Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2023, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : l'épothilone A
- Problème 1, parties II à IV : synthèse des trois fragments
- Problème 1, partie V : accès à l'épothilone A
- Problème 2, partie I : le cyanure de potassium
- Problème 2, partie II : extraction de l'or

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2023/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Chaque problème est constitué de parties indépendantes.

Des données sont disponibles à la fin de chaque problème.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1
Synthèse de l'épothilone A

Les épothilones constituent une nouvelle classe de molécules macrocycliques cytotoxiques au fort potentiel en chimiothérapie. Plusieurs épothilones sont actuellement en cours de développement clinique pour le traitement de divers cancers. Ce problème s'intéresse plus particulièrement à la synthèse supportée sur résine de l'épothilone A par l'équipe de K. C. Nicolaou *(Journal of the American Chemical Society,* **1997**, *119*, 7960 et *Angewandte Chemie International Edition,* **1997**, *36 (19)*, 2097) à partir des fragments suivants (**figure 1**) :

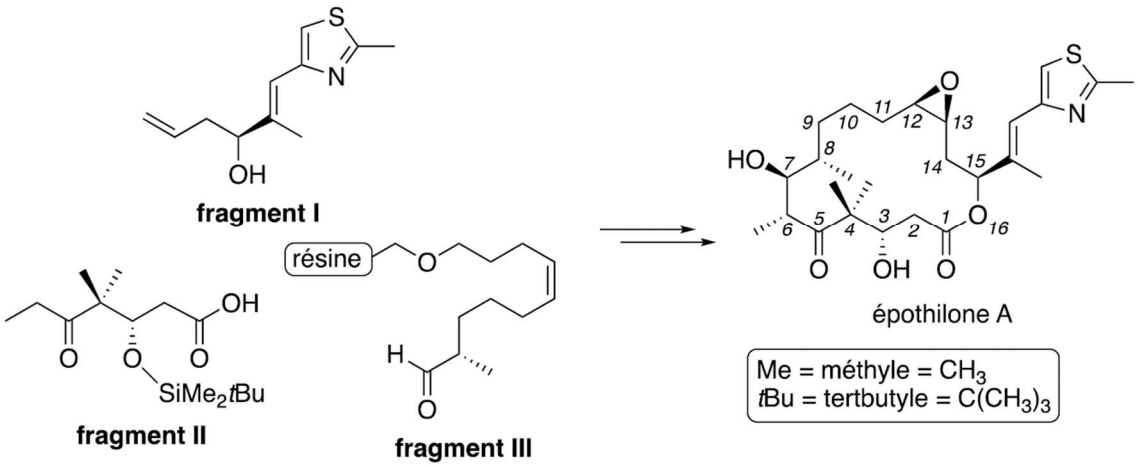


Figure 1

Les parties de ce problème sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Partie I - L'épothilone A

Q1. Nommer les cinq familles fonctionnelles entourées dans la structure de l'épothilone A (**figure 2**).

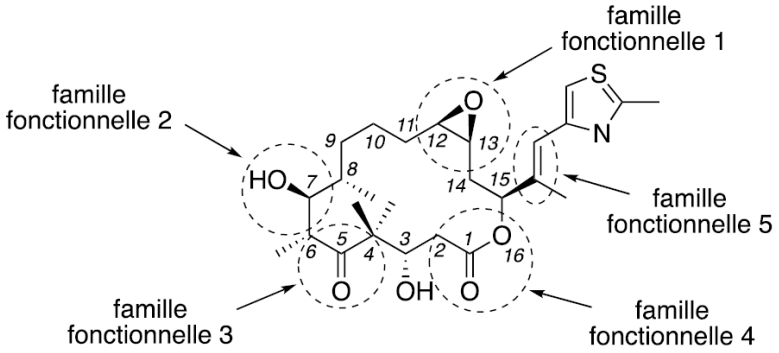


Figure 2

Q2. Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à l'atome de carbone asymétrique repéré par l'indice de position 7 sur la structure de l'épothilone A (**figure 2**). Justifier la réponse.

Q3. Attribuer le descripteur stéréochimique *E* ou *Z* à la double liaison carbone–carbone de l'épothilone A. Justifier la réponse.

Q4. **a.** Indiquer le nombre d'atomes de carbone asymétriques de l'épothilone A.
b. Indiquer son nombre de stéréoisomères de configuration différents. Justifier la réponse.

Partie II - Synthèse du fragment I

La synthèse du **fragment I** peut être réalisée à partir du 2-méthyl-4-éthoxycarbonylthiazole **1** comme substrat de départ et débute ainsi (**schéma 1**) :

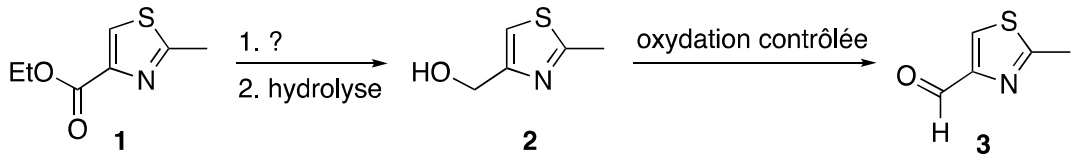


Schéma 1

Q5. Proposer un réactif pour la transformation **1** → **2**.

Q6. Expliquer pourquoi une oxydation contrôlée est nécessaire pour la transformation **2** → **3.**

Le spectre infrarouge (IR) de l'espèce **3** présente, entre autres, une bande d'absorption :
- de forte intensité au nombre d'onde 1 675 cm^{-1} ;
- de faible intensité au nombre d'onde 1 624 cm^{-1}.

Q7. Proposer une attribution pour ces bandes.

Une suite de réactions permettant d'accéder au **fragment I** à partir du composé **3** est présentée sur le **schéma 2** ci-dessous.

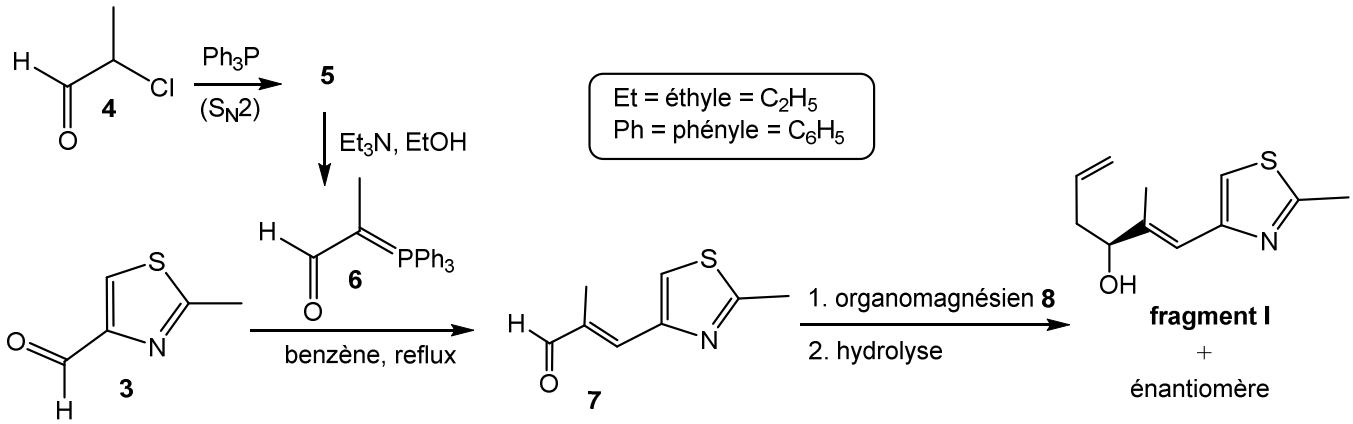


Schéma 2

Q8. Repérer le(s) site(s) électrophile(s) de l'espèce **4**. Justifier la réponse.

