Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2020, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Synthèse totale de la fusarisétine A
- Le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 : espèces en solution
- Le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 : l'oxyde Co3O4

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2020/chimie

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

A2020 – CHIMIE PC

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARISTECH,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS, CHIMIE PARISTECH.

Concours Centrale-Supélec (Cycle International),
Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.

CONCOURS 2020

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - PC

L'énoncé de cette épreuve comporte 22 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés les termes de la licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

DEBUT DE L'ENONCE

Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.
Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes.

Synthèse totale de la fusarisétine A

En 2011, l'équipe du professeur Ahn a isolé un composé naturel, la fusarisétine A, à partir d'un champignon terricole, le Fusarium sp. FN080326. La fusarisétine A a suscité l'intérêt pour ses propriétés anticancéreuses, sans être cytotoxique.
*Ce composé a une structure complexe ; il contient en particulier une jonction spiranique, c'est-à-dire que deux de ses cycles sont reliés uniquement par un seul atome commun (*figure 1*). La stéréochimie de plusieurs des centres stéréogènes de la fusarisétine A a été intentionnellement omise.*

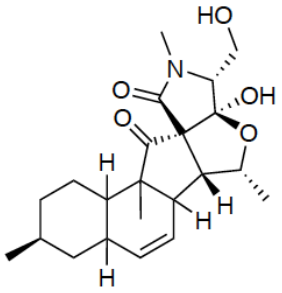
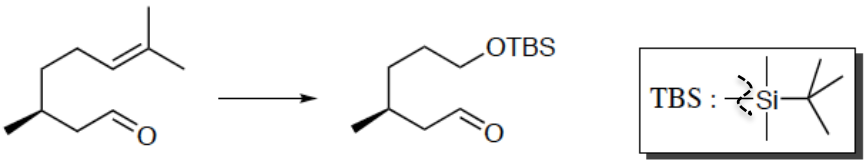


Figure 1 - Structure de la (–)-fusarisétine A.

Ce problème est consacré à l'étude d'une partie de la synthèse totale de cette molécule. Il est composé de trois parties indépendantes.

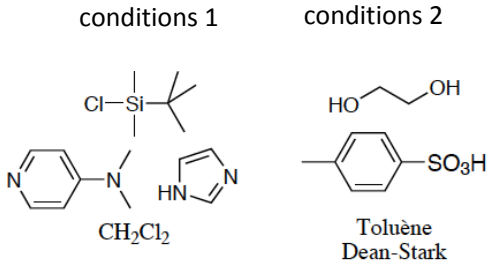
Stratégie de synthèse

*On étudie dans un premier temps la synthèse de la molécule **A** réalisée à partir du (S)-(–)-citronellal dont la structure est proposée ci-dessous. La synthèse de **A** publiée par Inoue et coll. se déroule en cinq étapes.*



A

*Une partie des conditions opératoires utilisées pour réaliser deux des étapes de la transformation du citronellal en aldéhyde **A** sont rassemblées ci-après :*



1- En détaillant le raisonnement, proposer une séquence réactionnelle mettant notamment en jeu les conditions opératoires données et permettant de convertir le (*S*)-(–)-citronellal en molécule **A**. Justifier l'ordre des étapes de la séquence réactionnelle proposée et préciser les réactifs, les solvants et les conditions opératoires.

2- Donner le mécanisme pour l'étape mettant en jeu les conditions 2. Expliquer le rôle du toluène et l'intérêt du montage Dean-Stark.

Synthèse stéréosélective de la décaline G

Le schéma synoptique de la synthèse du composé ***G*** *à partir du composé A est présenté figure 2.*

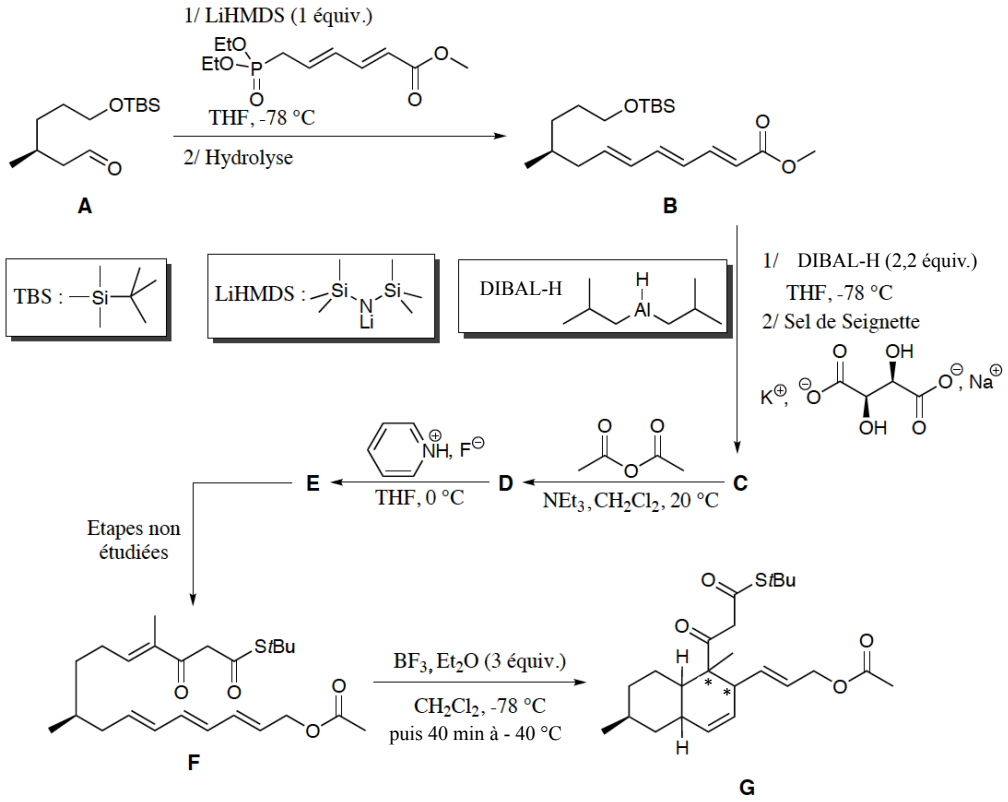


Figure 2 – Schéma synoptique de la synthèse de la décaline ***G****.*

*Le composé **A**, énantiomériquement pur, est ajouté, à –78 °C, à une solution contenant 1,0 équivalent molaire de LiHMDS (bis(triméthylsilyl)amidure de lithium) et un léger excès de phosphonate (composé phosphoré). Le milieu est hydrolysé et on isole, après purification, le composé **B** avec un rendement de 71 %.*
*Le spectre de RMN ^1H du composé **B**, enregistré dans $CDCl_3$ à la fréquence de 400 MHz, est présenté dans la table 1 donnée en annexe.*

3- À quelle réaction classique s'apparente cette transformation ? Combien de stéréo-isomères sont susceptibles d'être obtenus ? Quelle est la relation de stéréo-isomérie qui les lie ?

4- En explicitant le raisonnement, attribuer les signaux n^{os} 1, 5, 6, 7 et 8 (cf. table 1) aux protons qui en sont responsables.

