

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) : $\underline{2 \text{ Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}}$.

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

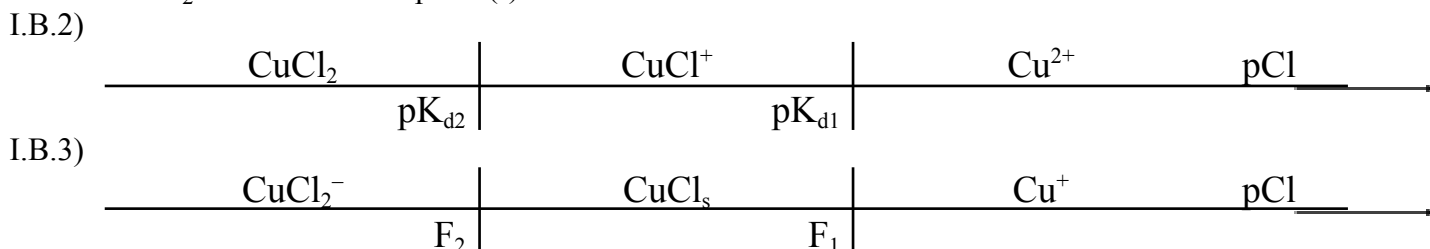
I.A.3) On constate que les **ions cuivre (I) sont instables** dans l'eau et se dismutent.

I.B - Influence des ions chlorure

I.B.1) CuCl^+ : ion chlorocuivre (II)

CuCl_2 : dichlorocuivre (II)

CuCl_2^- : ion dichlorocuprate (I)



Les frontières sont telles que pour :

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

I.B.4) Étude de $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$

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

$4,7 > \text{pCl} > 0$ le couple majoritaire est $\text{CuCl}_s / \text{Cu}$
 si on garde Cu^+ / Cu avec $[\text{Cu}^+] = K_{s1} / [\text{Cl}^-]$ alors
 $E_1 = E^\circ_1 - 0,06 \text{ pK}_{s1} + 0,06 \text{ pCl}$
 $\underline{E_1 = 0,12 + 0,06 \text{ pCl}}$

$0 > \text{pCl}$ le couple majoritaire est $\text{CuCl}_2^- / \text{Cu}$
 si on garde Cu^+ / Cu , il faut tenir compte de : $\text{CuCl}_2^- = \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$ K_{s1} / K_{s2}
 soit $[\text{Cu}^+] = K_{s1} * C_{tr} / K_{s2} * [\text{Cl}^-]^2$
 alors
 $E_1 = E^\circ_1 + 0,06 (\text{pK}_{s2} - \text{pK}_{s1}) - 0,06 \text{ pC}_{tr} + 0,12$
 $\underline{E_1 = 0,12 + 0,12 \text{ pCl}}$

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

$\text{pCl} < -0,7$	: $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}_2^-$	$-0,7 < \text{pCl} < 0$	: $\text{CuCl}^+/\text{CuCl}_2^-$
$0 < \text{pCl} < 0,1$	: $\text{CuCl}^+/\text{CuCl}_s$	$0,1 < \text{pCl} < 4,7$	: $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}_s$
$4,7 < \text{pCl}$	: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$		

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

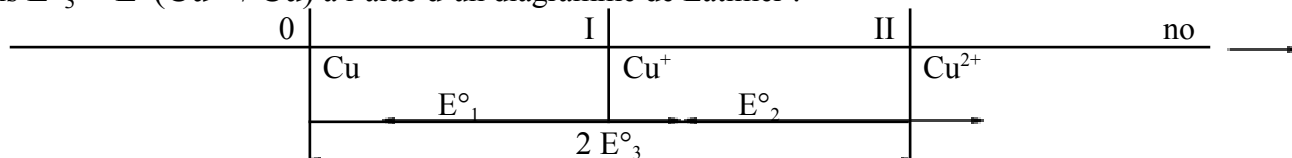
I.B.7)

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 $E^\circ_3 = E^\circ(Cu^{2+} / Cu)$ à l'aide d'un diagramme de Latimer :



On a donc : $E^\circ_3 = \frac{1}{2} (E^\circ_1 + E^\circ_2) = 0,34V$

$Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$ $E_3 = E^\circ_3 + 0,03 \log C_{tr} = 0,28 V = E(A)$.

