

PC* 2023 / 2024

Bellevue

DS de Chimie n° 5 – 14 Mars 2024

Eléments de correction- sujet CCINP

Exercice préliminaire

Q1. En appliquant la règle $\Sigma do = \text{charge algébrique}$ et en affectant à l'oxygène et à l'hydrogène les valeurs respectives $-II$ et $+I$, on obtient les valeurs suivantes :

Cd	Cd(OH)₂	Ni(OH)₂	Ni₂O₃
0	+II	+ II	+ III

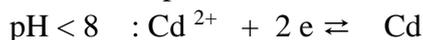
Q2. Tracé du diagramme E-pH du cadmium

• Détermination du pH de début de précipitation de Cd(OH)₂ : $pH = 14 + \log\left(\sqrt{\frac{K_s}{C}}\right)$

$$pH = 14 - 0,5 pK_s - 0,5 \log C = 8$$

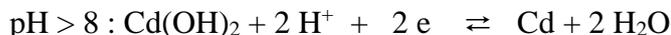
• Equation des frontières .

Un seul couple à considérer Cd (II) / Cd (0)



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Cd^{2+}]}{C^\circ}\right), \text{ et à la frontière } [Cd^{2+}] = C$$

$$E = -0,4 + 0,03 \log(10^{-2}) = -0,46 \text{ V}$$

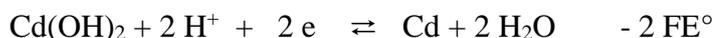
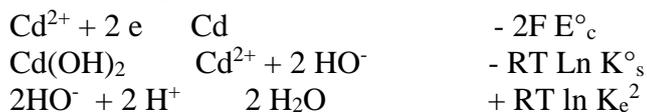


$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2}{C^{\circ 2}}\right),$$

$$E = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Pour le tracé, on n'a pas nécessairement besoin de déterminer le E° , on applique la continuité du potentiel pour $pH = 8$: $-0,46 = E^\circ - 0,06 * 8$ soit $E^\circ = 0,02 \text{ V}$

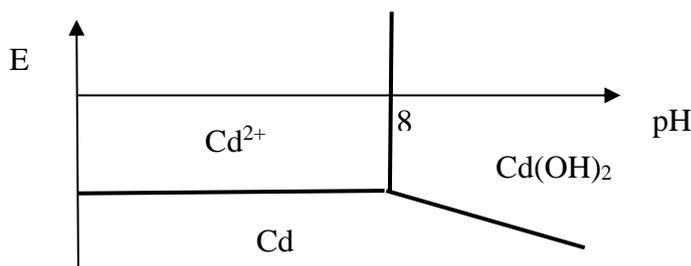
Autre méthode :



$$\text{Soit } -2FE^\circ = -2FE^\circ_c - RT \text{ Ln } K_s^\circ + 2RT \text{ Ln } K_e$$

$$\text{A } 25^\circ \text{ C } \quad E^\circ = E^\circ_c - 0,03 pK_s + 0,06 pK_e$$

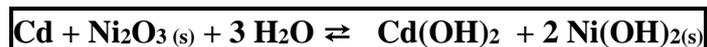
$$E^\circ = -0,40 - 0,03 * 14 + 0,06 * 14 = 0,02 \text{ V}$$

Allure du diagramme

Q3 . Lors de la décharge :

Pôle \ominus	Pôle \oplus
Anode Oxydation	Cathode Reduction
$\text{Cd} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}$	$\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{HO}^-$

On en déduit l'équation bilan de la réaction de fonctionnement



Q4 . En appliquant la relation de Nernst :

$$\blacksquare E_+ = E(\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}) = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^2} \right) = 0,02 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

$$\bullet E_+ = E(\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Ni}(\text{OH})_2) = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^2} \right) = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

