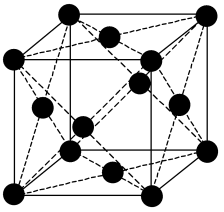
PARTIE A
RAFFINAGE DU NICKEL

I. Raffinage du nickel par carbonylation (procédé Mond)

I.1 *Étude du nickel métallique*

a. coordinence 12.

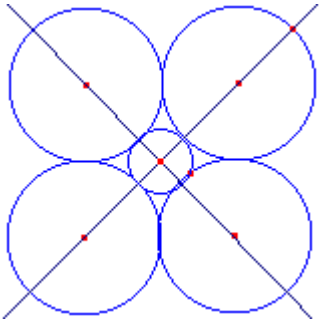
b. Les atomes sont tangents selon les diagonales des faces : $4r_{Ni} = a\sqrt{2}$. Soit r_{Ni} = 124,6 pm.



c. Il y a 4 atomes par maille (8×1/8 + 6×1/2), la compacité est le rapport du volume occupé au volume offert : $C = \dfrac{4\dfrac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}}$

$$C = 0{,}74$$

d. $\mu = \dfrac{4m_{Ni}}{a^3} = \dfrac{4M_{Ni}}{N_A a^3}$ soit $\mu = 8908\ kg.m^{-3}$.



e. Tétraèdres : 8 par maille, centrés sur les « petits cubes ». Octaèdres : 4 par maille, centrés au centre du cube et sur chacune des arêtes.

f. Si on prend 4 atomes coplanaires d'un octaèdre on a la figure ci-contre ; ce qui donne la relation : $2r_{Ni} + 2r_O = 2r_{Ni}\sqrt{2}$, soit : $r_O = r_{Ni}\left(\sqrt{2} - 1\right)$ = 51,6 pm

g. Substitution et insertion. R_{Ti} = 144,8 pm c'est l'ordre de grandeur de R_{Ni} et c'est grand devant r_O seul un alliage de substitution peut être envisagé.

I.2. *Étude du complexe*

a. 0

b. CO : $\overline{C} = \underline{\overline{O}} \leftrightarrow^{-} \overline{C} \equiv \overline{O}^{+}$, la molécule est polarisée dans le sens contraire des électronégativités. Isoélectronique avec N_2.

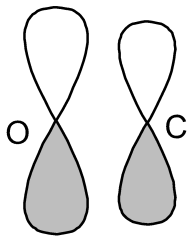
c. $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 1\pi_x^2\ 1\pi_y^2\ 5\sigma^2$

σ : l'OM admet l'axe interatomique comme axe de symétrie ; π : l'OM admet un plan nodal contenant l'axe interatomique.

π_x :l'axe des x est perpendiculaire au plan nodal.

5σ : $2p_z$ de C et O ; $1\pi_x$: $2p_x$ de C et O ; $1\pi_y$: $2p_y$ de C et O.

$1\pi_x = c_1\ 2p_x(C) + c_2 2p_x(O)$.



L'OM $5\sigma^2$ est presque non liante elle est disponible pour créer une liaison avec un métal.

Hémoglobine du sang.

d. Ni a 28 électrons avec les 8 apportés par les 4 CO cela fait 36 soit la structure du krypton (gaz rare le plus proche). Pour arriver au même résultat le fercarbonyle devrait être $Fe(CO)_5$ (26 + 10) et le chromecarbonyle $Cr(CO)_6$ (24 + 12). $Fe(CO)_5$: bipyramide à base triangulaire (hybridation dsp^3) ; $Cr(CO)_6$: octaèdre (hybridation d^2sp^3).

e. Si la fréquence augmente, l'énergie aussi : la constante de raideur du ressort augmente, la liaison est plus forte dans la molécule libre.

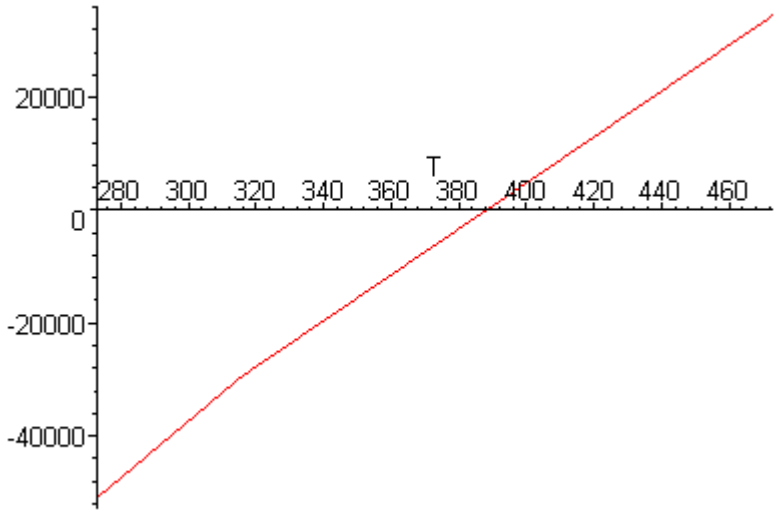
1.3. ***Étude thermodynamique de la réaction (1)***

a. $0 < T < 43°C$: $Ni_{(s)} + 4\ CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_{4\,(l)}$; $\Delta_r G_1° = 502\ T - 188000$

