

CCP Chimie 2 PC 2002 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Thomas Tétart (ENS Cachan) ; il a été relu par Mickaël Profeta (ENS Cachan) et Alexandre Hérault (ENS Cachan).

La première partie de ce sujet est consacrée aux courbes intensité-potentiel et à la chimie des solutions, la seconde à la chimie organique.

- La première partie débute par une étude générale (proche du cours) des courbes intensité-potentiel, puis s'intéresse à l'électrode d'argent et aux réactions ayant lieu à sa surface. L'énoncé introduit la notion de couche de diffusion et fait calculer des valeurs remarquables dans des cas spécifiques.

Dans un deuxième temps, on applique ces idées à la mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène libéré par une cellule vivante soumise à un stress oxydatif.

Enfin, le sujet étudie les propriétés acido-basiques de l'adrénaline, tant du point de vue structural et qu'au niveau de sa mise en solution. Cette partie se termine sur le dosage simulé de l'adrénaline par la soude en présence d'ion nickel (II).

- La seconde partie continue dans le domaine de la biologie avec l'étude de la synthèse d'un précurseur de la progestérone. On commence par une étude stéréochimique et quelques questions de spectroscopie infrarouge. Ensuite, on s'intéresse à un processus d'ouverture-fermeture de cycle permettant la synthèse d'une partie du précurseur.

On aborde alors quelques notions de chimie organique telles que la réaction de Wittig et la protection des cétones ; l'énoncé propose notamment l'étude d'un spectre RMN.

Enfin, le sujet entre plus particulièrement dans la formation des différents cycles du précurseur par addition « en cascade » de doubles liaisons sur des carbocations.

Indications**Partie A**

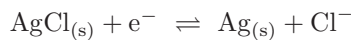
- A.I.1.a Justifier le fait que le potentiel de l'électrode est invariant.
- A.I.1.b Un voltmètre a une résistance interne très grande.
- A.I.1.d Il n'y a pas de palier de diffusion pour un solvant.
- A.I.2.a Trouver la fonction affine qui donne [Red] en fonction de x .
- A.I.2.b La diffusion est le facteur limitant.
- A.I.3.c On est dans le cas où $\delta_{\text{diff}} \ll r$.
- A.II.2.a L'intensité est la dérivée de la charge par rapport au temps.
- A.III.1.b Trouver le site protonable de AH_2 .
- A.III.2.a Ne pas oublier de vérifier que les réactions secondaires sont négligeables.
- A.III.2.b Trouver une condition sur le rapport des constantes.
- A.III.3.b Il y a une erreur d'énoncé. Prendre $[\text{Ni}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Partie B

- B.I.3 Les hydrogènes de la jonction sont de part et d'autre du plan moyen des deux cycles.
- B.I.4 Comparer la force des liaisons.
- B.III.1 S'aider des constantes de couplage.
- B.IV.3 Il y a de l'acide méthanoïque dans le milieu.
- B.V.2 Le carbone 17 porte une fonction ester.

Partie A**Partie I****I.1 Généralités sur les courbes intensité de courant-potentiel (courbes intensité-potentiel)**

I.1.a L'électrode $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}_{(\text{aq})}(1 \text{ mol.L}^{-1})$ est considérée comme une électrode de référence si la composition des différentes phases composant l'électrode est fixe. La solution est à 1 mol.L^{-1} : on considère cette concentration constante, le temps de l'expérience. Par conséquent, la relation de Nernst pour le couple $(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})$ donne



$$E_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{AgCl}_{(s)}}}{a_{\text{Ag}_{(s)}} a_{\text{Cl}^-}} \right)$$

Or, le métal argent et le chlorure d'argent sont purs dans leur phase, donc

$$a_{\text{Ag}_{(s)}} = 1 \quad \text{et} \quad a_{\text{AgCl}_{(s)}} = 1$$

On assimile l'activité à la concentration pour l'ion chlorure, donc

$$a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où

$$E_{\text{électrode}} = E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = C^{\text{te}}$$

Le potentiel de l'électrode étant constant, c'est une électrode de référence.

Pour déterminer le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.), il faut calculer $E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})}$. Comme il y a unicité du potentiel en solution, on égalise les potentiels des couples $(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})$ et $(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})$.

$$E_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})}$$

$$E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{AgCl}_{(s)}}}{a_{\text{Ag}_{(s)}} a_{\text{Cl}^-}} \right) = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}_{(s)}}} \right)$$

donc
$$E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-})$$

soit
$$E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (10) \text{pKs}_1$$

$$E_{\text{électrode}} = E^\circ_{(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})} = 0,19 \text{ V}$$

Il existe une autre condition pour que l'électrode soit de référence : il faut que les échanges d'espèces chargées à travers les diverses interfaces soient rapides afin de pouvoir considérer l'électrode à l'équilibre. En effet, la relation de Nernst n'est valable que pour une solution à l'équilibre.

I.1.b Si un courant passe à travers l'électrode de référence, alors son potentiel est modifié à cause de la réaction ayant lieu à l'électrode, entraînant notamment la modification de la concentration en ions chlorure. L'électrode ne peut donc plus servir d'électrode de référence.

Seules les branches de l'électrode de référence et du millivoltmètre sont parcourues par des courants d'intensité nulle ou quasi nulle.

L'électrode indicatrice est constituée d'un métal noble, le **platine**.

I.1.c Un système rapide est un système pour lequel les échanges électroniques sur l'électrode sont rapides. Dès l'application d'un potentiel à l'électrode, même proche du potentiel d'équilibre du couple considéré, celle-ci est parcourue par un courant important.

Un système lent est un système pour lequel les échanges électroniques à l'électrode sont lents. En effet, jusqu'à l'application d'un potentiel seuil, les courants traversant l'électrode sont extrêmement petits. Au-delà de cet écart, que l'on appelle surtension, le courant prend des valeurs mesurables. Un système lent est donc caractérisé par un courant nul sur une certaine plage de potentiel autour du potentiel d'équilibre.

La nature rapide ou lente d'un couple dépend aussi de l'électrode où se font les réactions. Par exemple, le couple (H^+/H_2) est rapide sur électrode de platine et lent sur électrode de mercure.

Si la réaction d'oxydoréduction conduit à d'importantes modifications structurales, le couple est en général lent.

Par convention, le courant anodique est choisi positif.

Allure des courbes intensité-potentiel :