$E^\circ(\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Ni}(\text{OH})_2)$ est déterminé à partir du diagramme E-pH fourni, il s'agit de l'ordonnée à l'origine de la frontière (4) : $E^\circ(\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,02 \text{ V}$

$$\boxed{E_+ = 1,02 - 0,06 \text{ pH (V)} = 0,18 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_- = 0,02 \text{ V} - 0,06 \text{ pH (V)} = 0,82 \text{ V}}$$

$$\blacksquare E_{\text{NiCd}} = E_+ - E_- = E(\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Ni}(\text{OH})_2) - E(\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd})$$

$$\boxed{E_{\text{NiCd}} = E^\circ(\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Ni}(\text{OH})_2) - E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}) = 1,00 \text{ V}}$$

Q5. On a $\Delta_r G = -2 F E_{\text{NiCd}}$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \text{Ln} Q_r$

Or, pour la réaction de fonctionnement, en supposant les solides non miscibles entre eux, c'est-à-dire seuls dans leur phase $Q_r = 1$.

$$\text{Ainsi } \boxed{\Delta_r G^\circ = -2 F E_{\text{NiCd}} = -193 \text{ kJmol}^{-1}}$$

$$\text{A partir des enthalpies standard de formation : } \boxed{\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -273,7 \text{ kJmol}^{-1}}$$

$$\text{Et enfin } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \boxed{\Delta_r S^\circ = -271 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$

$$\text{Q6 . On a } \Delta_r S^\circ = - \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$$

Q7. L'expression de E_{NiCd} est indépendante de pH ; par conséquent E_{NiCd} est bien indépendante de la concentration en potasse

La valeur du coefficient en température est suffisamment faible pour effectivement négliger les variations de E_{NiCd} en fonction de T

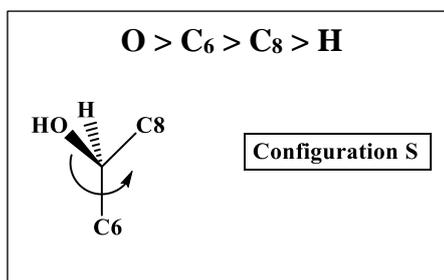
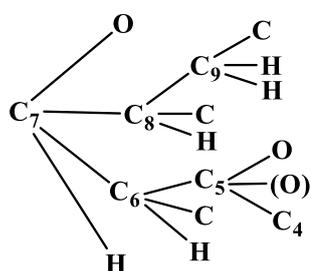
Problème 1 : Synthèse de l'épothilone A

Partie I - L'épothilone A

Q1. Familles fonctionnelles

1	2	3	4	5
époxyde	alcool	cétone	ester	alcène

Q2 . La justification suppose d'établir le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog :



Q3. Pour la double liaison, le classement des substituants s'écrit : $H < C_{15}$ et $CH_3 < \text{cycle}$, d'où configuration E.

Q4. On dénombre 7 atomes de carbone asymétriques (12,13,15, 3, 7, 8) et une double liaison dissymétrique, soit au maximum 2^8 stéréoisomères de configuration
Cependant les configurations des carbone C_{12} et C_{13} ne sont pas indépendantes. En conclusion,

2^7 stéréoisomères au total et A présente $2^7 - 1 = 127$ stéréoisomères

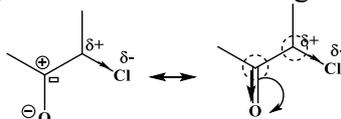
Partie II-Synthèse du fragment I

Q5. La réduction de l'ester en alcool primaire peut être réalisée par $LiAlH_4$.

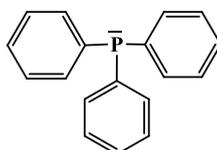
La fonction aldéhyde est également oxydable (en acide carboxylique).

Q6. La bande est attribuable à la liaison $C=O$ conjuguée.