$43°C < T < 200°C$: $Ni_{(s)} + 4\ CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_{4\,(g)}$; $\Delta_r G_2° = \Delta_r G_1° + \Delta_{vap} G° = 407\ T - 158000$

Dans tous les cas on diminue le nombre de moles gazeuses on peut s'attendre à une variation d'entropie négative.

Il faut les c_p en fonction de la température ; on écrit alors : $\Delta_r H°(T) = \Delta_r H°(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r c_p dT$ et $\Delta_r S°(T) = \Delta_r S°(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta_r c_p}{T} dT$ où



$\Delta_r c_p = c_p\left(Ni(CO)_4\right) - c_p\left(Ni\right) - 4c_p\left(CO\right)$, T_0 est la température 25°C à laquelle sont fournies les données.

b. La température d'inversion de l'équilibre se trouve en faisant $\Delta_r G_2° = 0$, il vient 115°C.

c. 2 constituants et 2 phases, $v = 2 + 2 - 2 = 2$. Une augmentation de pression à température constante déplace l'équilibre vers la formation du complexe. (réduction du nombre de moles gazeuses, loi de modération)

d. 2 constituants et 3 phases, $v = 2 + 2 - 3 = 1$. Si la pression est fixée la température l'est aussi une tentative d'augmentation de température à pression constante se traduira par une rupture d'équilibre : disparition du complexe.

e. 50°C : T doit être la plus basse possible, vu le $\Delta_r G°$, mais le composé doit être gazeux pour se séparer des solides.

f. Une détente adiabatique liquéfierait le complexe en laissant CO gazeux.

g. 200°C.

I.4. ***Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bars***

a. Pas de problème de cinétique.

b. On a : $\Delta_{vap} G(T,P) = \Delta_{vap} G°(T) + RT\ln(P/P_0)$, à l'équilibre $\Delta_{vap} G(T,P)$ doit être nul, pour P = 20 bars il vient T = 428 K =155°C. A 160°C le complexe est gazeux.

c. On a :

$$\Delta_r G = \Delta_r G_2^\circ + RT \ln\left(\frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}\right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_2^\circ + RT \ln\left(\frac{x_{Ni(CO)_4}}{x_{CO}^4 P^3}\right)$$

J'emploie $\Delta_r G_2^\circ$ puisque T > 43°C. On connaît P et T, la résolution en x donne x = 66 %.

II. Raffinage du nickel par électrolyse

II.1. C et CO. A basse T : $2\ NiO + C \rightarrow 2\ Ni + CO_2$. A haute T : $NiO + C \rightarrow Ni + CO$ suivie de $NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$.

II.2. ***Fonctionnement de l'électrolyseur***

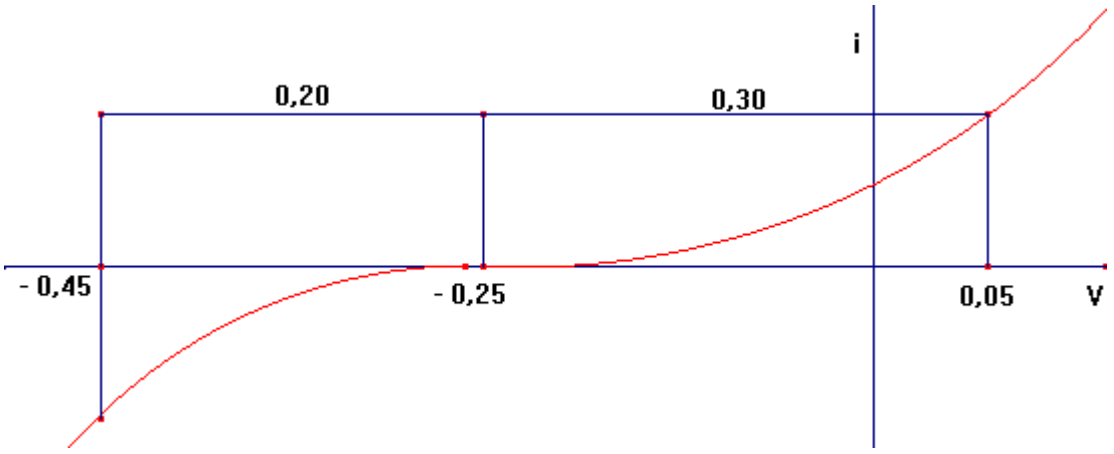
a. Ni (impur) → $Ni^{2+} + 2e^-$; $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow$ Ni (pur) ; bilan : Ni (impur) → Ni (pur).
anode : oxydation, côté impur ; cathode : réduction, côté pur.
b est le compartiment cathodique.