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 $[Cl^-] > 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
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 ($E^\circ(NO_3^-/NO(g)) > E_1$) 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 : **$3 Cu + NO_3^- + 4 H^+ + 6 Cl^- = 3 CuCl_2^- + NO(g) + 2 H_2O$**

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



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 : **$CuCl_s + 2 NH_3 = Cu(NH_3)_2^+ + Cl^-$**

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

$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2O$

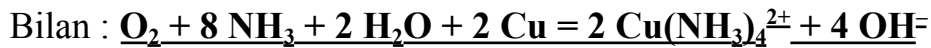
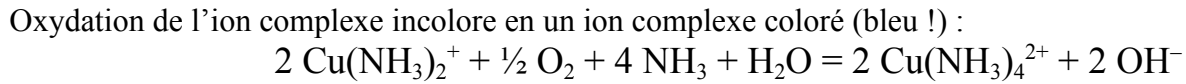
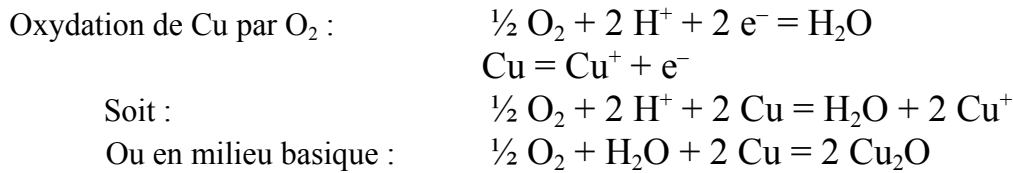
$Cu(NH_3)_2^+ + 2 NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + e^-$

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

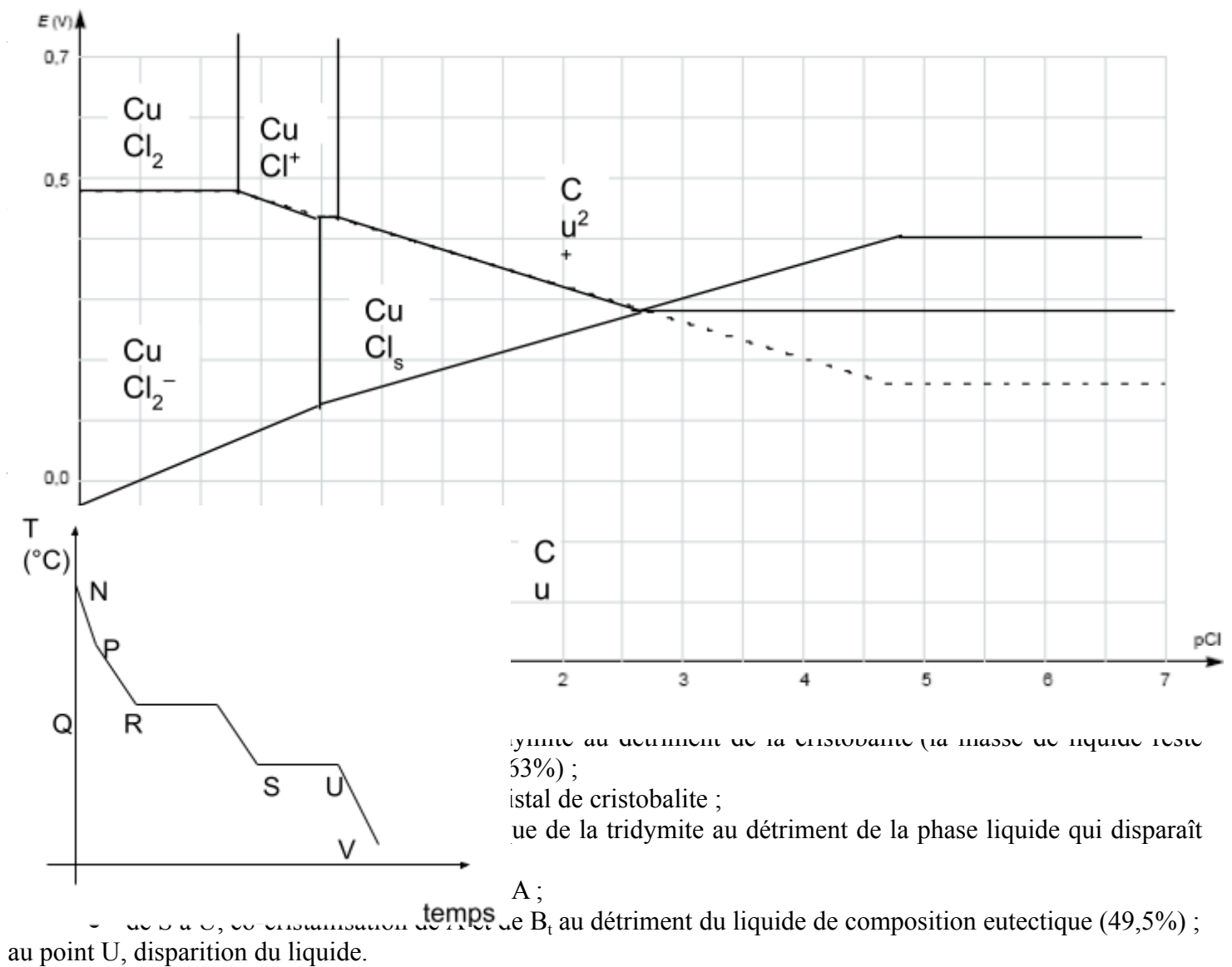
I.C.4) À pH = 0, on peut comparer les E° des couples.