*En solution dans le THF, le composé **B** est traité, à –78 °C, par 2,2 équivalents molaires d'hydrure de diisobutylaluminium en solution dans l'hexane. Le milieu est agité à cette température pendant 30 min, puis une solution saturée de sel de Seignette (cf. figure 2) y est ajoutée. La suspension obtenue est alors agitée vigoureusement jusqu'à disparition complète du précipité. Le contenu de la phase aqueuse est extrait par de l'éthanoate d'éthyle, les phases organiques sont rassemblées, séchées, le solvant est évaporé, puis le produit **C** obtenu est purifié par chromatographie. Lors de la transformation de **B** en **C**, le spectre d'absorption IR montre la disparition d'une bande à 1720 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 3356 cm^{-1}.*

5- Que peut-on déduire de la comparaison des spectres d'absorption IR de **B** et de **C** ? Donner la structure du produit **C**.

*Le composé **C** est dissous dans du dichlorométhane contenant de la triéthylamine en léger excès. L'anhydride éthanoïque est ensuite ajouté goutte à goutte. Après deux heures d'agitation à température ambiante, une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium est ajoutée. Après traitement et purification, **D** est obtenu avec un rendement de 96 %.*

6- Donner la formule de **D** et proposer un mécanisme pour sa formation.

*Finalement, **D** est solubilisé dans le THF dans un récipient en plastique. Une solution contenant un mélange d'acide fluorhydrique et de pyridine est ajoutée goutte à goutte à 0 °C. L'hydrolyse du milieu réactionnel est suivie de l'extraction de la phase aqueuse par l'éthanoate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de la saumure, séchées, et le solvant est évaporé. **E** est obtenu, après purification, avec un rendement de 93 %. Par rapport au spectre de RMN ^1H de la molécule **D**, on observe, entre autres, la disparition des signaux intégrant respectivement pour neuf et six protons, et l'apparition d'un singulet intégrant pour un proton, de déplacement chimique égal à 2,30 ppm.*

7- Donner la structure du composé **E**. Analyser le rôle du groupe *tert*-butyldiméthylsilyle (TBS) dans la stratégie de synthèse adoptée par les auteurs.

***E** est transformé en **F** par une séquence réactionnelle non étudiée ici. Ce composé est converti, en présence de trifluoroborane, en solution dans l'éthoxyéthane, en un seul composé bicyclique **G**. Cette réaction intramoléculaire, stéréosélective, permet de créer en une seule étape quatre centres stéréogènes. Les stéréodescripteurs des centres stéréogènes marqués d'une étoile sont tous les deux (R).*

8- Compléter la structure de la molécule **G** en indiquant la position (par rapport au plan moyen de **G**) des substituants présents sur les centres stéréogènes contrôlés au cours de l'étape de cyclisation. On justifiera soigneusement le raisonnement utilisé pour expliquer les positions proposées.

9- Quel peut être le rôle du trifluoroborane dans cette synthèse ?

Étude de l'étape clé de la synthèse : formation d'un complexe η^3-allyle du palladium

*Dans leur analyse rétrosynthétique, les auteurs ont proposé de former le cycle à cinq atomes de carbone à l'aide d'une réaction de substitution allylique. Cette transformation a été, en pratique, réalisée en trois étapes à partir du composé **G** (figure 3). Elle exploite la capacité qu'ont les complexes de palladium au degré d'oxydation 0 à former des complexes η^3-allyle possédant un ligand appauvri en électron (η^3 indique ici la coordination de trois atomes contigus du ligand). L'objet de cette partie est d'étudier les caractéristiques de cette transformation.*

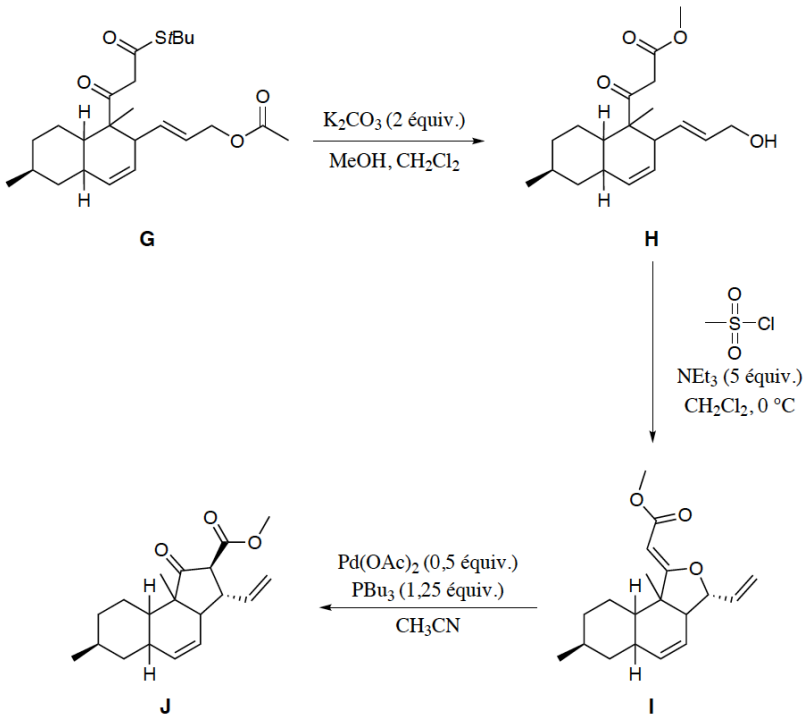


Figure 3 – Formation stéréosélective du cycle à cinq atomes de carbone à l'aide d'une réaction palladocatalysée.

*L'ester **G** est traité par du carbonate de potassium dans un mélange de méthanol* et de *dichlorométhane pour conduire après hydrolyse au cétoester **H**. L'analyse RMN du proton du produit **H** dans le chloroforme deutéré à température ambiante indique qu'il existe sous deux formes dans ces conditions. En plus des pics attendus pour la forme majoritaire (95 %) du cétoester **H**, on relève dans le spectre RMN obtenu deux signaux supplémentaires, un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 12,3 ppm, et un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 5,12 ppm.*

10- Comment s'appellent les deux formes dont il est question pour le cétoester **H** ? Dessiner la structure de la forme minoritaire du composé **H**, puis attribuer les protons aux pics supplémentaires observés dans le spectre RMN du proton.

*Le cétoester **H** est solubilisé dans le dichlorométhane. À la solution obtenue sont successivement ajoutés de la triéthylamine et le chlorure de l'acide méthanesulfonique. On suppose qu'il se forme transitoirement dans le mélange réactionnel un composé, noté **I1**, qui réagit in situ pour conduire à l'ester tricyclique **I**.*

11- Quel composé est habituellement préparé par action du chlorure de l'acide méthanesulfonique sur un alcool, et quel est son intérêt ? Proposer alors une structure pour l'intermédiaire réactionnel **I1**.

12- Proposer un mécanisme schématique pour la transformation de **I1** en **I**.

