Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2026, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Synthèse de la cyrnéine A
- Recyclage des batteries lithium-ion

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/2026/chimie

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

A2026 – CHIMIE PC

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

Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).

CONCOURS 2026

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice ou 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 16 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 sous 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.

*Ce problème comporte deux parties indépendantes intitulées « **Synthèse de la cyrnéine A** » et « **Recyclage des batteries lithium-ion** ».*

Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 14).

Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissants.

Synthèse de la cyrnéine A

Ces dernières années, l'identification d'activateurs cognitifs permettant l'amélioration de la mémoire ou des capacités neuronales est devenu un champ d'études majeur. Malgré la controverse inhérente à leur utilisation, ces molécules ouvrent également des perspectives thérapeutiques prometteuses pour le traitement de maladies neurodégénératives, telles que l'atrophie neuritique. Dans ce domaine, il a été montré que la cyrnéine A (**1**), produit naturel initialement extrait du champignon *Sarcodon cyrneus*, favorise la croissance des neurites dans les cellules du phéochromocytome, cellules dont l'origine est commune à celle des neurones.[1] De nombreuses recherches se sont intéressées à sa synthèse ainsi qu'à celles de ses dérivés. Parmi ces travaux, l'équipe de Gademann a décrit la synthèse totale de la cyrnéine A (**1**) à partir de la (–)-(*R*)-carvone (**2**), molécule appartenant au « réservoir de chiralité », via la formation de l'intermédiaire **3** (Schéma 1).[2] L'étude détaillée de cette synthèse fait l'objet de cette première partie.

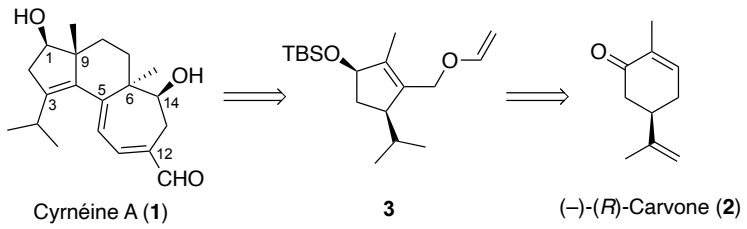


***Schéma 1**. Synthèse de la cyrnéine A à partir de la (–)-(R)-carvone.*

Études préliminaires

Q1- Que signifie le signe (–) utilisé pour caractériser la (*R*)-carvone ? Quelle expérience doit-on réaliser pour observer cette propriété ?

Q2- Dénombrer et nommer les centres stéréogènes de la cyrnéine A (**1**).

Q3- Déterminer les stéréodescripteurs des centres stéréogènes 6 et 9 de cette molécule (Schéma 1).

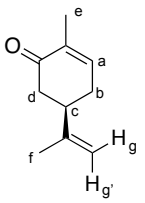
Le spectre de RMN du proton de la (–)-(*R*)-carvone (**2**) (300 MHz, $CDCl_3$) présente les signaux suivants (δ en ppm) :

6,74 (1H, *t*, *J* = 6,1 Hz) ; 4,79 (1H, *s l*) ; 4,74 (1H, *s l*) ; 2,81–2,98 (2H, *m*) ; 2,32–2,43 (1H, *m*) ; 1,79–2,01 (2H, *m*) ; 1,77 (3H, *s*) ; 1,73 (3H, *s*).

(*s* = singulet ; *s l* = singulet large ; *t* = triplet ; *m* = multiplet)

[1] C. M. Marcotullio, R. Pagiotti, F. Maltese, Y. Obara, T. Hoshino, N. Nakahata, M. Curini, *Planta Med.* **2006**, *72*, 819–823.
[2] E. Elamparuthi, C. Fellay, M. Neuburger, K. Gademann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4071–4073.

Q4- A l'aide des tables (Annexe 8 page 15), attribuer le plus précisément possible l'ensemble des signaux du spectre RMN ^{1}H de la (–)-(*R*)-carvone (**2**) en utilisant la numérotation proposée. Justifier les attributions.



Synthèse du composé 3 à partir de la (–)-(R)-carvone

Une séquence réactionnelle en sept étapes, à partir de la (–)-(*R*)-carvone, a été décrite par l'équipe de Gademann afin d'obtenir l'intermédiaire **3** (Schéma 2).[2]

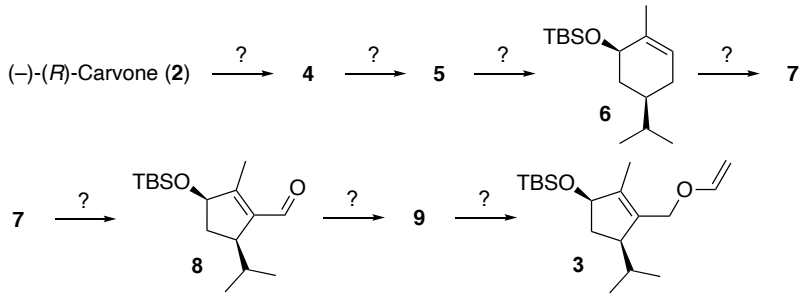
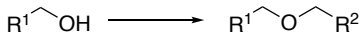
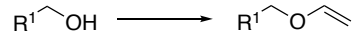
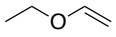
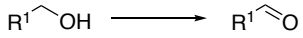
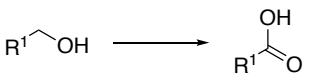
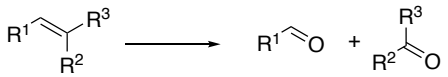
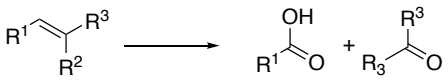
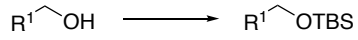


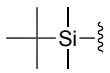
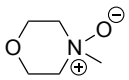
Schéma 2. *Préparation de l'intermédiaire **3** à partir de la (–)-(R)-carvone.*

Q5- En vous appuyant sur vos connaissances et sur le Document 1, proposer des conditions réactionnelles et donner les structures des intermédiaires **4**, **5**, **7** et **9** conduisant au composé **3** (on ne tiendra pas compte de la stéréochimie et aucun mécanisme n'est attendu).