$E^\circ(O_2 / H_2O) > E^\circ(Cu^+ / Cu)$ 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 :



Annexe



II.A.5) Théorème des moments à $T = 1368^{\circ}\text{C}$:

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

donc

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 $G = S_u A_v$ tel que $0,57 = vM_A / (vM_A + uM_S)$ avec $M_A = 158 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_S = 116 \text{ g.mol}^{-1}$.

On trouve $u = v$ donc

$G = SA = (\text{SiO}_2, \text{CaO})(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO})$

$G = (2\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Soit $x = 2$, $y = z = 1$.

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

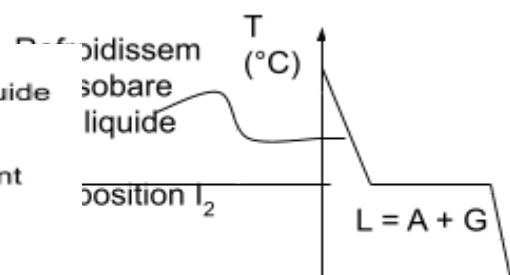
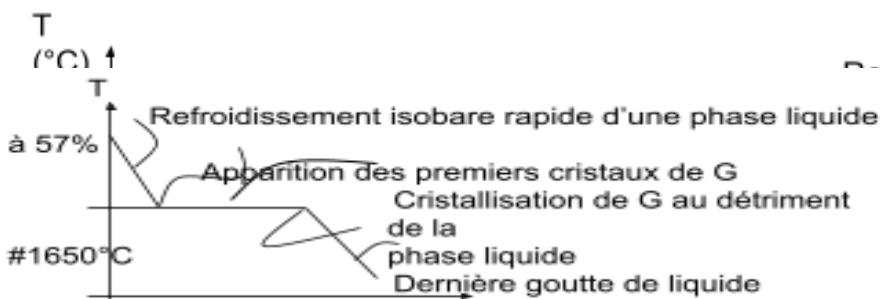
Page	Nombre de phases	Nature de la phase	Composition
1	2	Liquide	S + A
		Solide	W (silicate wollastonite)
2 et 5	2	Liquide	S + A
		Solide	G
3	2	Solide	G
		Solide	W
4	2	Solide	G
		Solide	PW (silicate pseudo-wollastonite)
6	2	Liquide	S + A
		Solide	A
7	2	Solide	A
		Solide	G

$S = \text{SiO}_2, \text{CaO}$; $A = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$

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 $M(SiO_2) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Na_2O) = 62 \text{ g.mol}^{-1}$.

