

CCP Chimie 2 PC 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Élodie Bonnaud-Morin (professeur agrégé); il a été relu par Alexandre Héroult (professeur en CPGE) et Mickaël Profeta (professeur en CPGE).

Le sujet comporte deux grandes parties indépendantes, l'une de chimie générale, l'autre de chimie organique. L'usage de la calculatrice était interdit le jour de l'épreuve.

- La première partie s'intéresse à la métallurgie du nickel, bon prétexte pour réunir des questions sur la thermodynamique de l'oxydoréduction, l'électrochimie et les diagrammes binaires liquide-solide. La première sous-partie, proche du cours, aborde la pyrométallurgie du nickel; la deuxième propose l'étude d'une solution solide cuivre-zinc pouvant être obtenue par pyrométallurgie (diagramme binaire, thermochimie des mélanges et cristallographie); enfin, la troisième sous-partie allie chimie des solutions et cinétique d'oxydoréduction pour proposer un procédé de protection des métaux contre la corrosion par nickelage.
- La seconde partie propose l'étude de certaines étapes de la synthèse d'une asbestinine, qui est une métabolite corallienne. La première sous-partie développe la synthèse d'un époxy-alcool par oxydation d'un alcène par l'acide hypochloreux, avant d'aborder la réactivité des amines et des organomagnésiens mixtes. La deuxième sous-partie commence par l'étude d'un protocole expérimental avant d'aborder l'oxydation d'un alcène par les ions periodate puis, selon un cheminement classique, les réactions d'aldolisation croisée, et réaction de Wittig. Cette sous-partie permet en outre de détailler différentes méthodes de protection nécessaires à la synthèse. Une réflexion sur les données spectroscopiques, IR et RMN d'un des intermédiaires de synthèse y est également demandée. Enfin, la troisième sous-partie commence par l'utilisation d'une réaction de Diels-Alder pour former un macrocycle et se termine par des questions très classiques sur l'oxydation des alcènes et la réduction des alcools.

Tout en restant pour sa majeure partie classique, ce sujet permet d'aborder un large éventail des programmes de chimie générale et organique de PC et de PCSI. Lorsque la théorie abordée est moins classique (théorie des mélanges), les questions guident efficacement le raisonnement. Il y a cependant quelques démonstrations et calculs exigeants qui peuvent prendre beaucoup de temps si l'on hésite trop. Il fallait donc être rapide et précis pour valoriser au mieux sa copie et, en particulier, connaître le cours de chimie organique sur le bout des doigts.

INDICATIONS

Partie A

- A.I.9 Un équilibre est d'autant plus favorable que son enthalpie libre est fortement négative.
- A.I.11 Cette question est calculatoire et nécessite de procéder à une différentiation logarithmique. Il est raisonnable de se demander si l'on traite cette question un jour d'épreuve.
- A.II.3 Penser à utiliser la conservation de la matière, la quantité de matière totale du système en A et B étant de 1 mol. Cela a une conséquence sur la variation de quantité de matière de chacun des constituants.
Si vous faites attention à l'homogénéité des relations proposées par l'énoncé, rappelez-vous qu'il y a un facteur 1 mol devant chaque potentiel chimique.
- A.II.4 Utiliser la définition de la dérivée d'une fonction et en tirer l'équation de la tangente à la courbe en un point donné. Cette tangente croise des droites verticales en deux valeurs remarquables.
- A.II.7 Pour établir la position de l'extremum recherché, il faut procéder à l'analyse d'une fonction en remarquant que dans le cas où la quantité de matière totale est 1 mol, $n_A = x_A$, que l'on peut noter x , et alors $n_B = x_B = 1 - x$.
- A.II.9 Faire le lien entre S et une dérivée de G en revenant à l'identité thermodynamique si besoin.
- A.III.1 Ne prenez pas en compte la basicité des ions sulfate, vous ne trouveriez pas le résultat annoncé par l'énoncé... qui est donc faux.
- A.III.9 La définition de \mathcal{V}_{Ni} est la variation de l'épaisseur du dépôt, pas de son volume global. Ensuite, n'oubliez pas qu'il faut deux électrons pour réduire Ni^{2+} .
- A.III.10 Ne pas invoquer un phénomène de passivation ici ! On ne forme à aucun moment un oxyde de nickel.

Partie B

- B.I.4 Mécanisme similaire à celui de la dihalogénéation des alcènes.
- B.I.10 Comme pour les estérifications, les chlorures d'acyle sont plus réactifs que les acides carboxyliques.
- B.II.1.e HCO_3^- est un acide faible, le periodate une base faible.
- B.II.1.f Comme les températures de changement d'état des corps simples dépendent de la pression, leur ordre, pour deux composés différents, peut changer quand on abaisse la pression.
- B.II.1.g Un ddt (doublet de doublet de triplet) résulte de trois couplages successifs, avec dans l'ordre décroissant des constantes de couplage : un voisin (doublet), puis un autre voisin (doublet de doublet) et enfin deux voisins (ddt).
- B.II.5 Réaction de Wittig.
- B.III.2 N'y aurait-il pas un diène et un diénophile dans la même molécule ?