Document 1. *Réactions utiles.*

Transformation	*Réactifs*
	NaH, 
	$Hg(OAc)_2$, 
	$n$$Pr_4NRuO_4$ (cat), NMO (1 éq)
	$KMnO_4$
	O_3, Me_2S
	O_3, H_2O_2
	TBSCl, Im

Les étapes d'hydrolyse éventuelles ne sont pas indiquées.

TBS =  NMO =  Im = 

Synthèse d'un intermédiaire avancé 18

La suite de la synthèse consiste en l'introduction et la fonctionnalisation d'un cycle à six chainons, qui, par expansion, sera le précurseur du cycle à sept chainons de la cyrnéine A (Schéma 3). La première étape de cette séquence met en œuvre un réarrangement sigmatropique concerté, appelé réarrangement de Claisen qui permet d'obtenir l'aldéhyde **10**. La fonction aldéhyde du composé **10** est ensuite transformée en ène-dione **11**.

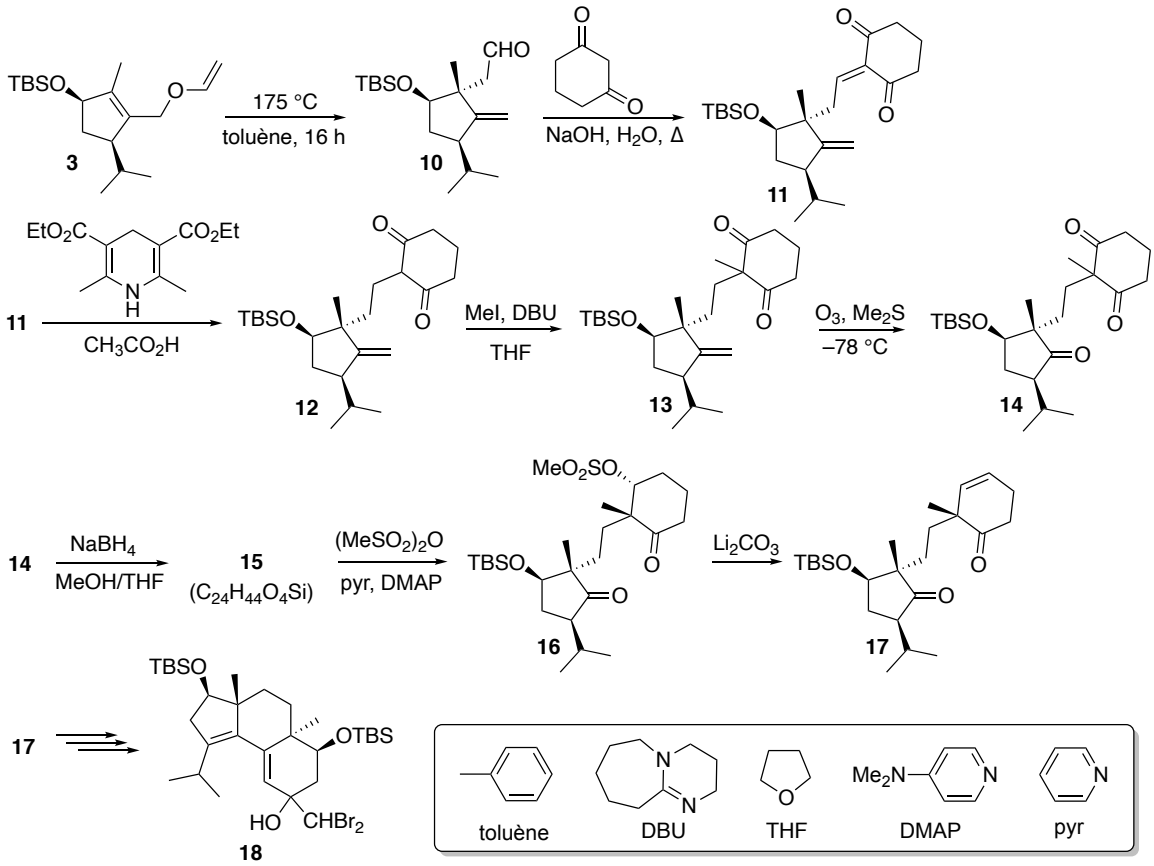


***Schéma 3**. Obtention du composé **18**.*

Q6- Définir le terme « concerté » et illustrer ce terme à l'aide d'une autre transformation au programme.

Q7- À partir des données en annexe (page 14), prédire le caractère exothermique ou endothermique de la réaction de formation de l'aldéhyde **10** à partir de l'intermédiaire **3**.

Q8- Proposer un mécanisme pour la formation de l'ène-dione **11** à partir de l'aldéhyde **10** en présence d'une solution aqueuse de soude au reflux.

Le composé **12** est obtenu par réduction de la double liaison de l'ène-dione **11** en utilisant le réactif de Hantzsch (capable de transférer un hydrure à un alcène activé par un groupement électroattracteur), puis est mis en réaction avec l'iodométhane en présence de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) pour former le composé **13** (Schéma 3).

Q9- Aurait-il été possible d'effectuer la réduction de la double liaison de l'ène-dione **11** en présence de dihydrogène et de Pd/C catalytique plutôt que d'utiliser le réactif de Hantzsch utilisé ici ? Justifier.

Q10- Écrire l'équation bilan de la réduction de l'ène-dione **11** par l'ester de Hantzsch, qui agit comme un donneur d'hydrure. Proposer un mécanisme pour cette réaction de réduction (afin de simplifier l'écriture, l'ène-dione **11** sera notée $RCH{=}CR^1COR^2$).