b. 0 !
On ne peut augmenter à volonté cette tension sous peine d'électrolyser l'eau.

c. $E_A = 0{,}05V$ et $E_C = -0{,}45V$

d. Surtension : différence entre le potentiel appliqué et le potentiel thermodynamique (–0,25 V pour Ni).
Surtension anodique : $S_A = 0{,}05 - (-0{,}25) = 0{,}30$ V
Surtension cathodique $S_C = -0{,}45 - (-0{,}25) = -0{,}20$ V

e.



f. Il faut tenir compte de la chute ohmique. (les électrodes et la sauce n'ayant pas une résistance nulle)

g. Diminuer la résistance de la sauce.

h. La cathode a un potentiel négatif donc il peut y avoir : $2\ H^+ \rightarrow H_{2\,(g)}$ ($E^\circ = 0$ V)

$B-\left(\underline{\overline{O}}-H\right)_3$ avec une case vide sur B, c'est un acide de Lewis.

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H_3O^+$$

II.3. ***Extraction des impuretés du bain électrolytique***

a. On calcule les pH de précipitation des hydroxydes aux concentrations indiquées :

$$\left[M^{2+}\right]\left[OH^-\right]^2 = K_S \Rightarrow pH = pK_e - 1/2\left(pK_S + \log\left(\left[M^{2+}\right]\right)\right)$$

Ni : 6,65 ; Cu : 5,8 ; Fe : 7,8 ; Co : 8.

On voit que Fe et Co ne précipitent qu'après Ni : la méthode est exclue. Pour Cu on calcule le pH pour obtenir une concentration de 10^{-5} mol/L : pH = 7,25. L'élimination complète de Cu ferait perdre du Ni.

b. On a $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V et $E°(Ni^{2+}/Ni) = -0,25$ V, l'écart est suffisant pour prédire une réaction totale : $Ni + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Ni^{2+}$. C'est la cémentation.

c. On peut écrire pour les deux métaux :

$$E = E° + 0,059\log\left(\frac{\left[M^{3+}\right]}{\left[M^{2+}\right]}\right) = E° + 0,059\log\left(\frac{K_S}{\left[OH^-\right]^3\left[M^{2+}\right]}\right)$$

$$E = E° + 0,059\log\left(\frac{K_S}{K_e^3\left[M^{2+}\right]}\right) - 0,177pH$$

Numériquement : $E_{Co} = 1,85 - 0,177$ pH et $E_{Fe} = 1,20 - 0,177$ pH.

Mais cela n'est valable qu'après la précipitation de $M(OH)_3$: on calcule les pH de précipitation : pour Co : 0,3 et Fe : 2,4.

d. Graphe ci-dessous.

e. On voit que Co ne peut être oxyde par O_2 que à partir de pH = 5,85, donc à pH = 4 seul Fe réagit : $Fe^{2+} + ¼\ O_2 + 2,5\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2\ H^+$, à l'équilibre il y a égalité des potentiels des deux couples O_2/H_2O et $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$:

$$1,23 + 0,059\log\left(P_{O_2}^{1/4}h\right) = 0,77 + 0,059\log\left(\frac{K_S}{\left[OH^-\right]^3\left[Fe^{2+}\right]}\right)$$

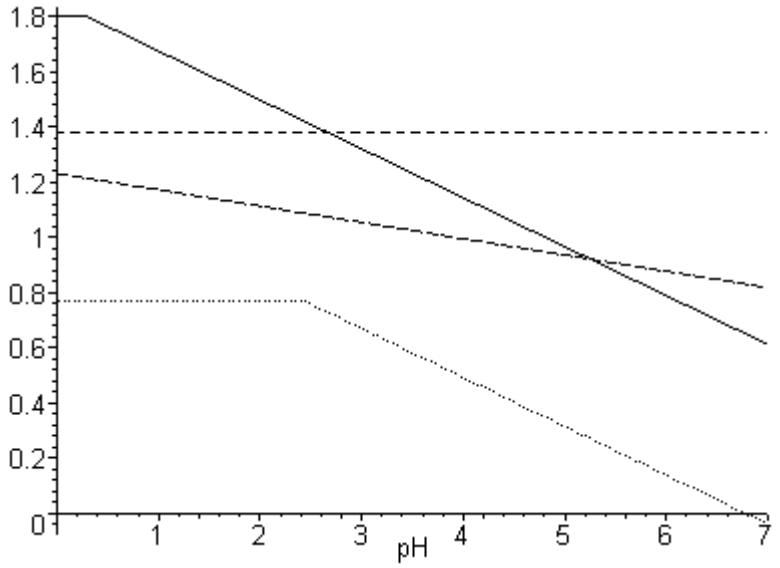
Ce qui permet de calculer $[Fe^{2+}] = 6.10^{-12}$ on a bien éliminé le fer.

f. Graphe ci-dessous. On voit que Co est en dessous de Cl à pH = 4.