*Le cycle catalytique postulé pour la formation du cétoester **J** à partir de l'ester **I** (figure 3) est représenté figure 4.*

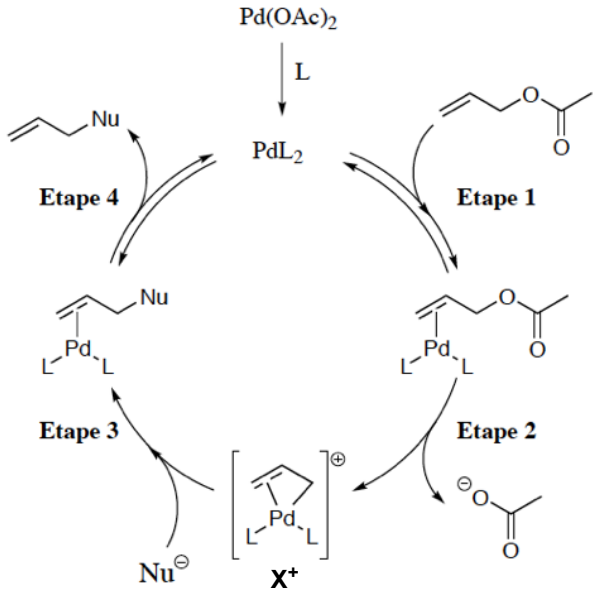


Figure 4 – Cycle catalytique postulé pour la réaction de Tsuji-Trost.

13- Donner, en justifiant le raisonnement, le nom des étapes 1, 2 et 4 du cycle catalytique de la figure 4, dans lequel L est un ligand neutre.

*Le complexe η^3-allyle du palladium **X**$^+$ est composé formellement d'un complexe de palladium chargé positivement et d'un ligand allylure (prop-2-én-1-ure). Ce complexe **X**$^+$ présente une réactivité électrophile que nous allons essayer d'expliquer en étudiant son diagramme d'orbitales moléculaires (O.M.).*
*Le diagramme des O.M. du complexe **X**$^+$ est construit par interaction entre les orbitales du fragment PdL_2^{2+} – où l'angle (L-Pd-L) est égal à 90° – et celles du fragment allylure $C_3H_5^-$.*
On suppose que ces deux fragments appartiennent à des plans perpendiculaires entre eux. L'atome de palladium et les deux ligands L appartiennent au plan (xOz), tandis que les trois atomes de carbone numérotés 1 à 3 du fragment allylure appartiennent à un plan parallèle au plan (yOz). On suppose aussi que les atomes de carbone 1 et 3 du fragment allylure appartiennent au plan (xOz). Le diagramme d'interactions simplifié entre les O.M. des deux fragments est donné figure 5. Seules les O.M. pouvant interagir sont représentées.

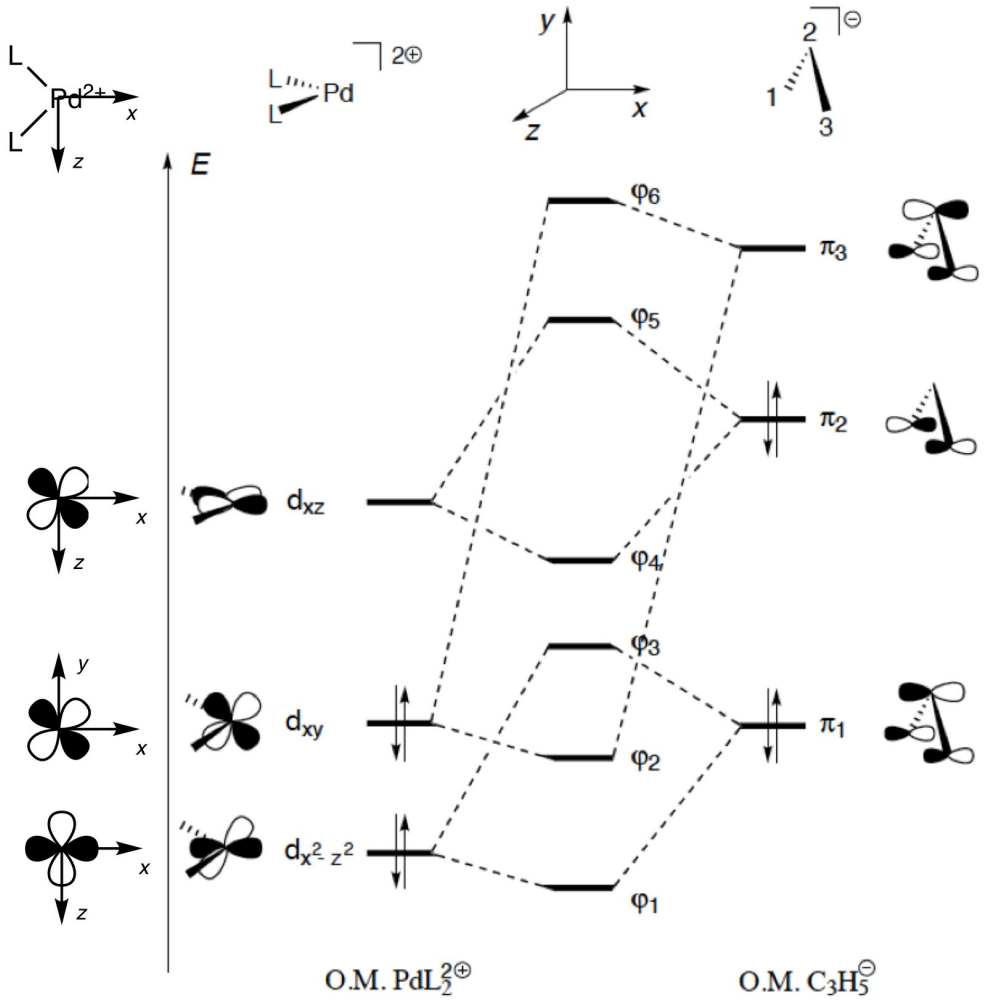


*Figure 5 – Diagramme simplifié d'O.M. du complexe **X**$^+$. Les O.M. du complexe PdL_2^{2+} sont indiquées en vis à vis pour plus de clarté.*

14- Selon ce diagramme, quelles interactions permettent d'expliquer la formation du complexe η^3-allyle du palladium ?

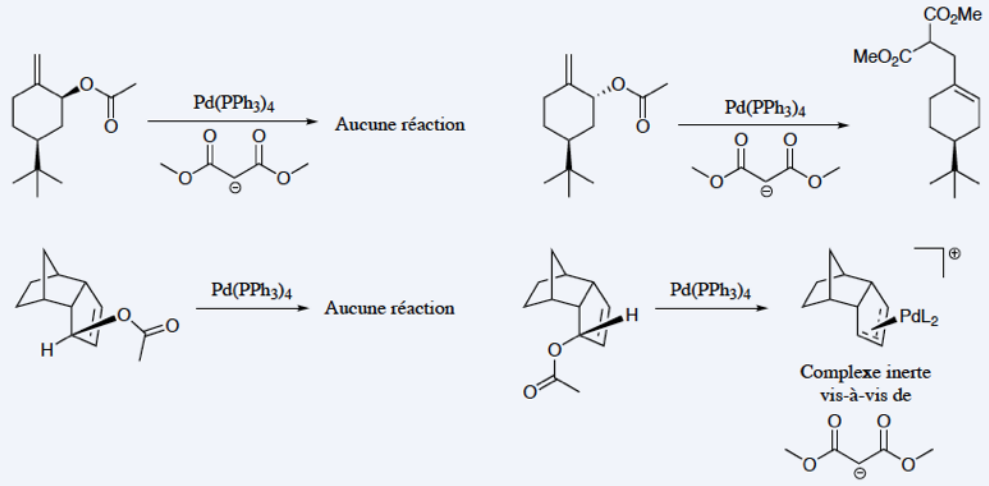
15- À partir du même diagramme d'O.M. justifier la réactivité du ligand allylure complexé illustrée à l'étape 3 du cycle catalytique (cf. figure 4).

16- Discuter la régiosélectivité observée lors de l'étape 3 (cf. figure 4).

