et $F_1 : K_{s1} = C_{tr} * [Cl^-]$ soit **$F_1 = 4{,}7$**

I.B.4) Étude de Cu(0)/Cu(I)

$pCl > 4{,}7$ $Cu^+ + e^- = Cu$ **$E_1 = E^\circ_1 + 0{,}06 \log C_{tr} = 0{,}40$ V**

$4{,}7 > pCl > 0$ le couple majoritaire est $CuCl_s / Cu$
si on garde Cu^+ / Cu avec $[Cu^+] = K_{s1} / [Cl^-]$ alors

$$E_1 = E^\circ_1 - 0{,}06\ pK_{s1} + 0{,}06\ pCl$$

$$\mathbf{E_1 = 0{,}12 + 0{,}06\ pCl}$$

$0 > pCl$ le couple majoritaire est $CuCl_2^- / Cu$
si on garde Cu^+ / Cu, il faut tenir compte de : $CuCl_2^- = Cu^+ + 2Cl^-$ K_{s1} / K_{s2}
soit $[Cu^+] = K_{s1} * C_{tr} / K_{s2} * [Cl^-]^2$
alors $E_1 = E^\circ_1 + 0{,}06\ (pK_{s2} - pK_{s1}) - 0{,}06\ pC_{tr} + 0{,}12\ pCl$

$$\mathbf{E_1 = 0{,}12 + 0{,}12\ pCl}$$

I.B.5) Les couples majoritaires rédox qui vont intervenir lors de la variation de pCl sur E_2 sont :

$pCl < -0{,}7$: $CuCl_2/CuCl_2^-$ $-0{,}7 < pCl < 0$: $CuCl^+/CuCl_2^-$
$0 < pCl < 0{,}1$: $CuCl^+/CuCl_s$ $0{,}1 < pCl < 4{,}7$: $Cu^{2+}/CuCl_s$
$4{,}7 < pCl$: Cu^{2+}/Cu^+

I.B.6) Diagramme (E-pCl) : voir annexe

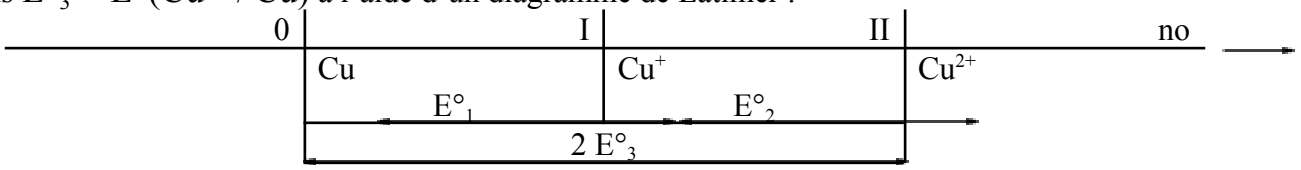
I.B.7)

a) E_1 et E_2 se coupent en un point A de coordonnées : **pCl(A) = 2,6 et E(A) = 0,28V**

Pour pCl > pCl(A), Cu(I) se dismute.

Il faut considérer le couple Cu(II)/Cu soit Cu^{2+} / Cu.

Calculons $E°_3 = E°(Cu^{2+} / Cu)$ à l'aide d'un diagramme de Latimer :



On a donc : $E°_3 = ½ (E°_1 + E°_2) = 0,34V$

$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu$ $\qquad E_3 = E°_3 + 0,03\ \log C_{tr} = 0,28\ V = E(A)$.

b) Diagramme final : voir annexe.

c) On constate que Cu(I) est stable en solution sous forme de $CuCl_2^-$ si pCl < 0 c.-à-d. si $[Cl^-] > 1\ mol.L^{-1}$.
Sinon Cu(I) n'existe quasiment pas en solution.
Pour 0 < pCl < pCl(A), Cu(I) existe sous forme solide CuCl.

