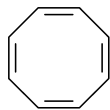


Corrigé X PC 09 Par F. Brénon Lycée Hoche Versailles – J.Y. Magna Lycée Blaise Pascal Orsay

Partie Organique (rédigée par J-Y et relue par Françoise)

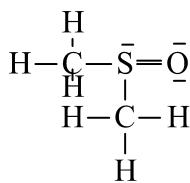
1 Détermination de la structure de A



1.1 a) On peut proposer : (au fait hydroxyéthène c'est IUPAC ? Je dirais éthénol).
Cycloocta-1,3,5,7-tétraène.

b) $C_8H_8 + 4 O_3 + 4 (CH_3)_2S = 4 C_2H_2O_2 + 4 (CH_3)_2SO$.

c) La plus probable, est-ce avec des charges formelles ou avec une valence décomplexée du soufre ? Je préfère

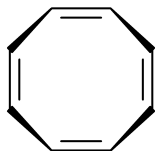


écrire : . Dans les deux cas, S est du type AX_3E , donc d'environnement tétraédrique.

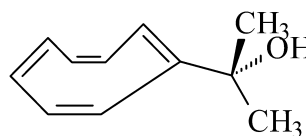
d) Le composé A présente 8 électrons pi conjuguables et ne répond donc pas à la règle de Hückel.

1.2 a) Les protons du cycle de A ne sont pas aromatiques mais alcéniques au vu de la valeur de δ .

b) La planéité du phényle donne l'équivalence des deux groupes CH_3 du 2-phényl-propan-2-ol. On peut penser que le cycle de A n'est pas plan ce qui expliquerait la non équivalence des deux groupes CH_3 . Une étude géométrique simple donne des angles de valence de 135° pour CCC dans la géométrie plane de A, ce qui est une distorsion importante par rapport à 120° . La planéité de l'environnement de la double liaison devant être respectée, on peut



proposer cette géométrie pour A : dans laquelle chaque C-H voit un C-H voisin parallèlement à lui et un autre incliné. Ceci justifie la présence d'un singulet comptant pour 8H et dont le déplacement chimique est typique de celui des alcènes.



On peut représenter en perspective le composé A substitué ainsi :

1.3 **L'énoncé, sans aucun préambule, nous invite à traiter A comme une molécule plane ! Ceci ne doit pas gêner les élèves peu consciencieux mais est très perturbant pour les autres. Cette question est « vicieuse ». De plus elle est strictement hors programme !!! Ce qui est plus grave.**

a) Déterminant : Terme diagonal x, termes des lignes entourant la diagonale : 1 et le cycle implique $D_{1,8} = D_{8,1} = 1$.

b) Attention aux racines doubles. $E = \alpha + 2\beta$ 1 fois (ψ_1), $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 2 fois (ψ_2, ψ_3), $E = \alpha$ deux fois (ψ_4, ψ_5), $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 2 fois (ψ_6, ψ_7) et $E = \alpha - 2\beta$ 1 fois (ψ_8).

La HO est dégénérée et d'énergie α . Configuration électronique ; $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^1 \psi_5^1$. Si elle existait, une telle molécule serait paramagnétique.

c) $E = 8\alpha + 9.6\beta$ (avec $\sqrt{2} = 1.4$). $E_r = 1.6\beta$. C'est assez proche de E_r du benzène !!

Que dire de plus. Gain théorique de 0.2β par électron contre 0.33β par électron dans le benzène.

Ce ne serait donc qu'un demi-dieu. Vive Hercule !

Remarque :

Cette définition de E_r n'est pas très orthodoxe, mais comme le programme officiel ne mentionne plus ce concept, il suffit d'appliquer le sujet sans état d'âme. Le terme exact est : énergie de conjugaison.

