ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIÈRE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2014

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC
Durée de l'épreuve : 4 heures

Sujet mis à disposition des concours :
Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP

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

CHIMIE 2014 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 19 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le 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.

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.

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES DU CUIVRE

Ce problème est constitué de 2 sous-parties indépendantes. La première est consacrée au cuivre métallique et à ses alliages, la seconde au cuivre(I) dans les oxydes, en solution et dans des complexes mimant une activité biologique.

Le cuivre et ses alliages.

1- Sachant que le cuivre possède deux isotopes stables de nombre de masse respectifs 63 et 65, calculer l'abondance relative naturelle de chacun d'entre eux.

La structure électronique de l'atome de cuivre à l'état fondamental est [Ar] $3d^{10}4s^{1}$.

2- Expliquer la signification de cette notation. Est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage ? Justifier.

3- Sachant que la structure du cuivre métallique est de type cubique à faces centrées, calculer sa masse volumique. Pour simplifier les calculs, on prendra la masse d'un atome de cuivre égale à $1{,}0.10^{-22}$ g.

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Ils renferment de 5% à 45% (en masse) de zinc. On note p_{Cu} le pourcentage massique du cuivre et p_{Zn} le pourcentage massique du zinc dans le laiton.
On cherche à déterminer la composition d'un laiton.
On attaque 10 g d'un alliage en laiton par une solution d'acide sulfurique diluée utilisée en excès. On observe un dégagement gazeux et il reste du métal une fois la réaction complète.

4- Quelle réaction a lieu ? Quel est le gaz formé ? Quel est le métal restant ? Justifier.

On souhaite réaliser un premier dosage en mesurant la quantité de gaz obtenue.

5- Quelle(s) hypothèse(s) doit-on faire pour que le dosage soit valide ? En déduire p_{Zn} si on récupère 900 mL de gaz pour 10g de laiton à 300 K. On considèrera que le volume molaire des gaz parfaits est de 25L à cette température.

6- Expliquer pourquoi il faudra utiliser de l'acide nitrique si on veut obtenir une mise en solution complète du laiton.

On veut maintenant doser la solution S obtenue par dissolution de 10 g de laiton par l'acide nitrique selon un protocole permettant d'obtenir 500 mL de solution. On réalise le titrage des ions cuivriques Cu^{2+} de cette solution de la façon suivante.
On ajoute à cette solution un excès d'iodure de potassium. On obtient du cuivre au degré d'oxydation (I) sous forme de précipité d'iodure cuivreux selon la réaction :

$$Cu^{2+} + 2\ I^- = 1/2\ I_2 + CuI(s)$$

Le diiode libéré est alors dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ selon la réaction :

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

A 25 mL de la solution S, on ajoute environ 10 mL de solution d'iodure de potassium KI à 20 %. On titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 5{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Le volume équivalent obtenu est de 12,0 mL. La couleur brune de l'iode apparaît ainsi qu'un précipité beige de CuI.

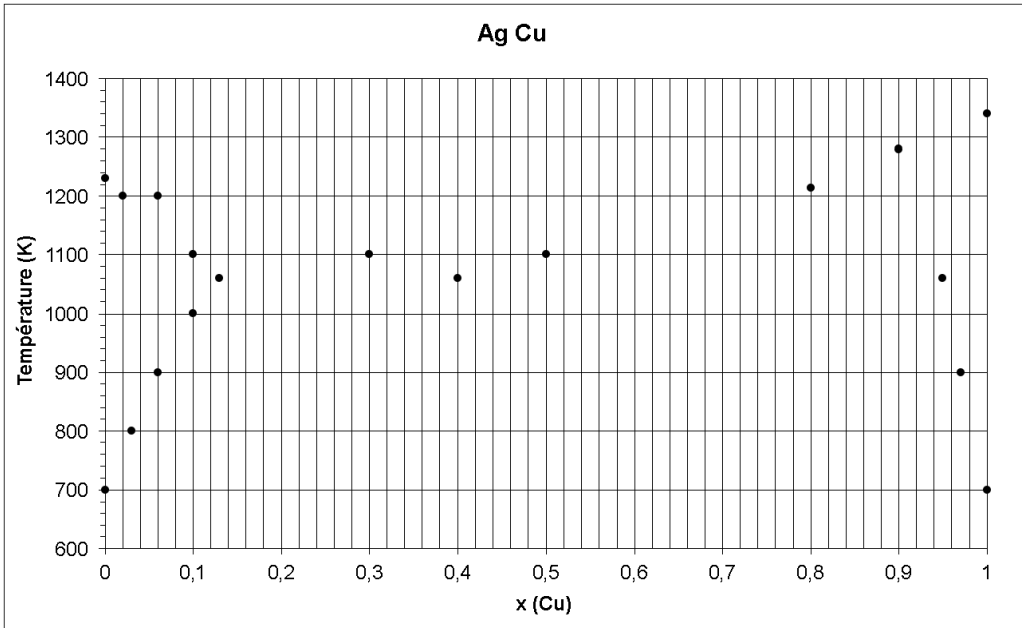
7- Montrer par un calcul que la réaction entre les ions iodure et cuivrique est quantitative.