I.B.8) **L'acide chlorhydrique concentré impose pCl faible**.
L'acide nitrique joue le rôle d'oxydant ($E°(NO_3^-/NO(g)) > E_1$) donc $Cu(0) \rightarrow Cu(I)$

Dans le ballon : $Cu + 2\ Cl^- = CuCl_2^- + e^-$

$NO_3^- + 4\ H^+ + 3e^- = NO(g) + 2\ H_2O$

Soit : **$3\ Cu + NO_3^= + 4\ H^\pm + 6Cl^= = 3\ CuCl_2^= + NO(g) + 2\ H_2O$**

Dans le cristallisoir d'eau froide, pCl augmente brusquement par dilution donc le solide CuCl apparaît :

$CuCl_2^= = CuCl_s + Cl^=$

I.C - Influence de l'ammoniac

I.C.1) $Cu(NH_3)_2^+$: ion di-amminecuivre (I)

$Cu(NH_3)_4^{2+}$: ion tétra-ammine cuivre (II)

I.C.2) Lorsque l'on ajoute une solution aqueuse concentrée en ammoniac sur le solide $CuCl(s)$, il se produit la dissolution du solide au profit de la formation du complexe.

Équation-bilan : **$CuCl_s + 2\ NH_3 = Cu(NH_3)_2^\pm + Cl^=$**

I.C.3) Laissée à l'air libre, les ions complexes s'oxydent en présence de dioxygène.

$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O$

$Cu(NH_3)_2^+ + 2\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + e^-$

Soit : **$½\ O_2 + 2\ Cu(NH_3)_2^\pm + 4\ NH_3 + H_2O = 2\ Cu(NH_3)_4^{2\pm} + 2\ OH^=$**

I.C.4) À pH = 0, on peut comparer les E° des couples.

$E°(O_2 / H_2O) > E°(Cu^+ / Cu)$ donc le dioxygène peut oxyder le cuivre. Mais la couche d'oxyde Cu_2O est protectrice donc il y a passivation.

En présence d'ammoniac, la complexation de Cu(I) rend la solubilisation de la couche d'oxyde possible. On peut décomposer les réactions comme suit :

Oxydation de Cu par O_2 : $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2O$

$Cu = Cu^+ + e^-$

Soit : $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 Cu = H_2O + 2 Cu^+$

Ou en milieu basique : $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 Cu = 2 Cu_2O$

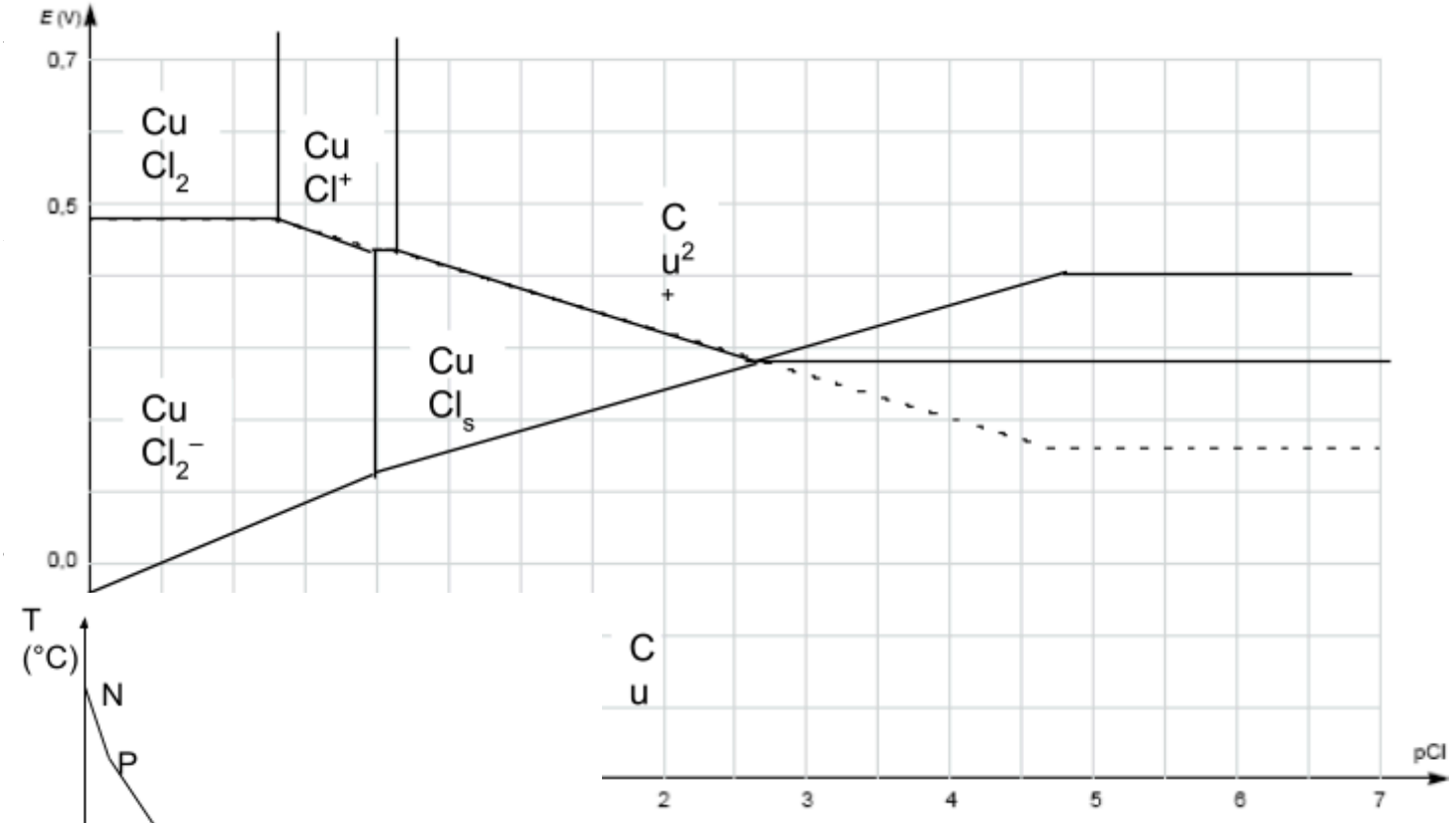
Dissolution de l'oxyde en présence d'ammoniac : $Cu_2O + 4 NH_3 + H_2O = 2 Cu(NH_3)_2^+ + 2 OH^-$