La définition de Hückel pour l'énergie de résonance est :

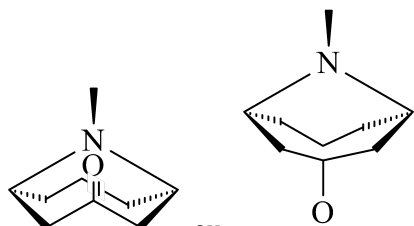
Energie de résonance (système π cyclique) = $E(\text{totale, système } \pi \text{ cyclique}) - E(\text{totale, système } \pi \text{ ouvert})$

d) Je ne sais pas ce qu'est une enthalpie d'hydrogénation complète. Je connais les enthalpies standard d'hydrogénation mais elles sont de signe négatif !!! **L'énoncé contient une erreur de vocabulaire et une grosse faute de signe.**

On devrait comparer $3\Delta_rH$ du cyclohexène à Δ_rH du benzène, ce qui permettrait de chiffrer la valeur de l'énergie de résonance du benzène à -150 kJ/mol environ (stabilisation) et comparer $4\Delta_rH$ du cis-cyclooctène à Δ_rH de A, ce qui donne environ $+25\text{ kJ/mol}$ (déstabilisation).

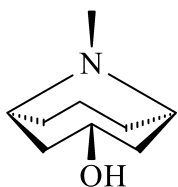
Ceci met en évidence une incohérence : la conjugaison de A est déstabilisante. Donc il n'y a pas de conjugaison, donc pas de planéité....

2. Synthèse de A



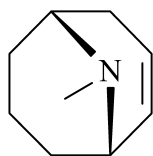
2.1 a) ou B ressemble au cyclooctasoufre avec un pontage qui impose une forme bateau. Le descripteur stéréochimique du C* de gauche est S celui de droite est R. Il y a un magnifique plan de symétrie, donc achiralité.

b) C et C' sont deux alcools diastéréoisomères achiraux. Le carbone portant le groupe OH est pseudo-asymétrique.



Par exemple : pour C. Deux diastéréoisomères sont séparables car ils possèdent des propriétés physiques distinctes.

c) Passage à D par déshydratation de l'alcool: E1 en milieu acide (avec protonation de N également). Sa formule topologique (*je pense que dans l'esprit du poseur de sujet semi-développée veut dire topologique*)

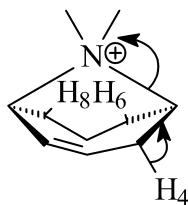


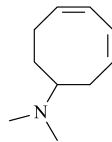
est : D possède deux C asymétriques et pas de plan de symétrie. D est optiquement active. Le mélange obtenu lui est racémique car B est achirale.

2.2 a). Perméthylation de N.

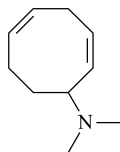
b) $E + AgOH = F + AgI$. La très faible solubilité de AgI est le moteur de la réaction.

c) Elimination E2 du groupe ammonium par la base HO^- .

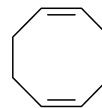


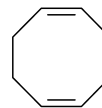
. Si H_4 part (cf flèches), on obtient G. Si H_8 part on obtient H :  . Si H_6 part on obtient

G' qui est un diène non conjugué :



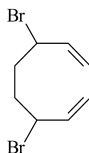
. Le λ max confirme la conjugaison.

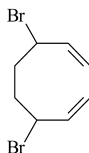


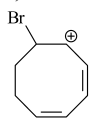
2.3 a) ammonium quaternaire (iodure puis hydroxyde) puis E2 finale. I est :  , triène conjugué (d'où le λ max).

b) L'énoncé pense-t-il à un cumulène ?

2.4 a) Cf cours



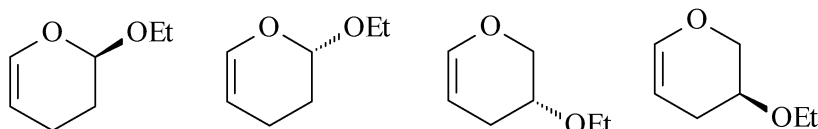
b) J est :  . L'ion ponté formé en premier peut s'ouvrir pour donner un ion conjugué :



. Soit le Br en C8. Le composé J est formé par attaque de Br^- sur le C5.

c) Une double E2 par la potasse alcoolique conduit de I à A.