8- Le zinc dissous est-il susceptible de perturber le dosage du cuivre ? Justifier.

9- Expliquer pourquoi il n'est pas nécessaire de mesurer exactement la quantité de KI. Quelle est la seule contrainte sur la quantité de KI ajoutée ?

10- Calculer la concentration en mol.L^{-1} de cuivre de la solution S. En déduire le pourcentage massique en cuivre dans le laiton.

Dans le cas du mélange argent-cuivre, on observe une solubilité partielle à l'état solide.
On donne les points caractéristiques du diagramme binaire isobare (P = P°) argent-cuivre, x(Cu) représente la fraction atomique en cuivre du mélange.



11- Reproduire schématiquement le diagramme en reliant les points de façon appropriée. Préciser les espèces (nature et état physique) présentes dans les différents domaines du diagramme ainsi définis et préciser les coordonnées du point eutectique.

On laisse refroidir lentement un mélange argent-cuivre avec x(Cu) = 0,2 de 1400 K à 800 K.

12- Tracer l'allure de la courbe donnant la température du système en fonction du temps (courbe d'analyse thermique) et préciser la variance du système au cours de la transformation.

13- Déterminer la composition du système à 1100 K.

On considère un barreau d'argent contenant 10% de cuivre considéré comme une impureté.

14- En vous aidant du diagramme, proposer une méthode de purification du barreau d'argent.

Le cuivre au degré d'oxydation +I.

On s'intéresse tout d'abord à la stabilité de l'oxyde de cuivre(I) à 900K. On considère le tableau de données thermodynamiques situé en fin d'énoncé.

15- Donner la définition de $\Delta_f H°$ et expliquer pourquoi cette valeur est nulle pour Cu(s) et $O_2(g)$.

16- Donner le nom de la grandeur S° et expliquer pourquoi cette valeur n'est pas nulle pour Cu(s) et $O_2(g)$.

17- Montrer que $Cu_2O(s)$ est stable à 900 K sous pression atmosphérique.

On s'intéresse à présent à la stabilité de Cu(I) en phase aqueuse. Trois degrés d'oxydation sont envisageables pour le cuivre : $Cu_{(s)}$, $Cu^+_{(aq)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$. Les deux cations précipitent en présence d'ions hydroxydes.

18- Discuter la stabilité de Cu^+ en phase aqueuse à pH = 0. On donnera la réaction considérée et on déterminera si elle est quantitative.

19- Discuter la stabilité de Cu(I) en milieu basique. On donnera la réaction considérée et on déterminera si elle est quantitative.

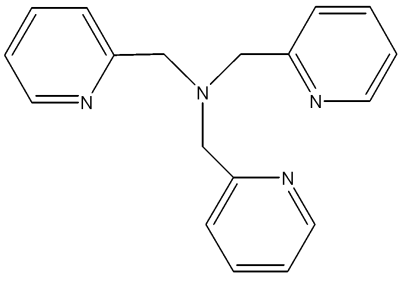
Le cation cuivre(I) forme, dans les systèmes d'intérêt biologique, des complexes avec le dioxygène.

20- Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène en rappelant les règles utilisées. Expliquer en quoi ce diagramme permet de déterminer correctement l'état de spin fondamental du dioxygène, ce que ne permettait pas de faire la simple structure de Lewis de la molécule. Représenter les deux orbitales semi-remplies de plus haute énergie.

La coordination se fait par interaction d'une des orbitales d du cation cuivre(I) avec ces deux orbitales semi-remplies.

21- Considérant le remplissage des orbitales d de Cu^+, en déduire le sens du transfert électronique entre le cation Cu^+ et le dioxygène.

Certains complexes du cuivre(I) forment par addition avec le dioxygène des composés dont la réactivité se rapproche de celle de systèmes biologiques. C'est le cas par exemple pour les complexes de tris[(2-piridyl)méthyl]amine, noté TMPA dans la suite.