On s'intéresse finalement aux caractéristiques stéréochimiques des étapes 2 et 3. Les documents 1 et 2 rassemblent les résultats expérimentaux relatifs à ces deux étapes.

Document 1 – Première série d'expériences

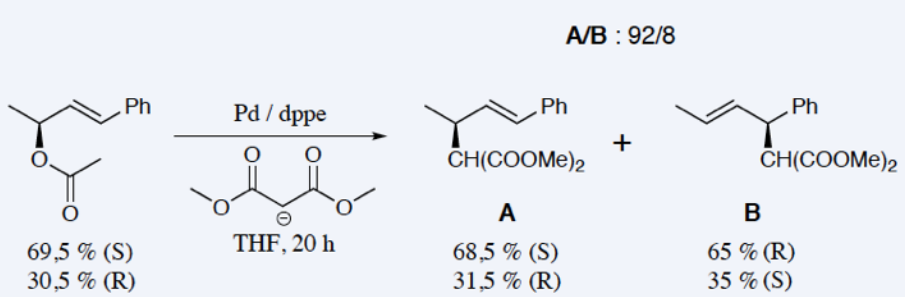
FIAUD et coll. [a] ont mis en évidence que la formation de l'intermédiaire $\mathbf{X}^{\oplus}$ dépendait de la structure du composé allylique.



a. FIAUD et coll., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 390 – 392 et FIAUD et coll., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 1907 – 1911.

Document 2 – Seconde série d'expériences

HAYASHI et coll. [a] ont réalisé l'expérience suivante afin d'étudier la sélectivité de la réaction de TSUJI-TROST :



a. HAYASHI et coll., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 723 – 727.

17- Expliquer les résultats expérimentaux fournis au document 1 (où L = PPh_3), et conclure quant à la stéréochimie de l'étape 2 (cf. figure 4). On pourra représenter dans leur conformation chaise les cyclohexanes substitués étudiés.

18- De la même manière, analyser les résultats du document 2 et discuter de la sélectivité de l'étape 3 (cf. figure 4) dans ce cas. Le dppe (1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane) est un ligand bidentate.

19- En exploitant les résultats des questions précédentes, proposer le cycle catalytique permettant d'expliquer la formation de **J** à partir de **I**. Préciser, à chaque étape, la configuration des différents intermédiaires réactionnels.

Le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27. Relativement peu abondant, il est critique pour de nombreuses applications en tant qu'élément de super-alliages, d'aimants, de céramiques, de matériaux pour les batteries ou encore de catalyseurs. Ce problème s'intéresse plus particulièrement aux réactions impliquant le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 en solution, ainsi qu'à l'oxyde Co_3O_4.

20- Déterminer la configuration électronique des ions Co^{2+} et Co^{3+}.

On donne le diagramme potentiel-pH (de Pourbaix) du cobalt en solution aqueuse. Les chiffres de 0 à -6 sur les frontières correspondent au logarithme décimal de la concentration en espèce(s) soluble(s).

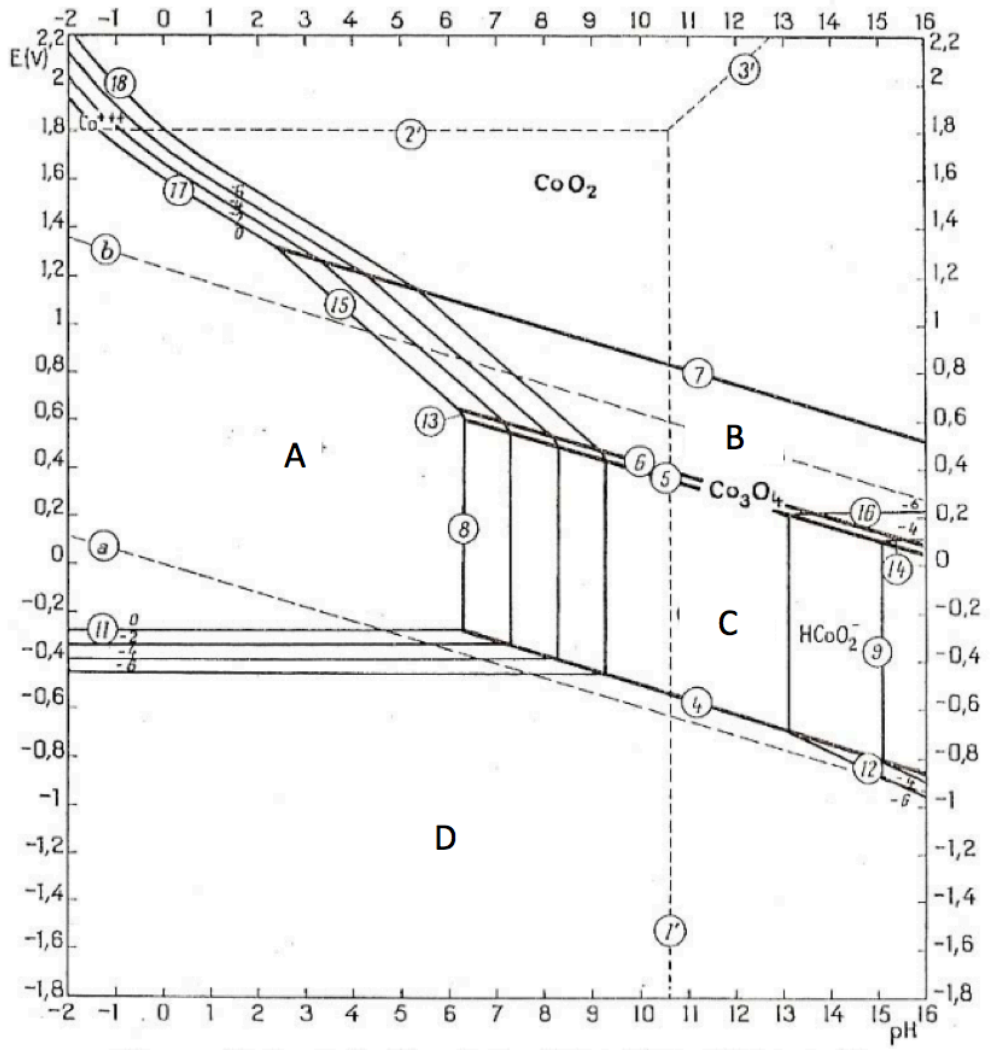


Figure 6 – diagramme potentiel - pH du cobalt en solution aqueuse selon Pourbaix.

21- Affecter aux domaines A, B, C et D les espèces chimiques correspondantes. A quoi correspondent les lignes en pointillés (a) et (b) dans le diagramme ? Retrouver par un calcul la pente de la droite (15) séparant les domaines A et B.

Les ions Co^{2+}_{aq} en solutions aqueuses précipitent facilement en milieu basique pour former de l'hydroxyde de cobalt, utilisé notamment comme matériau (ou précurseur de matériaux) pour les batteries.

22- Déterminer par le calcul la concentration maximale en ion Co^{2+}_{aq} dans une solution de soude diluée à pH=9,5, et confronter ce résultat au diagramme potentiel-pH. Montrer qu'il est en revanche possible d'obtenir une solution de Co(II) de concentration c=0,01 mol.L^{-1} à pH=9,5 en milieu ammoniacal. On considérera que le seul complexe formé avec l'ammoniac est $Co(NH_3)_6^{2+}$.