3.1 a) On a une Diels Alder. Le prop-2-énal joue le rôle de diène. On obtient :



b) prop-2-énal : BV = OM N°3 et éthoxyéthène : HO = OM N° 2.

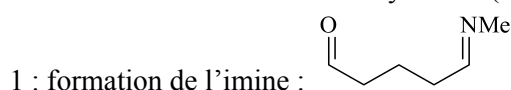
Le plus faible écart est entre ces deux OM. La règle du gros sur gros donne C2 lié à C3, ceci engendre les deux premiers composés cités.

c) Le composé est formé par dimérisation du diène. L'écart HO BV est alors de 1.35β au lieu de 1.12 par la voie principale....

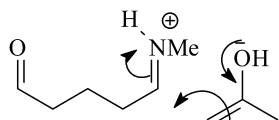
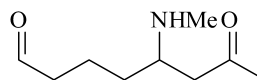
d) K est le pentanedial. Il y a rétroacétalisation de L. L'énol libéré est isomérisé en aldéhyde. Mécanisme classique du cours pris à l'envers en catalyse acide.

e) **On part dans le hors programme complet....**

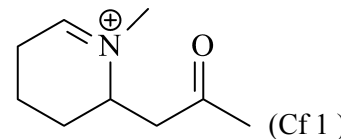
Il faut de l'acétone et de la méthylamine (en plus du pentanedial)



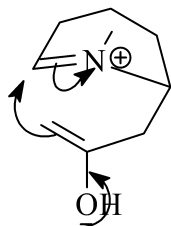
2 : addition de l'énol de la propanone sur l'imine en catalyse acide donne :



3 : formation de l'imonium cyclique intramoléculaire entre l'amine et l'aldéhyde :



4 : addition de l'énol de la fonction cétone sur l'imonium et obtention de B. Le C de l'énol passe en dessous du pont azoté.

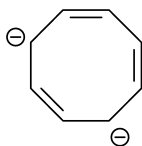


Mais, au fait, le sujet mentionne-t-il que la réaction se déroule en catalyse acide ? Cette indication a dû être remplacée par la donnée très utile dans ce sujet des Δ° de quelques ions au deuxième problème.

Je pense honnêtement que la simple indication des composés intermédiaires devait suffire à obtenir le maximum des points du barème.

3.2

a) On a une réaction A/B (alcane / Carbanion + H^+) déplacée par une réaction rédox entre le proton et le potassium métal. .



Le dianion de M est par exemple : avec 10 électrons π .

b) Je présume que l'on utilise le calcul de Hückel de la 1.3.

Dans ce cas les 5 premières OM sont pleines (diamagnétique). L'énergie devient $10\alpha + 9.6\beta$.

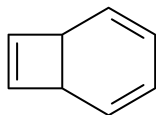
On a trois fragments éthène et deux anions. A la louche : $6\alpha + 6\beta + 4\alpha$. soit $10\alpha + 6\beta$.

$E_r = 3.6\beta$.

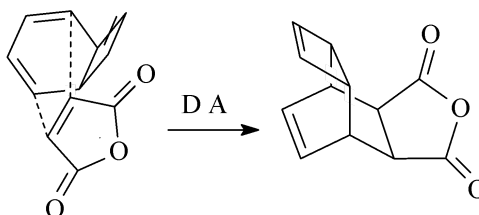
c) Il est donc aromatique (E_r grande, cyclique, entièrement conjuguée et 10 $e^- \pi$).

On attend donc une géométrie plane.

3.3 N n'est pas le produit prévu car il présente un cycle de trop.



O est donc : . O doit être en très faibles proportions par rapport à A pour ne pas être décelable dans le spectre RMN. O présente 6 H alcéniques et 2 H allyliques tandis que A ne présente que des H alcéniques.



En relisant le chapitre exo du karma supra on a :

Ce qui correspond bien au composé N.

Corrigé X 2009-2^{ème} partie (rédigée par Françoise et relue par J-Y)
Le cuivre : affinage, corrosion et complexes.