I

Dans le cas particulier du complexe formé entre ce ligand et le cuivre(I), sa réaction avec un excès de O_2 dans l'acétonitrile (CH_3CN) conduit à la formation d'un complexe à deux cations cuivre $[\{(TMPA)Cu\}_2(O_2)]^{2+}$, considéré comme un modèle du centre actif de la tyrosinase. La formation de ce complexe se fait selon le schéma cinétique suivant, dont toutes les étapes sont

supposées élémentaires (on considérera que toutes les espèces sont dissoutes dans l'acétonitrile) :

$$[(TMPA)Cu]^+ + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [(TMPA)Cu(O_2)]^+ \qquad (1)$$

$$[(TMPA)Cu]^+ + [(TMPA)Cu(O_2)]^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [\{(TMPA)Cu\}_2(O_2)]^{2+} \qquad (2)$$

22- Que signifie le terme « étape élémentaire » ? Quelles en sont les conséquences sur l'expression de la vitesse des différentes réactions ci-dessus ?

Dans tous les cas, la valeur de k_{-2} est beaucoup plus faible que celle des autres constantes de vitesse. Dans ces conditions, l'étape (2) pourra être considérée comme non renversable pour la résolution de la loi de vitesse.

23- Déterminer la relation entre la concentration initiale $C_{c,0}$ en complexe $[(TMPA)Cu]^+$ et la concentration $C_{p,inf}$ au bout d'un temps infini en produit $[\{(TMPA)Cu\}_2(O_2)]^{2+}$.

1er cas: à haute température, les constantes k_1 et k_{-1} sont beaucoup plus grandes que k_2 et k_{-2} et on peut considérer à tout instant que l'équilibre (1) est atteint.

24- Montrer que l'on peut alors considérer que les deux étapes du schéma précédent peuvent être décrites en une seule étape, dont on exprimera la constante de vitesse k_3 en fonction de de k_1, k_2 et k_{-1}:

$$2[(TMPA)Cu]^+ + O_2 \xrightarrow{k_3} [\{(TMPA)Cu\}_2(O_2)]^{2+}$$

25- En faisant l'hypothèse que l'excès de dioxygène par rapport au complexe est très grand, en déduire l'expression de la concentration en $[\{(TMPA)Cu\}_2(O_2)]^{2+}$ en fonction du temps.

2ème cas: à basse température, on peut considérer que la concentration de l'espèce $[(TMPA)Cu(O_2)]^+$ varie très faiblement, et peut être considérée comme stationnaire. On peut alors considérer que la dérivée de cette concentration est nulle : c'est l'approximation des états quasi-stationnaires.

26- En déduire l'expression de la loi de vitesse dans ces conditions.

L'origine de cette différence de comportement provient d'une forte variation de la constante k_{-1} avec la température. La valeur de celle-ci à 200 K est de 8 s^{-1} alors qu'elle est de 2.10^8 s^{-1} à 300 K.

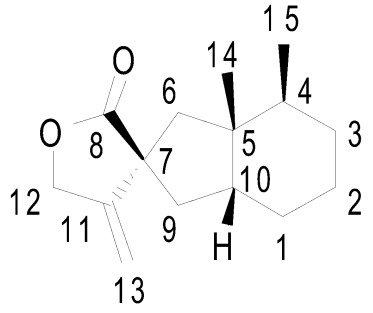
27- Evaluer la valeur de l'énergie d'activation correspondante et expliquer pourquoi la réaction considérée est très sensible à la température.

ETUDE D'UNE SYNTHESE DE LA (+)-BAKKENOLIDE A

Isolée pour la première fois en 1968 de la rhubarbe des tourbières (Petasites japonicus), la (+)-bakkenolide A, est une substance qui possède des propriétés antitumorales et insecticides. Dans cette partie, on se propose d'étudier une partie de la synthèse totale de cette molécule (Carneiro et al., *J. Org. Chem.* **2010**, *75,* 2877-2882).

Structure de la molécule de (+)-bakkenolide A

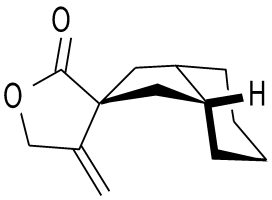
La formule de la (+)-bakkenolide A est la suivante :



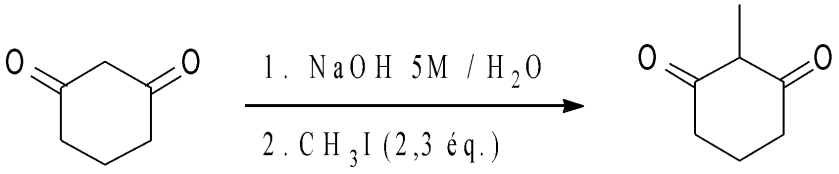
28- Que signifie le symbole (+) dans (+)-bakkenolide A ? Quels sont les atomes de carbone asymétriques dans la molécule de (+)-bakkenolide A ? Combien peut-on avoir au maximum de stéréoisomères de configuration ?

29- Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique R ou S des atomes de carbone 5 et 7 de la molécule de (+)-bakkenolide A.

