

Correction du CAPES 2010 :
Autour du cuivre et de la bouillie bordelaise

PARTIE A : Préparation de la bouillie bordelaise

A.1.1.1 Hypothèse d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la T° sans changement d'état.

A.1.1.2 Courbe (1) : CO_2 car la pente de la droite est quasi nulle.

A.1.1.3 $Ca(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = CaO(s)$ donc $\Delta_f G_a^\circ(CaO(s)) = -633 + 103,8 \cdot 10^{-3} \times T$ en $kJ \cdot mol^{-1}$

A.1.1.4 Pour $1115 K \leq T \leq 1757 K$: $\Delta_f G_b^\circ(CaO(s)) = -642,4 + 112,2 \cdot 10^{-3} \times T$ en $kJ \cdot mol^{-1}$

A.1.1.5 Courbe (2) : CaO ; courbe (3) : $CaCO_3$

A.1.1.6 $V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$, on peut fixer un paramètre intensif : P ou T

A.1.1.7.1 $\Delta_r G_1^\circ(T_1) = -RT \cdot \ln(K^\circ(T_1)) = 0$ car $K^\circ(T_1) = \frac{P_{CO_2}}{P^0} = 1$

2) $\Delta_r G_1^\circ(T_1) = \Delta_f G^\circ(CaO(s))(T_1) + \Delta_f G^\circ(CO_2(g))(T_1) - \Delta_f G^\circ(CaCO_3(s))(T_1) = 0$

3) donc $\Delta_f G^\circ(CaO(s))(T_1) + \Delta_f G^\circ(CO_2(g))(T_1) = \Delta_f G^\circ(CaCO_3(s))(T_1)$ d'où T voisine de $1000 K$

A.1.1.8 $\Delta_r G_1(T_2) = \Delta_r G_1^\circ(T_2) + RT \cdot \ln(Q) = \Delta_r G_1^\circ(T_2) + RT \cdot \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right) = \Delta_r G_1^\circ(T_2)$

A.1.1.9 D'après le graphe si $T_2 > T_1$: $\Delta_f G^\circ(CaO(s))(T_2) + \Delta_f G^\circ(CO_2(g))(T_2) < \Delta_f G^\circ(CaCO_3(s))(T_2)$ et donc $\Delta_r G_1(T_2) < 0$

A.1.1.10 Or $\Delta_r G_1(T_2) < 0$, d'après le critère d'évolution, la transformation chimique s'effectue donc dans le sens direct. Le système est hors équilibre et la réaction est totale.

A.1.2.1 Règle de Klechkowski ; Principe d'exclusion de Pauli. Ca : $[Ar] 4s^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

A.1.2.2. $do = +II$. Ca^{2+} a ainsi la même structure électronique que l'argon.

A.1.2.3. Représentation maille type $NaCl$: CFC pour les Cl^- , Na^+ occupent les sites octaédriques.

A.1.2.4. Le nombre d'ions par maille est $N = 8$; Nbre de motifs par maille (CaO) est 4.

A.1.2.5. Coordinence : nombre de plus proches voisins ; $[cation]/[cation] = 12$; $[cation]/[anion] = 6$

A.1.2.6. $\rho = \frac{4(M_{Ca} + M_O)}{N_a \times a^3} = \frac{3.34 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot m^{-3}}{3.34 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot m^{-3}}$ A.1.2.7. $2(r_+ + r_-) = a$ d'où $r_- = 142 \text{ pm}$

A.1.2.8. Compacité : $C = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi r_+^3 + \frac{4}{3}\pi r_-^3\right)}{a^3} = 0,58$

A.1.3.1. $n_{CaO} = 17,86 \cdot 10^3 \text{ mol}$ donc $V = \frac{m}{\rho_{eau}} = 0,322 m^3$

A.1.3.2. La réaction est exothermique donc une partie de l'eau introduite est vaporisée, il est donc nécessaire de l'introduire en large excès.

A.1.4.1. $CuO(s) + 2 H_3O^+(aq) = Cu^{2+}(aq) + 3 H_2O(l)$

A.1.4.2. $n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,032 \text{ mol}$; $n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,027 \text{ mol}$

A.2.1.1. Electrode de verre : électrode de mesure ; ECS : électrode de référence

A.2.1.2. $n_{\text{Ba}^{2+}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

A.2.1.3. $2 \text{ Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ BaCrO}_4 (\text{s}) + 2 \text{ H}_3\text{O}^+$ $K' = 10^{5,1}$ quantitative

A.2.1.4.