Q7. Un site électrophile est susceptible de recevoir des électrons, il est déficient en électrons. L'effet -I du chlore est à l'origine de la polarisation de la liaison $C-Cl$ et du caractère électrophile du carbone. L'effet -I et -M de l'oxygène rendent également le carbone du groupe carbonyle électrophile.

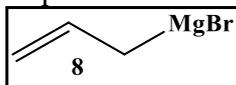


Le phosphore a 5 électrons de valence, la pseudo structure de Lewis est alors :

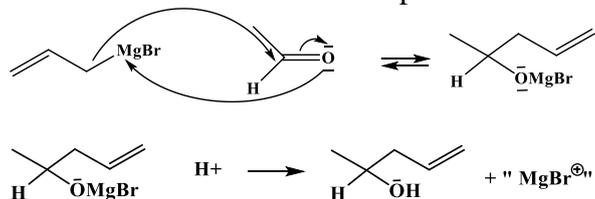


Pour le phosphore, on a une structure VSEPR AX_3E d'où une géométrie pyramidale à base triangulaire. Le doublet non liant sur le phosphore, disponible pour former une liaison est à l'origine des propriétés nucléophiles de la triphénylphosphine.

Q8. L'organomagnésien qui par addition nucléophile sur l'aldéhyde conduit au fragment I a pour formule :



Mécanisme en se limitant aux parties utiles :



L'organomagnésien se fixe indifféremment selon les deux faces du plan contenant le groupe carbonyle : on obtient un mélange racémique, **non optiquement actif**.

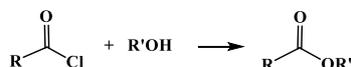
Q9. Le signal à 9,57 ppm est caractéristique du proton **d'une fonction aldéhyde** : H_e , il disparaît effectivement.

Les signaux qui apparaissent sont caractéristiques de protons éthyléniques (H_i , H_j , H_k).

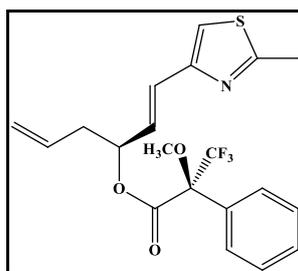
En se basant sur les constantes de couplage fournies, on peut affiner les attributions :

$$H_j : 5,02 \text{ ppm} \quad H_k : 4,97 \text{ ppm}$$

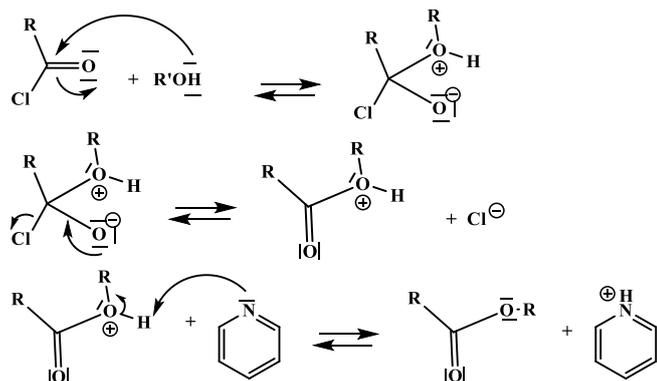
Q10. La réaction mise en jeu est une estérification selon le schéma :



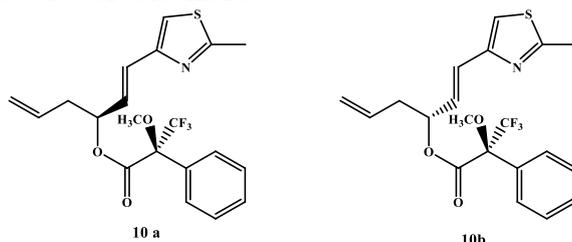
On en déduit la formule du composé 10a ; les configurations absolues ne sont pas affectées par cette réaction.



Mécanisme en se limitant aux parties utiles :



Q11. Les stéréoisomères 10a et 10b ne se différencient que par la configuration d'un seul atome de carbone asymétrique : ce sont des diastéréoisomères .