30- Recopier la structure ci-dessous et la compléter en dessinant les deux groupements méthyle manquants. Ces groupements méthyle sont-ils en position axiale ou équatoriale ?



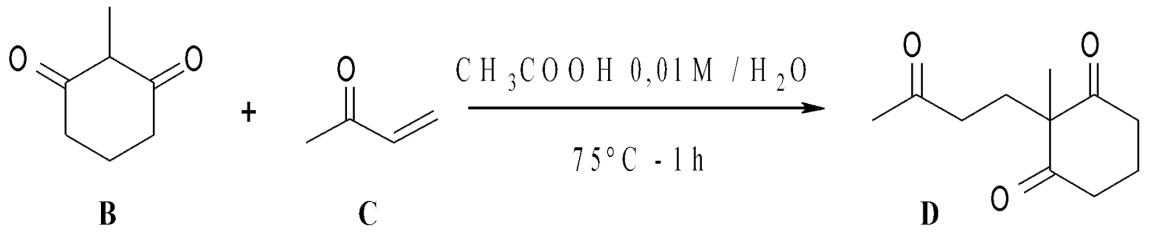
La molécule de départ de la synthèse est la cyclohexane-1,3-dione A qui est ajoutée à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium, on ajoute ensuite 2,3 équivalents d'iodométhane à cette solution, ce qui signifie qu'on introduit dans le milieu réactionnel $n(CH_3I) = 2{,}3\ n_{initial}(A)$.



31- Donner la formule de Lewis de l'anion formé à l'étape 1 et expliquer sa formation. Le mécanisme le plus plausible pour l'étape 2 est-il de type S_N2 ou S_N1? Justifier.

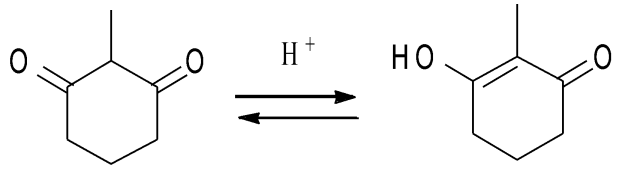
32- Quel autre produit $\mathbf{B_1}$, de formule brute $C_8H_{12}O_2$, est formé lors de cette réaction? Pourquoi ajoute-t-on alors un excès d'iodométhane par rapport à la dione **A**? Pourquoi le produit **B** est-il majoritaire ?

*Le composé **B** est ensuite mis en milieu acide en présence de but-3-èn-2-one (ou méthylvinylcétone) **C** : on observe la formation du composé **D** .*



B C D

*Dans les conditions de cette réaction, en milieu acide, la dione **B** s'isomérise rapidement pour donner la 3-hydroxy-2-méthylcyclohex-2-èn-1-one **B'** selon la réaction renversable suivante:*



B B'

33- Comment appelle-t-on la relation d'isomérie entre la dione **B** et **B'** ? Montrer que pour le composé **B'**, l'atome de carbone C_2 possède un caractère nucléophile.

A l'équilibre chimique entre B et B', le produit B' est majoritaire dans l'eau ($K_1°(298K)=20$) et minoritaire dans le dichlorométhane ($K_2°(298K)=0,5$).

34- Proposer une explication à cette observation.

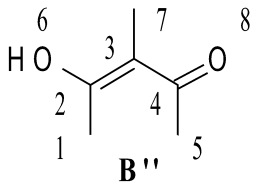
*En milieu acide, la but-3-èn-2-one **C** peut être protonée.*

35- Montrer que l'acide conjugué de **C**, noté $\mathbf{CH^+}$, possède 2 centres électrophiles que l'on précisera.

36- Déduire des questions précédentes un mécanisme qui rende compte de la formation de la trione **D** à partir des composés **B'** et **C** en milieu acide (on ne cherchera pas à justifier la régiosélectivité de cette réaction).

*Pour étudier la régiosélectivité de la formation de la trione **D**, on suppose que cette réaction est sous contrôle orbitalaire. Les orbitales moléculaires π sont calculées par la méthode de Hückel simple. Le groupement méthyle est assimilé à un groupe mésomère donneur qui apporte 2 électrons π.*

*Le composé **B'** est modélisé par le composé **B''** dont la formule est la suivante :*



B''

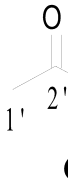
*Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires π du composé **B''**.*