Q11- Proposer deux avantages à l'utilisation du DBU comme base et préciser le site basique de ce dernier.

Q12- Proposer un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir de la dione **12**.

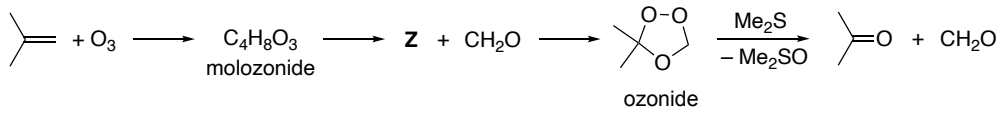
Le composé **13** subit ensuite une réaction d'ozonolyse réductrice (Document 2) pour conduire à la tricétone **14** (Schéma 3).

Q13- À partir des données fournies en annexe (page 14), justifier la formation du molozonide et en proposer une structure.

Q14- Proposer une structure pour l'intermédiaire **Z** ainsi qu'un mécanisme pour la formation de l'ozonide.

Document 2. *Ozonolyse réductrice d'un alcène.*

L'ozonolyse d'un alcène consiste en une coupure oxydante de la double liaison C=C. Dans un premier temps, l'alcène réagit à froid avec l'ozone pour former un intermédiaire cyclique appelé molozonide (réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire).



Le molozonide se décompose en un intermédiaire **Z** (zwitterion non cyclique) et en méthanal (CH_2O) qui réagissent ensemble pour former un nouveau composé cyclique appelé ozonide. Ce dernier évolue ensuite en milieu réducteur en présence de diméthylsulfure (Me_2S) pour conduire aux produits de réaction.

Le composé **15** est obtenu par action du tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ dans un mélange MeOH/THF (Schéma 3). Les étapes qui conduisent au dérivé *gem*-dibromé **18** à partir de la dione **17** ne sont pas étudiées ici.

Q15- Proposer une structure pour le composé **15** (aucune justification de la sélectivité n'est attendue).

Q16- Nommer la fonction formée lors du passage de **15** à **16** et préciser l'intérêt de cette étape.

Suite et fin de la synthèse de la cyrnéine A

Le dérivé *gem*-dibromé **18** réagit avec le *n*-butyllithium (*n*BuLi) à basse température pour conduire à l'intermédiaire **19** via une réaction acido-basique avec la fonction alcool et un échange brome-lithium. Cet intermédiaire se réarrange pour donner le composé **20** après hydrolyse.

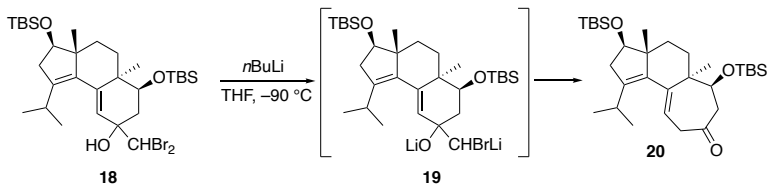


Schéma 4*. Formation du cycle à sept chainons de la cyrnéine A par expansion de cycle.*

Q17- Proposer un mécanisme pour la formation de la cétone **20** à partir de l'intermédiaire réactionnel **19**.

Une fois la cétone **20** transformée en triflate d'énol **21**, la synthèse se poursuit par une étape clé permettant l'introduction de la fonction aldéhyde sur le composé **21** via une réaction de formylation catalysée par le palladium (Schéma 5).[3] La cyrnéine A (**1**) est alors obtenue par déprotection des groupements TBS par action d'une solution de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF.

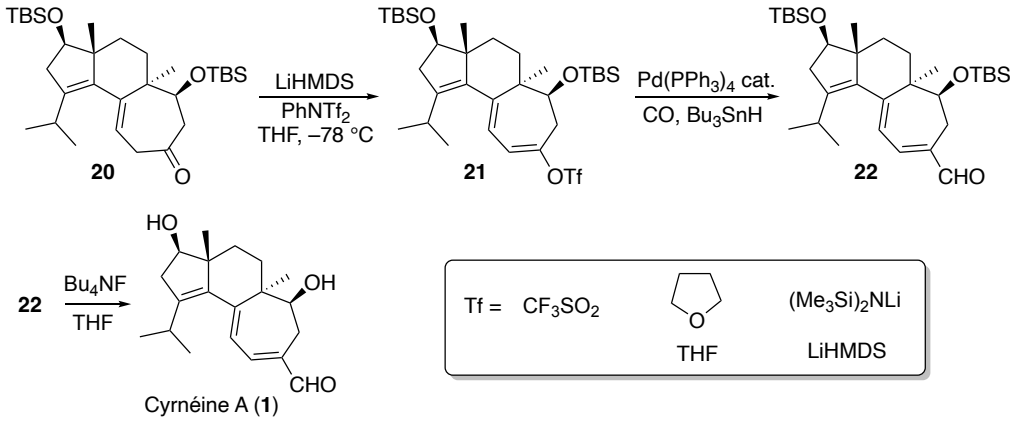


Schéma 5*. Introduction de la fonction aldéhyde et fin de la synthèse.*

Le cycle catalytique de la réaction de formylation a été proposé par l'équipe de J. K. Stille et fait intervenir cinq intermédiaires du palladium (Schéma 6).[3]