Q9. **a.** Proposer un schéma de Lewis pour la molécule de triphénylphosphine (Ph_3P).
b. Indiquer la géométrie autour de l'atome de phosphore à l'aide de la méthode VSEPR.
c. Justifier le caractère nucléophile de cet atome.

Q10. Proposer une structure pour le sel **5.**

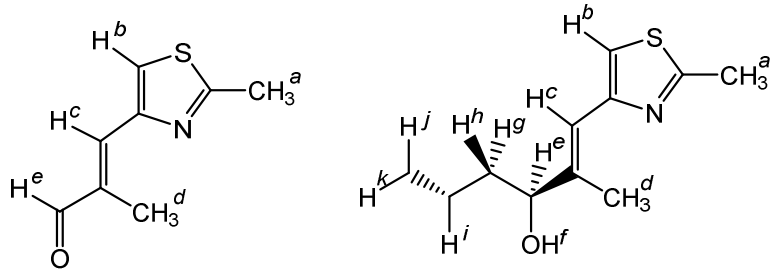
Q11. Proposer une structure pour l'organomagnésien **8**.

Q12. Proposer un mécanisme modélisant la réaction de l'espèce **7** avec l'organomagnésien **8**. Indiquer si le mélange du **fragment I** et de son énantiomère est optiquement actif en justifiant la réponse.

Lors de l'étude de la transformation chimique de l'espèce **7** avec l'organomagnésien **8**, des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués, à intervalles de temps réguliers, à l'aide d'une seringue. Ces prélèvements sont hydrolysés, extraits par l'éther diéthylique (Et_2O), séchés sur sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$), puis l'éther diéthylique est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les prélèvements sont ensuite analysés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 500 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Au cours du temps, on observe, entre autres :

- un signal disparaissant à 9,57 ppm (singulet, 1H) ;
- des signaux apparaissant à 5,58 – 5,79 ppm (multiplet, 1H), 5,02 ppm (doublet, J = 17,1 Hz, 1H) et 4,97 ppm (doublet, J = 10,3 Hz, 1H).

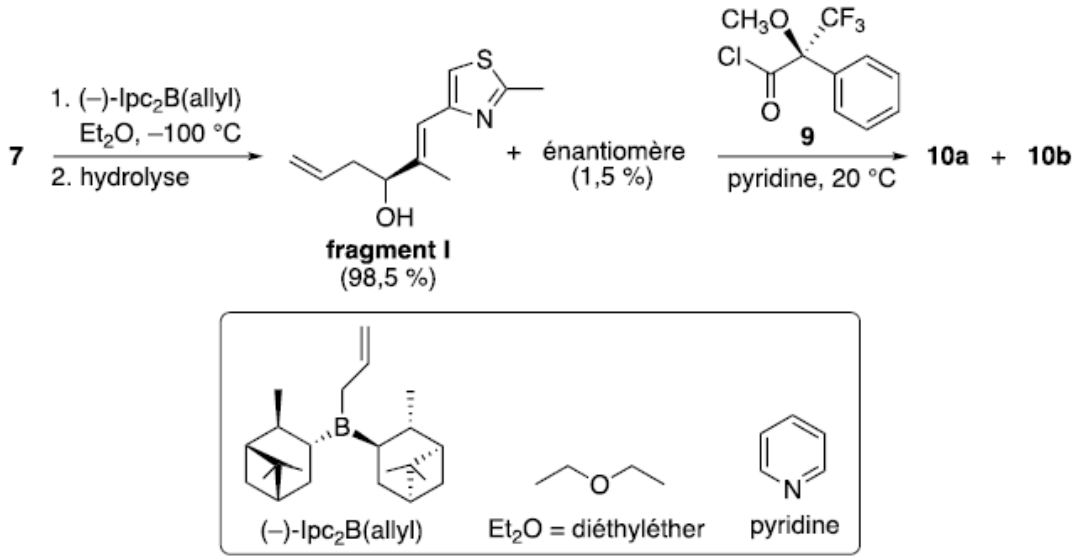
Q13. Montrer que les prélèvements permettent de suivre l'avancement de la réaction en attribuant chacun des signaux à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques. Justifier la réponse. On utilisera les notations de la **figure 3**.



7 **fragment I**

Figure 3

L'allylborane chiral (–)-Ipc_2B(allyl) réagit comme un organomagnésien. En l'additionnant à basse température sur l'espèce **7**, les auteurs sont parvenus à obtenir très majoritairement le **fragment I**. Ils ont pu déterminer les proportions du **fragment I** et de son énantiomère à l'aide de la méthode de dérivatisation de Mosher consistant à faire réagir quantitativement le mélange obtenu avec le chlorure d'acyle chiral **9** en présence d'une base, la pyridine. Dans le **schéma 3**, l'espèce **10a** provient de la réaction entre le chlorure d'acyle **9** et le **fragment I**, et l'espèce **10b** de la réaction entre le chlorure d'acyle **9** et l'énantiomère du **fragment I** :



Source : J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *The Journal of Organic Chemistry,* **1969**, *34*, 2543.

Schéma 3

Q14. Représenter l'espèce chimique **10a**. Proposer un mécanisme rendant compte de cette réaction.

Q15. Le composé **10b** provient de l'énantiomère du **fragment I** ; indiquer la relation d'isomérie qui lie les composés **10a** et **10b**. Expliquer pourquoi la réaction quantitative avec le chlorure d'acide **9** permet *a priori* de déterminer les proportions du **fragment I** et de son énantiomère par analyse en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H).

Le pouvoir rotatoire spécifique α du mélange obtenu lors de la réaction de l'espèce **7** avec l'allylborane (–)-Ipc$_2$B(allyl) (composé de 98,5 % de **fragment I** et 1,5 % de son énantiomère), mesuré à 22 °C à une concentration de 1,0 g·mL^{-1} dans le chloroforme ($CHCl_3$) avec une cuve de 1 dm en utilisant la raie D du sodium, est égal à –20,2°.

Q16. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{22}$ du **fragment I** dans les mêmes conditions.

Partie III - Synthèse du fragment II

La synthèse du **fragment II** utilise le β-cétoaldéhyde **11** commercial comme substrat de départ (**schéma 4**) :