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 $3x \neq y$ donc $C_4 = Na_2O, 3SiO_2$

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

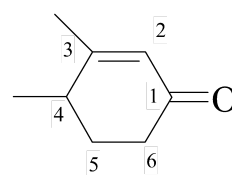
Plage	Nombre de phases	Nature de la phase	Composition
7	2	Solide	$SiO_2 = \text{quartz}$
		Solide	C_3
8	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	$SiO_2 = \text{cristobalite}$
9	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	$SiO_2 = \text{tridymite}$
10	2	Liquide	$SiO_2 + Na_2O$
		Solide	$SiO_2 = \text{quartz}$

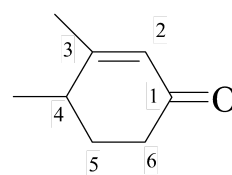
II.C.3) Le travail du verre s'effectue en phase liquide donc au dessus de 1713°C si on part de SiO_2 pur sous forme de quartz.

En ajoutant Na_2O , la température de fusion suit le liquidus. La plus petite température ($\approx 800^\circ\text{C}$) correspond à un mélange eutectique de composition environ égale à 72% SiO_2 .

Partie III - Synthèse d'une essence d'iris

III.A -



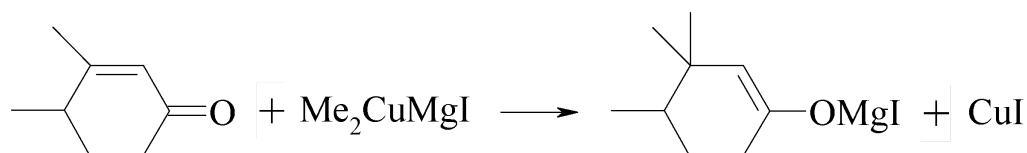
III.A.1) Formule topologique de la 3,4-diméthylcyclohex-2-èn-1-one : . Le composé possède un unique atome asymétrique C4.

III.A.2)

a) Formation de l'organocuprate de magnésium : $2 \text{ MeMgI} + \text{CuI} = \text{Me}_2\text{CuMgI} + \text{MgI}_2$

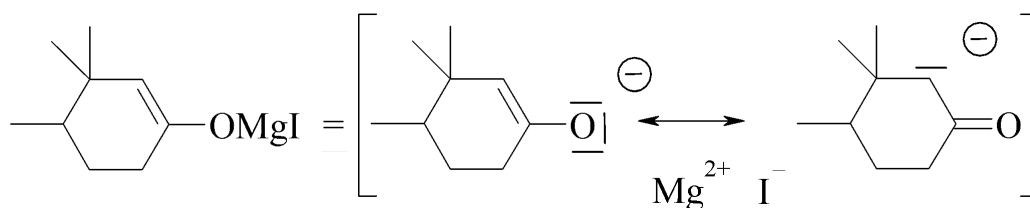
On remarque que " MgI^+ " joue le rôle de Li^+ .

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

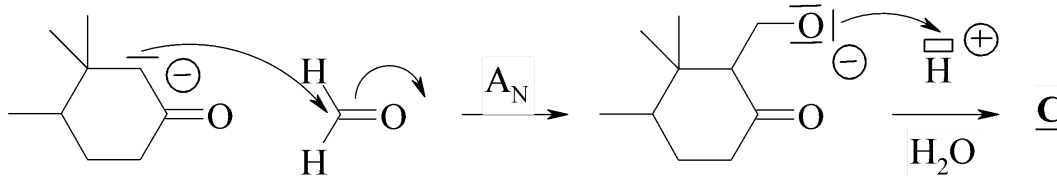


Bilan réactionnel associé :

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 :