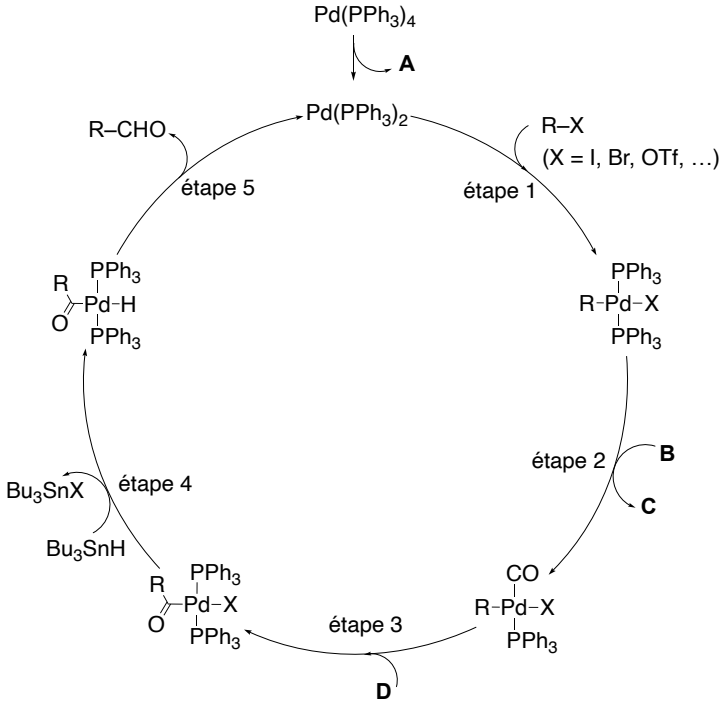


Schéma 6*. Cycle catalytique de la réaction de formylation.*

[3] V. P. Baillargeon, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 452–461.

Q18- Donner les structures des composés **A**, **B**, **C** et **D** impliqués dans le cycle catalytique (Schéma 6).

Q19- Nommer les étapes 1, 2, 3 et 5 de ce cycle catalytique.

Q20- Donner l'équation de réaction pour la formation de l'aldéhyde **22** à partir du triflate **21** (on pourra utiliser les notations R-OTf et R-CHO pour les composés **21** et **22**).

Recyclage des batteries lithium-ion

Avec l'explosion de l'utilisation de dispositifs électroniques et des modes de déplacements dits propres (voitures et trottinettes électriques, vélo à assistance électrique, etc…), une quantité croissante de déchets issus en particulier des batteries lithium-ion est générée sur la planète entière. Dans un souci de développement durable et de gestion des ressources, le recyclage de ces batteries fait l'objet de nombreuses recherches. Cette partie aborde quelques aspects de ces opérations de recyclage visant à récupérer les différents métaux constitutifs des cathodes de ces batteries. L'étude qui suit analyse séquentiellement : les procédés de lixiviation après le broyage des déchets de cathode, l'extraction de métaux dissous par deux procédés différents, et enfin l'électrodéposition sélective de métaux avec ou sans sel support. Les trois parties sont indépendantes.

Traitement des cathodes à base de $LiCoO_2$

Les batteries lithium-ion destinées à l'électronique grand public utilisent une cathode à base d'oxyde mixte de lithium et de cobalt ($LiCoO_2$), aussi appelée cathode LCO. $LiCoO_2$ est un matériau bien adapté aux cathodes LCO grâce à sa bonne stabilité cyclique et sa faible autodécharge. A basse température sa structure est un empilement compact (cubique à faces centrées) d'anions oxygène, où les cations du lithium et du cobalt s'intercalent dans les sites octaédriques.

Q21- Le lithium se situe dans la première colonne de la classification périodique des éléments. Rappeler le nom de la famille à laquelle il appartient, donner son nombre d'électrons de valence ainsi que l'ion le plus courant attendu (justifier les réponses).

Q22- Sachant que dans $LiCoO_2$ les métaux sont à l'état cationique, en déduire le nombre d'oxydation du cobalt dans cet oxyde mixte.

Q23- Représenter la maille de $LiCoO_2$, préciser le nombre et la place des sites interstitiels octaédriques et les représenter sur le schéma.

Un des procédés permettant la mise en solution de $LiCoO_2$ est l'utilisation de peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Lors de cette opération, le cobalt est réduit à l'état de Co^{2+} tandis que le lithium ne change pas de degré d'oxydation.

Q24- Donner la structure de Lewis du peroxyde d'hydrogène H_2O_2.

Q25- Écrire la réaction de dissolution en milieu acide de $LiCoO_2$ en présence de peroxyde d'hydrogène.

La cinétique de la mise en solution a été étudiée. La transformation mettant en jeu une phase solide et des espèces en solution, il est possible d'utiliser deux modèles pour interpréter les résultats expérimentaux. Lorsque c'est la diffusion des ions métalliques qui limite la vitesse de la réaction, le modèle des particules sphériques sous contrôle de la couche de diffusion est utilisé. En revanche, lorsque la vitesse de l'extraction est limitée par la transformation chimique, le modèle des particules sphériques sous contrôle de réaction est employé (modèle à cœur rétractant). Concernant le lithium, les études expérimentales tendent à montrer que c'est le deuxième modèle qui permet d'interpréter les résultats expérimentaux et qui est étudié par la suite.

En hydrométallurgie, le modèle à cœur rétractant est utilisé pour les transformations impliquant une phase solide et une phase liquide. On considère une particule solide supposée sphérique, de rayon r_0 à l'instant initial, et le rayon r à l'instant t (Figure 1). Dans le cadre de ce modèle, la vitesse de la transformation,

définie par $-\frac{dr}{dt}$, est constante et vaut k, qui peut être interprétée comme la constante de vitesse de la transformation.

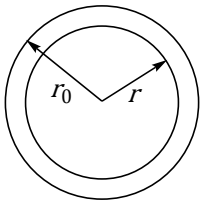


Figure 1. *Modèle de particule sphérique solide.*

Q26- Exprimer la valeur de r en fonction de r_0, k et t.

Q27- On définit le taux de conversion X comme le rapport entre le volume de solide transformé par le volume initial de solide. Exprimer X en fonction de r et r_0 puis en fonction de r_0, k et t.