$Co^{2+} + ½\ Cl_2 + 3\ H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + Cl^- + 3\ H^+$, à l'équilibre il y a égalité des potentiels des deux couples O_2/H_2O et $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$:

$$1,39 + 0,059\log\left(\frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{\left[Cl^-\right]}\right) = 1,80 + 0,059\log\left(\frac{K_S}{\left[OH^-\right]^3\left[Co^{2+}\right]}\right)$$

Ce qui permet de calculer $[Co^{2+}] = 10^{-21}$ on a bien éliminé le cobalt. Le protocole opératoire permet d'éliminer les impuretés une par une sans toucher au nickel.



Co : trait continu ; Fe : pointillé ; O_2 : tiret serré ; Cl_2 : tiret espacé

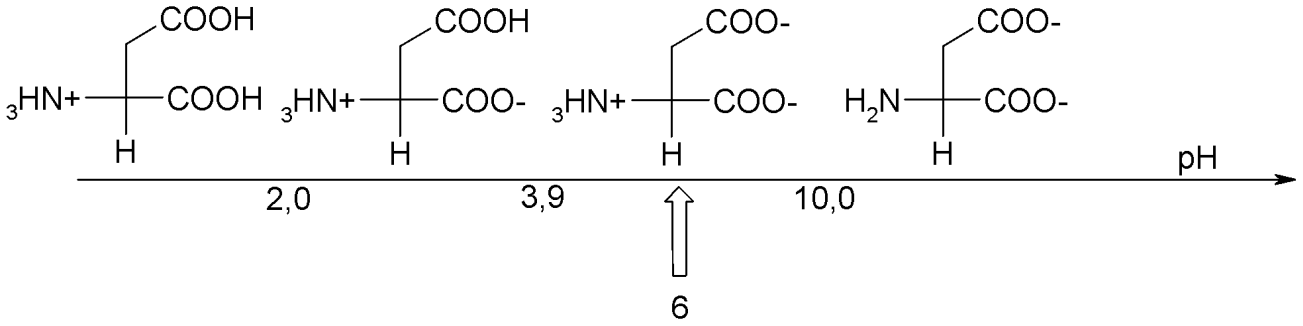
PARTIE B
SYNTHESE DE L'ASPARTAME

I. **Généralités**

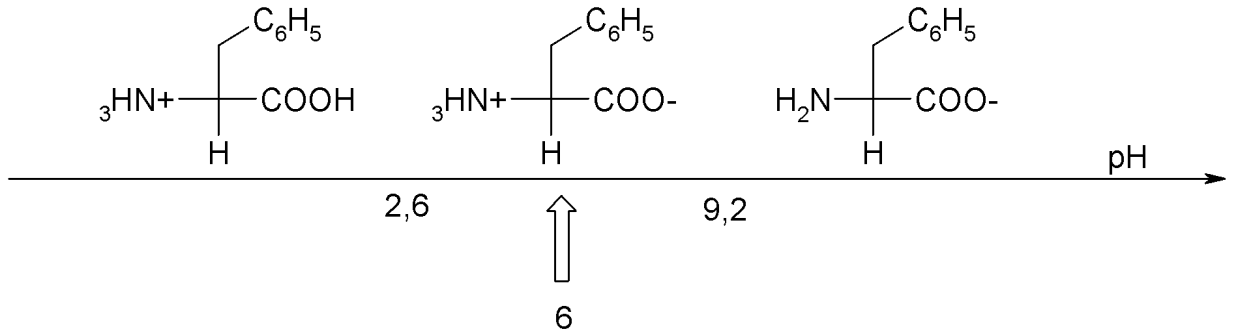
I.1. Acides aminés.

I.2. Les 2 carbones asymétriques sont S. Priorités : à gauche N > C=O > CH_2 > H ; à droite N > CO_2 > CH_2 > H. Le N du centre est asymétrique mais ne donne pas lieu à une isomérie car il y a inversion de sa configuration en permanence. 4 isomères

I.3. Dans tous les cas le COOH étant plus acide que NH_3^+ il est le premier à perdre son proton. Pour