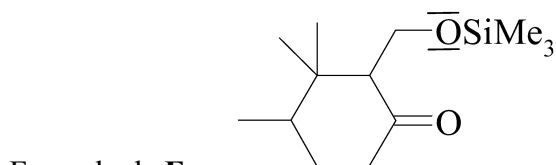
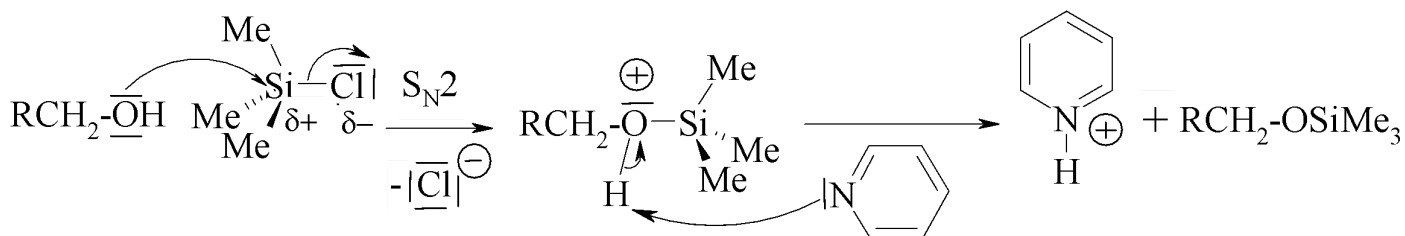


La réaction qui conduit à **C** est une Addition nucléophile suivie d'hydrolyse douce à froid.



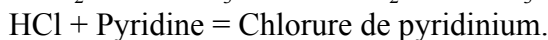
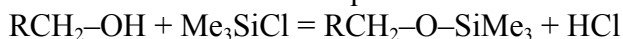
III.A.4)

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 .



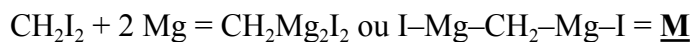
Formule de **E** =

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.

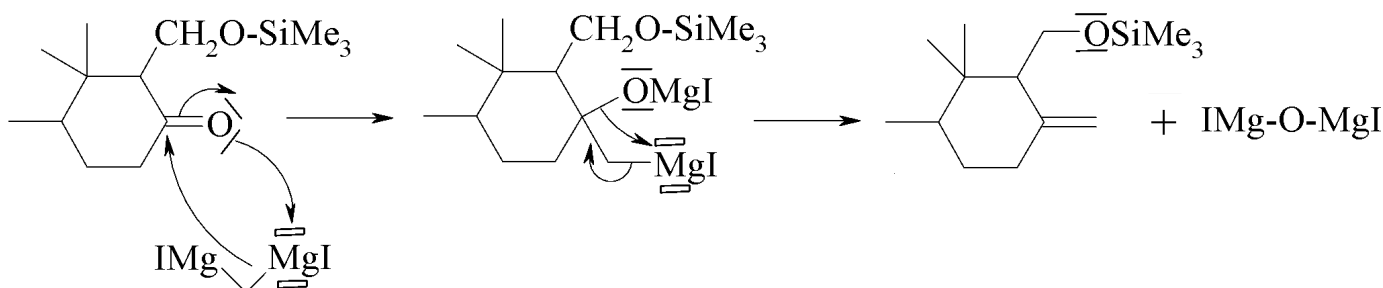


III.A.5)

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



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).

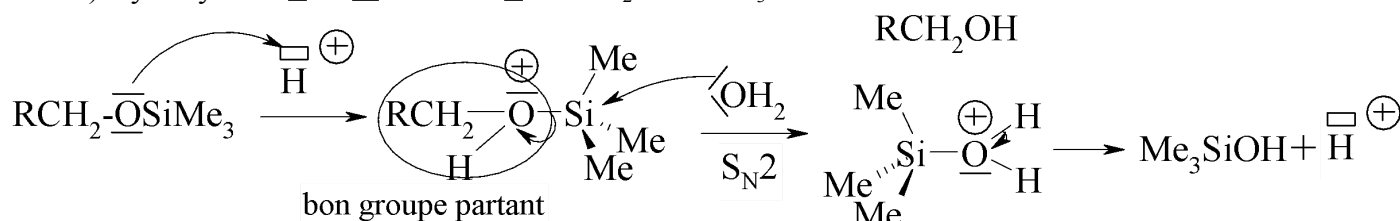
c) Pour obtenir **M** on aurait pu utiliser une réaction de Wittig par ajout de l'ylure de phosphore $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

III.B -



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

III.B.2) Hydrolyse de **F** en **G** : Notons **F** = $\text{RCH}_2\text{-O-SiMe}_3$