Concernant l'extraction du lithium lors du lessivage de batteries lithium-ion, des études cinétiques à diverses températures ont été conduites, montrant que la quantité $1-(1-X)^{1/3}$ est une fonction linéaire du temps t (Figure 2).[4]

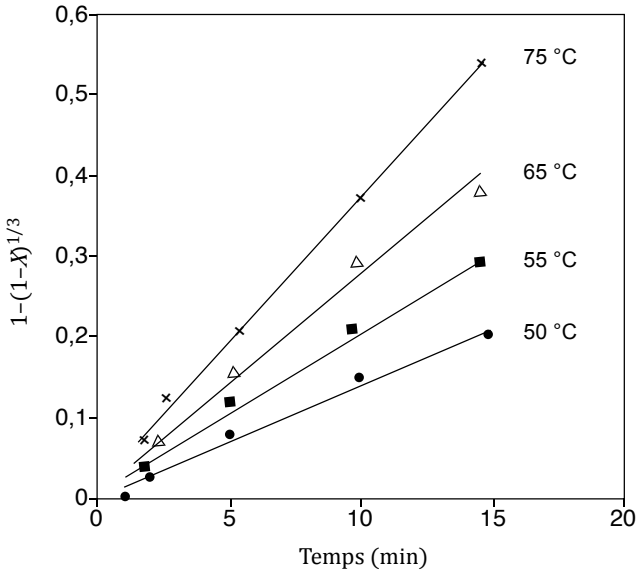


Figure 2. *Étude cinétique de l'extraction du lithium des déchets de batteries lithium-ion.*

Q28- Justifier l'accord entre les résultats expérimentaux (Figure 2) et le modèle choisi.

Q29- Les données de la Figure 2 ont montré que la courbe $\ln(k/r_0) = f(1/T)$ est une droite de pente –4000 K. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction modélisant la dissolution du $LiCoO_2$.

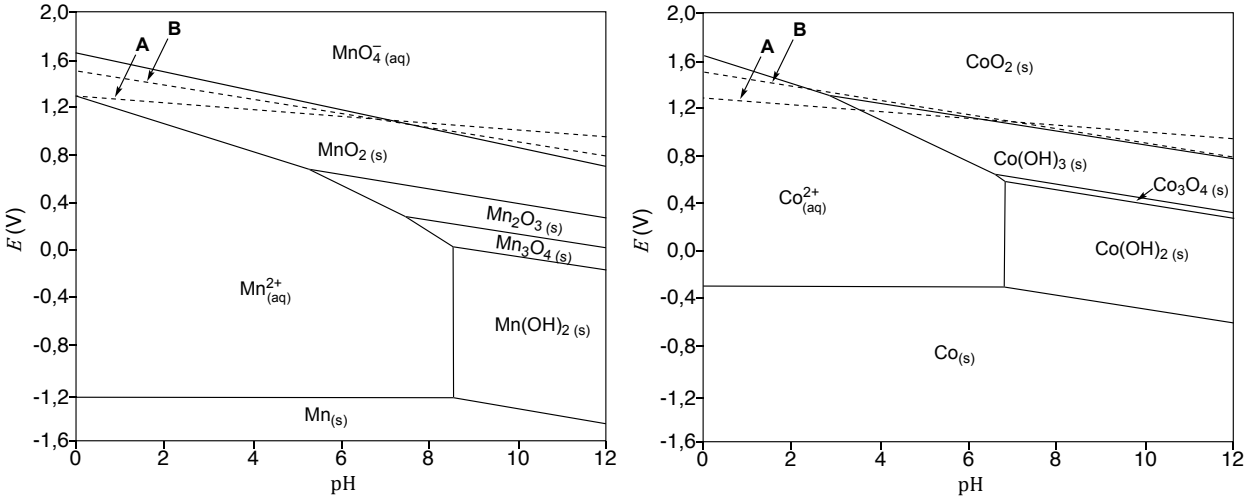
[4] M. K. Jha, A. Kumani, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B. D. Pandey, *Waste Management* **2013**, *33*, 1890–1897.

Extraction des métaux présents dans le lixiviat

Dans les batteries lithium-ion, les cathodes sont soit constituées d'oxyde de lithium et de cobalt pur (cathode LCO), soit elles contiennent des métaux de transition additionnels comme le manganèse et le nickel (cathode NMC). Le rôle de ces métaux est d'augmenter la densité d'énergie de la batterie (grâce au nickel) et de garantir la stabilité structurelle et la sécurité thermique de la cathode (grâce au manganèse). Les cathodes NMC sont par exemple utilisées dans les véhicules électriques où la sécurité et la maîtrise des coûts sont des priorités. Les cathodes LCO et NMC subissent un procédé de lixiviation identique qui a pour effet de solubiliser la plupart des métaux sous forme cationique. Différentes méthodes d'extraction sont ensuite employées en fonction du métal à extraire. Pour l'extraction et la séparation des ions Mn(II) et Co(II), un procédé de précipitation oxydante est utilisé. Pour les ions Ni(II), c'est un procédé d'extraction liquide-liquide qui est employé. Ces deux techniques sont abordées dans la suite.

Extraction par précipitation oxydante

L'opération de précipitation oxydante est réalisée en présence d'un mélange gazeux SO_2/O_2.[5] Dans les conditions de l'expérience, les couples à considérer pour les espèces soufrées sont $SO_5^{\bullet-}/HSO_5^-$ et HSO_5^-/SO_4^{2-}. Afin d'étudier la séparation des ions Mn(II) et Co(II) par précipitation oxydante les diagrammes potentiel-pH (*E*-pH) ont été déterminés pour les espèces du manganèse et du cobalt (Figure 3).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 0,1 mol·L^{-1} pour le cobalt et à 0,01 mol·L^{-1} pour le manganèse. En pointillés sont indiquées les droites pour les couples $SO_5^{\bullet-}/HSO_5^-$ et HSO_5^-/SO_4^{2-}.

***Figure 3**. Diagrammes E-pH du manganèse (gauche) et du cobalt (droite).*

Q30- Attribuer, en le justifiant, les courbes en pointillés notées **A** et **B** (Figure 3) à un couple redox du soufre ($SO_5^{\bullet-}/HSO_5^-$ ou HSO_5^-/SO_4^{2-}).