1. Affinage du cuivre – Electrolyse à anode soluble

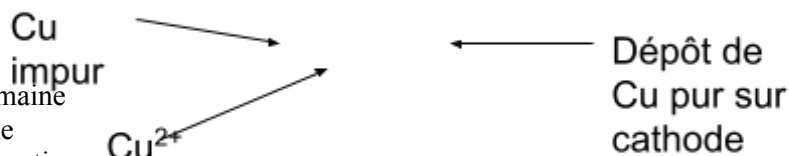
1.1. voir schéma ci-contre

1.2. anode : $\text{Cu}_{\text{impur}} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ cathode $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{\text{pur}}$

1.3. le cuivre de l'anode passe en solution lors de son oxydation

1.4. L'acide sulfurique joue le rôle d'électrolyte support.

Les ions apportés ne sont pas électroactifs dans le domaine de potentiel de fonctionnement de l'électrolyseur et ne participent qu'au transport du courant ionique par migration.

La contribution des ions Cu^{2+} à ce mode de transport devient ainsi négligeable et le courant d'électrolyse est alors limité par la diffusion des ions Cu^{2+} .D'autre part, avec l'acide sulfurique, le pH est aussi maintenu acide, empêchant une éventuelle précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.1.5. La ddp imposée est représentée par $\leftrightarrow$ sur le dessin .

On cherche le point de fonctionnement de telle sorte que l'intensité qui parcourt le circuit soit identique à l'anode et la cathode.

Plus la ddp sera grande, plus l'intensité sera grande jusqu'à atteindre la limite due au palier de diffusion de Cu^{2+} .

Une ddp = 0,4 V permet d'avoir un courant notable probablement max. donc une vitesse suffisante.

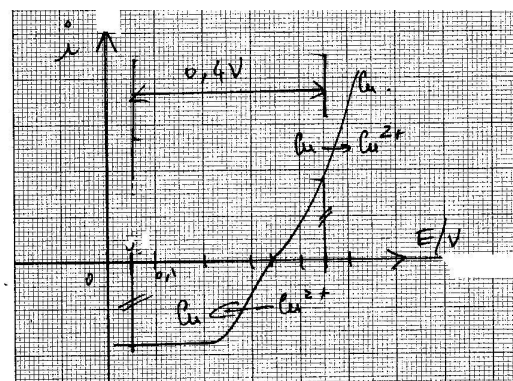
Si on augmente trop la ddp, on peut alors réduire aussi les ions H^+ à la cathode ce qui n'est pas souhaité.Le schéma joint est réalisé avec les hypothèses : système rapide du cuivre et concentration en $\text{Cu}^{2+} = 1 \text{ mol. L}^{-1}$.1.6. $i = dq/dt$ avec $dq = 2.F.d\xi$ car Cu^{2+} échange 2 électrons. On veut récupérer $m(\text{Cu}) = 0,98 \text{ m}$ Ce qui correspond à une quantité de cuivre $n(\text{Cu}) = \xi_{\text{max}} = 0,98 \text{ m}/M(\text{Cu})$ Pour une durée $\Delta t = 30$ jours, il faut donc une intensité $i = 2F. \xi_{\text{max}} / \Delta t = 2F. 0,98. \text{m} / \Delta t . M(\text{Cu})$ $I = 2 \cdot 96500 \cdot 0,98 \cdot 350 / 63,5. 10^{-3} \cdot 30 \cdot 24 \cdot 3600 = 402,2 \text{ A}$ (ce qui est conforme à l'énoncé $I \approx 400 \text{ A}$).Lors de l'électrolyse à intensité imposée on mesure mieux l'avancement de la réaction d'électrolyse réalisée (lien direct i/ξ et la réaction d'électrolyse est unique.

Avec le potentiel imposé on peut se prémunir contre la réduction de l'eau.

1.7. et 1.8.