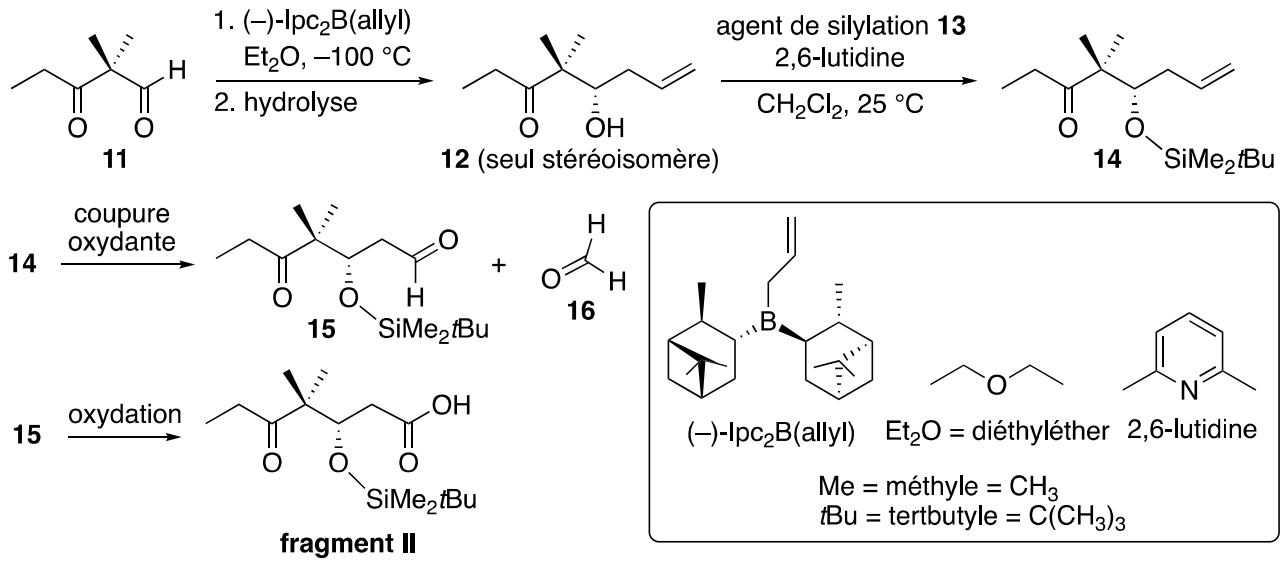


Schéma 4

Q17. En assimilant la réactivité de l'allylborane (–)-Ipc$_2$B(allyl) à celle d'un organomagnésien, justifier la chimiosélectivité de la réaction **11** → **12**.

Q18. Indiquer le rôle de la silylation (étape **12** → **14**).

Q19. Justifier le terme " coupure oxydante " pour qualifier la transformation **14** → **15** + **16** à l'aide d'une demi-équation électronique.

Partie IV - Synthèse du fragment III

La synthèse du **fragment III** débute à partir de l'espèce **17** selon la séquence de réactions donnée dans le **schéma 5**.

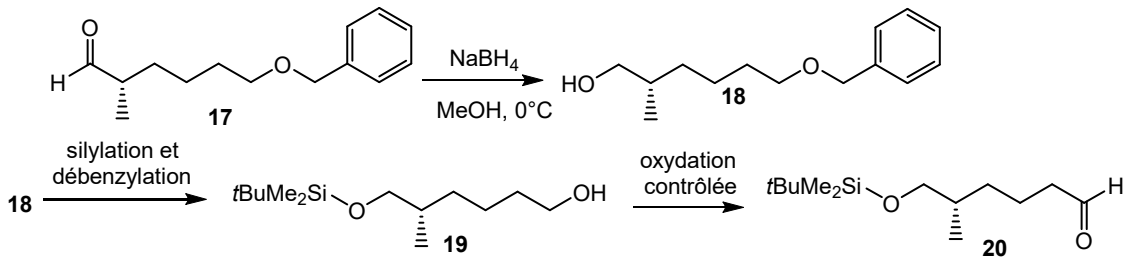


Schéma 5

Q20. En vous aidant du **document 1**, proposer une séquence réactionnelle, en représentant chaque intermédiaire, pour la synthèse stéréosélective de l'espèce **17** en utilisant notamment certains des composés **A** à **E** représentés dans la **figure 4**.

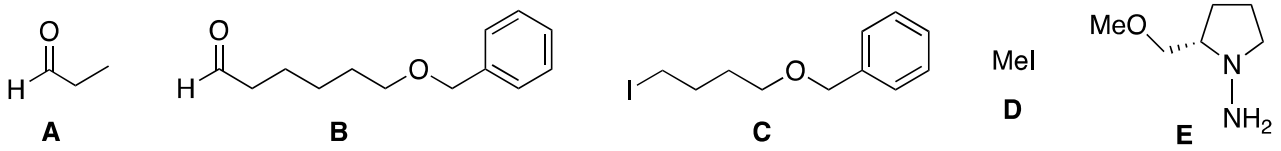
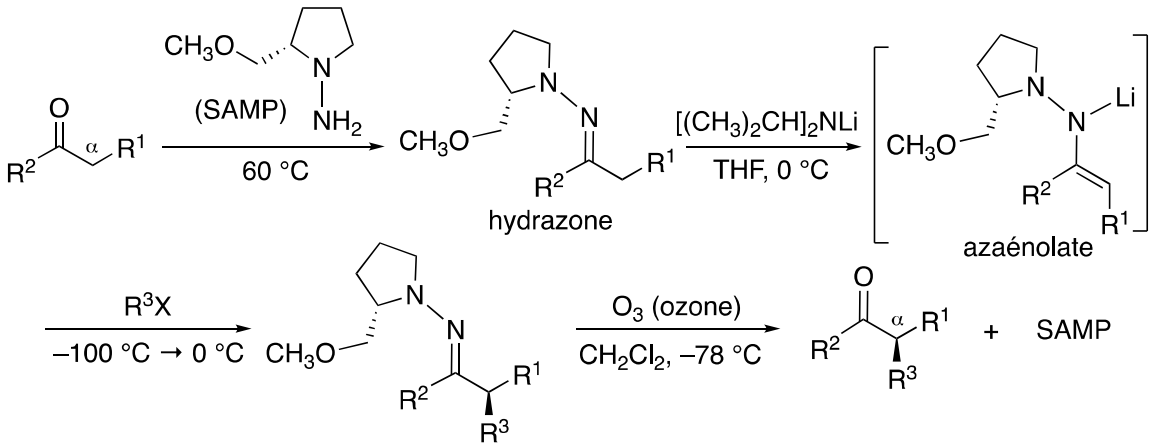


Figure 4

Document 1 - Les hydrazones chirales de Corey et Enders

L'introduction stéréosélective d'un substituant sur la position α des dérivés carbonylés a fait l'objet de nombreuses études. La méthode développée par E. J. Corey et D. Enders en 1976 repose sur une séquence réactionnelle comprenant la réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec la (2*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine (SAMP) et la déprotonation de l'hydrazone chirale obtenue par le diisopropylamidure de lithium (*i*Pr$_2$NLi) suivie du piégeage, avec un électrophile (R^{3}X), de l'azaénolate de configuration *E* généré. Ensuite, la fonction carbonyle et l'auxiliaire chiral SAMP sont régénérés par ozonolyse :

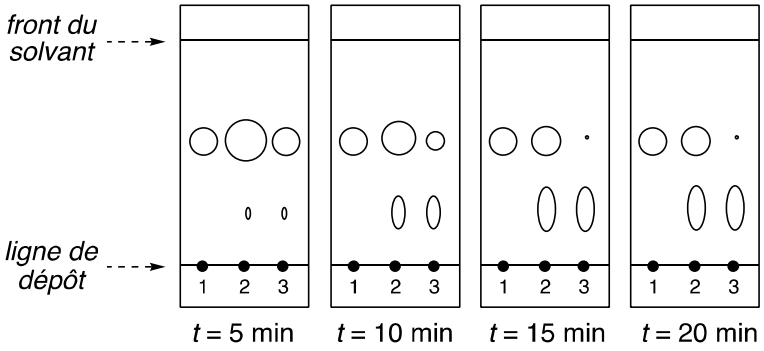


Source *:* E. J. Corey, D. Enders, *Tetrahedron Letters,* **1976**, *17*, 3.

Q21. Proposer un mécanisme schématique rendant compte de la formation de l'espèce **18**.

La transformation **17** → **18** est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel, à intervalles de temps réguliers (t = 5, 10, 15 et 20 min), à l'aide d'un capillaire. La phase stationnaire polaire est constituée d'une fine couche de gel de silice (SiO_2) avec indicateur de fluorescence.

L'éluant utilisé est un mélange d'hexane et d'éther diéthylique (Et_2O) (3:2 en volume). Les taches sont révélées avec une lampe à ultraviolets (UV), à une longueur d'onde de 254 nm, et entourées au crayon à papier (**figure 5**).



Dépôt 1 : 1 mg du composé **17** dans 0,2 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2).