Q31- Déterminer, à l'aide des données en annexe (page 14), le potentiel standard du couple $Co(OH)_3/Co^{2+}$ et en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.

Q32- À pH = 5, écrire la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} par l'ion HSO_5^-. Calculer sa constante d'équilibre.

[5] W. Zhang, P. Singh, D. Muir, *Hydrometallurgy* **2002**, *63*, 127–135.

Q33- Toujours à pH = 5, que peut-on dire des ions Co^{2+} en présence de l'ion HSO_5^- ? Proposer un domaine de pH permettant d'envisager la possibilité de séparer les ions Co^{2+} des ions Mn^{2+}.

L'effet du pH sur la vitesse d'oxydation des ions Mn^{2+} a été étudié (Figure 4).

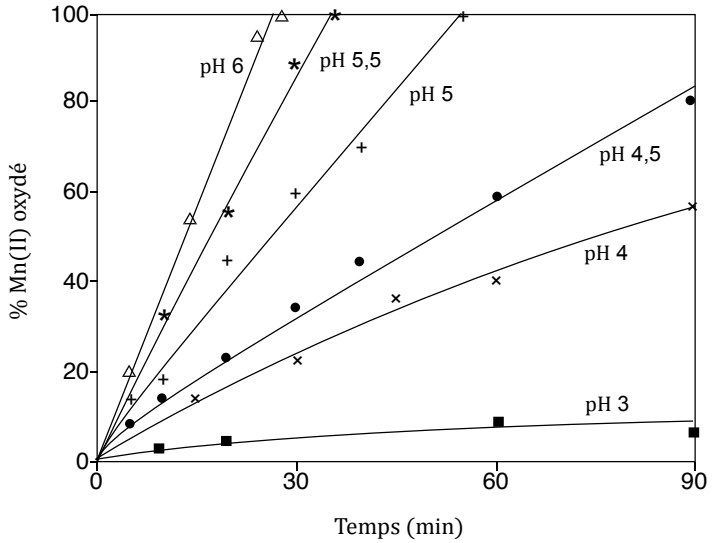


Figure 4*. Effet du pH sur la vitesse d'oxydation du Mn(II).*

Q34- En tenant compte des informations données (Figure 3 et Figure 4), proposer, en le justifiant, une zone de pH permettant une séparation efficace de ces deux ions.

Extraction liquide-liquide par une oxime[6]

L'extraction des complexes métalliques par les oximes est généralement réalisée en présence d'une quantité importante de sels inorganiques (sels de fond), ce qui augmente le rendement. On se propose d'étudier l'extraction de cations Ni^{2+}, soit en présence, soit en l'absence de sels de fond. L'extraction est réalisée par mélange d'une phase aqueuse contenant le métal (avec NH_4NO_3, $NaNO_3$, ou sans sel de fond) et d'une phase organique (le dodécane, non miscible à l'eau), laquelle contient l'extractant (l'oxime notée HOx). La transformation est modélisée par la réaction suivante :

$$n\ Ni^{2+} + p\ \overline{HOx} + h\ H_2O \rightleftharpoons \overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h} + 2n\ H^+ \qquad (1)$$

dans laquelle une espèce E est notée E en solution aqueuse et $\overline{E}$ en solution dans le dodécane.

Afin de mieux connaître le mécanisme de cette extraction, on souhaite accéder aux coefficients stœchiométriques et à l'enthalpie standard de réaction. Par la suite on considèrera les solutions diluées et, par souci de simplification, le complexe $\overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h}$ sera noté $\overline{Ni}$.

Q35- Exprimer la constante thermodynamique $K_1°$ de la réaction (1) en fonction des activités puis en fonction des concentrations à l'équilibre.

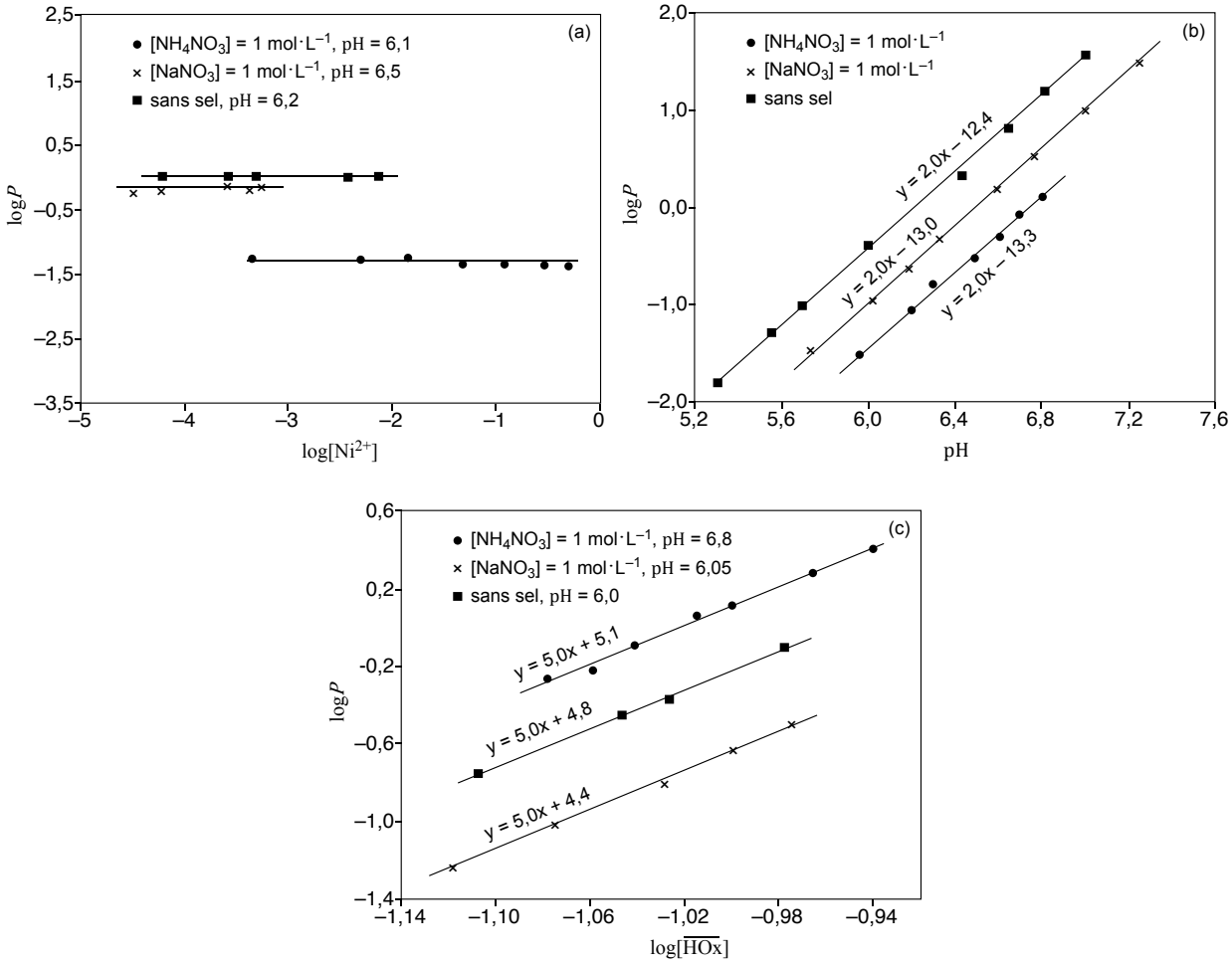
[6] A. Buch, thèse de l'université Paris VI, décembre 2001.