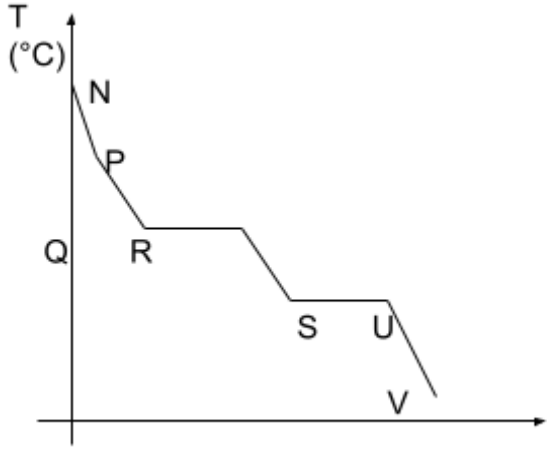
Oxydation de l'ion complexe incolore en un ion complexe coloré (bleu !) :

$2 Cu(NH_3)_2^+ + \frac{1}{2} O_2 + 4 NH_3 + H_2O = 2 Cu(NH_3)_4^{2+} + 2 OH^-$

Bilan : $\mathbf{O_2 + 8 NH_3 + 2 H_2O + 2 Cu = 2 Cu(NH_3)_4^{2+} + 4 OH^-}$

Annexe





…tymite au détriment de la cristobalite (la masse de liquide reste …53%) ;

…stal de cristobalite ;

…ue de la tridymite au détriment de la phase liquide qui disparaît …

… A ;

… de S à U, co-cristallisation de A et de B_t au détriment du liquide de composition eutectique (49,5%) ; au point U, disparition du liquide.

II.A.5) Théorème des moments à T = 1368°C :



donc $\frac{m_{sol}}{m_{liq}} = \frac{IS}{SB_t} = \frac{70-100}{70-100} = 0{,}68$

II.A.6) On observe un palier de température à 1368°C, sur la courbe de refroidissement isobare (segment S-U) car la variance réduite du système est nulle.
Calcul : n = 4 constituants physico-chimiques (A_{liq}, B_{liq}, A_{sol} et $B_{t\,sol}$)
k = 2 changements d'états linéairement indépendants ($A_{liq} = A_{sol}$ et $B_{liq} = B_{t\,sol}$)
r = 0 (pas de relations particulières entre paramètres intensifs)
Il y a donc c = 2 constituants indépendants et 3 phases (2 solides et 1 liquide)
La variance générale est donc égale à 1 et la variance réduite égale à 0 car P est fixée.

II.A.7) Après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser (du point U au point V) si on continue à refroidir car : n = 2 constituants physico-chimiques (A_{sol} et $B_{t\,sol}$)
k = 0 changements d'états linéairement indépendants
r = 0
Il y a donc c = 2 constituants indépendants et 2 phases solides.
La variance générale est donc égale à 2 et la variance réduite égale à 1 car P est fixée. La température est donc « libre d'évoluer ».
II.A.8) À 1280°C, il y a deux phases solides et globalement, en masse 70% de $B_{t\,sol}$ et 30% de A_{sol}.