23- Calculer le potentiel standard du couple $Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}$. Comparer la stabilité de l'ion Co^{3+} en milieu ammoniacal par rapport à sa stabilité en milieu aqueux, du point de vue oxydoréduction.

Dans un article fondateur publié en 1951 sur les cinétiques et mécanismes de substitution dans les complexes en solution, Henry Taube (prix Nobel de chimie en 1983) écrit :

"En utilisant les données rapportées par J. Bjerrum, on peut montrer qu'à 25 °C dans les conditions $[H^+]=1$ mol.L^{-1} et $[NH_4^+]=1$ mol.L^{-1}, la réaction

$$Co(NH_3)_6^{3+} + H^+ + H_2O = Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + NH_4^+,$$

est quasiment totale à l'équilibre, et seulement 0,01 % environ des ions $Co(NH_3)_6^{3+}$ restent inchangés. La force motrice pour une substitution plus poussée de l'ammoniac est encore plus grande. Malgré cette très grande force motrice favorisant la conversion en complexe aquo en milieu acide, la réaction est incommensurablement lente. Si on considère à présent la réaction en milieu basique

$$Co(NH_3)_6^{3+} + 3\ HO^- = Co(OH)_{3,s} + 6\ NH_3,$$

et qu'on utilise, en addition aux données de Bjerrum pour la stabilité de $Co(NH_3)_6^{3+}$, la valeur donnée par Latimer pour le produit de solubilité de $Co(OH)_{3,s}$, on calcule une concentration $[Co(NH_3)_6^{3+}]=10^{-7}$ mol.L^{-1} à l'équilibre avec $Co(OH)_{3,s}$ quand $[OH^-]=1$ mol.L^{-1} et $[NH_3]=1$ mol.L^{-1}. La réaction reste lente, quoique plus rapide qu'en milieu acide."

24- Vérifier les deux calculs de H. Taube à l'aide des données en annexe. Que montrent-ils ?

On peut facilement précipiter des sels de $CoCl_3(NH_3)_5$, qui se dissolvent en solution aqueuse en formant le complexe $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ dont la réactivité fait l'objet des questions suivantes. On s'intéressera plus particulièrement à deux réactions : la substitution de Cl^- et l'oxydation du Cr(II).

La substitution de Cl^- par HO^- est lente (du moins à l'abri de la lumière), ce qui facilite la mise en œuvre expérimentale d'un suivi cinétique. Elle a de fait été très étudiée afin d'en élucider le mécanisme.

25- En supposant un mécanisme de type S_N2, donner la loi cinétique attendue, en notant k_0 la constante cinétique.

En 1966, S.C. Chan réalisa des mesures cinétiques en solutions avec un large excès d'ions HO^- et pour des degrés d'avancement faibles en raison de la lenteur de la substitution. Il détermina la constante cinétique de pseudo ordre un, notée k_{obs} et définie par $k_{obs}=k_0[HO^-]$, pour différentes concentrations en ions HO^-. Il traça alors le graphe de la figure 7 représentant l'évolution de la constante k_{obs} en fonction de la concentration en ions HO^-:

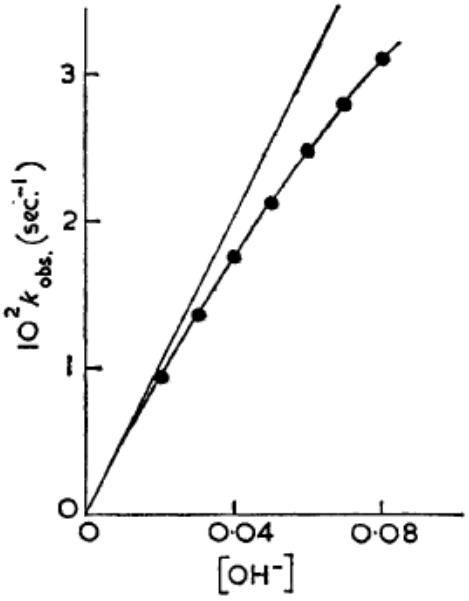


Figure 7 – Evolution de k_{obs}, constante de vitesse de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de $CoCl(NH_3)_5^{2+}$, en fonction de $[HO^-]$ à 25 °C.

26- Expliquer pourquoi ce tracé remet en cause l'hypothèse d'un mécanisme S_N2.

Afin d'interpréter ses résultats, S.C. Chan proposa le mécanisme suivant, baptisé S_N2 IP (IP=ion pair) :

$$CoCl(NH_3)_5^{2+} + OH^- \overset{K}{=} \{CoCl(NH_3)_5^{2+}\ OH^-\}$$

équilibre rapide — paire d'ions

$$\{CoCl(NH_3)_5^{2+}\ OH^-\} \xrightarrow{k} \{Co(OH)(NH_3)_5^{2+}\ Cl^-\}$$

étape lente

$$\{Co(OH)(NH_3)_5^{2+}\ Cl^-\} \longrightarrow Co(OH)(NH_3)_5^{2+} + Cl^-$$

rapide

On notera a la concentration initiale en complexe de cobalt et x la concentration à l'équilibre de la paire d'ions.

27- Exprimer x en fonction de K, a et $[HO^-]$.

28- Montrer qu'on peut écrire l'égalité $kx=k_{obs}a$ et en déduire l'expression de la constante cinétique du pseudo ordre un k_{obs} en fonction de K, k et $[HO^-]$.

S.C. Chan traça alors la courbe de la figure 8 :

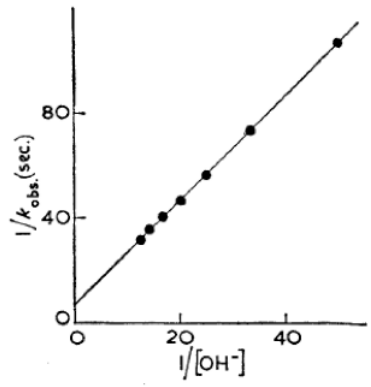


Figure 8 – Evolution de l'inverse de la constante cinétique de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ en fonction de l'inverse de la concentration $[HO^-]$, à 25 °C.

29- Ce résultat est-il en accord avec le modèle cinétique S_N2 IP ? Expliquer comment déterminer les paramètres K et k du modèle.

On considère à présent le mécanisme suivant de type S_N1 CB (CB=conjugate base) :

$$CoCl(NH_3)_5^{2+} + OH^- \overset{K'}{=} CoCl(NH_3)_4(NH_2)^+ + H_2O$$

équilibre rapide

$$CoCl(NH_3)_4(NH_2)^+ \xrightarrow{k'} Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + Cl^-$$

étape lente

$$Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + H_2O \longrightarrow Co(OH)(NH_3)_5^{2+}$$

rapide

30- Montrer que les résultats de l'étude cinétique précédente ne permettent pas de discriminer entre le mécanisme S_N2 IP proposé par S.C. Chan et un mécanisme S_N1 CB.

Une étude de fractionnement isotopique de l'oxygène a été menée afin de trancher entre les deux mécanismes.

On appelle fractionnement isotopique le rapport $f = \frac{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans le complexe hydroxo}}{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans le solvant } (eau)}$.

Le complexe hydroxo étant ici $Co(OH)(NH_3)_5^{2+}$. Chaque entité (ion complexe hydroxo ou molécule d'eau) comportant un (seul) atome d'oxygène, le rapport $[^{16}O]/[^{18}O]$ est égal à la concentration de cette entité où l'oxygène est sous forme ^{16}O divisée par la concentration de cette même entité où l'oxygène est sous forme ^{18}O.

