

Mines Chimie PC 2011 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Anna Venancio-Marques (ENS Lyon) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Cette épreuve comporte deux problèmes indépendants : l'un de chimie générale, l'autre de chimie organique. Le niveau est assez élevé et le sujet est très long.

- Le premier problème a pour thème l'hydroxylamine dont la formule est NH_2OH . Il est lui-même divisé en trois parties indépendantes.

Dans la première partie, on s'intéresse au tracé d'une courbe densité de courant-potentiel. Ce sont les connaissances sur les courbes intensité-potentiel qui sont mises à contribution ainsi que celles sur les solutions aqueuses, en particulier les équilibres d'oxydoréduction et les réactions acido-basiques ; une analyse d'un dosage acido-basique est faite en fin de partie et des calculs de pH sont demandés pour les équivalences.

Dans la deuxième partie, très courte et qualitative, on regarde la possibilité de réaliser la synthèse de l'hydroxylamine par une pile à combustible.

Dans la troisième et dernière partie, la plus longue, on réalise une étude cinétique de la réduction du diiode par l'hydroxylamine. Plusieurs mécanismes sont proposés et confrontés à la réalité expérimentale de façon à affiner à chaque fois le modèle en proposant des étapes supplémentaires. Cette partie de cinétique est très technique mais pas particulièrement difficile, car elle met en œuvre les méthodes classiques comme l'approximation des états quasi-stationnaires. Les calculs sont cependant assez longs et la plus grande attention est nécessaire. Comme souvent en cinétique, il convient également de simplifier au maximum la méthode pour ne pas avoir à manipuler des expressions trop lourdes.

- Le second problème traite de chimie organique en étudiant la synthèse d'un clérodane aux propriétés antiappétentes. Cette synthèse est assez longue et complexe ; les protocoles expérimentaux utilisés sont souvent très performants mais légèrement au-delà de ce que l'on peut attendre comme connaissance en chimie organique en classe préparatoire. Des indications sont cependant données de manière à nous mettre sur la voie. De nombreux mécanismes sont demandés et il convient souvent d'en proposer en se fondant sur des mécanismes du cours mais appliqués à des situations plus complexes. La spectroscopie est également mise à contribution, que ce soit par des données infrarouge ou RMN.

La longueur d'une telle épreuve vous permet de bien cibler le jour J les thèmes par lesquels vous souhaitez démarrer, de façon à vous mettre en confiance au fur et à mesure de votre avancée. N'oubliez pas qu'il n'est pas nécessaire de tout traiter pour avoir la note maximale. La difficulté globale assez élevée fait de ces problèmes d'excellents entraînements pour qui souhaite se préparer efficacement aux concours de haut niveau, pour lesquels la seule application du cours n'est pas suffisante et qui nécessitent une bonne réflexion et un approfondissement des notions vues en cours.

INDICATIONS

Premier problème

- 1 Il s'agit du montage à trois électrodes.
- 2 Il y a un palier lorsque les espèces sont consommées dès qu'elles arrivent à la surface de l'électrode.
- 3 NO_2 est à la fois un oxydant et un réducteur.
- 4 Comparer l'écart entre les potentiels standard à $\text{pH} = 0$ et apparents à $\text{pH} = 14$.
- 6 Utiliser les bandes du spectre IR.
- 9 Regarder les couples dans lesquels NO est l'oxydant.
- 10 H_2SO_4 est présent initialement et les réactions précédentes forment deux acides.
- 12 Identifier les espèces présentes et écrire la réaction prépondérante.
- 13 Il faut utiliser un gaz capable de réduire NO .
- 20 Des étapes peuvent-elles se répéter indépendamment des autres ?
- 22 Utiliser le mécanisme pour écrire v et appliquer l'AEQS aux intermédiaires. Sommer les deux AEQS permet de simplifier l'expression de v .
- 23 La courbe de la figure A4 est une droite.
- 25 Utiliser l'équation de la modélisation de la droite donnée sur la figure A4.
- 27 Même méthode qu'en 22.
- 28 Identifier l'expression obtenue à la question 27 avec les termes de l'équation de la droite modélisée.
- 29 Regarder où se fait l'écart par rapport à la droite sur la figure A5.
- 30 Même méthode qu'en 22 une nouvelle fois.
- 31 Identifier avec les termes des équations des droites de la figure A6.
- 33 Regarder l'influence des ions H^+ sur la vitesse.