	2 Ba^{2+}	$+ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 3 \text{ H}_2\text{O}$	$= 2 \text{ BaCrO}_4 (\text{s}) +$	$2 \text{ H}_3\text{O}^+$
en mol	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$			
en mol	$6,0 \cdot 10^{-4} - 2x$	$3,4 \cdot 10^{-4} - x$		$2x$	$2x$
en mol	ε	$0,4 \cdot 10^{-4}$		$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$

A.2.1.5. Le pH initial est $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{6,0 \cdot 10^{-4}}{20,0 \cdot 10^{-4}}\right) = -\log(3,0 \cdot 10^{-2}) = 1,5$

A.2.1.6. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{ H}_2\text{O}$; $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{Ba}^{2+}} = n_{\text{HO}^-}$ d'où $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_{e1}$

A.2.1.7. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{ HO}^- = 2 \text{ CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

A.2.1.8. $C_1 = \frac{10,1 \times 0,0600}{20,0} = 0,0303 \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

A.2.2.1. Cela permet de négliger la dilution et d'obtenir des droites.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i \cong \sum_i \lambda_i^0 \cdot C_i$$

A.2.2.2.

A.2.2.3. Avant l'équivalence $B = (2 \lambda_{\text{Cl}^-}^0 - 2 \lambda_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}^0) \times C_1 / V_{\text{Total}}$ Or $2 \lambda_{\text{Cl}^-}^0 - 2 \lambda_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}^0 = -7,4 \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ donc la pente est négative, σ décroît donc avant l'équivalence.

A.2.2.4. Pour $V > V_{\text{eq}}$, il n'y a plus d'ions sulfate, les quantités de matière d'ions baryum et chlorure augmentent, la conductivité de la solution augmente donc après l'équivalence.

A.2.2.5. $C_{\text{SO}_4^{2-}} \times V_2 = C_1 \times V_{e2}$ d'où $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

A.2.2.6. Soit $n^p(\text{SO}_4^{2-})$ la quantité de matière d'ions sulfate précipités, $n^p(\text{SO}_4^{2-}) = n^p(\text{Ca}^{2+})$ où $n^p(\text{Ca}^{2+})$ est la quantité de matière d'ions calcium précipités. Donc, dans un litre $n^l(\text{Ca}^{2+}) = n^0(\text{Ca}^{2+}) - n^p(\text{Ca}^{2+}) = 0,027 - (0,032 - 7,98 \cdot 10^{-3}) = 0,003 \text{ mol}$ est la quantité de matière d'ion calcium libre dans S^0 . On en déduit $K_s = [\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{Ca}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ soit $\text{pK}_s = 4,6$

A.3.1.1. Electrode de travail, de référence, contre électrode, A, V et générateur

A.3.1.2. L'allure de la courbe est indépendante de la surface des électrodes utilisées.

A.3.1.3. de haut en bas : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$; $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$; $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$

A.3.1.4. Si le potentiel de l'électrode de travail est légèrement $>$ ou $<$ au potentiel d'équilibre, l'intensité qui traverse l'électrode est importante : le système est rapide (I_3^-/I^-). S'il faut augmenter fortement le potentiel de l'électrode de travail par rapport E_{eq} pour observer une intensité qui traverse l'électrode importante : systèmes lents : cas des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

A.3.1.5. La rapidité d'un couple dépend de l'électrode. H^+/H_2 : rapide sur Pt mais lent sur Hg.

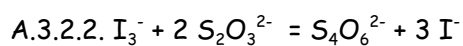
A.3.1.6. Lorsque l'intensité devient importante, on parle de palier de diffusion.

A.3.1.7. Concentration de l'espèce électroactive.

A.3.1.8. Le solvant est en large excès, on n'observera donc pas de palier de diffusion.