On indique que la réaction d'équation $H_2{}^{16}O + {}^{18}OH^- = H_2{}^{18}O + {}^{16}OH^-$ *a pour constante d'équilibre :*

$$K_{ech}=1,040 \text{ (+/-0,003) à 25 °C.}$$

Le fractionnement isotopique mesuré pour $Co(OH)(NH_3)_5^{2+}$ a pour valeur :

$$f=1,005 \text{ (+/- 0,001).}$$

31- Parmi les deux mécanismes potentiels de la réaction de substitution, S_N2 IP ou S_N1 CB, quel est celui qui rend le mieux compte de ce résultat ? Proposer une explication au fait de ne pas avoir obtenu pour fractionnement isotopique f=1,000.

On considère à présent les propriétés oxydantes du complexe $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ vis-à-vis des ions Cr^{2+}_{aq}, présents en solution sous la forme du complexe $Cr(H_2O)_6^{2+}$.

Une solution de perchlorate de $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ est mélangée avec une solution de perchlorate de Cr^{2+}_{aq} en léger excès, en milieu acide perchlorique. Les ions perchlorates sont spectateurs pour les réactions considérées. On observe les faits expérimentaux suivants :

- La couleur de la solution change instantanément de violet, couleur typique des complexes de Co^{3+}, à vert, couleur typique des complexes de Cr^{3+}.

- Dans l'état final, le ligand chlore a été transféré en totalité du cobalt au chrome

- L'ajout d'ions Ag^+ dans le mélange à l'état final ne donne lieu à aucun précipité.

- Si on ajoute des ions chlorure de l'isotope radioactif ^{36}Cl dans la solution de perchlorate de Cr^{2+} avant le mélange, on ne détecte pas de ^{36}Cl lié au chrome dans l'état final.

- L'ajout d'ions Ag^+ à une solution de $CrCl^{2+}$ ne donne lieu à aucun précipité alors qu'un précipité est observé dans le cas de $CrCl_2^+$.

- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe de chrome isolé après réaction est enregistré ainsi que ceux de solutions de $CrCl_2^+$ et $CrCl^{2+}$ pour des concentrations identiques, le résultat est indiqué dans la figure 9.

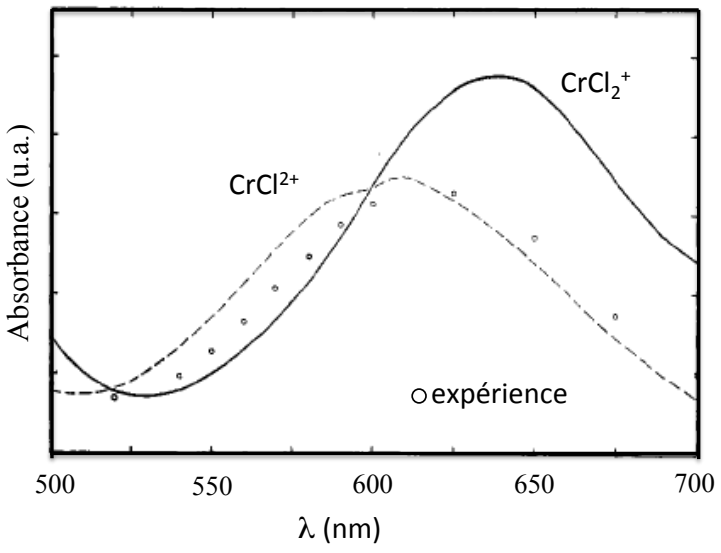


Figure 9 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde.

32- A partir de ces résultats, écrire l'équation de réaction d'oxydation des ions Cr^{2+}_{aq} par $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ et en proposer un mécanisme.

La partie suivante est consacrée à l'oxyde Co_3O_4 et à certaines de ses propriétés.

La structure cristallographique de Co_3O_4 est celle d'un spinelle. Les ions oxygène forment un empilement cubique à faces centrées, les ions Co^{2+} occupent des sites tétraédriques et les ions Co^{3+} des sites octaédriques. La structure est représentée dans la figure 10 en coupant la maille en deux dans le sens frontal pour faciliter son analyse. Le paramètre de maille vaut 808,4 pm.

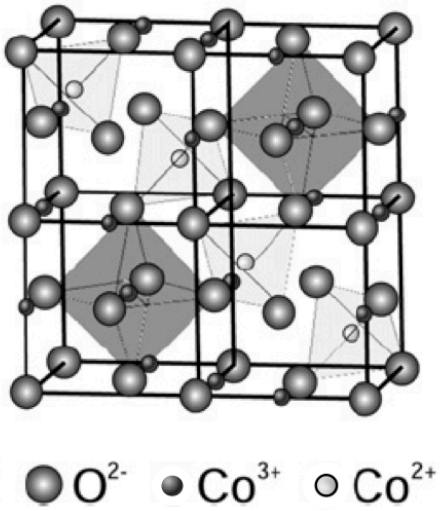


Figure 10 – Structure cristallographique du Co_3O_4.

33- Quelles sont les fractions des sites tétraédriques et octaédriques occupées dans cette structure ?

34- Retrouver par le calcul la masse volumique de Co_3O_4 indiquée dans les données en annexe.

35- Calculer le rayon d'un site tétraédrique et le comparer au rayon ionique de Co^{2+}. Commenter.

On étudie à présent la transformation de Co_3O_4 en CoO par traitement thermique.

36- En faisant une ou plusieurs approximation(s) qu'on justifiera, évaluer à l'aide des données la température de décomposition de Co_3O_4 en CoO sous air.

Cette transformation se propage en fait depuis la surface des cristaux de Co_3O_4 jusqu'à leur cœur. On considère des particules sphériques de rayons r_0 à t=0 et une loi de type $r(t)=r_0-kt$ avec r(t) le rayon du cœur de Co_3O_4 à la date t.

37- Exprimer la loi $f_1(\alpha)=kt$ reliant la fraction α de Co_3O_4 converti en fonction du temps t.

En réalité, la diffusion de l'oxygène à travers la couche de CoO qui se forme autour de Co_3O_4 est limitante. On considère, pour simplifier, que les interfaces sont planes comme indiqué dans la figure 11. On note D le coefficient de diffusion du dioxygène, C_i sa concentration à l'interface CoO/Co_3O_4 supposée constante, et C_0 sa concentration en surface supposée constante également.