	Energie	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	O_6	C_7	O_8
ψ_1	α + 2,63β	0,39	0,35	0,36	0,31	0,35	0,43	0,40	0,20
ψ_2	α + 2,38β	-0,41	-0,22	0,09	0,32	0,59	-0,50	0,17	0,24
ψ_3	α + 2,17β	0,13	0,03	-0,19	0,11	0,47	0,26	-0,80	0,00
ψ_4	α + 2,04β	-0,75	-0,05	0,00	0,00	-0,01	0,65	0,08	0,00
ψ_5	α + 1,51β	-0,07	0,05	0,16	0,36	-0,52	-0,06	-0,23	0,71
ψ_6	α + 0,63β	-0,24	0,47	0,60	0,14	-0,07	-0,21	-0,31	-0,44
ψ_7	α - 0,61β	-0,17	0,64	-0,17	-0,57	0,16	-0,16	0,05	0,38
ψ_8	α - 1,70β	0,08	-0,44	0,64	-0,56	0,11	0,08	-0,12	0,22

37- Parmi les orbitales moléculaires π précédentes, quelle est la plus haute occupée (HO), quelle est la plus basse vacante (BV)? Justifier.

*Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficient des orbitales moléculaires π de l'énone **C**.*

	Energie	**C'$_1$**	**C'$_2$**	**C'$_3$**	**C'$_4$**	**O'$_5$**
φ_1	α + 2,43β	0,77	0,47	0,23	0,10	0,34
φ_2	α + 1,60β	-0,60	0,34	0,36	0,22	0,58
φ_3	α + 0,99β	-0,01	0,01	-0,58	-0,59	0,56
φ_4	α - 0,44β	0,15	-0,53	-0,30	0,67	0,40
φ_5	α - 1,60β	0,12	-0,61	0,63	-0,39	0,25

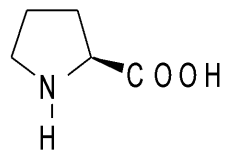


38- Parmi les orbitales moléculaires π précédentes, quelle est la plus haute occupée (HO), quelle est la plus basse vacante (BV)? Justifier.

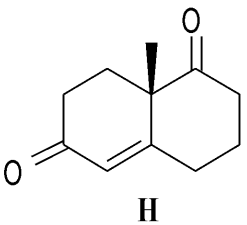
*Lorsque l'énone **C** se protone, l'énergie de ses orbitales frontières diminue (assistance électrophile). On suppose que les orbitales frontières de **CH**$^+$ ont les mêmes coefficients que les orbitales frontières de **C** et que E_{BV}(**CH**$^+$) > α.*

39- Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, indiquer quelles sont les orbitales qui interviennent lors de la réaction entre **B''** et **CH**$^+$. Quel est le produit majoritaire obtenu ? Conclure quant à la régiosélectivité de la formation de **D**.

*Le composé **D** est mis à réagir dans du DMSO anhydre en présence de S-proline en quantité catalytique. On obtient le composé **H** (cétone de Wieland-Miesher) avec un rendement de 57%.*



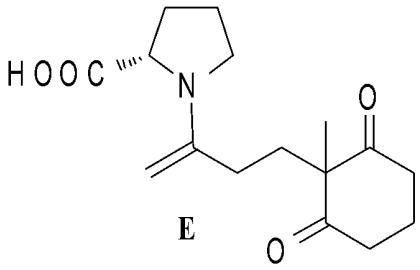
S-proline



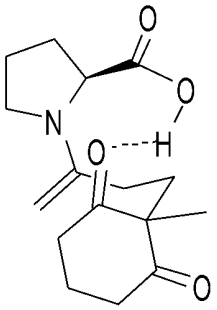
H

cétone de Wieland-Miesher

*Pour expliquer la formation préférentielle de **H**, des études ont montré que la S-proline et le composé **D** réagissent pour former le composé **E** dont la formule et la conformation privilégiée sont données ci-dessous :*



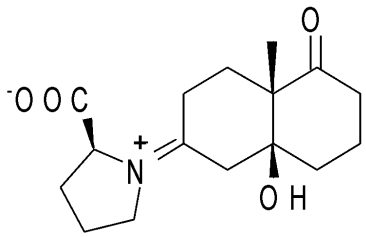
E



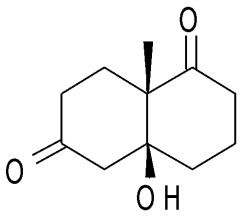
conformation privilégiée de **E**

40- Que représente le trait pointillé dans la conformation privilégiée de **E** ? Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie de ce type d'interaction ?