A.3.1.9. $\text{I}_3^- + 2 \text{ e}^- = 3 \text{ I}^-$; $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 + 0,03 \times \log\left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}\right) = 0,53 \text{ V}$

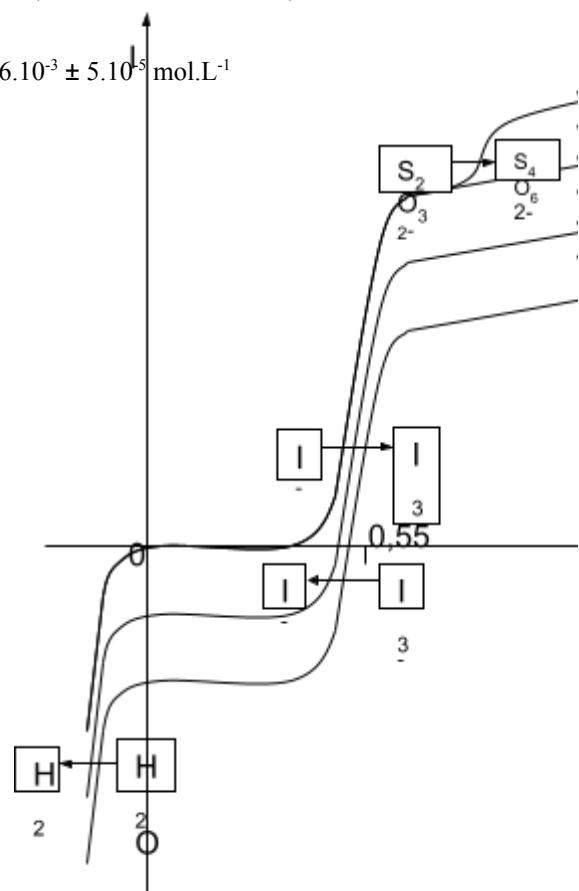
A.3.2.1. $2 \text{ Cu}^{2+} + 5 \text{ I}^- = 2 \text{ CuI}(\text{s}) + \text{I}_3^-$ Couleur d'une solution de diiode : marron



A.3.2.3. Passage du brun à l'incolore. Empois d'amidon ou du thiodène (bleu nuit à l'incolore).

A.3.2.4. $n_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \times n_{\text{I}_3^-} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{Cu}^{2+}}^1 \times V_3 = C_3 \times V_{e3}$ $C_{\text{Cu}^{2+}}^1 = 4,96.10^{-3} \pm 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Espèce électroactive prédominante $V = 0 \text{ mL}$	Susceptible d'être oxydée	Susceptible d'être réduite
I_3^-	non	oui
I^-	oui	non
H_2O	oui	oui
Espèce électroactive prédominante $V < V_E$	Susceptible d'être oxydée	Susceptible d'être réduite
I_3^-	non	oui
I^-	oui	non
H_2O	oui	oui
Espèce électroactive prédominante $V = V_E$	Susceptible d'être oxydée	Susceptible d'être réduite
I^-	oui	non
H_2O	oui	oui
Espèce électroactive prédominante $V > V_E$	Susceptible d'être oxydée	Susceptible d'être réduite
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	oui	non
I^-	oui	non
H_2O	oui	oui



A.3.3.2. Avant l'équivalence à $i = 0$ la différence de potentiel mesurée dépend du couple I_3^-/I^- , pour lequel le potentiel d'équilibre est bien défini. Après l'équivalence, à i nul, on observe un palier de potentiel, la ddp entre l'anode et la cathode ne peut donc être stable.

A.3.3.3. Représentation à l'échelle de i_a et i_c

A.3.3.4. Les quantités de substances électrolysées doivent être négligeables devant les quantités à doser.

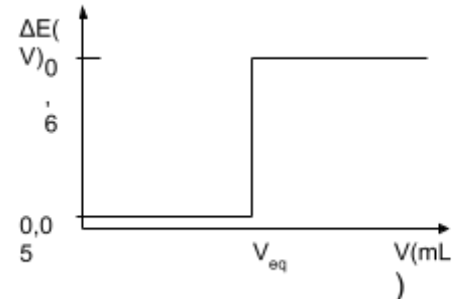
A.3.3.5. Graphe $\Delta E = f(V)$

$V = 0$ Anode : $I^- \rightarrow I_3^-$ Cathode : $I_3^- \rightarrow I^-$ $\Delta E_0 = 0,03$ V

$V < V_E$ Anode : $I^- \rightarrow I_3^-$ Cathode : $I_3^- \rightarrow I^-$ $\Delta E_0 = 0,03$ V = ΔE_1

$V = V_E$ Anode : $I^- \rightarrow I_3^-$ Cathode : $H^+ \rightarrow H_2$ $\Delta E_E = 0,6$ V

$V > V_E$ Anode : $I^- \rightarrow I_3^-$ Cathode : $H^+ \rightarrow H_2$ $\Delta E_2 = \Delta E_E = 0,6$ V



A.3.3.6. V_{eq} correspond à la valeur de V déterminée au maximum de ΔE .