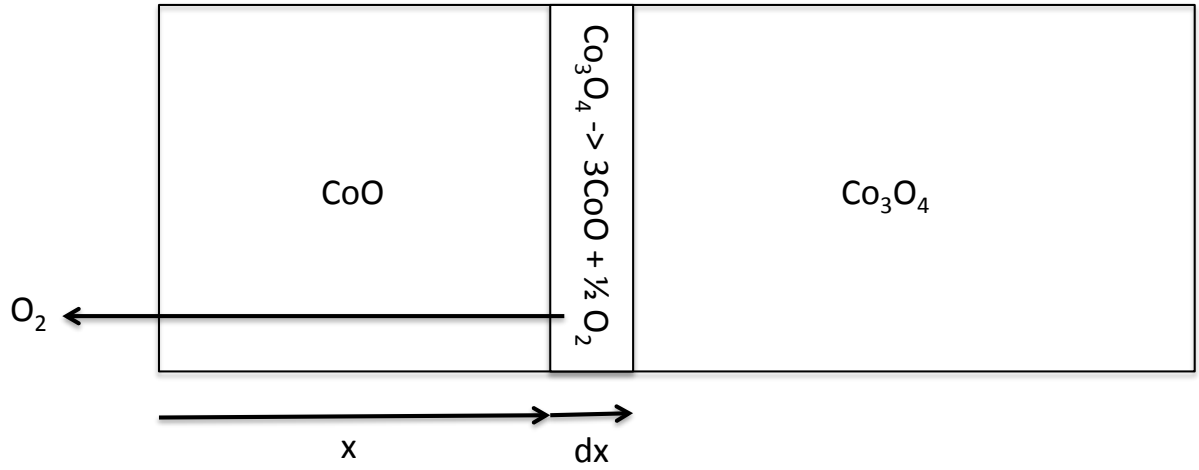


Figure 11 – Schéma de diffusion à travers une couche de CoO.

38- Exprimer le flux sortant en dioxygène à partir de la loi de Fick. En écrivant l'égalité entre la quantité de dioxygène créée par la réaction à l'interface et celle diffusée à travers la couche de CoO, en déduire qu'on a une loi de type $x^2=k't$ avec x épaisseur de la couche de CoO (il n'est pas demandé d'expliciter k').

39- En supposant que l'épaisseur de CoO créée est égale à l'épaisseur de Co_3O_4 consommée et que la loi établie est transposable à des particules sphériques de rayon r_0, en déduire la nouvelle expression $f_2(\alpha)=k't$ de la relation entre α et t.

Une expérience faite à 1060°C donne les résultats indiqués dans le figure 12 :

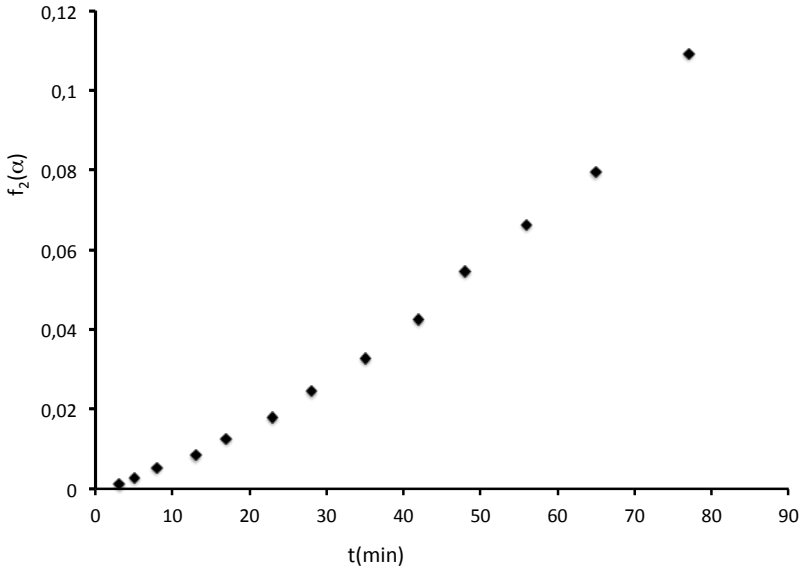


Figure 12 – $f_2(\alpha)$ en fonction du temps.

40- Le modèle rend-il bien compte de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ? Indiquer des causes possibles de désaccord entre le modèle et l'expérience.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 a suscité l'intérêt en tant qu'électrode négative pour les batteries Li-ion. Contrairement aux matériaux classiques d'insertion, comme ceux à base de graphite, utilisés pour cette électrode, l'oxyde de cobalt est le siège d'une réaction dite de déplacement qu'on peut modéliser globalement par l'équation :

$$Co_3O_4 + 8\ Li^+ + 8\ e^- = 4\ Li_2O + 3\ Co^0.$$

L'état réduit consiste alors en nanoparticules de cobalt métallique insérées dans une matrice d'oxyde de lithium. La viabilité de ce type d'électrode tient en grande partie à la réversibilité ou non de cette réaction.

41- Calculer, en $Ah.g^{-1}$, la quantité de charges électriques produites par gramme de Co_3O_4 (capacité spécifique théorique). Comparer avec des matériaux typiques à base de graphite dont la capacité spécifique théorique est de l'ordre de 400 $mAh.g^{-1}$.

42- Calculer la variation relative du volume de l'électrode entre l'état totalement chargé et l'état totalement déchargé de la batterie. Quelles sont les conséquences pratiques de la valeur obtenue ?

Fin de l'épreuve

Données :

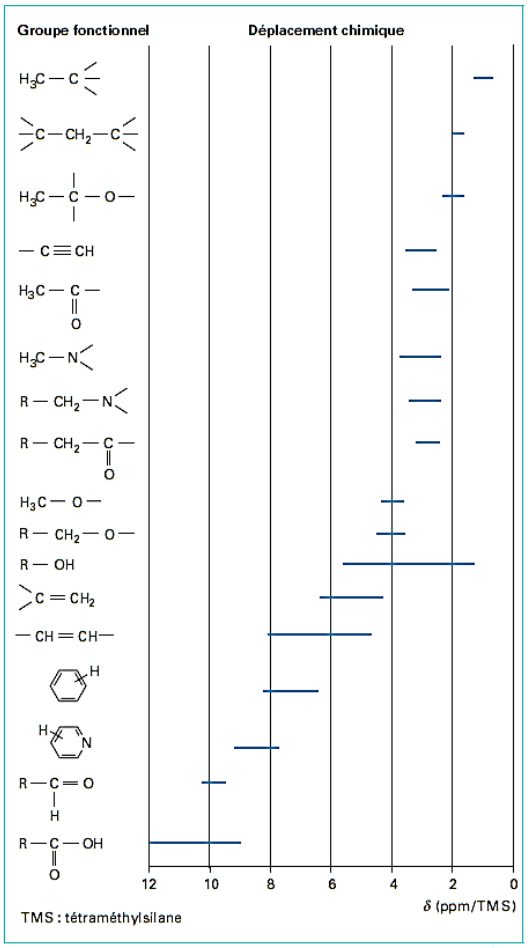
Table de nombre d'onde de vibrations de valence et de déformation :

Liaison[1]	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité[2]
O–H alcool libre	Valence	3580–3670	m ; fine
O–H alcool lié	Valence	3200–3400	F ; large
N–H amine primaire : 2 bandes amine secondaire : 1 bande imine	Valence	3100–3500	m
N–H amide	Valence	3100–3500	F
C_{dig}–H	Valence	3300–3310	m ou f
C_{trig}–H	Valence	3000–3100	m
C_{trig}–H (composé aromatique)	Valence	3030–3080	m
$C_{tétr}$–H	Valence	2800–3000	F
C_{trig}–H (aldéhyde)	Valence	2750–2900	m ; 2 bandes
O–H (acide carboxylique)	Valence	2500–3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100–2250	f
C≡N	Valence	2120–2260	F ou m
C=O (anhydride)	Valence	1700–1840	F ; 2 bandes
C=O (chlorure d'acide)	Valence	1770–1820	F
C=O (ester)	Valence	1700–1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)	Valence	1650–1730[3]	F
C=O (acide)	Valence	1680–1710	F
C=O (amide)	Valence	1650–1700	F
C=C	Valence	1625–1685[3]	m
C=C (aromatique)	Valence	1450–1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510–1580 et 1325–1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600–1680	F
N–H (amine ou amide)	*Déformation*	1560–1640	F ou m
$C_{tétr}$–H	*Déformation*	1415–1470	F
$C_{tétr}$–H (CH_3)	*Déformation*	1365–1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250–1310	F
C–O	Valence	1050–1450	F
C–N	Valence	1020–1220	m
C–C	Valence	1000–1250	F
C–F	Valence	1000–1040	F

[1] tétr = tétragonal ; trig = trigonal ; dig = digonal
[2] F = *fort* ; m = *moyen* ; f = *faible*
[3] Abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si présence de conjugaison

TABLE 1 – Spectre de RMN ^{1}H du composé **B** enregistré à 400 MHz dans $CDCl_3$.