Dépôt 2 : 1 mg du composé **17** dans 0,2 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) + prélèvement du milieu réactionnel à *t*.

Dépôt 3 : prélèvement du milieu réactionnel à *t*.

Figure 5

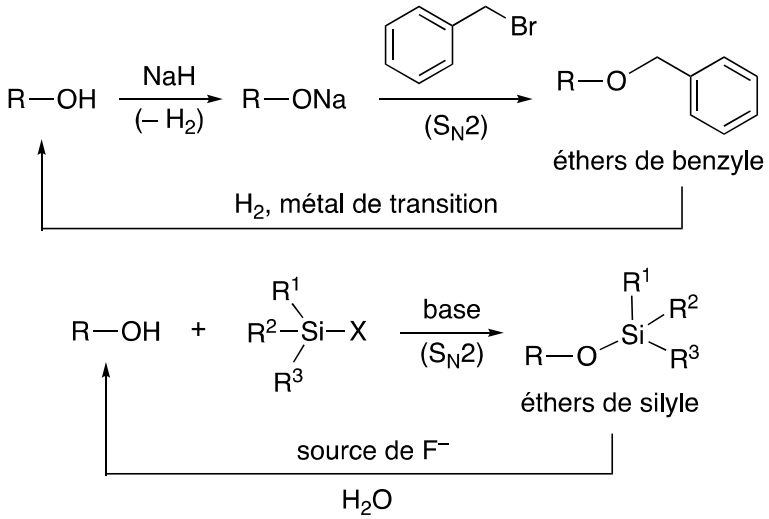
Q22. À chaque tache révélée sur les plaques de chromatographie sur couche mince (CCM), attribuer l'espèce chimique qui lui correspond. Justifier les positions relatives de ces taches.

Q23. Estimer en combien de temps la transformation chimique peut être considérée comme totale. Justifier la réponse.

Q24. L'espèce **19** est obtenue par silylation et débenzylation du composé **18**. En vous aidant du **document 2**, indiquer dans quel ordre doivent être effectuées ces deux réactions pour une synthèse sélective de l'espèce **19**. Justifier la réponse.

Document 2 - Éthers de benzyle et de silyle

Un alcool peut être protégé sous forme d'éthers de benzyle ou de silyle, *via* des réactions de substitution nucléophile S_N2. La déprotection d'un éther de benzyle s'effectue sous atmosphère de dihydrogène (H_2) en présence d'un métal de transition, alors que celle d'un éther de silyle nécessite un traitement par une source d'ions fluorure (F^-) en présence d'eau. Ces deux protections des alcools sont dites « orthogonales » car les conditions de déprotection de l'une n'affectent pas l'autre.



Source : T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Interscience, New-York, 1999.

Le **fragment III** est finalement obtenu lors de la séquence de réactions décrites ci-dessous (**schéma 6**) :

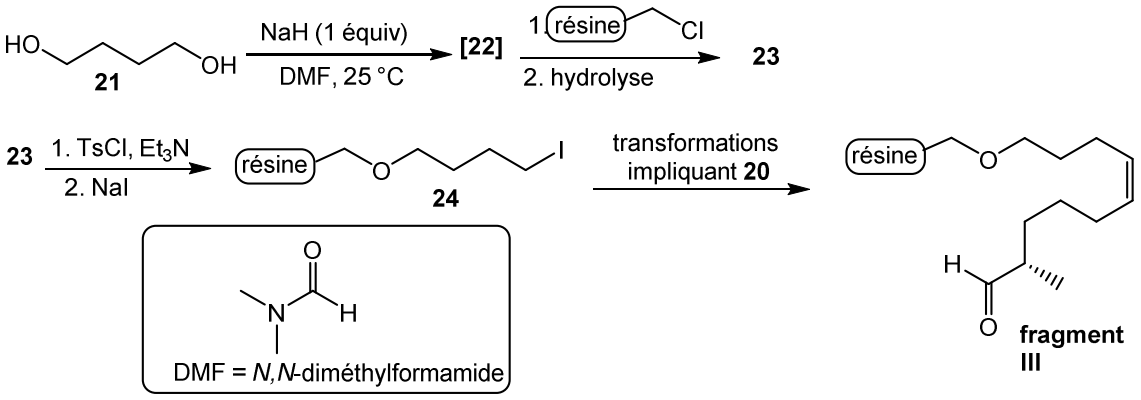


Schéma 6

Q25. Représenter l'intermédiaire **[22]** et préciser le gaz qui accompagne sa formation.

Q26. Représenter l'espèce **23** et proposer un mécanisme rendant compte de sa formation (la résine utilisée est un polystyrène réticulé chimiquement inerte).

Q27. Justifier la séquence réactionnelle choisie pour la transformation **23** → **24**.

Partie V - Accès à l'épothilone A

L'épothilone A est finalement obtenue en assemblant les trois fragments selon la séquence réactionnelle suivante (**schéma 7**) :

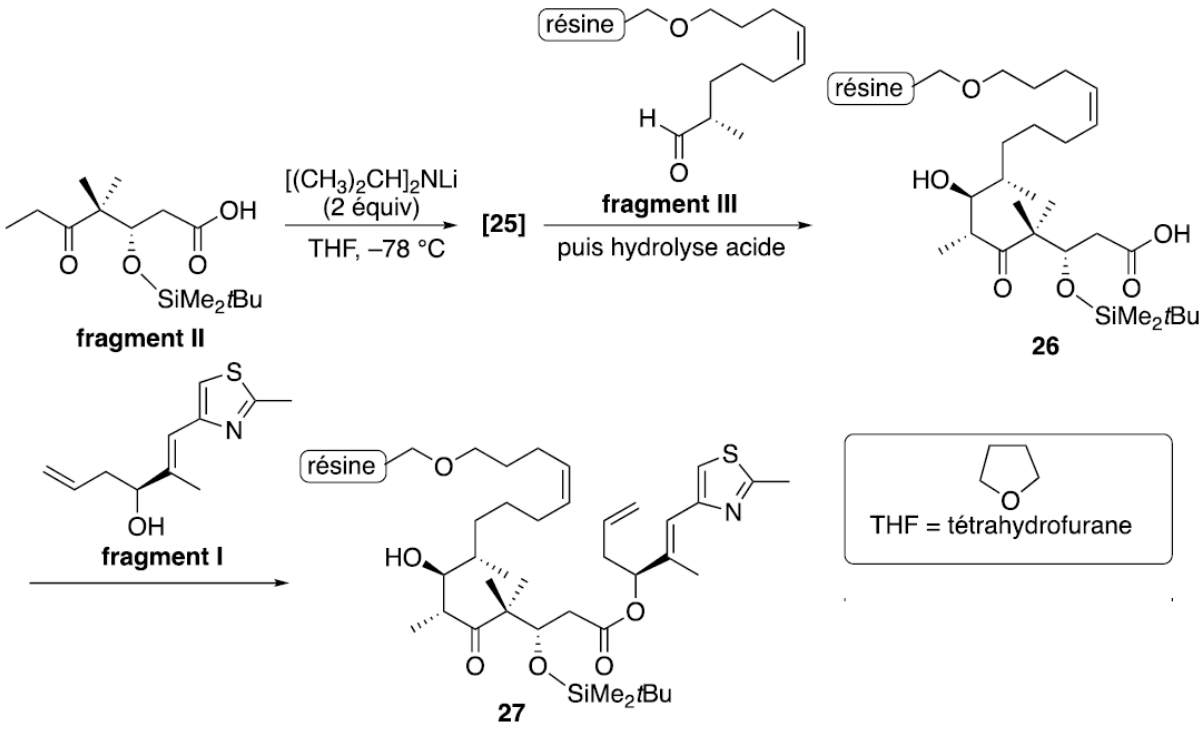


Schéma 7

Q28. Représenter l'énolate **[25]** et justifier l'emploi de 2 équivalents de base (diisopropylamidure de lithium *i*Pr_2NLi) pour sa formation.