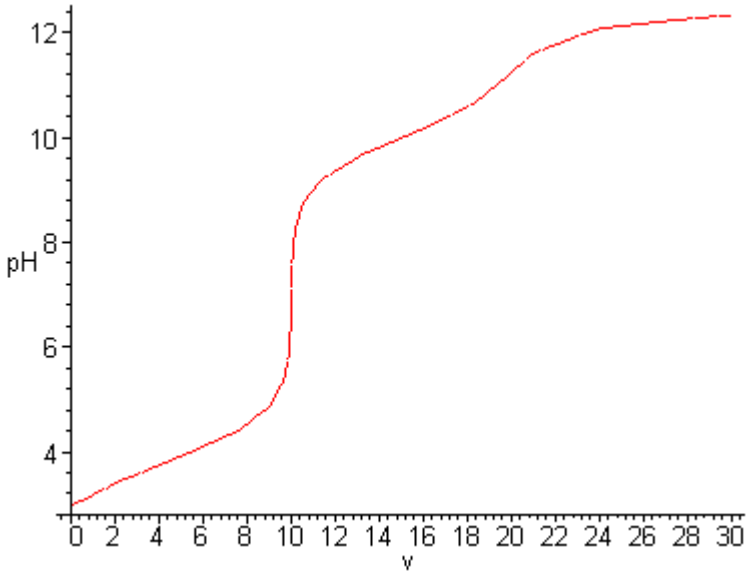


les deux COOH de l'acide aspartique le plus acide est celui qui est le plus proche du NH_3^+ (effet inductif).



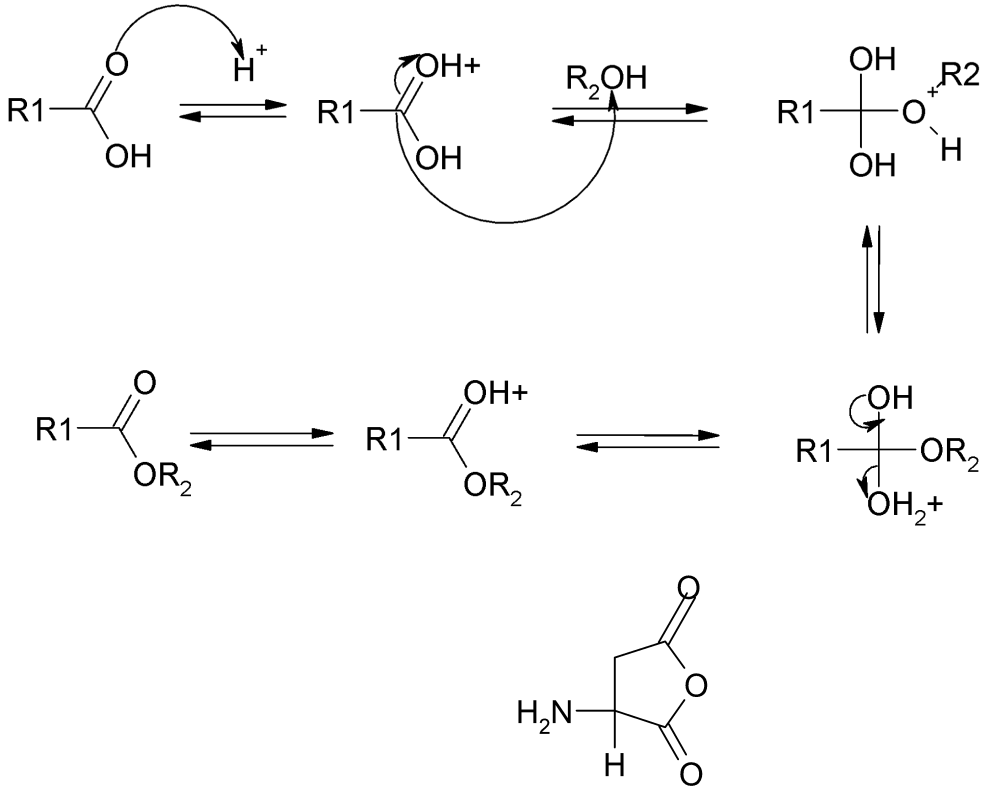
Electrophorèse.

I.4 Points remarquables : (v = 5 ; pH = 3,92) c'est pK_2 ; (v = 10 ; pH = 6,95) équivalence ; (v = 15 ; pH = 10,0) c'est pK_3. Courbes et calculs faits sans aucune approximation à la machine (et Maple pour ce corrigé)