A.3.3.7. Il vaut mieux resserrer les mesures autour de l'équivalence pour déterminer avec plus de précision ΔE_{Max} .

A.3.4.1.

$$E_{HgY^{2-}/Hg} = E^\circ_{HgY^{2-}/Hg} + 0,03 \times \log\left(\frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}\right) = E_{Hg^{2+}/Hg} = E^\circ_{Hg^{2+}/Hg} + 0,03 \times \log\left(\frac{[Hg^{2+}]}{1}\right)$$

$$= E^\circ_{Hg^{2+}/Hg} + 0,03 \times \log\left(\frac{K_d \times [HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}\right) \text{ d'où } E_{HgY^{2-}/Hg} = E^\circ_{Hg^{2+}/Hg} + 0,03 \times \log(K_D) = 0,15V$$

$$E_{HgY^{2-}/Hg} = E^\circ_{HgY^{2-}/Hg} + 0,03 \times \log\left(\frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}\right)$$

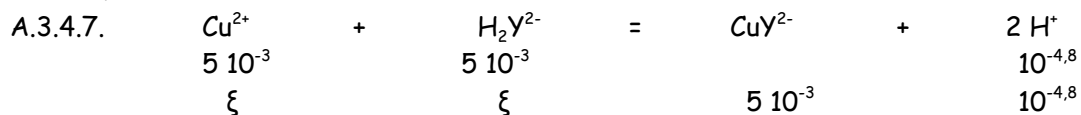
A.3.4.2.

A.3.4.3. L'électrode à cupule de mercure est indicatrice de la concentration en Y^{4-} si la concentration en HgY^{2-} est constante. Le complexe HgY^{2-} étant très stable sa concentration (β très élevé) ne varie pas au cours du dosage si le volume total de solution varie peu.

A.3.4.4. Les ions Cu^{2+} sont dosés en premier.

A.3.4.5. $Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2 H^+$ $K_1 = 10^{10,7} \times 10^{-6,2} \times 10^{-10,7} = 10^{-6,2} \ll 1$ les ions Ca^{2+} ne seront pas dosés. $Cu^{2+} + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2 H^+$ $K_2 = 10^{18,7} \times 10^{-6,2} \times 10^{-10,7} = 10^{1,9}$, pas quantitative, mais les conditions de pH la rend possible : un saut de potentiel.

A.3.4.6. Solution tampon : le pH varie peu par ajout modéré d'acide fort, de base forte, ou par dilution.



$$\xi^2 = \frac{5 \times 10^{-3} \times (10^{-4,8})^2}{10^{1,9}}$$

D'où $\xi = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \ll 5 \cdot 10^{-3}$ (transformation quantitative)

A.3.4.8. $C_4 \times V_{e4} = C_{Cu^{2+}}^2 \times V_4$ d'où $C_{Cu^{2+}}^2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Les deux valeurs $C_{Cu^{2+}}^2$ et $C_{Cu^{2+}}^1 = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ sont concordantes

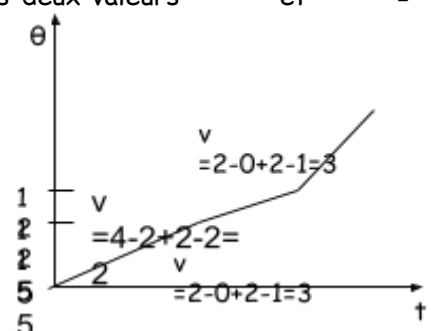
A.4.1.1. Le laiton est constitué de Zn et de cuivre. A.4.1.3.