Lors d'une électrolyse à intensité imposée la ddp qui en résulte engendre qu'on applique nécessairement un pot à l'anode en cuivre impure supérieur à 0,34 V. Etant donné que le zinc peut être oxydé plus facilement que le cuivre ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$) le zinc sera aussi oxydé et passera sous forme d'ions Zn^{2+} en solution. Ils y resteront car les ions Zn^{2+} apparus n'iront pas se réduire à la cathode, leur réduction nécessitant un potentiel inférieur à $-0,76 \text{ V}$ à la cathode en cuivre.

L'argent nécessitant un potentiel supérieur à 0,80 V pour être oxydé ne sera pas touché et tombera au fond de la solution quand toute l'anode aura été consommée.



Il y a donc bien purification. La cathode sera bien en cuivre pur. Le zinc sera en solution et l'argent solide pourra être récupéré par filtration.

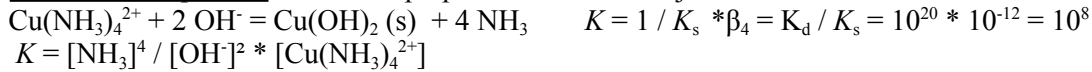
1.9. Non, si tout le courant sert à déposer le cuivre à la cathode et à consommer la même quantité de cuivre à l'anode. $I_{\max}$ est limité par le palier de diffusion des ions Cu^{2+} . Voir schéma question 1.5.

2. Corrosion du cuivre en milieu ammoniacal



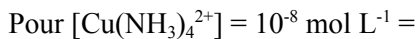
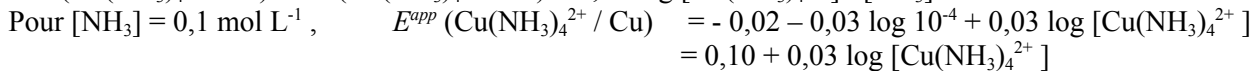
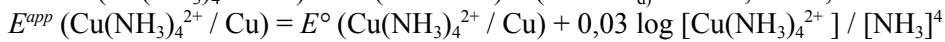
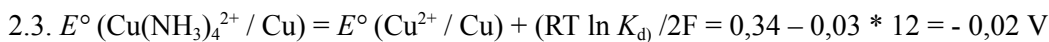
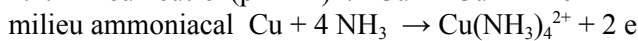
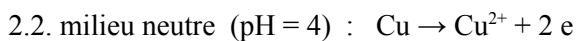
Pour $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, **le début de précipitation a lieu pour pH = 8**

En milieu complexant la réaction prépondérante mise en jeu est :

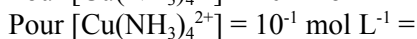


Si $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, **le précipité existe dès que pH = 12**

Donc la précipitation est plus difficile en milieu complexant.



$E^{\text{app}} = -0,14 \text{ V}$



$E^{\text{app}} = +0,07 \text{ V}$ (ce qui correspond plutôt à la donnée de l'énoncé

en page 7 « potentiel de l'oxydation du cuivre en milieu ammoniacal vers +0,07 V)

2.4. Tracé réalisé avec une concentration en cuivre II égale à $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

En milieu neutre sans précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, le potentiel de décharge pour oxyder le cuivre vaut $0,34 + 0,03 \log 10^{-8} = 0,1 \text{ V}$ (il n'y a pas de surtension d'après l'énoncé). Il n'y a pas de palier de diffusion.