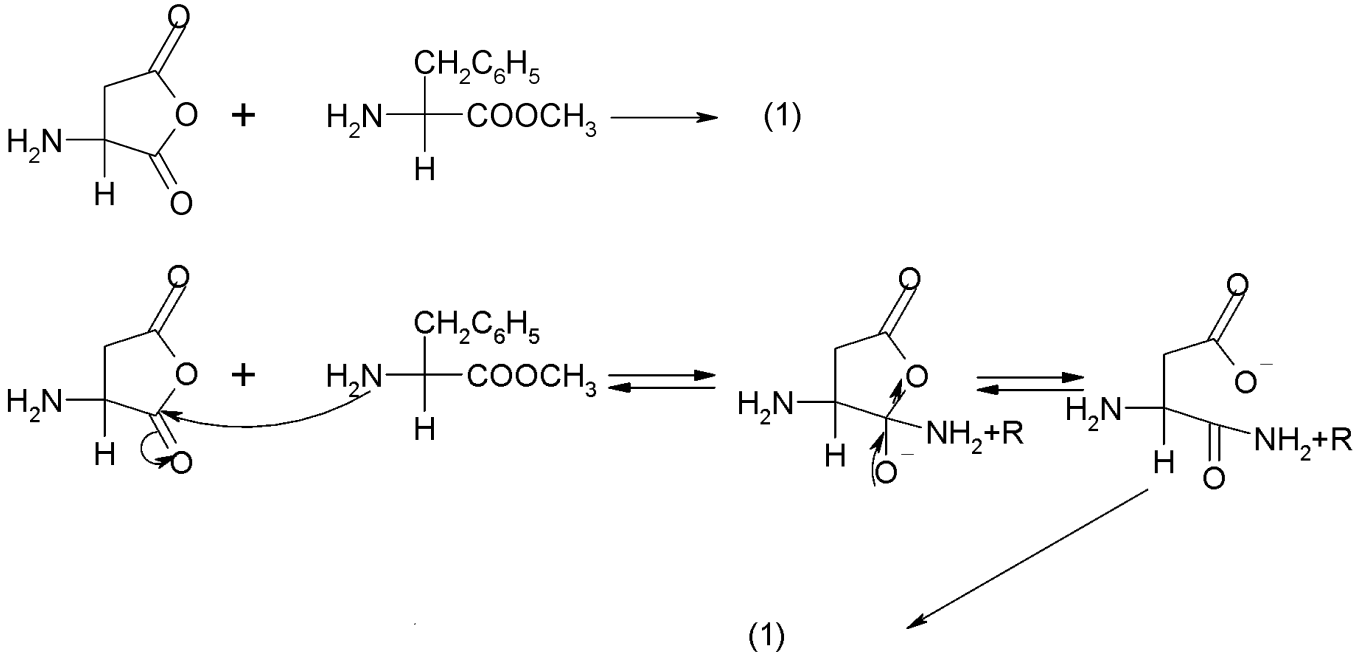
II. **Synthèse par voie chimique**

II.1. Avec du méthanol, H_2SO_4 comme catalyseur et chauffage. La réaction peut être rendue totale soit en utilisant un excès de méthanol soit en chassant par distillation un des produits de réaction (mais on n'a pas les T d'ébullition).

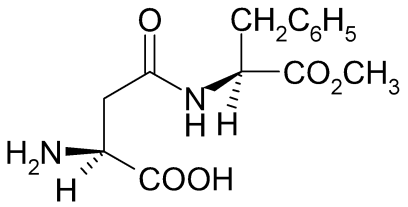


II.2.

II.3. La fonction ainsi créée : amide.



II.4. L'attaque peut avoir lieu sur l'une ou l'autre des liaisons C=O, la deuxième possibilité donne :



II.5. Hydrolyse acide : on chauffe en présence d'un excès d'eau et en milieu acide.
II.6. C'est toujours une attaque nucléophile sur le C=O. La plus grande réactivité des chlorures d'acyle est due à l'effet inductif attracteur du Cl qui rend le C plus électrophile.
II.7. Les réactions ne touchent pas les C asymétriques les composés de départ doivent donc tous être S.
II.8. Mesure des pouvoirs rotatoires.

III. **Synthèse par catalyse enzymatique**

III.1. ***Étude expérimentale***

a. Ordre 1 par rapport à L-P puisque v est une fonction linéaire de [L-P]. Si les deux isomères réagissaient de la même façon les droites seraient confondues.

b. Il y a un facteur qui limite la réaction ce qui provoque le palier. Une trop grande quantité de L-Asp sature l'enzyme, c'est donc L-Asp qui se fixe sur l'enzyme.

c. Sur la courbe II on voit que la vitesse est diminuée du fait de la présence de l'isomère D c'est une inhibition, on notera que la vitesse maximum n'est pas changée ce qui n'est pas toujours le cas en catalyse enzymatique. Un inhibiteur c'est comme un catalyseur à l'envers : diminue la vitesse d'une réaction sans en changer le terme.