Index	déplacement chimique δ/ ppm	intégration relative	Multiplicité spectrale	Constante de Couplage J / Hz
1	7,26	1	dd	15,3 ; 10,7
2	6,47	1	dd	14,8 ; 10,7
3	6,15	1	dd	14,8 ; 10,7
4	6,07	1	dd	14,8 ; 10,7
5	5,83-5,88	1	m	
6	5,78	1	d	15,3
7	3,67	3	s	
8	3,53	2	t	6,5
9	2,04-2,15	1	m	
10	1,90-1,98	1	m	
11	1,38-1,57	3	m	
12	1,25-1,38	1	m	
13	1,03-1,17	1	m	
14	0,82-0,84	12	m	
15	-0,01	6	s	



déplacements chimiques en fonction de la nature chimique du groupement fonctionnel (en ppm par rapport au TMS)

Structure	$^3J_{HH}$ *range*	*Typical value*
$CH_3—CH_2—$	6–8	7
$CH_3—CH<$	5–7	6
$—CH_2—CH_2—$	5–8	7
$>CH—CH<$	0–8	7
$>C=CH—CH<$	4–11	6
$>C=CH—CH=C<$	6–13	11§
$>CH—CHO$	0–3	2
$>C=CH—CHO$	5–8	7
cis-$CH=CH—$	0–12	8
trans-$CH=CH—$	12–18	15

Constantes de couplage entre protons portés par des carbones vicinaux (en Hertz)

(source: Constantes des spectres RMN par Nicole Platzer – banque documentaire « Techniques de l'Ingénieur »)

Constantes d'équilibre acido-basiques :

Couple	pK_A
Ion pyridinium / pyridine	5
Et_3NH^+ / NEt_3	12
ROH / RO^-	17-19

(Valeurs données dans l'eau, à T = 298 K ; R est un groupe alkyle)

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R = 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K et pH = 0 :
$E°(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}77$ V
$E°(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0{,}41$ V
$E°(Li^{+}/Li) = -3{,}04$ V

Constantes de solubilité à 298 K :

$Co(OH)_{2,s} = Co^{2+} + 2\ HO^{-}$ $pK_s = 15$

$Co(OH)_{3,s} = Co^{3+} + 3\ HO^{-}$ $pK_s = 42$

$AgCl_s = Ag^{+} + Cl^{-}$ $pK_s = 10$

Constantes de dissociation des complexes à 298 K :
$Co(NH_3)_6^{3+} = Co^{3+} + 6\ NH_3$ $pK_{D\ amm,3} = 35$
$Co(NH_3)_6^{2+} = Co^{2+} + 6\ NH_3$ $pK_{D\ amm,2} = 5$

Constante acido-basique à 298 K :
$NH_4^{+} + H_2O = NH_3 + H_3O^{+}$ $pK_a = 9{,}2$

Constante de complexation à 298 K :
$Co(H_2O)(NH_3)_5^{3+} + NH_3 = Co(NH_3)_6^{3+} + H_2O$ $pK_6 = -4{,}4$

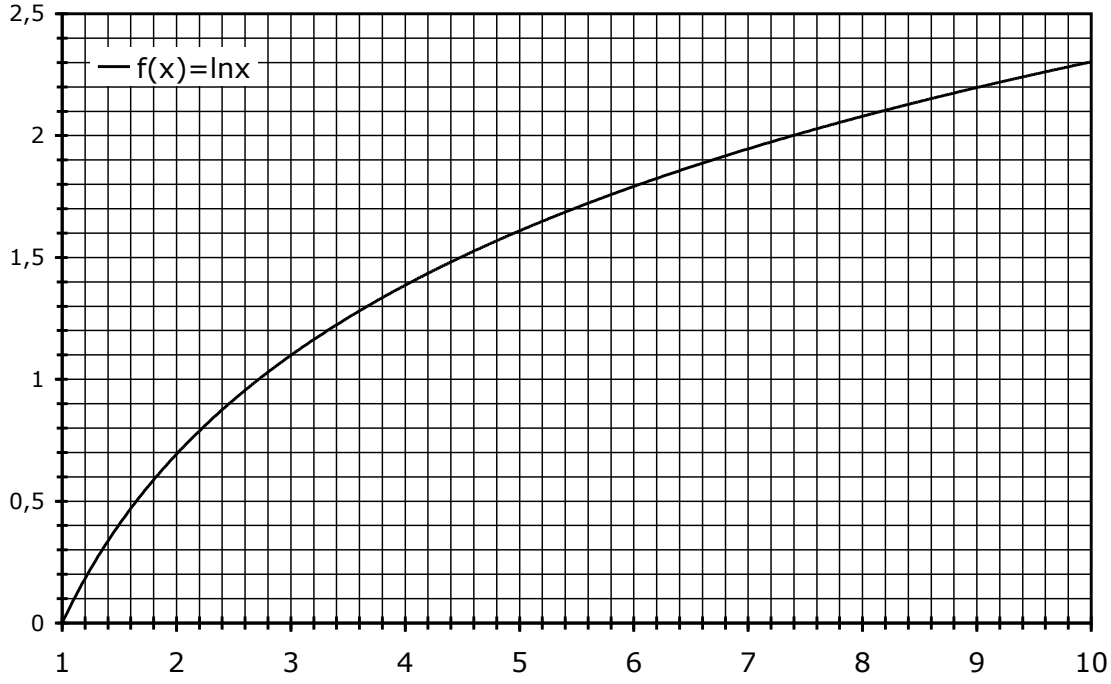
Masses molaires atomiques :
M(Co) = 59 g.mol^{-1} , M(O)=16 g.mol^{-1}, M(Li) = 7 g.mol^{-1}

Rayons ioniques :
r_{Co}^{2+} (en environnement tétraédrique) = 56 pm; $r_{Co}^{3+} = 69$ pm; $r_{O}^{2-} = 126$ pm

Masses volumiques :
$\rho(Co_3O_4) = 6{,}1$ g.cm^{-3}
$\rho(Co) = 8{,}9$ g.cm^{-3}
$\rho(CoO) = 6{,}4$ g.cm^{-3}
$\rho(Li_2O) = 2{,}0$ g.cm^{-3}

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard (à 298 K)

Espèce	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S_m° (J.K^{-1}.mol^{-1})
$Li_2O(s)$	–599	37,8
Li(s)	0	29,1
Co(s)	0	30,1
CoO(s)	–238	52,8
$Co_3O_4(s)$	–910	114,4
$O_2(g)$	0	205



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\sqrt{5} \approx \frac{9}{4}$

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC 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

- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

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/mines/pc