II.A.9) L'existence du segment horizontal à 1470 °C sur la figure 1, correspond à l'équilibre allotropique $B_{c\,sol} = B_{t\,sol}$.

II.B - Système silicate monocalcique - aluminate monocalcique

II.B.1) La gehlénite est un composé défini. Notons S le silicate et A l'aluminate alors $\mathbf{G = S_u A_v}$ tel que $0{,}57 = vM_A / (vM_A + uM_S)$ avec M_A = 158 g.mol^{-1} et M_S = 116 g.mol^{-1}.
On trouve u = v donc
G = SA = (SiO_2, CaO)(Al_2O_3, CaO)
G = (2CaO, SiO_2, Al_2O_3).
Soit **x = 2, y = z = 1**.

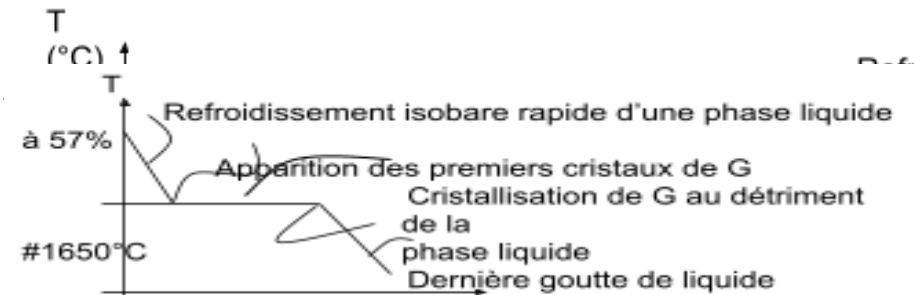
Plage	Nombre de phases	Nature de la phase	Composition
1	2	Liquide	S + A
		Solide	W (silicate wollastonite)
2 et 5	2	Liquide	S + A
		Solide	G
3	2	Solide	G
		Solide	W
4	2	Solide	G
		Solide	PW (silicate pseudo-wollastonite)
6	2	Liquide	S + A
		Solide	A
7	2	Solide	A
		Solide	G

II.B.2) Nature des phases dans les plages 1 à 7 avec les notations :

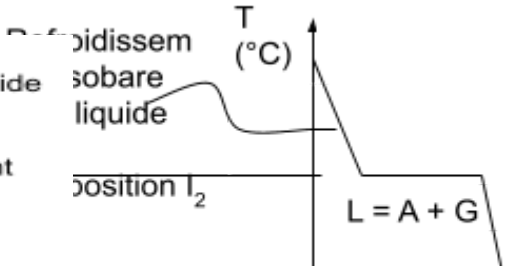
S = SiO_2, CaO ; A = Al_2O_3, CaO

II.B.3) Courbes de refroidissement :

Mélange de composition I_1 :



Mélange de composition I_2 :



II.C - Application au travail du verre

II.C.1) Les composés définis sont de la forme : C = $(Na_2O)_x(SiO_2)_y$ donc % = $yM(SiO_2) / (yM(SiO_2) + xM(Na_2O))$.
Or $M(SiO_2) = 60$ g.mol^{-1} et $M(Na_2O) = 62$ g.mol^{-1}.

C_1 est tel que $0,32 = 60y / (60y + 62x)$ soit $x = 2y$ donc $C_1 = 2Na_2O, SiO_2$
C_2 est tel que $0,50 = 60y / (60y + 62x)$ soit $x = y$ donc $C_2 = Na_2O, SiO_2$
C_3 est tel que $0,66 = 60y / (60y + 62x)$ soit $2x = y$ donc $C_3 = Na_2O, 2SiO_2$
C_4 est tel que $0,76 = 60y / (60y + 62x)$ soit $3x \# y$ donc $C_4 = Na_2O, 3SiO_2$

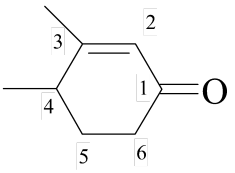
II.C.2) Nature de phases dans les plages numérotées 7 à 10 :

Plage	Nombre de phases	Nature de la phase	Composition
7	2	Solide	SiO_2 = quartz
		Solide	C_3
8	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	SiO_2 = cristobalite
9	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	SiO_2 = tridymite
10	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	SiO_2 = quartz

II.C.3) Le travail du verre s'effectue en phase liquide donc au dessus de 1713°C si on part de SiO_2 pur sous forme de quartz.
En ajoutant Na_2O, la température de fusion suit le liquidus. La plus petite température (# 800°C) correspond à un mélange eutectique de composition environ égale à 72% SiO_2.