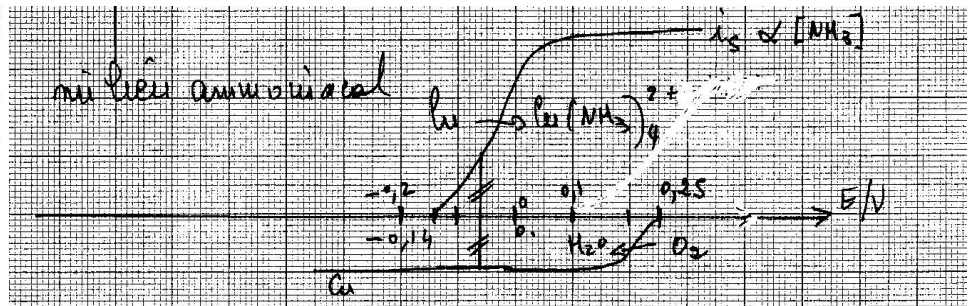
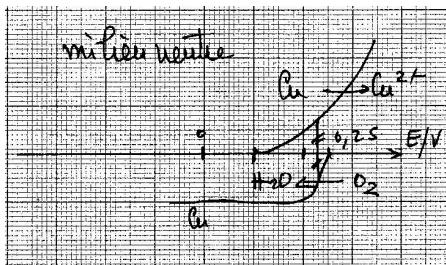
En milieu ammoniacal sans précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, le potentiel de décharge pour oxyder le cuivre en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ vaut $-0,14 \text{ V}$. Il existe un palier de diffusion dont la valeur est imposée par la concentration en $[\text{NH}_3]$.

La courbe de réduction de l'oxygène dissous présente un potentiel de décharge sur Cu à $0,25 \text{ V}$ d'après l'énoncé. Elle présente un palier de diffusion dû à la concentration de O_2 , $[\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Voir schéma

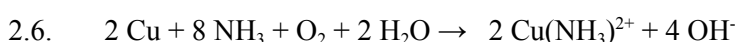
Remarque : Si on choisit un tracé réalisé avec une concentration en cuivre II égale à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, on a alors une précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dès pH = 4,5. Il est donc difficile d'envisager une oxydation de Cu sans précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$,

Pour le milieu ammoniacal le potentiel de décharge serait alors $+0,07 \text{ V}$ à la place de $-0,14 \text{ V}$ (ce qui semblait proposé par l'énoncé en page 7 mais non cohérent avec la question 2.1.)



2.5. En milieu ammoniacal la réaction spontanée permet de voir que le courant sera maximal et limité par la concentration en O_2 .

En milieu neutre on aura un courant très faible donc pratiquement pas de corrosion.



à $p_{cte} \Rightarrow p_{CO_2} = cte \Rightarrow [O_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ est limitante car l'ammoniac est en large excès.

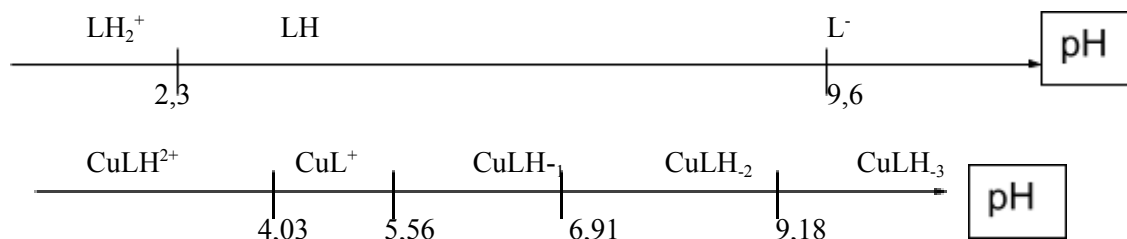
3. Complexation du Cu(II) avec des polypeptides

3.1.1.

Quand le pH augmente on passe aux formes de plus en plus déprotonées soit de CuL^+ à $CuLH_{-1}$, puis $CuLH_3^{2-}$
 λ se déplace de 750 nm (plutôt bleu car absorbe le rouge) vers 500 nm (plutôt magenta = bleu + rouge, car absorbe le vert).