*Lorsque le composé **E** est dans sa conformation privilégiée, il peut réagir de manière intramoléculaire pour donner le composé zwitterionique **F**, représenté ci-dessous. Ensuite, **F** se décompose pour donner **G**, représenté ci-dessous, et de la S-proline. Enfin, **G** subit une déshydratation intramoléculaire pour donner quantitativement **H**.*



F



G

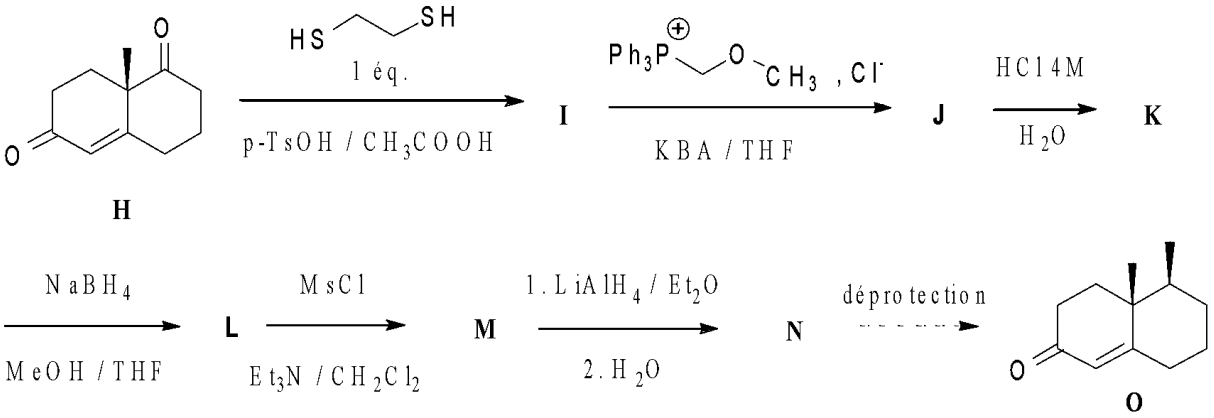
41- Dans la molécule de **E**, l'atome d'azote a-t-il un effet mésomère donneur ou accepteur (justifier) ? En déduire un mécanisme pour expliquer la formation de **F**.

42- Pourquoi la déshydratation intramoléculaire de **G** est-elle quantitative ?

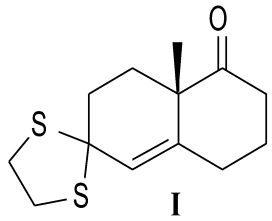
43- Donner la formule semi-développée du produit minoritaire **H'** formé à partir de **D** en même temps que **H**. Comment peut-on qualifier cette réaction et ce type de catalyse ?

44- Le spectre infra-rouge de **H** présente deux bandes d'absorption fortes à 1670 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1}. A quelles liaisons peut-on attribuer ces bandes d'absorption? Comment expliquer la différence observée entre les valeurs de ces deux nombres d'onde ?

La suite de la synthèse est la suivante :



*Un mélange équimolaire d'éthane-1,2-dithiol et de **H** en solution dans l'acide acétique est mis à réagir en présence d' acide paratoluènesulfonique. On obtient le composé **I,** représenté ci-dessous, avec un rendement de 99%. On précise que la formation du dithiocétal cyclique **I** est analogue à la réaction entre **H** et l'éthane-1,2-diol.*

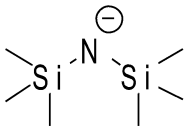


I

45- Donner la formule semi-développée de l'acide paratoluènesulfonique et préciser son rôle dans la formation de **I**.

46- On protège ici un seul des deux groupements carbonyle : proposer une explication.

*Ensuite **I** réagit avec du chlorure de (méthoxyméthyl)(triphényl)phosphonium en présence de bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (noté KBA) dont la structure de l'anion est donnée ci-après :*

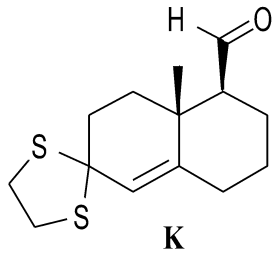


ion bis(triméthylsilyl)amidure

*On donne **pKa** (bis(triméthylsilyl)amine / ion bis(triméthylsilyl)amidure) = 25,8*

47- Comment s'appelle cette réaction? Donner la formule semi-développée de **J.** Quel est le rôle du bis(triméthylsilyl)amidure de potassium ?

*Dans l'acide chlorhydrique à 4 mol L^{-1}, **J** donne le composé **K** dont la formule est :*



K

48- Proposer un mécanisme pour le passage de **J** à **K**, sachant que lors de cette réaction, on forme du chlorométhane (on ne cherchera pas à justifier la stéréochimie).

49- Donner la structure du composé **L.**

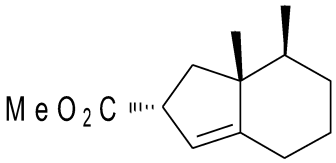
50- Donner la structure du composé **M**. Que pourrait-il se produire en l'absence de triéthylamine ? Quel est l'intérêt de cette étape ? En déduire la structure du composé **N**. On rappelle que MsCl désigne le chlorure d'acide méthanesulfonyle (appelé aussi chlorure de mésyle) CH_3-SO_2Cl.