Q29. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du composé **26**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q30.

- **a.** Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'espèce **27**. On considérera que l'alcool du composé **26** n'est pas réactif en raison d'un important encombrement stérique.
- **b.** Proposer des conditions opératoires pour améliorer le rendement de sa formation.

Finalement, l'épothilone A est obtenue à partir du composé **27** en trois étapes décrites dans le **schéma 8**.

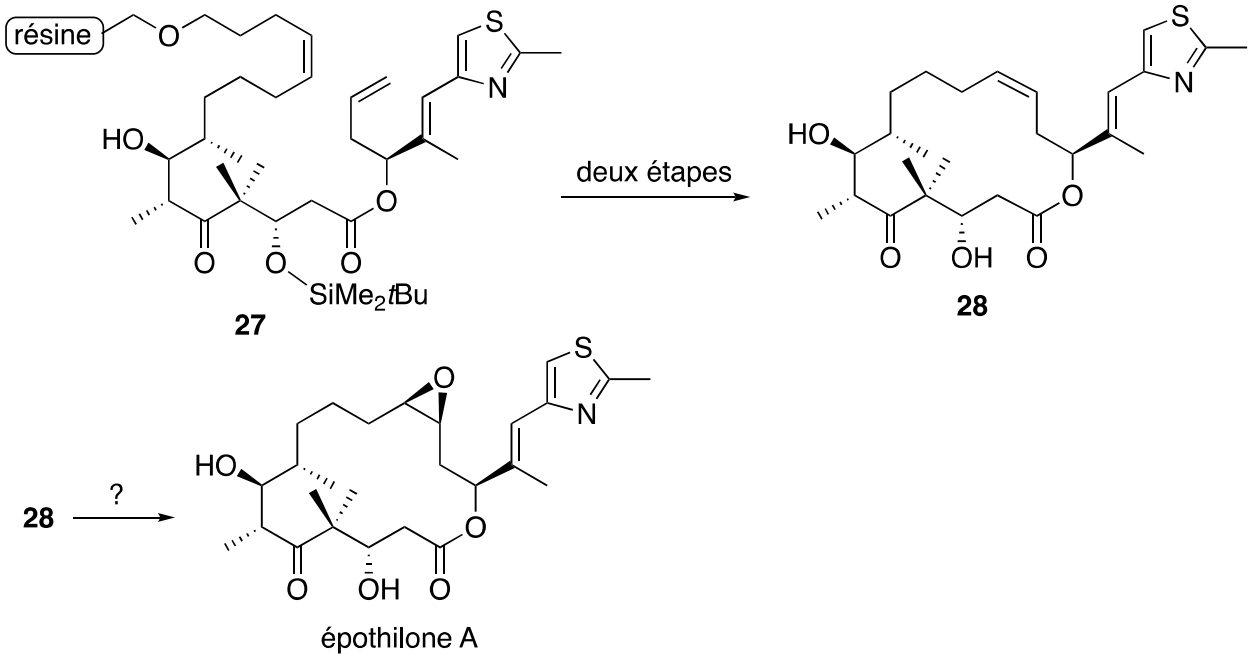


Schéma 8

Q31. Proposer un réactif pour effectuer la transformation **28** → épothilone A. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Données relatives au problème 1

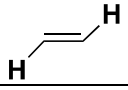
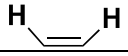
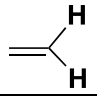
Numéros atomiques et électronégativités de Pauling

Élément	H	C	N	O	P	Cl
Z	1	6	7	8	15	17
χ	2,20	2,55	3,04	3,44	2,19	3,16

Données RMN ^{1}H

Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage ^2J et ^3J des atomes d'hydrogène éthyléniques*

Atomes d'hydrogène	δ (ppm)
O–**H**	1,0 – 6,0
–C**H**–O–	3,5 – 4,8
C=C–**H**	4,6 – 7,0
C**H**O (aldéhyde)	9,1 – 10,3

Structures	J (Hz)
	^3J = 12 – 18
	^3J = 5 – 12
	^2J très faible

Données IR

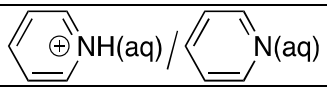
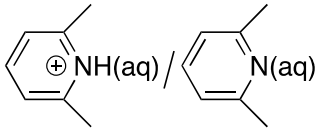
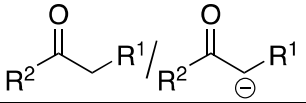
Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques *

Liaisons	σ (cm^{-1})	Intensité
O–H (alcool)	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O (aldéhyde)	1 720 – 1 740	Intense
C=O (aldéhyde conjugué)	1 660 – 1 705	Intense
C=C (alcène)	1 645 – 1 675	Faible
C=C (alcène conjugué)	1 620 – 1 650	Faible

* Source : E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* 2nd Edition**, 1989**.

Constantes d'acidité

Supposées indépendantes de la température ; les valeurs < 0 et > 14 sont extrapolées.

Couple	pK_a
CF_3SO_3H / $CF_3SO_3^-$	–14,7
HCl / Cl^-	–5,9
RCO_2H(aq) / RCO_2^-(aq)	3 – 5
	5,2
	6,7
ROH / RO^-	16 – 18
	~ 22
H_2 / H^-	35
$[(CH_3)_2CH]_2NH$ / $[(CH_3)_2CH]_2N^-$	36

PROBLÈME 2
Le cyanure de potassium

À température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule KCN se présente sous forme d'un composé cristallin incolore semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique pour les mammifères, il a notamment été utilisé comme mort aux rats jusqu'en 1970. Il constitue l'une des seules substances qui forment des composés solubles de l'or dans l'eau et est ainsi utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures, ainsi que pour extraire l'or du minerai. Le cyanure de potassium présente en outre de nombreuses applications en chimie organique, notamment dans la synthèse des nitriles et des acides carboxyliques.

Dans ce problème 2 seront étudiées la structure et la synthèse du cyanure de potassium, ainsi que son utilisation dans le procédé d'extraction de l'or.

Partie I - Structure et synthèse du cyanure de potassium

À 25 °C et sous pression atmosphérique, la structure cristallographique du cyanure de potassium est analogue à celle du chlorure de sodium NaCl : les anions CN^- occupent tous les nœuds d'un réseau Cubique à Faces Centrées et les cations K^+ occupent tous les sites octaédriques.

Q32. Représenter la maille légendée du cyanure de potassium et vérifier la stœchiométrie du cristal. On pourra représenter les ions par des sphères.

Q33.

- **a.** Calculer la solubilité du cyanure de potassium dans l'eau à 298 K, en négligeant la basicité des ions cyanures CN^-. Commenter la réponse.
- **b.** Préciser quelle est l'influence du caractère basique des ions CN^- sur cette valeur de solubilité.