Dans la phase aqueuse, on considère que le nickel est entièrement sous forme libre Ni^{2+} alors que dans la phase organique il est entièrement sous forme complexée. On définit le coefficient de partage *P* comme le rapport des concentrations à l'équilibre :

$$P = \frac{[\overline{Ni}]}{[Ni^{2+}]}$$

Q36- Exprimer le coefficient *P* en fonction de $K_1°$, $[\overline{HOx}]$, $[Ni^{2+}]$ et $[H^+]$ et des concentrations standards dans les deux phases.

Les coefficients de partage *P* ont été mesurés en faisant varier un seul paramètre comme $log[Ni^{2+}]$, le pH ou encore $log[\overline{HOx}]$, les autres restant constants (Figure 5).



(a) $[\overline{HOx}]$ = 0,28 mol·L^{-1}, pH = 6,2. (b) $[\overline{HOx}]$ = 0,28 mol·L^{-1}, $[Ni^{2+}]$ = 5.10^{-4} mol·L^{-1}. (c) $[Ni^{2+}]$ = 5.10^{-4} mol·L^{-1}, pH = 6,0.

Figure 5*. Influence de la concentration en cation (a), du pH (b) et de la concentration en extractant (c) sur le coefficient de partage P.*

Q37- De ces courbes (Figure 5) déduire, en le justifiant, les valeurs de n et p du complexe $\overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h}$.

Dans le cas de l'extraction en présence de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), il a été montré que la courbe $lnP = f(1000/RT)$ est une droite d'équation $y = 9{,}4x - 3{,}9$.

Q38- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) et conclure quant à son caractère thermique (endothermique ou exothermique). On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Électrodéposition sélective de métaux

La séparation sélective des métaux est une des clés de la réussite pour un recyclage efficace des batteries usagées. Cependant, cela présente un défi pour les métaux dont les potentiels de réduction sont proches, tels que le cobalt et le nickel. Afin d'envisager une possibilité de dépôt sélectif de l'un de ces deux métaux lors d'une électrolyse, le comportement vis-à-vis de la réduction de deux solutions, notées A et B, a été étudié. La solution A contient 10 mmol·L^{-1} de cation Ni^{2+} et la solution B contient 10 mmol·L^{-1} de cation Co^{2+}, le même sel de fond étant présent dans les deux cas (LiCl à 0,1 mol·L^{-1}).

Q39- Indiquer, pour chaque solution, les réactions susceptibles de se produire à la cathode.

Les courbes courant-potentiel des deux solutions A (nickel) et B (cobalt), ainsi que celle de l'eau ont été enregistrées (Figure 6).

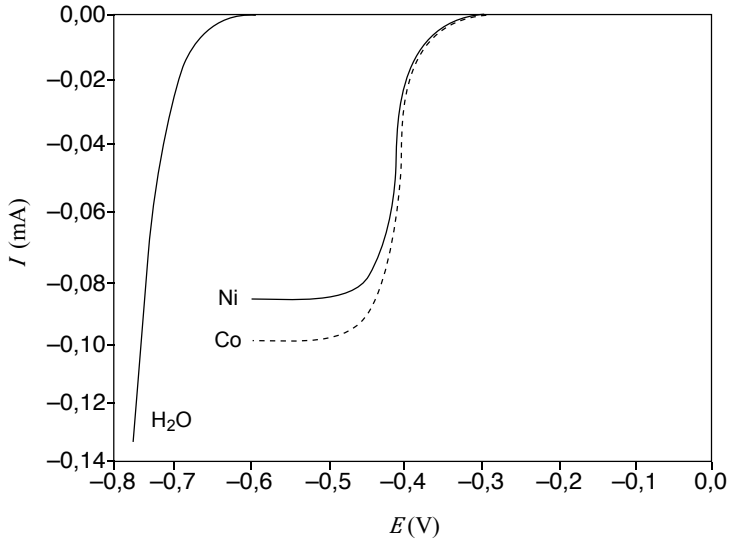


***Figure 6**. Courbes courant-potentiel.*

Q40- En reproduisant le graphe (Figure 6), indiquer les réactions correspondant à chaque branche cathodique.