Ils sont différenciables par RMN¹H . En utilisant l'intégration du signal H_e , on peut accéder aux quantités relatives des deux diastéréoisomères .

Comme par ailleurs la réaction d'estérification est quantitative , les proportions des deux esters est la même que celle du fragment I et de son énantiomère .

Q12. D'après la loi de Biot : $\alpha = [\alpha] l (C_I - C_{enan})$

De plus $C_I + C_{enan} = C_{tot} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et $\frac{C_I}{C_{enan}} = \frac{98,5}{1,5}$ soit $C_I = 0,985 C_{tot}$, $C_{enan} = 0,015 C_{tot}$

D'où : $\alpha = [\alpha] l C_{tot} \left(\frac{98,5 - 1,5}{100} \right)$

$$\boxed{[\alpha] = -20,8 \text{ } ^\circ \text{ g}^{-1} \text{ mL dm}^{-1}}$$

Partie III - Synthèse du fragment II

Q13. Vis-à-vis d'un nucléophile , un aldéhyde est plus réactif qu'une cétone .

(l'effet + I des groupes alkyle diminue le caractère électrophile du carbone du groupe fonctionnel)

Q14. La silylation implique l'alcool en tant que nucléophile et suppose l'élimination d'un groupe triflate (bon groupe partant) ou d'un chlorure selon l'agent 13 utilisé .

La réaction observée est une substitution nucléophile modélisée par l'équation bilan



Si l'étape cinétiquement déterminante est celle de l'élimination du groupe partant , le triflate étant un meilleur groupe partant que Cl⁻ .

Aussi , en conséquence du postulat de Hammond , l'énergie d'activation sera plus faible avec le triflate .

Q15. Pour chaque atome de carbone de la double liaison , la transformation consiste formellement à la fixation de 2 atomes d'oxygène , ce qui revient à une augmentation du degré d'oxydation de deux unités

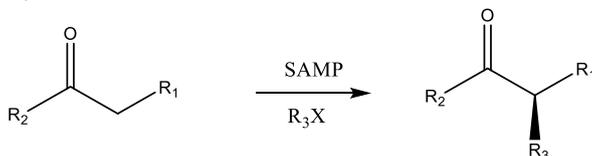
$$\boxed{\Delta \text{no} = + \text{II}}$$

Une augmentation du do est synonyme d'oxydation .

Partie IV : Synthèse du fragment III

Q16 . La voie et les réactifs privilégiés sont ceux qui conduisant à la bonne configuration absolue du carbone en alpha de l'aldéhyde

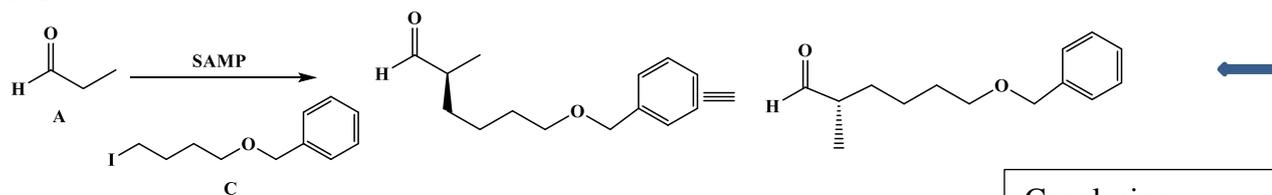
En se basant sur le document 1 , on a :



A partir des réactifs indiqués , deux combinaisons sont possibles :

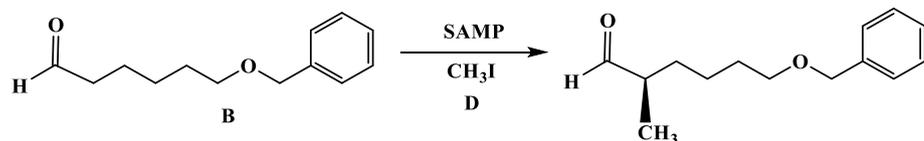
aldéhyde A + dérivé iodé C ou **aldéhyde B + dérivé iodé D**