La **figure 6** représente le diagramme des niveaux d'énergie des Orbitales Moléculaires (O.M.) de l'ion cyanure :

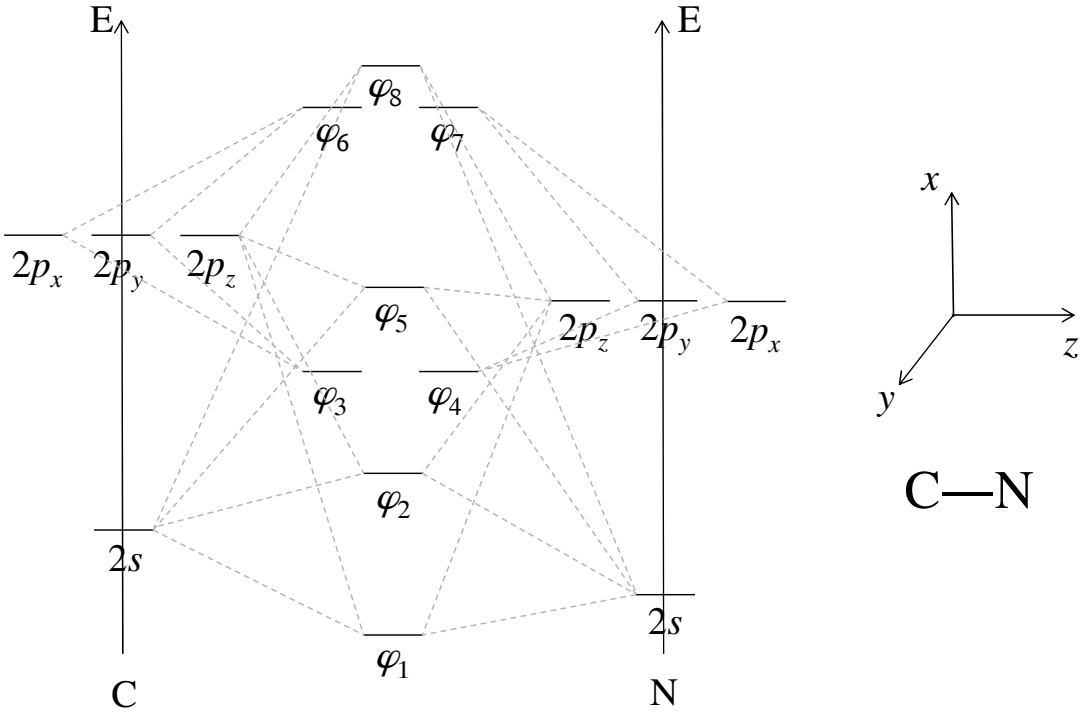


Figure 6

La **figure 7** représente les surfaces d'isodensité des O.M. de l'ion cyanure :

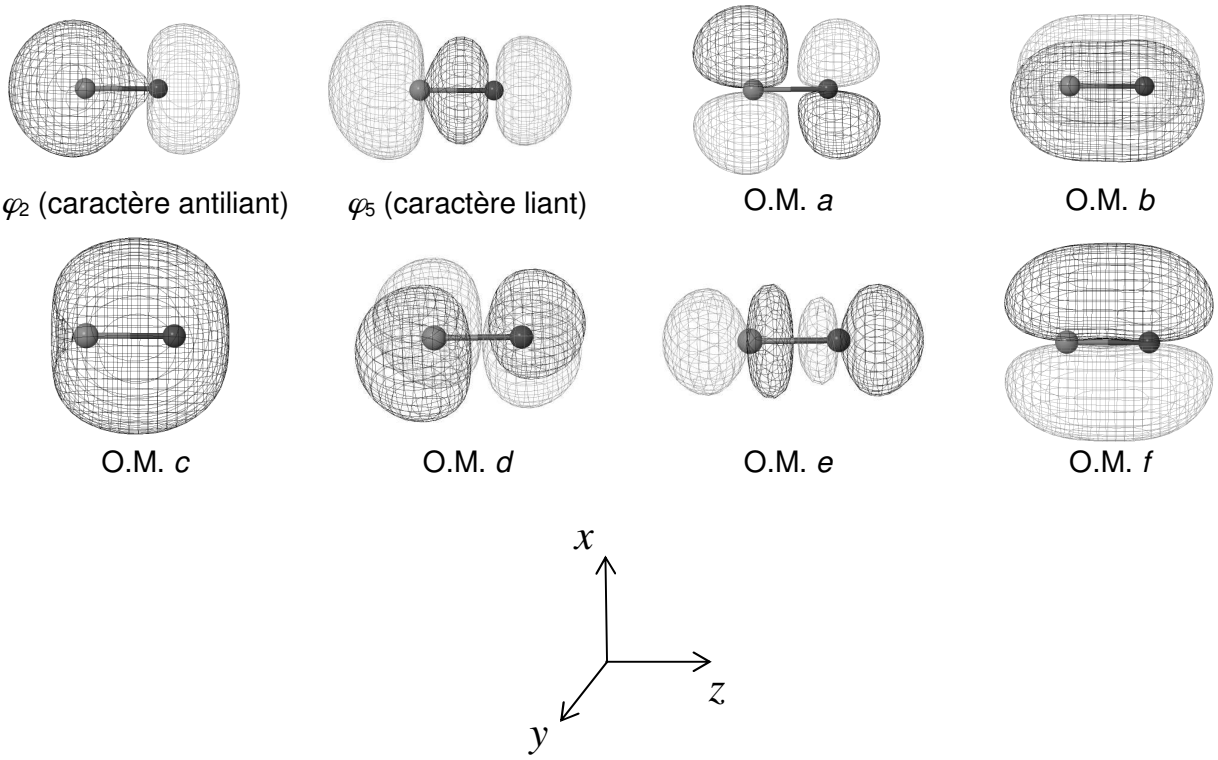


Figure 7

Q34. Attribuer les surfaces d'isodensité des O.M. de *a* à *f* de la **figure 7** aux niveaux d'énergie des O.M. φ_i de la **figure 6** en précisant le type σ ou π de chacune de ces O.M. de *a* à *f* ainsi que son caractère liant, non liant ou antiliant.

Q35. Établir la configuration électronique de l'ion cyanure CN^-. Justifier la réponse.

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux tamponné à *pH* = 12,0 par traitement d'une solution aqueuse de potasse ($K^+(aq) + HO^-(aq)$) considérée en excès par un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique HCN(aq) de concentration C_a = 1,75 mol·L^{-1} selon la transformation modélisée par la réaction d'équation chimique :

$$HCN(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l) + CN^-(aq)$$

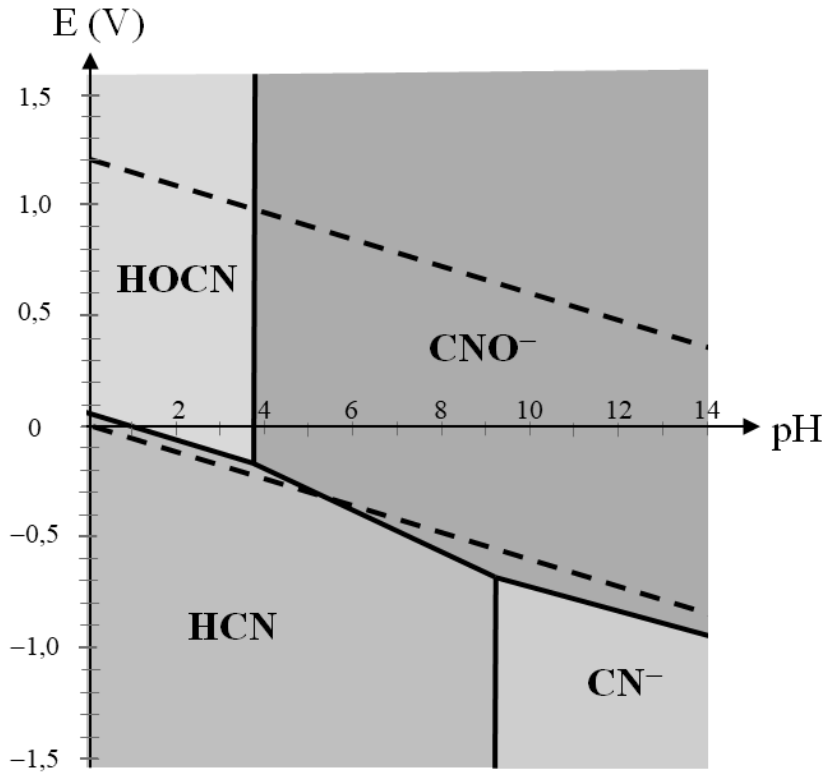
On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ($K^+(aq) + CN^-(aq)$). Plusieurs étapes non détaillées ici permettent ensuite d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

Q36. Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.