III.2. ***Mécanisme***

a. Approximation des états quasi-stationnaires : on néglige les variations de concentrations d'une espèce intermédiaire dont la concentration reste faible. La concentration initiale en E est très faible celle de AE lui inférieure ou égale on est bien dans les conditions d'applications de l'approximation.

b. On a :

$$\frac{d[AE]}{dt} = k_1[A][E] - [AE](k_{-1} + k_2[B]) \approx k_1[A][E] - k_{-1}[AE]$$

$$\frac{[AE]}{[A][E]} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

cette dérivée est nulle, donc:

c. Au tout début de la réaction $[A]_0$ est beaucoup plus grand que $[E]_0$ donc que [AE], on a donc $[A]_0 \approx [A]$. D'autre part $[E]_0 = [E] + [AE]$; d'après la relation ci-dessus :

$$[AE] = K[A][E] = K[A]_0([E]_0 - [AE])$$

$$[AE] = \frac{K[A]_0[E]_0}{1 + K[A]_0}$$

d. La vitesse de formation de AB vaut : $v = k_2[B][AE]$. Soit, avec $[B]_0 \approx [B]$:

$$v = \frac{k_2 K[A]_0[B]_0[E]_0}{1 + K[A]_0}$$

III.3 ***Validation du mécanisme***

a. C'est A qui se fixe sur E donc A = L-Asp et B = L-P.

b. On retrouve bien l'ordre 1 pour L-P.

c. On réécrit v : $$v = \frac{k_2 K [A]_0 [B]_0 [E]_0}{1 + K[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{k_2 [B]_0 [E]_0}\left(\frac{1}{K[A]_0} + 1\right)$$

d. une régression linéaire donne : K = 97 et k_2 = 2,65 L/mol.s .

PARTIE C

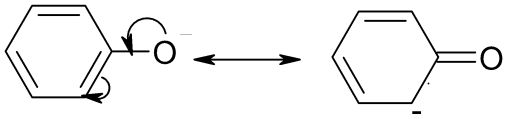
QUELQUES RÉACTIONS DU METHANAL

I. **Synthèse de la bakélite**

I.1. Le phénol

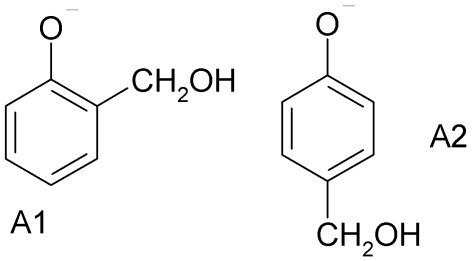
a. $pK_A \approx 10$, intermédiaire entre celui des acides carboxyliques et celui des alcools.

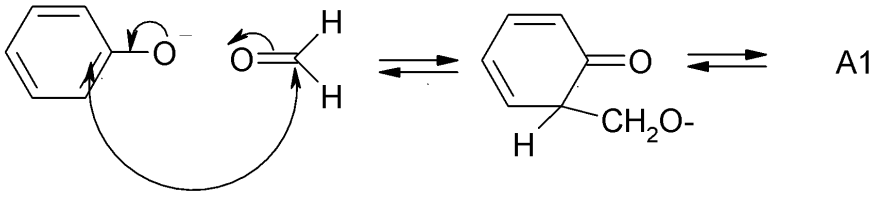
b. L'existence de formes mésomères justifie la stabilité de la base. (encore que des formes mésomères qui détruisent l'aromaticité…)



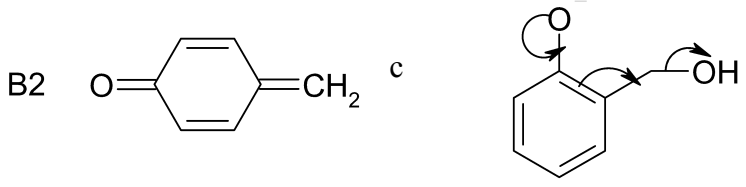
c. Ortho et para. Même justification.

I.2. a. Donner les formules de A_1 et A_2 et écrire le mécanisme de la réaction conduisant à A_1.

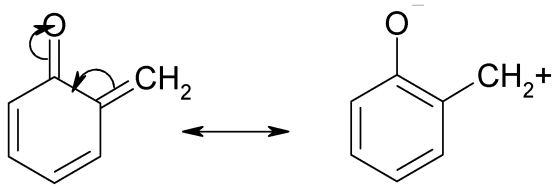




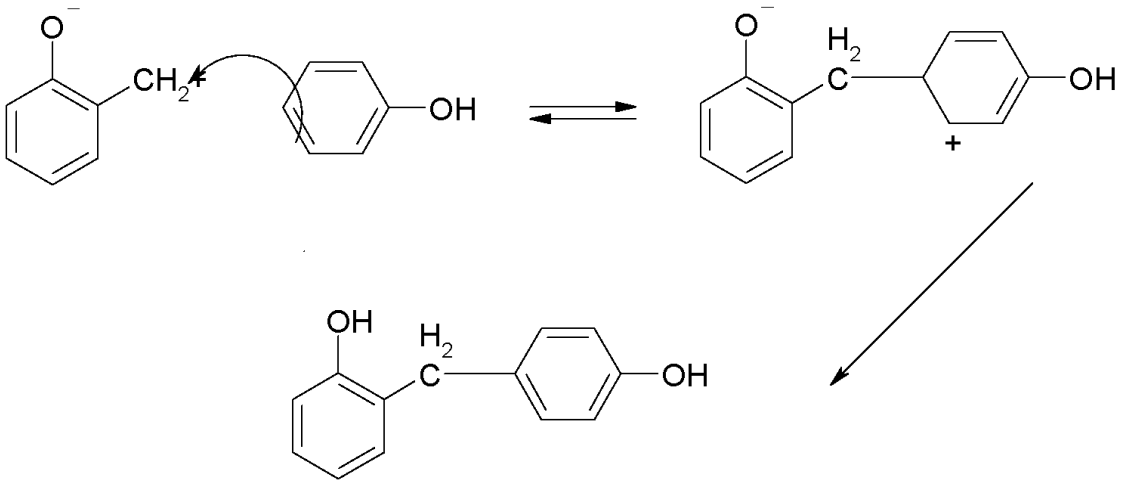
b.