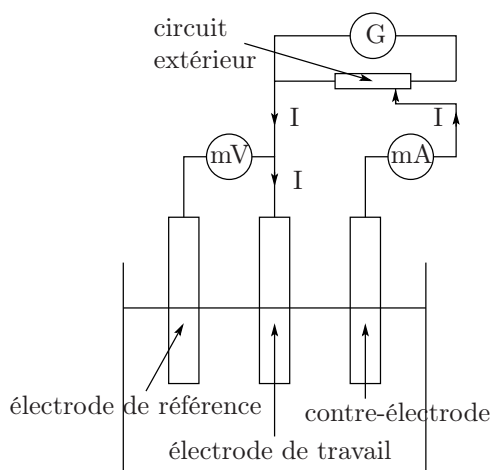
Second problème

- 35 Le mécanisme est analogue à celui d'une estérification sur un dérivé d'acide (addition-élimination).
- 39 L'ion tosylate est un très bon nucléofuge, contrairement à OH^- .
- 40 La fonction nitrile est hydrolysée mais utiliser la formule donnée pour voir qu'une autre fonction est modifiée.
- 44 L'action de DiBAL-H sur la lactone donne un hémiacétal. Utiliser BH_3 et le méthanol pour ensuite le méthyler.
- 46 Il s'agit d'une addition de type 1,4 avec les organocuprates.
- 48 L'électrophile provient de l'hémiacétal (départ de méthanol en milieu acide) et le nucléophile est l'énol associé à la cétone de **G**.
- 50 Ne pas oublier les deux électrons par groupe méthyle.
- 53 **M** provient d'une aldolisation intramoléculaire suivie d'une crotonisation.
- 54 Le milieu est acide : l'aldolisation se fait à partir de l'énol et la crotonisation par une élimination E1 classique.
- 56 L'intermédiaire anionique indiqué est un ion énolate.
- 62 Commencer par l'addition-élimination de la DMAP sur l'anhydride. Le site nucléophile de la DMAP est l'atome d'azote du cycle aromatique. Poursuivre par l'attaque de l'alcool sur l'ion acylpyridinium que l'on vient de produire.

L'HYDROXYLAMINE

Tracé d'une courbe densité de courant-potentiel

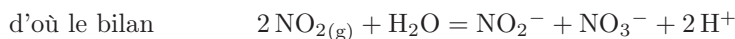
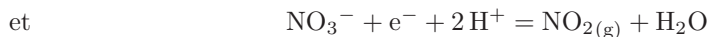
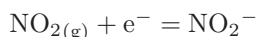
1 Les courbes densité de courant-potentiel sont tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes. Il permet la mesure de la tension entre l'**électrode de travail** et l'**électrode de référence** ainsi que la mesure du courant dans le circuit fermé comprenant l'électrode de travail et la **contre-électrode**.



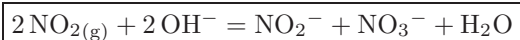
Pour que l'électrode de référence garde un potentiel constant, il ne faut pas qu'elle soit traversée par un courant. Il est donc indispensable de créer un circuit auxiliaire avec la contre-électrode pour que l'électrode de travail puisse, elle, être parcourue par un courant. Le circuit extérieur est généralement un potentiostat pour permettre de faire varier l'intensité facilement.

2 Les paliers sont liés au **phénomène de diffusion**. Lorsque le courant augmente, la vitesse des réactions augmente et les espèces réactives ne sont plus présentes à la surface des électrodes, il faut qu'elles y arrivent par diffusion. La vitesse de la réaction, et donc j , est alors limitée par la vitesse d'arrivée des espèces par diffusion.

3 Le dioxyde d'azote est un oxydant et un réducteur, la réaction mise en jeu est une **dismutation**. Les demi-équations électroniques des couples de NO_2 sont



En milieu basique, la réaction s'écrit, en combinant avec l'autoprotolyse de l'eau,



Le gaz NO_2 est bien éliminé du flux gazeux et les espèces formées, ioniques, restent en solution.

4 Pour le couple $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$, le potentiel de Nernst s'écrit

$$E(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{NO}_2)}{a(\text{NO}_2^-)}$$

avec $a(i)$ l'activité de i , ce que l'on écrit directement dans toute la suite comme suit :

$$E(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) + 0,06 \log \frac{P(\text{NO}_2)/P^\circ}{[\text{NO}_2^-]/c^\circ}$$

Le potentiel ne dépend pas du pH, le potentiel standard apparent à $\text{pH} = 14$ est

$$E'^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}$$

De même, pour le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$,

$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{P(\text{NO}_2)} \frac{P^\circ}{c^{\circ 3}} \right)$$

soit $E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \frac{[\text{NO}_3^-]/c^\circ}{P(\text{NO}_2)/P^\circ}$

d'où

$$E'^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) - 0,12 \text{ pH} = -0,85 \text{ V}$$

En milieu basique ($\text{pH} = 14$), l'écart entre les potentiels standard apparents devient important (1,70 V) et la réaction de dismutation est alors quantitative. Ce ne serait pas le cas dans les conditions standard ($\text{pH} = 0$) pour lesquelles l'écart des E° n'est que de 0,02 V.

5 Les structures de Lewis de N_2 et N_2O sont

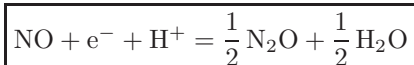


6 La bande à $2\,250 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre infrarouge se situe dans la zone de vibration d'élongation des liaisons triples, ce qui pourrait correspondre à une liaison $\text{N} \equiv \text{N}$; celle à $1\,200 \text{ cm}^{-1}$ est une vibration d'élongation de liaison simple (ce qui exclut N_2), ce qui pourrait correspondre à la liaison $\text{N}-\text{O}$. **Le gaz formé est N_2O .**

Les données de l'énoncé ne contiennent pas les valeurs pour ces deux types de liaison. On constate qu'il est bon d'avoir une idée des zones de vibration de valence des liaisons simples, doubles et triples dans un spectre IR.

N_2 étant totalement symétrique, il n'y aura de toute façon aucune réponse en infrarouge. Le spectre montre ici la présence de N_2O mais on ne peut en fait rien dire sur la présence éventuelle de N_2 .

7 Le couple correspondant est $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ dont la demi-équation électronique est



8 On observe trois sauts de pH, il y a **trois espèces acides** (en supposant que toutes les espèces acides donnent lieu à un saut de pH).