A.4.1.2. Domaine I : 1 phase ; de Ni(l) et Cu(l)

Domaine II : 2 phases ; phase liquide et solide

Domaine III : 1 phase ; Zn(s) et Cu(s)

La variance étant supérieure à 1 dans les trois domaines,



si on fixe la pression, la température peut varier.

$$\text{A.4.1.4. } \frac{m_{\text{Solide}}}{LM} = \frac{m_{\text{Liquide}}}{MS} = \frac{m_{\text{Totale}}}{LS} \quad \text{d'où } m_{\text{Solide}} = 63 \times 10^1 \text{ g}$$

$$m_{\text{S}}^{\text{Ni}} = 0,41 \times m_{\text{Solide}} = 26 \times 10^1 \text{ g} \quad \text{et} \quad m_{\text{Solide}}^{\text{Cu}} = 37 \times 10^1 \text{ g} ;$$

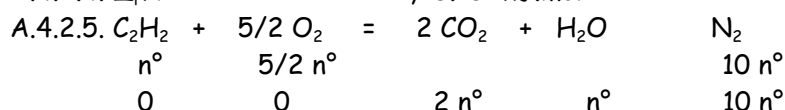
$$m_{\text{Liquide}} = 1370 \text{ g} \quad \text{et} \quad m_{\text{L}}^{\text{Ni}} = 0,25 \times m_{\text{Liquide}} = 34 \times 10^1 \text{ g} \quad \text{et} \quad m_{\text{L}}^{\text{Cu}} = 10 \times 10^2 \text{ g}$$

A.4.2.1. L'énergie lumineuse du photon doit correspondre à l'écart entre deux niveaux d'énergie.

$$\text{A.4.2.2. } A = \log \frac{I^0}{I}$$

A.4.2.3. ppm : partie par million

$$\text{A.4.2.4. } \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = -1,25 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{1-2} H = \int_0^{n^\circ} \Delta_r H^0 d\xi = n^\circ \Delta_r H^0$$

Adiabatique, P constante : $\Delta H = Q_p = 0$ donc

et

$$\Delta_{2-3} H = \int_{298}^{T_F} (2n^\circ C_p^0(\text{CO}_2) + n^\circ C_p^0(\text{H}_2\text{O}) + 10n^\circ C_p^0(\text{N}_2)) dT = 403n^\circ (T_F - 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Or $\Delta_{1-2} H + \Delta_{2-3} H = \Delta H = 0 = -1,25 \cdot 10^6 + 403(T_F - 298) = 0$ d'où $T_F = 3,40 \cdot 10^3 \text{ K} = 3,13 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$

A.4.2.6. La transformation étant très rapide on peut estimer que les échanges de chaleur avec le milieu extérieur n'ont pas le temps de s'effectuer.

A.4.2.7.

Fiole n°	0	1	2	3	4
$C_e^i \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0,200	0,400	0,600	0,800

$$\text{A.4.2.8. } A_i = K \times C_e^i + K \times C_{\text{vin}}^d \quad \text{donc } A_i = a \cdot C_e^i + b \quad \text{avec } a = K \quad \text{et } b = K \cdot C_{\text{vin}}^d$$

A.4.2.9. Coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,9996$: donc la courbe est une droite.

La pente est $a = 0,1665 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, l'ordonnée à l'origine $b = 4,8 \cdot 10^{-3}$ donc $C_{\text{vin}}^d = b/a = 0,028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

d'où $C_{\text{Cu}^{2+}}^m = 5 \times C_{\text{vin}}^d = 0,144 \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \text{à la valeur maximale recommandée.}$

PARTIE B : Chimie organique : Synthèse du 11-Deoxydaunomycine

B.1.1. Cyclohexa-1,3-diène ; prop-2-énoate de méthyle

B.1.2. Diels Alder

B.1.3. Il y a trois carbone asymétriques. Règles CIP. Les 3 carbones asymétriques sont S.

B.1.4. On a 3 C* asymétrique substitués différemment, on peut donc obtenir $2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration, mais les stéréochimies des carbones 2 et 5 sont liées à cause du pont donc seuls 4 stéréoisomères sont envisageables. La double liaison est bloquée par le cycle.

B.2. Réduction d'un ester par LiAlH_4 : double action d'un hydrure puis hydrolyse.

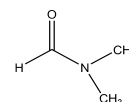
B.3.1. SOCl_2 ; PCl_3 ou PCl_5

B.3.2. $\text{ROH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ ou $3 \text{ ROH} + \text{PCl}_3 \rightarrow 3 \text{ RCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$

B.4.1. Diméthylformamide : solvant polaire aprotique.

B.4.2. $[\text{C} \equiv \text{N}]$

B.4.3. SN_2 : dérivé monohalogéné primaire et solvant est aprotique.