Partie III - Synthèse d'une essence d'iris

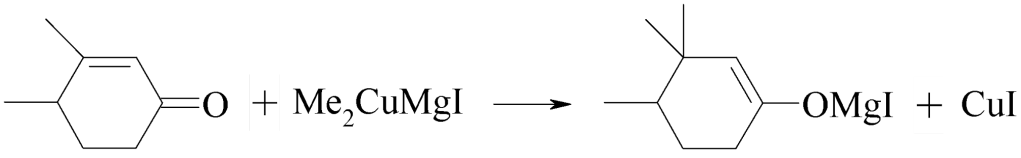
III.A -

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

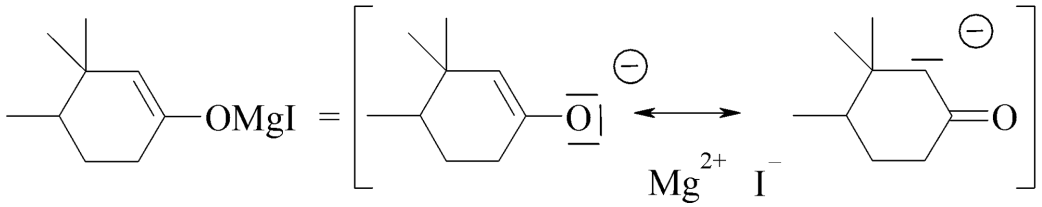
. Le composé possède un unique atome asymétrique C4.

III.A.2)
a) Formation de l'organocuprate de magnésium : $2\ MeMgI + CuI = Me_2CuMgI + MgI_2$
On remarque que "MgI^+" joue le rôle de Li^+.

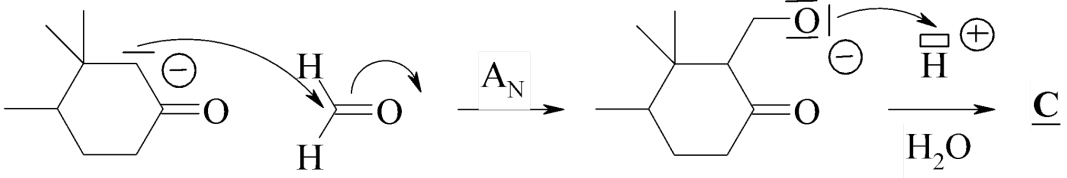
b) L'action de cet organométallique sur l'énone initiale est régiosélective : A_N-1,4.

Bilan réactionnel associé : 

III.A.3) L'intermédiaire obtenu est un nucléophile (c'est un énolate). En effet en considérant la liaison Mg–O ionique on peut écrire :

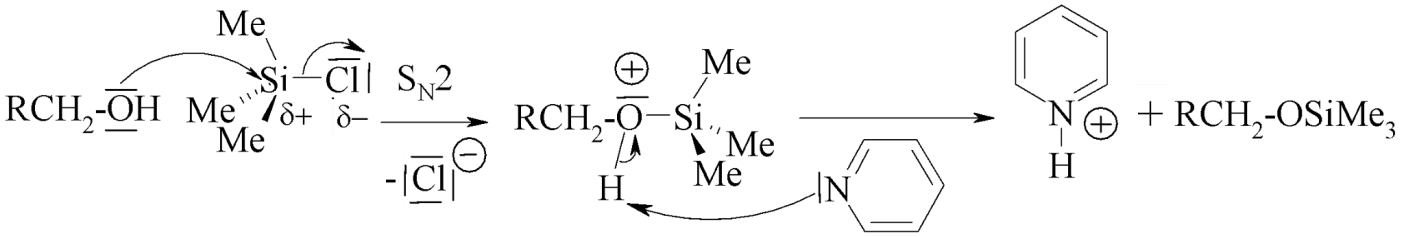


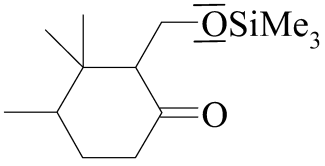
La réaction qui conduit à **C** est une Addition nucléophile suivie d'hydrolyse douce à froid.