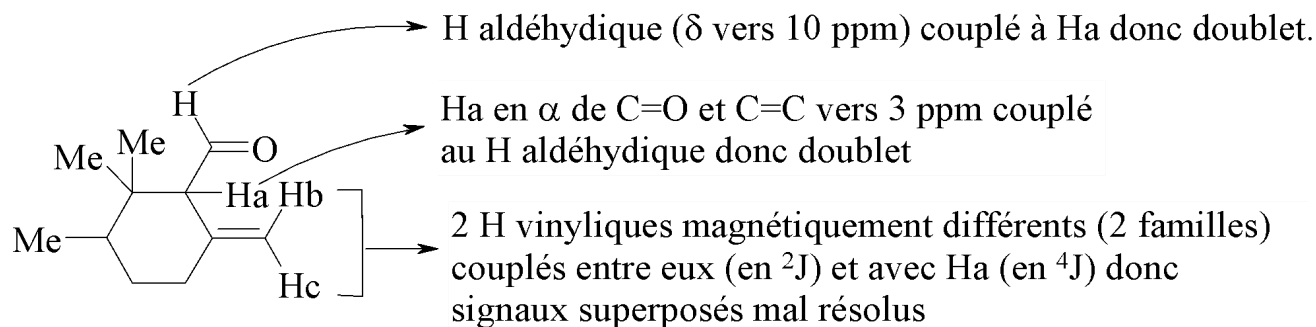
Le mécanisme est analogue à l'hydrolyse acide d'un étheroxyde.

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 $\text{C}=\text{C}$ contenue dans **F**.

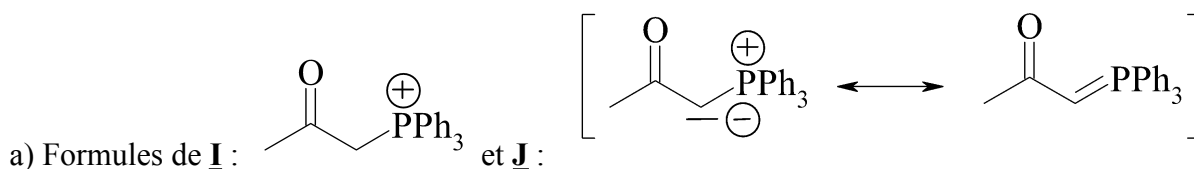
III.B.3) **G** $\rightarrow$ **H** est une oxydation douce de la fonction alcool primaire (réactif de Sarrett ou analogue).

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



III.C -

III.C.1)

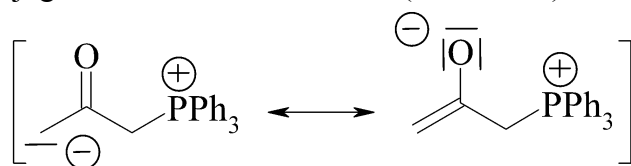


b) La réaction donnant **I** est une $\text{S}_{\text{N}}2$.

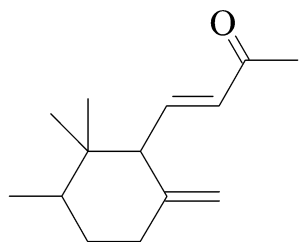
c) L'isopropylamidure de lithium est une base forte encombrée donc peu nucléophile. Elle sert à déprotonner **I** en **J**.

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)



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

a) Formule de **K** :

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** :

1 H vinylique vers 5 ppm
couplé à Hb ($J = 15,5\text{ Hz}$)
et couplé à Hc ($J = 8,7\text{ Hz}$)
donc double doublet à 6,90 ppm

3H, en α de C=O non couplés
donc $\delta = 2,12\text{ ppm}$

1 H vinylique vers 5 ppm couplé
uniquement à Ha donc doublet donc
 $\delta = 5,94\text{ ppm}$; on trouve bien une
valeur de couplage $J_{ab} = J_{trans} = 15,5\text{ Hz}$

1 H couplé à Ha ($J = 8,7\text{ Hz}$)
donc doublet à 2,58 ppm

2 H vinyliques vers 5 ppm formant deux
familles couplées entre elles ; signal mal
résolu à 4,68-4,61 ppm