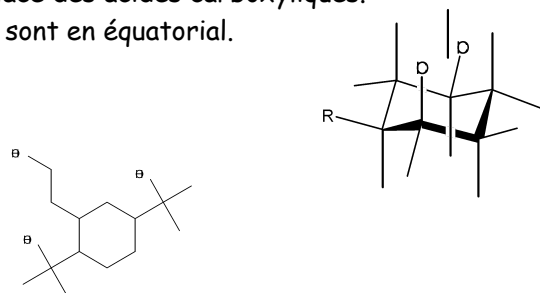
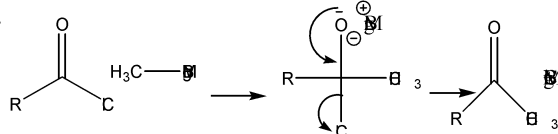
B.4.4. Mécanisme concerté, 1 étape, attaque en anti d'où l'inversion de Walden.

B.4.5. Lorsque le carbone du dérivé halogéné est asymétrique la réaction est stéréosélective et stéréospécifique anti. Le (R) 2-chlorobutane donne le (S) butan-2-ol (B₁). La réaction est stéréosélective. Le (S) donne le (R); la réaction est stéréospécifique.

B.5.1. Ester et acide carboxylique ; B.5.2. aldéhydes à la place des acides carboxyliques.

B.6.1. SOCl_2 ; B.6.2. Les substituants les plus encombrants sont en équatorial.

B.7.1.



B.7.2. Avec le magnésien en excès, on obtient :

B.7.3. Bromure de méthylmagnésium.

B.7.4. Bromure de méthyl et le métal magnésium. Solvant aprotique base de Lewis (ether diéthylique, dioxanne, THF).

B.7.5. Milieu anhydre ; circulation de diazote pour éviter la présence de O_2 et de CO_2 .

B.7.6. Montage : support élévateur, tricol contenant Mg recouvert d'un peu d'éther anhydre (solvant aprotique), ampoule de coulée isobare contenant RX + éther anhydre, agitation, garde à CaCl_2 anhydre, balayage de N_2 , réfrigérant. Prévoir un bain d'eau froide car la réaction est fortement exothermique

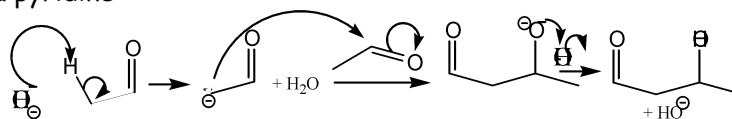
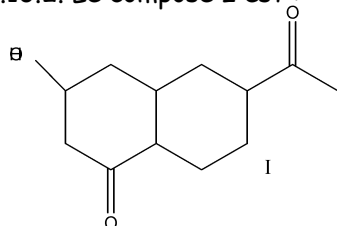
B.7.7. Réaction exothermique : on observe un reflux sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

B.8. Réaction de saponification.

B.9.1. Réactif de Sarett CrO_3 dans la pyridine

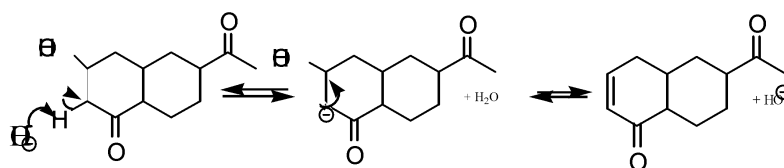
B.10.1. Mécanisme d'aldolisation :

B.10.2. Le composé I est :



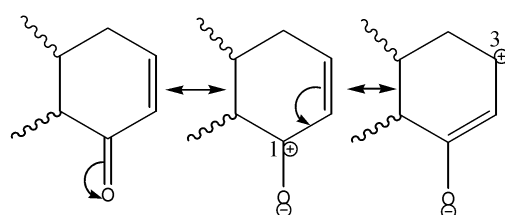
B.10.3. Réaction de crotonisation.

B.10.4. Mécanisme $\text{E}_{1\text{cb}}$. L'alcène majoritaire est stabilisé par mésomérie.

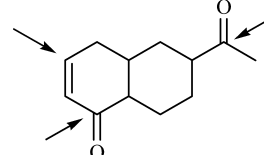


B.10.5. Configuration Z

B.10.6.



d'où 3 carbones électrophiles :



B.10.7. Carbone n°1 : AX_3 : trigonale plane ; Carbone n°2 : AX_4 : tétraédrique