III.A.4)

a) Action d'un alcool RCH_2OH sur le chlorure de triméthylsilyle : S_N2 suivie d'une déprotonation par la pyridine. Analogie avec la formation d'un étheroxyde à partir d'un alcool et d'un RCl.



Formule de **E** = 

.

b) La pyridine sert à déprotoner l'étheroxyde en formation (voir mécanisme plus haut). Elle capte HCl formé en terme de bilan et rend la réaction quantitative.

$RCH_2–OH + Me_3SiCl = RCH_2–O–SiMe_3 + HCl$

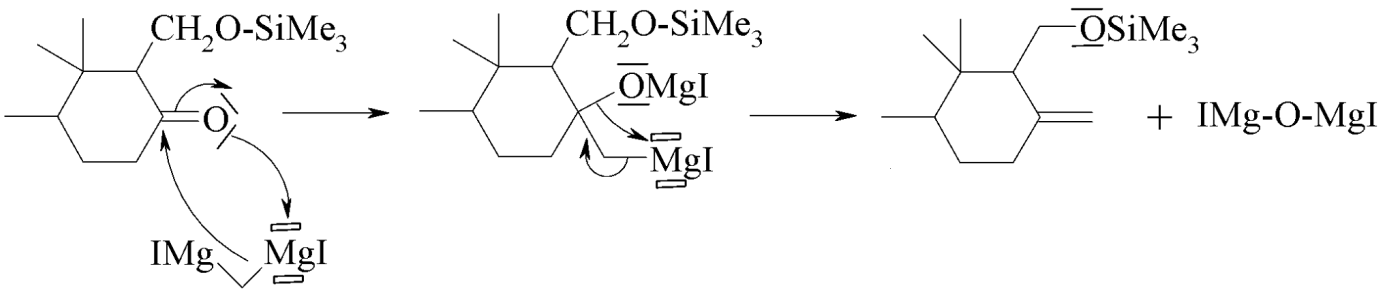
HCl + Pyridine = Chlorure de pyridinium.

III.A.5)

a) Synthèse d'un organomagnésien mixte bi-fonctionnel :

$CH_2I_2 + 2\ Mg = CH_2Mg_2I_2$ ou I–Mg–CH_2–Mg–I = **M**

b) Action de **M** sur **E** : action d'un RMgX sur C=O.

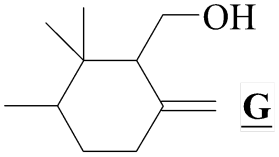


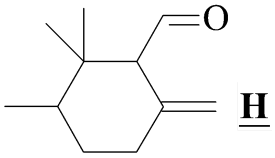
Le passage à l'éther silylé a permis de protéger la fonction alcool primaire et l'utilisation de l'organomagnésien (sinon il y aurait eu réaction acido-basique entre l'organomagnésien et la fonction protique).

c) Pour obtenir **M** on aurait pu utiliser une réaction de Wittig par ajout de l'ylure de phosphore $Ph_3P{=}CH_2$.

III.B -

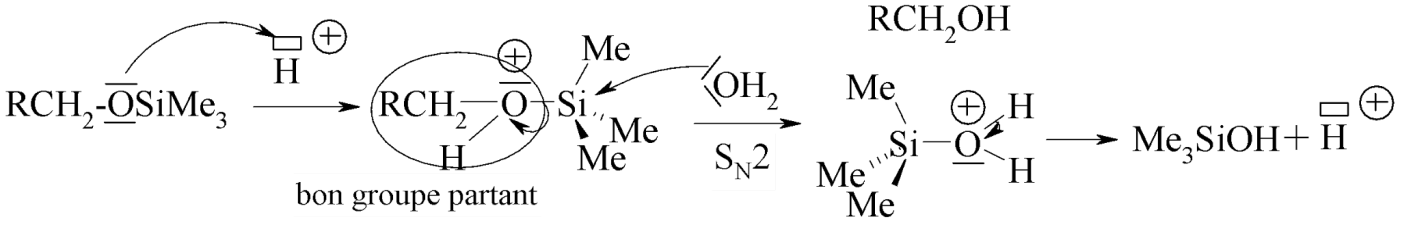
III.B.1) Formules de **G** et **H** :





.