Soit

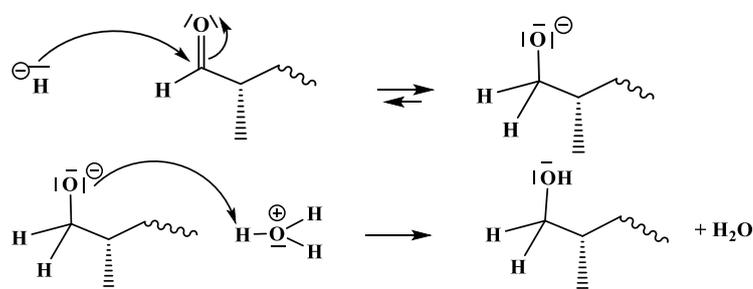


Conclusion :
Aldéhyde A + dérivé iodé C

Ou



Q17. Conformément au programme, mécanisme simplifié en représentant NaBH_4 comme un hydruure :



Q18. Les taches présentes sur les plaques pour $t = 5, 10, 15$ minutes et caractérisées par le rapport frontal le plus grand sont attribuables au réactif, composé 17.

Les taches caractérisées par le rapport frontal le plus faible et dont la taille augmente au cours de la réaction sont attribuables au produit, composé 18.

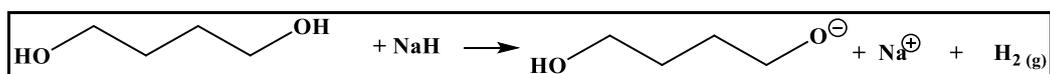
La CCM est basée sur la différence d'affinité des espèces vis-à-vis de la phase mobile ou éluant et de la phase stationnaire ou silice.

L'éluant est un mélange hexane : éther dans les proportions 3 : 2 : il est plutôt apolaire tandis que la silice est polaire.

L'alcool 17 est plus polaire que l'aldéhyde, aussi il est plus retenu par la silice et moins entraîné par l'éluant, ce qui justifie que son rapport frontal soit plus faible.

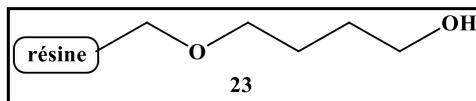
Q19. Si on avait d'abord réalisé la débenzylation, on aurait eu compétition entre les deux groupes HO pour réaliser la silylation.

Q20. NaH intervient en tant que base, par réaction acide-base, on obtient l'alcoolate et du dihydrogène

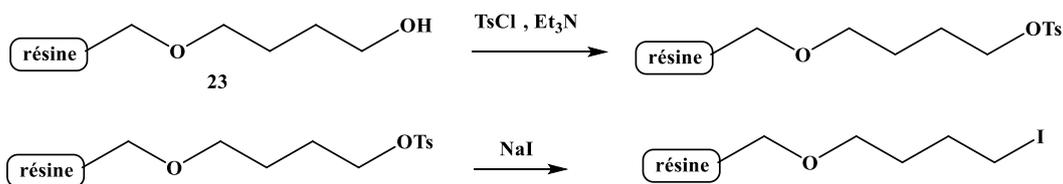


Q21. Le composé 23 résulte d'une réaction de substitution nucléophile utilisant l'alcoolate formé comme nucléophile .

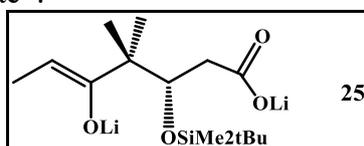
Le carbone portant le chlore étant primaire et l'alcoolate étant un bon nucléophile , le mécanisme le plus probable est S_N2 .