Le passage de N à O, qui correspond à la déprotection du groupement carbonyle, n'est pas

étudié.

51- Quel problème aurait-on rencontré si l'on avait fait la protection du groupement carbonyle de **H** avec de l'éthane-1,2-diol, les autres étapes étant identiques ?

*L'énone cyclique **O** subit ensuite une contraction de cycle en une étape, non étudiée ici, pour donner le composé **Q**.*



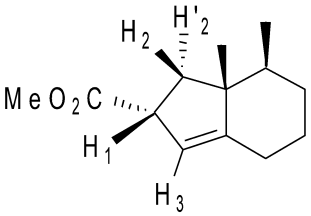
Q

*On enregistre le spectre RMN du proton ^1H du composé **Q** dans $CDCl_3$ (fréquence de l'appareil 300 MHz). On relève, entre autres, les signaux suivants :*

δ / ppm	multiplicité	intégration	Constantes de couplage / Hz
0,85	doublet	3H	$^3J = 6,6$
0,91	singulet	3H	-
1,87	doublet de doublet	1H	$^2J= 12,8$ et $^3J= 9,0$
2,04	doublet de doublet	1H	$^2J= 12,8$ et $^3J= 8,1$
3,69	singulet	3H	-

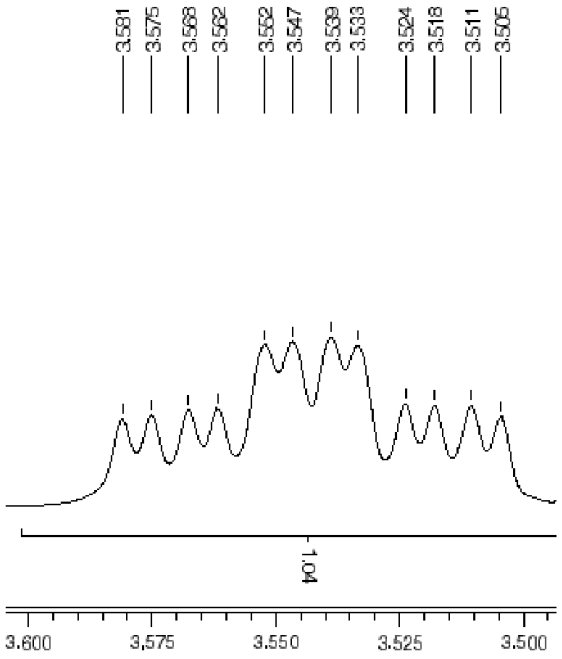
52- Attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants, en justifiant la multiplicité (voir données de RMN en fin de sujet).

On considère le proton H_1 (figure ci-dessous). On suppose que $^3J\ (H_1 – H_2) = {}^3J\ (H_1 – H'_2) > {}^3J\ (H_1 – H_3)$



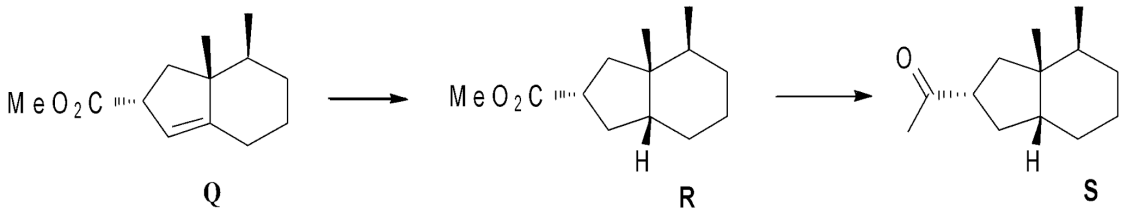
53- Quelle est l'allure du signal attendu pour ce proton ?

En fait le signal correspondant au proton H_1 a l'allure suivante:



54- Montrer que l'allure du signal correspond à un léger dédoublement du signal attendu. Proposer une explication à ce phénomène en considérant l'environnement chimique du proton H_1.

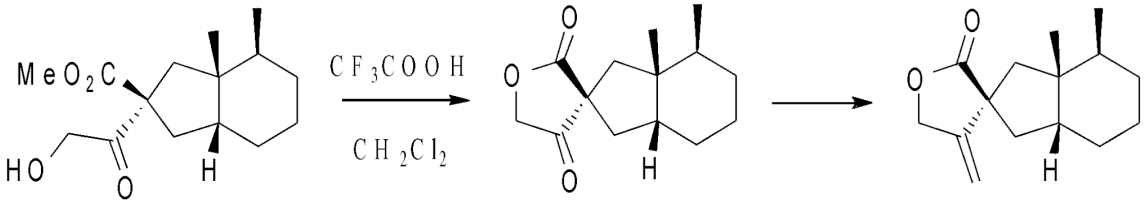
La suite de la synthèse est la suivante :



55- Proposer des conditions opératoires pour effectuer le passage de **Q** à **R** (on ne cherchera pas à justifier la stéréochimie).