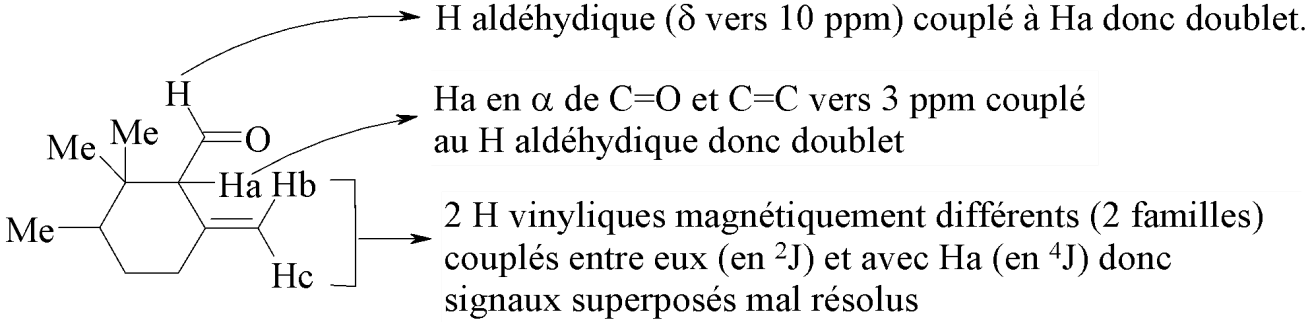
III.B.2) Hydrolyse de **F** en **G** : Notons **F** = $RCH_2{-}O{-}SiMe_3$



Le mécanisme est analogue à l'hydrolyse acide d'un étheroxyde.
Le milieu doit être acide pour former le groupe partant. Les protons sont des catalyseurs car ils sont régénérés à la dernière étape.
Toutefois, ici, le milieu est faiblement acide pour éviter l'hydratation de la C=C contenue dans **F**.

III.B.3) **G** → **H** est une oxydation douce de la fonction alcool primaire (réactif de Sarrett ou analogue).

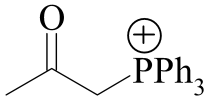
III.B.4) Spectre de RMN ^1H de **H** :



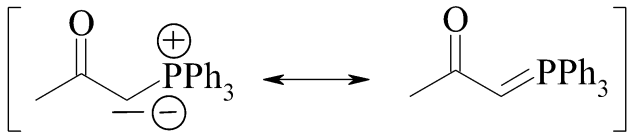
III.C -

III.C.1)

a) Formules de **I** :



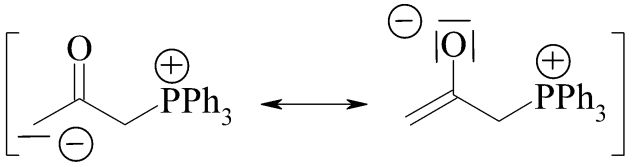
et **J** :



b) La réaction donnant **I** est une S_N2.

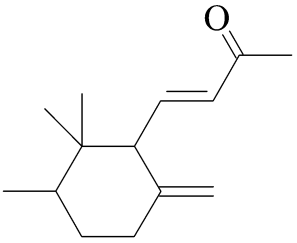
c) L'isopropylamidure de lithium est une base forte encombrée donc peu nucléophile. Elle sert à déprotonner **I** en **J**.

d) C'est le proton le plus acide de **I** qui réagit (en α de C=O et du phosphonium).
Autrement dit **J** est la base la plus stable (conjugaison de 6 électrons sur 5 atomes) tandis que **J'** xest conjugué sur 3 atomes seulement (4 électrons).



III.C.2)

a) Formule de **K** :



b) La réaction qui transforme **H** en **K** est une réaction de Wittig.

III.C.3) La détermination de la formule de peut-être réalisée comme suit :
a) Le produit **K** donne avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine un solide donc **K** présente une fonction aldéhyde ou cétone C=O.

b) A priori C=O donne une bande d'élongation vers 1720 cm^{-1} mais ici le nombre d'onde est abaissé grâce à la conjugaison donc on attribue 1692 cm^{-1} à C=O conjuguée.
A priori C=C donne une bande de vibration vers 1650 cm^{-1} donc ici on attribue 1671 cm^{-1} à C=C non conjuguée et 1645 cm^{-1} à C=C conjuguée.

c) Spectre de RMN ^1H du produit **K** :