Q37. Proposer un protocole opératoire permettant de synthétiser 1,0 L d'une solution tampon à *pH* = 12,0 et de concentration totale en espèces dissoutes 1,0 mol·L^{-1} à l'aide de tout matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et de certaines des espèces solides suivantes : $H_3PO_4(s)$; $NaH_2PO_4(s)$; $Na_2HPO_4(s)$; $Na_3PO_4(s)$. On justifiera clairement le protocole proposé.

Q38. En considérant la transformation de synthèse comme quantitative, estimer le volume V_a d'acide cyanhydrique aqueux nécessaire pour synthétiser une masse de 1,00 kg de cyanure de potassium. Détailler le calcul.

La **figure 8** représente le diagramme potentiel-pH à 298 K faisant apparaître les domaines de stabilité des espèces HOCN(aq), OCN^-(aq), HCN(aq) et CN^-(aq) délimités en traits pleins. Les frontières correspondant au diagramme potentiel-pH de l'eau ont été ajoutées en pointillés. La concentration de tracé est fixée à $C_{tracé} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} et représente la concentration totale en espèces dissoutes. À la frontière entre les domaines de stabilité de deux espèces dissoutes, leurs concentrations sont considérées comme égales.



Source : J. S. *Afr. Inst. Min. Metall,* vol. 90, no. 2, **Feb. 1990.**

Figure 8

Q39. À l'aide de la **figure 8**, estimer la valeur du pK_a de deux couples acide-base du système étudié à définir. Justifier succinctement.

Q40. Montrer par un calcul de rapport de concentrations que la transformation de l'acide cyanhydrique en cyanure de potassium est quantitative au *pH* retenu pour la synthèse.

Q41. À l'aide de la **figure 8**, estimer la valeur du potentiel standard du couple CNO^-(aq)/CN^-(aq) à 298 K.

En réalité, les ions cyanures réagissent lentement en milieu aqueux basique désaéré.

Q42.

a. En utilisant la **figure 8**, justifier la mise en place de cette transformation.

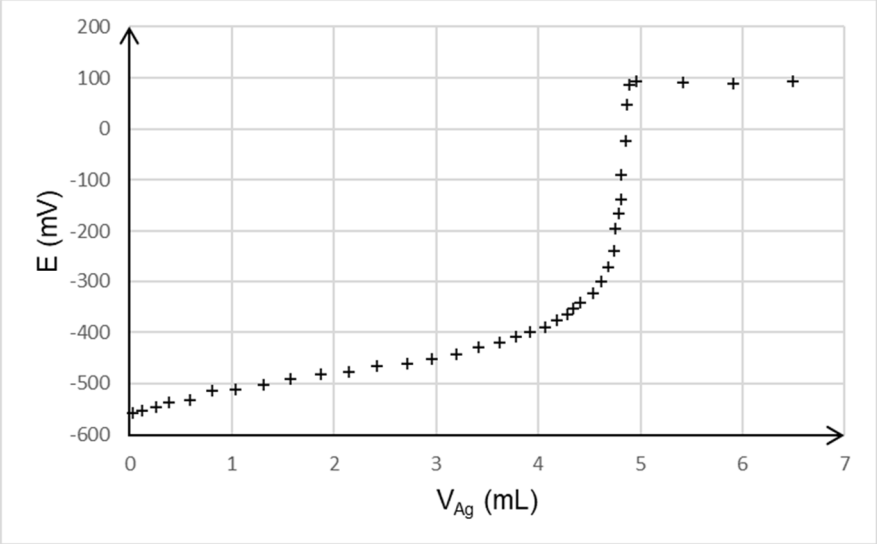
b. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation et déterminer approximativement sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K. Conclure.

Une étude cinétique de la disparition des ions cyanures en milieu aqueux désaéré a été réalisée par M.D. Adams en 1990. Dans cette étude, l'auteur fait l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k_1[CN^-]^a$$

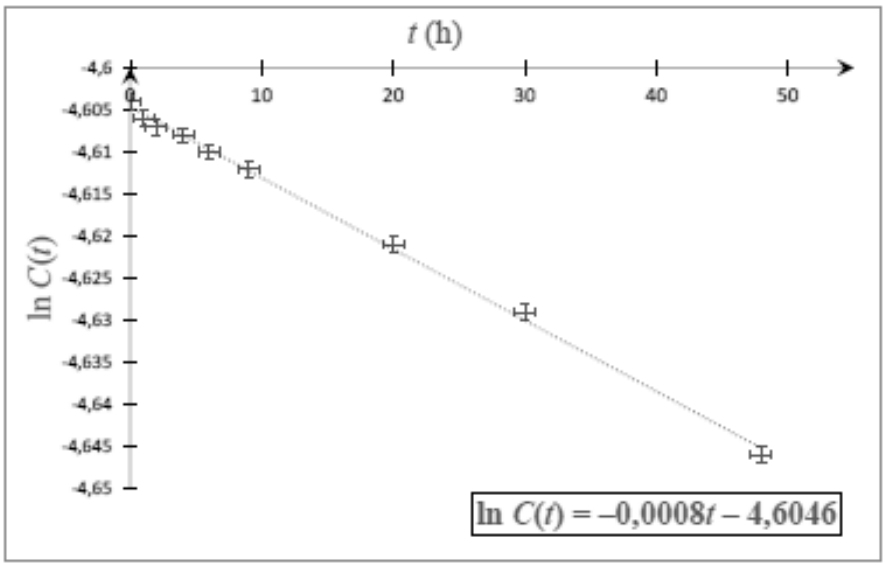
a étant l'ordre partiel par rapport à CN^- et k_1 la constante de vitesse de la réaction.

L'auteur prépare initialement à 50 °C un volume V = 1,0 L d'une solution aqueuse de cyanure de potassium ($K^+(aq)$ + $CN^-(aq)$) de concentration initiale C_0 = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} dans un milieu tamponné à pH = 13,3. Il effectue un suivi de la concentration $C(t)$ en ions cyanures CN^- du mélange réactionnel en titrant à différents instants t_i un échantillon de volume V' = 10,0 mL (prélevé avec une pipette jaugée de tolérance ± 0,02 mL) du milieu réactionnel par une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) de concentration C_{Ag} = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} (connue avec une précision de 1 %).
Chacun des titrages réalisés aux différents instants t_i peut être suivi par potentiométrie, à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode au calomel saturé. L'allure d'une des courbes de titrage, obtenue à l'un des instants t_i, est représentée sur la **figure 9**. Le volume équivalent mesuré est de $V_{Ag,éq}$ = 4,81 mL avec une précision de ± 0,01 mL.
Les résultats d'une régression linéaire associée au suivi cinétique de la réaction figurent sur la courbe de la **figure 10** où $C(t)$ est exprimée en mol·L^{-1} et où les barres d'incertitudes ont été ajoutées.



Source : P. L. Breuer, C. A. Sutcliffe, R. L. Meakin, *Hydrometallurgy,* **2011**, *106*, 135-140

Figure 9



Source : J. S. Afr. *Inst. Min. Metall,* vol. 90, no. 2, **Feb**. **1990.**

Figure 10 (expérience à 50 °C)

La même expérience est répétée aux températures de 72 °C, 81 °C et 95 °C et l'exploitation des résultats obtenus permet d'accéder aux constantes de vitesse k_1 à ces températures. Les résultats sont regroupés dans le **tableau 1** :

Température (°C)	Valeur de k_1 (h^{-1})
50	?
72	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$
81	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$
95	$7{,}90 \cdot 10^{-2}$

Tableau 1

Q43. Indiquer la(les) précaution(s), non précisée(s) ici et autre(s) que liée(s) à la sécurité, que doit prendre l'auteur lors du prélèvement de l'échantillon et lors du titrage des ions cyanures par les ions argent (I). Expliquer comment y parvenir.