Q41- Indiquer, en le justifiant pour chaque système, sa nature lente ou rapide. Justifier la présence d'un palier sur certaines de ces courbes à l'aide d'arguments physiques. Conclure quant à la possibilité d'une réduction sélective d'un des deux cations.

Une étude a été menée en présence d'une concentration de sel de fond plus importante (LiCl à 10 mol·L^{-1}) en réalisant la réduction d'une solution contenant un mélange des deux cations Ni^{2+} et Co^{2+} à la

concentration de 10 mmol·L^{-1}. Dans ce milieu, on constate que le cobalt(II) est présent sous la forme du complexe $[CoCl_4]^{2-}$ et le nickel(II) sous la forme du complexe $[Ni(H_2O)_5Cl]^+$.

Q42- Exprimer puis calculer le potentiel standard du couple $[CoCl_4]^{2-}/Co_{(s)}$ en fonction du potentiel standard du couple $Co^{2+}/Co_{(s)}$ et de la constante globale de dissociation $K_D°$ de $[CoCl_4]^{2-}$.

Q43- Pour un couple M^{2+}/M, rappeler la relation entre l'intensité du courant mesuré et la vitesse de la réaction d'oxydoréduction.

Le potentiel standard du couple $[Ni(H_2O)_5Cl]^+/Ni$ est estimé à –0,29 V. Les résultats expérimentaux montrent que pour un potentiel imposé à la cathode de –0,35 V, le dépôt est constitué majoritairement de nickel (le ratio molaire Co/Ni est alors de 0,3) alors que pour une valeur imposée de –0,55 V c'est le cobalt qui est majoritaire (le ratio molaire Co/Ni est alors de 3).

Q44- En supposant l'absence de surpotentiel pour le nickel et pour le cobalt, proposer une allure des courbes courant-potentiel permettant d'interpréter les résultats expérimentaux décrits ci-dessus. On considèrera que les vitesses de réactions sont imposées par les transferts de charge dans cette étude et on explicitera le raisonnement justifiant le tracé proposé.

Fin de l'épreuve

Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximation de calculs.*

Constante des gaz parfaits $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.
Il sera considéré que $RTln10/F \approx 0{,}06$ V à 298 K.

***Annexe 2**. Potentiels standards d'oxydoréduction à 25 °C.*

$E°(O_2/H_2O) = 1{,}2$ V ;
$E°(H^+/H_2) = 0$ V ;
$E°(O_2/H_2O_2) = 0{,}8$ V ;
$E°(H_2O_2/H_2O) = 1{,}8$ V ;
$E°(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}3$ V ;
$E°(Co^{2+}/Co) = -0{,}3$ V ;
$E°(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}9$ V ;
$E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}2$ V ;
$E°(HSO_5^-/SO_4^{2-}) \approx 1{,}3$ V.

***Annexe 3**. Constantes d'acidité à 25 °C (R est une chaine alkyle).*

$pK_a(H_2O/HO^-) = 14$;
$pK_a(DBUH^+/DBU) \approx 14$;
$pK_a((MeOC)_2CH_2/(MeOC)_2CH^-) \approx 9$;
$pK_a(RCOCH_3/RCOCH_2^-) \approx 20$.

***Annexe 4**. Autres constantes thermodynamiques à 25 °C.*

Constante de dissociation de $[CoCl_4]^{2-}$: $K_D° = 10^{-7}$;
Produit de solubilité de $Co(OH)_3$: $K_S = 10^{-45}$.

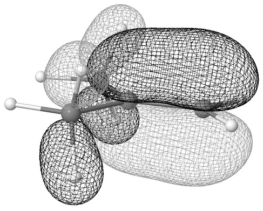
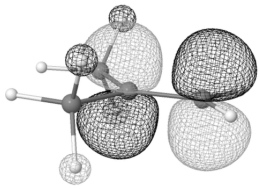
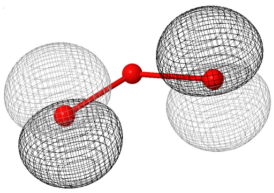
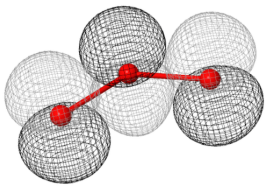
***Annexe 5**. Numéros atomiques.*

Z(H) = 1, Z(O) = 8, Z(Li) = 3, Z(Co) = 27.

***Annexe 6**. Enthalpies de dissociation de liaisons.*

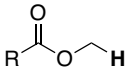
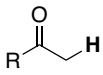
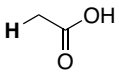
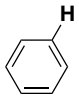
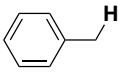
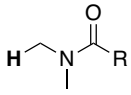
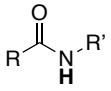
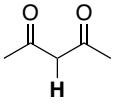
Liaison	C–C	C=C	C–O	C=O	C–H	O–H
D_{X-Y} (kJ·mol^{-1})	350	610	350	740	410	370

***Annexe 7**. Orbitales frontalières du 2-méthylpropène et de l'ozone.*

Composé	HO	BV
		
	–9,6 eV	+1,3 eV
O_3		
	–12,7 eV	–3,1 eV

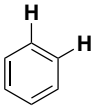
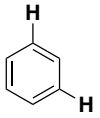
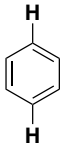
Courbes d'isodensité des orbitales frontalières.

***Annexe 8**. RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques).* [7]

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3		3,4–4,2
	1,5–2,4		3,9–5,2
	1,9–3,1		4,5–7,2
	1,9–2,8		6,5–9,0
	2,3–2,9		9,0–10,5
	2,3–3,7		6–10
	3,3–4,2		10–12

[7] E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edn. 2009.

***Annexe 9**. Constantes de couplage ^{1}H–^{1}H usuelles.*[7]

Protons							
J (Hz)	6–8	8–12	13–18	0–3	6–10	1–4	0–1

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

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