56- Proposer une méthode pour effectuer le passage de **R** à **S**.

*Enfin le composé **S** est transformé en **T** en 4 étapes, non étudiées ici, et la fin de la synthèse est la suivante:*



T **U** (+)-bakkénolide A

57- Proposer un mécanisme pour expliquer le passage de **T** à **U**.

58- Proposer une réaction pour réaliser la dernière étape, en donnant les conditions expérimentales. Expliciter les réactifs et indiquer comment les préparer.

Données:

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 : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Z(Cu)=29
M(Cu)=63,5 g.mol^{-1}
rayon atomique du cuivre: 128 pm

Potentiels standard à pH = 0 et 25°C :
E° (NO_3^-/NO) = 0,96 V ; E° (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V
E° (I_2/I^-) = 0,53 V; E° ($S_4O_6^{2-}$/ $S_2O_3^{2-}$) = 0,09 V
E° (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V ; E°(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,17 V ; E°(Cu^+/Cu) = 0,52 V

Constantes thermodynamiques à 25°C :
Constantes de solubilité :
$pK_s(Cu(OH)_2)$= 18,6 ; $pK_s(Cu(OH))$ = 14,0 ; $pK_s(CuI)$= 12,0

Données thermodynamiques à 900 K :

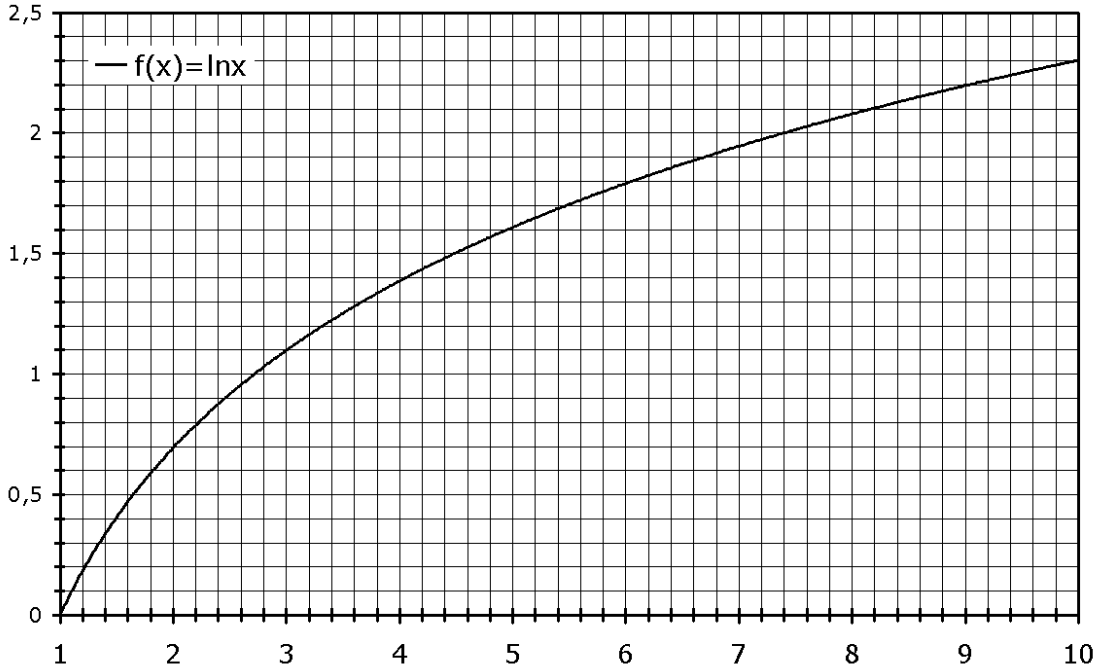
	Cu(s)	O_2(g)	Cu_2O(s)	CuO(s)
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	0	0	-168	-155
S°(J.mol^{-1}.K^{-1})	33	205	93	43

Masses molaires :
H : 1 g.mol^{-1} ; N : 14 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} K : 39 g.mol^{-1} ; Zn : 65,5 g.mol^{-1} ; I : 127 g.mol^{-1}

Déplacements chimiques des protons :

Type de proton	δ (en ppm)
Alkyle R-C**H**$_3$	0,8 – 1,0
Alkyle R-C**H**$_2$-C-C=C	1,8-2,1
Ester R-COOC**H**$_3$	3,7

L'atome d'hydrogène concerné est indiqué en caractère gras.



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

Fin de l'énoncé
Fin de l'épreuve