Q22. On réalise une nouvelle substitution nucléophile par avoir activé la nucléophile de l'alcool sous forme de tosylate



Q23. L'acide carboxylique est plus acide qu'une cétone énolisable , d'où la nécessité d'au moins deux équivalents de base pour former l'énolate .



► La réponse correcte suppose d'avoir le carboxylate de lithium

Q24. Le composé 27 est un ester , pour optimiser sa formation , on procède à **une catalyse acide** et on réalise la réaction dans un **montage de Dean Stark** .

Q25. La déprotection de l'éther silylé se fait à l'aide d'une solution d'ions fluorure
Il s'agit de réaliser une époxydation sur une double liaison : on privilégie le système réactif

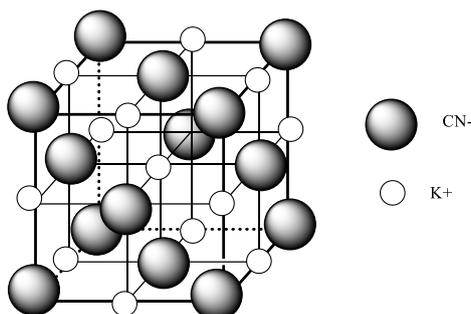


Le sous produit est l'époxyde au niveau de l'autre double liaison .

Problème 2 – le cyanure de potassium

Partie 1 . Structure et synthèse du cyanure de potassium .

Q26 . Maille conventionnelle :



Dans une maille , on compte $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions CN^- et $1 + \frac{12}{4} = 4$ sites octaédriques , soit 4 cations K^+ , ce qui conduit bien à une stoechiométrie 4 :4 ou **1 :1** .

Q27. E terme quantitatif renvoie à un calcul de solubilité . Dans les données figure le produit de solubilité de KCN : $K_s = 10^{+2,08}$ soit $s = \sqrt{K_s} = 10^{1,04} \simeq 10 \text{ molL}^{-1}$, ce qui traduit effectivement une bonne solubilité .

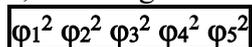
Q28. Les traits de corrélation entre les orbitales atomiques et les orbitales moléculaires permettent de déterminer les interactions :

- 1 interaction à 4 orbitales (2s et 2p) qui conduisent aux OM φ_1 , φ_2 , φ_5 et φ_8
- 1 interaction entre 2px qui conduit à φ_3 et φ_6 , φ_3 est liante et φ_6 antiliante
- 1 interaction entre 2py qui conduit à φ_4 et φ_7 , φ_4 est liante et φ_7 antiliante

On en déduit les correspondances suivantes

OM a	OM b	OM c	OM d	OM e	OM f
φ_6 ou φ_7	φ_3 ou φ_4	φ_1	φ_6 ou φ_7	φ_8	φ_3 ou φ_4
π	π	σ	π	σ	π
Anti-liante	liante	liante	Anti-liante	Anti-liante	liante

Q29. L'ion cyanure a 10 électrons de valence , sa configuration électronique s'écrit



On en déduit un indice de liaison $\frac{1}{2} (8 - 2) = 3$ compatible avec la structure de Lewis $\ominus \text{C} \equiv \text{N}$

Q30 . Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pratiquement pas lors de l' addition modérée d'acide ou de base ou lors d'une dilution .

Q31. La méthode usuelle consiste à réaliser un mélange d'acide et de base conjugués dont le pKa est le plus proche du pH souhaité .

Ici , on envisage alors un mélange de HPO_4^{2-} et de PO_4^{3-} .