c. Cette forme mésomère bien que basée sur une séparation de charges n'est pas négligeable puisqu'elle permet de retrouver l'aromaticité.



I.3. C'est une réaction de copulation comme avec les diazoïques.



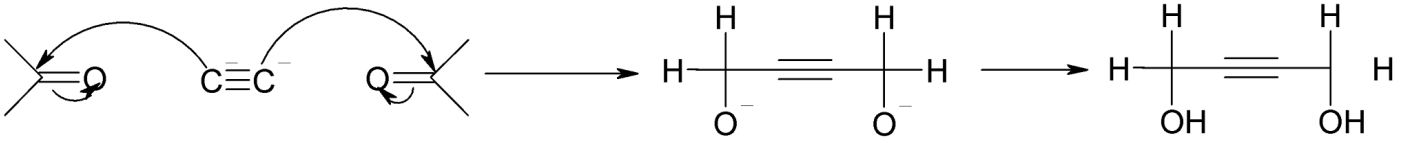
I.4. Sur le noyau benzénique peuvent se greffer de nouvelles molécules de méthanal et la réaction de copulation se poursuit : on a bien une polymérisation, puisque sur un même noyau peuvent se fixer plusieurs méthanal il y aura réticulation..

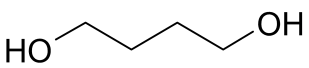
I.5. Thermodurcissable : la chaleur provoque un durcissement (irréversible) du polymère. (le durcissement est du à la fin de la réticulation)

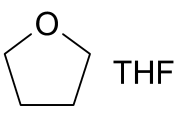
II. **Synthèse du tétrahydrofuranne**

II.1. a. $^{-}\overline{C} \equiv \overline{C}^{-}$. C'est un nucléophile.

b.

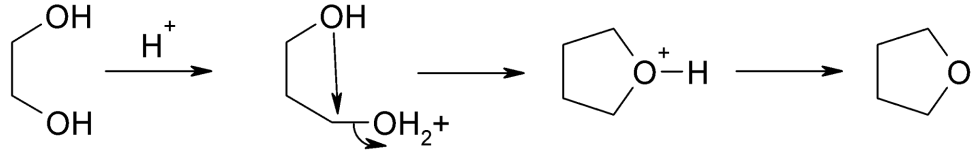


II.2. a. D : butane-1,4-diol 



b. C'est un solvant polaire aprotique :

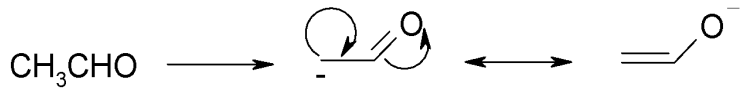
c. substitution nucléophile intramoléculaire (SN_i)

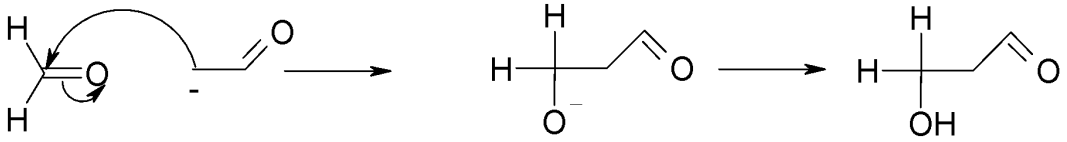


III. **Synthèse du pentaérythrol**

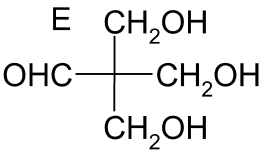
III.1. a. Acétalisation (croisée).

b.





c. Une quatrième mole de méthanal ne peut pas réagir sur E selon la même réaction puisqu'il n'y a plus de H en α de l'aldéhyde.



III.2. a.

$RCHO + 2\ H^+ + 2\ e^- = RCH_2OH$; $RCHO + H_2O = RCOOH + 2\ H^+ + 2\ e^-$

b. RCHO désigne E : $RCHO + CH_2O \rightarrow RCH_2OH + HCOOH$

c. Polyesters.

Corrigé proposé par Jean Michel Toledano