PARTIE A

I. La pyroméallurgie du nickel

A.I.1 Par définition de la constante d'équilibre, on a, pour la réaction (1) :

$$\Delta_r G_1^\circ + RT \ln K_1^\circ = 0$$

Avec, d'après la loi d'action des masses pour (1),

$$K_1^\circ = \frac{P^\circ}{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}$$

| L'activité des solides purs dans leur phase est égale à 1.

d'où finalement
$$\ln \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}{P^\circ} = \frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}$$

soit
$$P(\text{O}_2)_{\text{eq}} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right)$$

Cette pression partielle à l'équilibre porte le nom de **pression de corrosion**.

A.I.2 Par définition de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T) - RT \ln \frac{P^\circ}{P(\text{O}_2)}$$

soit
$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln P(\text{O}_2)$$

Le sens d'évolution spontanée du système est donné par le signe de l'affinité chimique. Pour mener cette étude, utilisons l'expression de $\Delta_r G_1^\circ(T)$ établie à la question précédente :

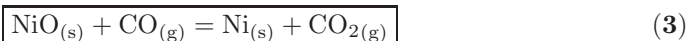
$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}} \right)$$

- Si $P(\text{O}_2) > P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ alors $\mathcal{A} > 0$: le système évolue spontanément dans le sens direct de (1) (corrosion du nickel).
- Si $P(\text{O}_2) < P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ alors $\mathcal{A} < 0$: le système évolue spontanément dans le sens indirect de (1) (réduction du nickel (I)).
- Si $P(\text{O}_2) = P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$, alors $\mathcal{A} = 0$ et le système est à l'équilibre.

A.I.3 À 300 K, la pression partielle en dioxygène dans l'air est de l'ordre de 0,20 bar. $P(\text{O}_2)$ est donc très supérieure à $P(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 4.10^{-76}$ bar d'après l'énoncé. En accord avec la question précédente, le système évolue spontanément dans le **sens de l'oxydation du barreau de nickel** exposé à l'air.

En pratique, aucune transformation chimique n'est observée. Il s'est certainement formé une couche superficielle d'oxyde de nickel empêchant la diffusion du dioxygène au sein du réseau cristallin du nickel. Il s'agit d'un phénomène de **passivation**.

A.I.4 L'équation de réduction de NiO est :



A.I.5 Puisque la réaction (3) peut s'obtenir selon la combinaison linéaire des réactions (1) et (2),

$$(3) = \frac{(2) - (1)}{2}$$

d'où

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \frac{\Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)}{2}$$

A.I.6 La règle de Gibbs donne l'expression de la variance du système v en fonction du nombre de constituants indépendants du système chimique c et du nombre de phases non miscibles φ :

$$v = c + 2 - \varphi$$

où 2 reflète les variables intensives température et pression. Ici, le nombre total de constituants est 4 et ils sont reliés par une équation de réaction, celle de la réaction (3). Il y a donc $4 - 1 = 3$ constituants indépendants. Ensuite, le système est constitué de 3 phases : une phase gazeuse, la phase de $\text{NiO}_{(s)}$ et celle de $\text{Ni}_{(s)}$. Il reste donc

$$v = 3 + 2 - 3 = 2$$

Le système étudié est **divariant**. Deux paramètres intensifs sont nécessaires pour définir le système, par exemple la pression et la température, qui peuvent varier librement sans rompre cet équilibre.

En outre, la pression n'est pas ici un facteur d'équilibre car

$$\sum_{\nu_{i(g)}} = 0$$

La variance réduite v' du système est

$$v' = v - 1 = 1$$

A.I.7 À l'équilibre, on a

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -RT \ln(K_3^\circ(T)) = -RT \ln \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{CO})_{\text{eq}}}$$

soit

$$\ln \alpha_{\text{eq}} = \frac{\Delta_r G_3^\circ(T)}{RT}$$

A.I.8 La réaction (3) se déplace dans le sens de la réduction de NiO , correspondant au sens direct si $\mathcal{A} > 0$. Or, en notant Q le quotient de réaction,

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_3^\circ(T) - RT \ln Q$$

Puisque

$$Q = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} = \frac{1}{\alpha}$$

la condition $\mathcal{A} > 0$ s'écrit $-\Delta_r G_3^\circ(T) + RT \ln \alpha > 0$

d'où

$$\ln \alpha > \frac{\Delta_r G_3^\circ(T)}{RT} = \ln \alpha_{\text{eq}}$$