Les conditions cherchées s'écrivent : $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = C = 1 \text{ molL}^{-1}$

$$\text{et } pH = pKa + \log \left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right)$$

$$\text{Soit } \log \left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right) = 12 - 12,3 = -0,3 \text{ ou } \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \simeq 0,5$$

Ainsi les espèces doivent être introduites de façon à ce que

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,33 \text{ molL}^{-1} \text{ et } [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,67 \text{ molL}^{-1}$$

D'autre part $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ gmol}^{-1}$ et $M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 \text{ gmol}^{-1}$

Protocole : Dans une fiole jaugée de 1 litre , on introduit $164 / 3 = 54,7 \text{ g}$ de Na_3PO_4 et $2 \cdot 142 / 3 = 94,7 \text{ g}$ de Na_2HPO_4 . On ajoute de l'eau jusqu'au 3/4 de la fiole , on agite pour homogénéiser et on termine en ajustant le niveau du liquide au trait de jauge .

Q32. Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction et de son caractère total

$$n(\text{KCN})_{\text{final}} = n(\text{CN}^-) = n(\text{HCN})_{\text{initial}} = C_A V_A$$

$$M(\text{KCN}) = 65,1 \text{ gmol}^{-1}$$

$$1 \text{ kg de KCN correspond à } n(\text{KCN}) = 1000 / 65,1 = 15,4 \text{ mol}$$

$$\text{Alors } C_A V_A = 15,4 \text{ , soit } \boxed{V_A = 8,8 \text{ L}}$$

Q33. A la frontière verticale séparant acide et base conjugués, on a $[acide] = [base]$ soit $pH = pKa$
Sur le diagramme, on lit :

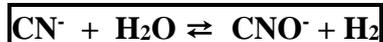
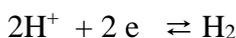
$$\boxed{pKa (HOCN / CNO^-) = 3,8 \quad \text{et} \quad pKa (HCN / CN^-) = 9,2}$$

Q34. On a $pH = pKa + \log \left(\frac{[CN^-]}{[HCN]} \right)$ soit à $pH = 12$ $\frac{[CN^-]}{[HCN]} = 10^{12-9,2} = 10^{2,8}$

$[CN^-] \simeq 1000 [HCN]$: on peut effectivement négliger HCN devant CN^- : la réaction est bien quantitative .

Remarque : pour répondre à cette question on pourrait aussi calculer la constante d'équilibre de la réaction écrite dans l'énoncé $K^\circ = K_a / K_e = 10^{4,8}$: réaction quantitative.

Q35. Les domaines de CN^- et de H_2O (entre les deux droites en pointillés) sont disjoints : les ions cyanure peuvent être oxydés par l'eau en CNO^- :



A 25° C, la constante d'équilibre de cette réaction vérifie **$0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_H - E^\circ_{CN})$**

Le potentiel standard du couple CNO^- / CN^- ne figure pas dans les données : il faut l'extraire du diagramme E-pH.

La relation de Nernst s'écrit $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[CNO^-][H^+]^2}{[CN^-]} \right)$, la frontière entre les deux espèces admet alors pour équation **$E = E^\circ - 0,06 pH$**

Ainsi E° s'identifie à l'ordonnée à l'origine de la droite frontière. On lit sur le diagramme **$E^\circ = -0,15 V$**

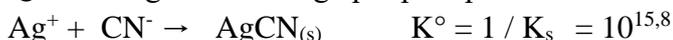
En conclusion **$\log K^\circ = 5$**

Q36. Il faut **bloquer** la réaction qu'on étudie pendant le dosage, ceci peut être réalisé par une **trempe** (refroidissement brutal) ou en introduisant un **inhibiteur**, ou en procédant à **une grande dilution**.

Q37. La mesure du potentiel de la solution consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode d'argent (électrode indicatrice ou électrode de mesure) et une électrode de référence.

Si on utilise l'ECS comme électrode de référence, il faudra la protéger.

Q38. Il s'agit d'un dosage par précipitation selon



La réaction est bien quantitative, ce qui est la première condition pour une réaction de titrage.