Q44. Indiquer le rôle de l'électrode au calomel saturé dans le montage de suivi potentiométrique.

Q45. Lors du titrage, il se produit d'abord une réaction de complexation entre les ions argent (I) et les ions cyanure en excès, suivie d'une précipitation par réaction entre le complexe et les ions argent (I) ajoutés après le point d'équivalence (au point anguleux). Écrire les deux équations correspondant à ces réactions support de titrage. Déterminer leurs constantes thermodynamiques d'équilibre à 298 K. Commenter les valeurs obtenues.

Q46.

a. Déterminer la valeur de la concentration $C(t_i)$ à laquelle correspond la courbe de titrage représentée à la **figure 9**, ainsi que son incertitude-type.

b. En déduire à quel point expérimental de la **figure 10** correspond la courbe de titrage représentée à la **figure 9** et préciser l'instant t_i auquel a été effectué le prélèvement.

Q47. En utilisant la **figure 10**, déterminer l'ordre partiel probable a par rapport à CN^-, ainsi qu'une estimation de la valeur de la constante de vitesse k_1 à 50 °C en détaillant le raisonnement.

Q48. En utilisant les résultats du **tableau 1**, déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction en détaillant le raisonnement.

Partie II - Extraction de l'or par cyanuration

L'un des procédés les plus utilisés pour extraire l'or d'un minerai brut met en jeu la cyanuration. Le minerai est d'abord finement broyé, puis mis en solution aqueuse sous forme de complexe dicyanoaurate (I) $Au(CN)_2^-$ par cyanuration. La solution ainsi obtenue est ensuite traitée par du charbon actif, puis une électrolyse permet ensuite de récupérer l'or séparé de la majorité des autres constituants du minerai.

II.1 - Cyanuration de l'or

L'étape de cyanuration consiste à faire passer l'or métallique du minerai en solution aqueuse sous forme de complexe $Au(CN)_2^-$. Pour cela, l'or est dissous dans une solution aqueuse aérée contenant du cyanure de potassium selon la transformation modélisée par la réaction d'équation :

$$4\ Au(s) + 8\ CN^-(aq) + O_2(aq) + 2\ H_2O(l) = 4\ Au(CN)_2^-(aq) + 4\ HO^-(aq)$$

Q49. À partir de valeurs de nombres d'oxydation de certains éléments judicieusement choisis, identifier l'oxydant et le réducteur dans l'équation de réaction précédente.

II.2 - Adsorption par le charbon actif

Le charbon actif permet d'adsorber sélectivement certaines espèces présentes en solution. Concernant la solution obtenue, ce dernier retient sélectivement le complexe $Au(CN)_2^-(aq)$ selon l'équilibre :

$Au(CN)_2^-(aq) = Au(CN)_2^-(ads)$ associé à une enthalpie standard d'adsorption $\Delta_{ads}H° < 0$

où $Au(CN)_2^-(ads)$ représente le complexe adsorbé sur le charbon actif.

Le charbon actif est ainsi introduit dans la solution obtenue à l'issue de l'étape de cyanuration, l'ensemble étant refroidi pendant quelques heures. L'ensemble est ensuite filtré sous vide et le gâteau (solide accumulé sur le filtre) contenant le charbon actif est récupéré, puis plongé dans une solution d'eau chaude pendant quelques dizaines de minutes. Le mélange est enfin filtré sous vide et on récupère le filtrat.

Q50. En assimilant le charbon actif à du carbone pur (tel que du graphite), expliquer quelle(s) interaction(s) peu(ven)t se développer entre celui-ci et le complexe qu'on pourra considérer comme un dipôle permanent. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie de cette (ces) interaction(s).

Q51. En utilisant la relation de Van't Hoff appliquée à l'équilibre d'adsorption du complexe, justifier les variations de température imposées lors de ces étapes mettant en jeu le charbon actif.

II.3 - Électrolyse permettant d'obtenir l'or métallique

L'étape suivante consiste à réduire le complexe $Au(CN)_2^-(aq)$ du filtrat précédemment obtenu par électrolyse afin de former l'or métallique brut. Elle est réalisée en milieu basique en appliquant une tension de 1,7 V avec une intensité de courant correspondante de 20 mA. La cathode utilisée est en laine d'acier (filaments fins d'acier) tandis que l'anode est en plomb.

Q52. Représenter un schéma légendé du dispositif permettant de réaliser l'électrolyse, en précisant le sens de circulation des électrons et les polarités des électrodes. En utilisant les données, écrire toutes les réactions modélisant ce qui peut se produire à chaque électrode à $pH = 14$.

Q53. À l'aide d'un tracé des courbes courant-potentiel à $pH = 14$, préciser la réaction électrochimique se déroulant à chaque électrode et justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse.

Q54. Préciser l'intérêt de l'utilisation, à la cathode, de laine d'acier comparativement à une plaque d'acier. Justifier le choix du plomb à l'anode plutôt que l'acier pour cette électrolyse.

Q55. Estimer la durée de l'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt de 1,0 g d'or en estimant le rendement de cette électrolyse à 90 %.

Données relatives au problème 2 à 298 K

Numéros atomiques et masses molaires atomiques

Élément	H	C	N	O	Na	P	K	Au
Z	1	6	7	8	11	15	19	79
M (g·mol^{-1})	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	39,1	197,0

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	$H_3PO_4(aq)$ / $H_2PO_4^-(aq)$	$H_2PO_4^-(aq)$ / $HPO_4^{2-}(aq)$	$HPO_4^{2-}(aq)$ / $PO_4^{3-}(aq)$
pK_a	2,1	7,2	12,3

Constante d'autoprotolyse de l'eau : pK_e = 14,0

Produits de solubilité (supposés indépendants de la température)

Couple	KCN(s)	AgCN(s)
pK_s	– 2,08	15,8

Potentiels standard à *pH* = 0 (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	$H_3O^+(aq)$ / $H_2(g)$	$Au(CN)_2^-(aq)$ / Au(s)	$O_2(g)$ / $H_2O(l)$
$E°$ (V)	0,00	– 0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$O_2(g)$ / $H_2O(l)$ sur plomb	$O_2(g)$ / $H_2O(l)$ sur acier
η (V)	+ 0,6	+ 1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$H_2O(l)$ / $H_2(g)$ sur plomb	$H_2O(l)$ / $H_2(g)$ sur acier
η (V)	– 0,9	– 0,4

Constante globale de formation de $Ag(CN)_2^-$ (supposée indépendante de la température) :

$$\beta_2 = 10^{21,1}$$

À 298 K : $RT\ln(10)/F$ = 0,06 V

Constante de Faraday : $F = 9{,}65\cdot10^4$ C·mol^{-1}

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\cdot10^{23}$ mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}

Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en °C

Incertitude-type associée à une précision ou tolérance a : a/√3.

Formules de composition des incertitudes :

$\mathbf{y = Ax_1 \pm Bx_2}$	$u(y) = \sqrt{A^2u(x_1)^2+B^2u(x_2)^2}$
$\mathbf{y = Ax_1^{\alpha}x_2^{\beta}}$	$u(y) = \lvert y\rvert \sqrt{\alpha^2\left(\frac{u(x_1}{x_1}\right)^2+\beta^2\left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2}$

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 23 1155 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tpc