Q39. La relation à l'équivalence s'écrit **$n(Ag^+)_{0 \rightarrow v_e} = n_1 (CN^-)$**

D'où $n_1 (CN^-) = 9,62 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$, quantité de matière contenue dans 10 mL du milieu réactionnel ;

Dans 1 litre, on a $n (CN^-) = 100 n_1 = 9,62 \text{ mmol}$, soit $\ln ([CN^-]) = -4,64 \dots$

Le point n'est pas tout à fait sur la droite ; en utilisant l'équation fournie, on calcule $t \simeq 44$ heures

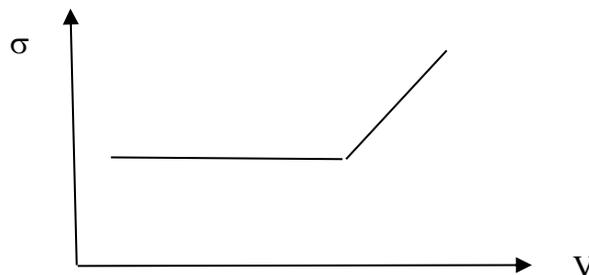
Q40. Les données fournies suggèrent d'utiliser la conductimétrie, ce qui est envisageable compte tenu de la disparition d'ions à l'équivalence.

En se plaçant dans des conditions où on peut négliger la dilution (V_{tot} constant)

$$\text{Avant l'équivalence} \quad \sigma = cte + \frac{c_{Ag} V}{V_{tot}} (\lambda_{NO_3} - \lambda_{CN}) \quad \lambda_{NO_3} - \lambda_{CN} = -0,7$$

Après l'équivalence $\sigma = cte + \frac{C_{AgV}}{V_{tot}} (\lambda_{NO_3} + \lambda_{Ag})$ $\lambda_{NO_3} + \lambda_{Ag} = +13,3$

D'où l'allure de la courbe :



Q41. La figure 10 montre que $\ln C$ est une fonction affine de t , ce qui permet de conclure que

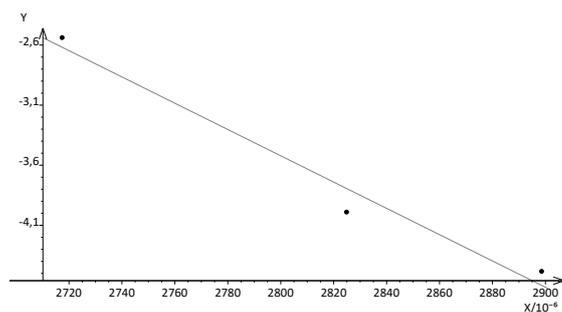
Ordre = 1 et $k_{app} = -$ coefficient directeur = $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

Il n'est pas possible de calculer des incertitudes en l'absence des données dédiées

Q42. D'après la loi empirique d'Arrhénius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Autrement dit, $\ln k$ est une fonction affine de $1/T$: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Ainsi, on trace les variations de $\ln K$ en fonction de $1/T$:



t	k	X	Y
345,0	0,0113	0,002899	-4,483
354,0	0,0185	0,002825	-3,990
368,0	0,0790	0,002717	-2,538

Ecart-type sur $Y = 242 \cdot 10^{-3}$
 Intervalle de confiance à 95%
 $a = (-11 \pm 21) \cdot 10^3$
 $b = (27 \pm 59)$

On détermine **$E_a = 11 \cdot 10^3 * 8,314 = 91,5 \text{ kJ mol}^{-1}$**

Partie II – Extraction de l'or par cyanuration

Q43. Le do dans l'ion complexe s'identifie au degré d'oxydation du cation à l'origine du complexe, c'est-à-dire Au^+ : **do (Au) = + I**

Q44. La transformation s'accompagne de l'augmentation du degré d'oxydation de l'or : c'est une oxydation.

Q45. La relation de Van't Hoff s'écrit $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la diminution de température (θ_1) permet de déplacer la réaction dans le sens directe, c'est-à-dire dans le sens de l'absorption

L'augmentation de température (θ_2) favorise la désorption du complexe qui peut ainsi passer en solution.