3.1.2. Tétragly[±] Gly[±] $HOOC \sim NH_2$ ou $^-OOC \sim NH_3^+$ noté LH »
 $HOOC-CH_2-NH_2$ ou $^-OOC-CH_2-NH_3^+$ noté aussi LH

$HOOC \sim NH_3^+$ noté LH_2^+ $^-OOC \sim NH_2$ noté aussi L^-



Titration d'un mélange initialement constitué de Cu^{2+} et LH en quantité équimolaire. $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Si dans le bécher se passe la réaction préalable : $Cu^{2+} + LH = CuL^+ + H^+$ supposée totale, le pH initial serait alors $pH = \log 5 \cdot 10^{-3} = 2,3$. (remarque aucune information n'est donnée sur la constante de formation du complexe CuL^+)

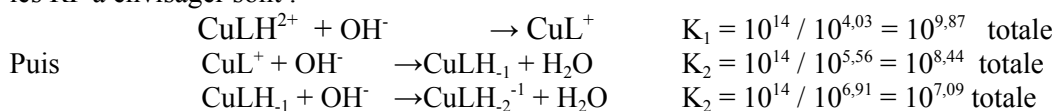
Ce pH correspond au domaine de $CuLH^{2+}$

Donc la RP dans le bécher est : $Cu^{2+} + LH = CuLH^{2+}$

Le pH initial est donc celui d'un acide faible ($CuLH^{2+}$) de $pK_a = 4,03$; soit, en négligeant la dilution, $pH = pK_a / 2 - [\log(5 \cdot 10^{-3})] / 2 = 4,03 / 2 + 1,15 \approx 3,2$. (C'est bien le domaine de $CuLH^{2+}$)

On verse OH^- On pose : $x = n(OH^- \text{ ayant réagit}) / n(Cu(II) \text{ initial})$

les RP à envisager sont :



On est donc ramené au dosage d'un tétra-acide donc les 4 pK_a sont très proches.

Les 4 acidités sont dosées simultanément. La dernière étant assez faible le saut sera peu net.

La courbe a donc un aspect presque linéaire avec une mini vague en $x = 3$ et un faible saut en $x = 4$.

En $x = 1$ ampholyte CuL^+ $pH = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 = 4,8$

En $x = 2$ ampholyte $CuLH_{-1}^+$ $pH = (pK_{a2} + pK_{a3}) / 2 = 6,2$

En $x = 3$ ampholyte $CuLH_2^{-1}$ $pH = (pK_{a3} + pK_{a4}) / 2 = 8$

En $x = 4$, si réaction totale, le pH est imposé par $CuLH_3^{-2}$ base $pH = 7 + 9,18 / 2 + [\log(5 \cdot 10^{-3})] / 2 \approx 10,5$

En $x = 5$ le pH est imposé par OH^- libre, base forte $pH = 14 - \log((5 \cdot 10^{-3})) \approx 11,7$ en négligeant la dilution.

x	0	1	2	3	4	5
pH	3,2	4,8	6,2	8	10,5	11,7

On retrouve ces points par simulation avec Simultit du dosage de 10 mL de H_4A 0,005 M de pK_a (4,03 ; 5,56 ; 6,91 ; 9,18), par 6 mL de OH^- 0,05 M.

3.2. Interprétation des propriétés électrochimiques du complexe Cu(II) / tétraGly

3.2.1.

à pH = 9,18 coexistence de CuLH_3^{2-} et CuLH_2^{-1} en quantités équimolaires

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}\text{LH}_3^{1-} + 1 \text{ e}$ vague à 0,63 V avec palier de saturation proportionnel à $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_3^{2-}]$

Et

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_2^{-1} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}\text{LH}_2^0 + 1 \text{ e}$ vague à 0,91 V avec palier de saturation proportionnel à $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_2^{-1}]$

On observe 2 sauts car 2 complexes différents correspondant à 2 pot. de décharges différents.

à pH = 9,8 CuLH_3^{2-} majoritaire devant CuLH_2^{-1}

Donc de même, on observe 2 sauts et 2 paliers mais le palier pour le complexe CuLH_3^{2-} est plus haut au détriment de CuLH_2^{-1}

à pH = 11,6

l'espèce majo est CuLH_3^{2-} .

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}\text{LH}_3^{1-} + 1 \text{ e}$

L'espèce CuLH_2^{-1} est négligeable et on observe donc 1 seule vague à 0,63 V et un courant limitant dû à la diffusion de CuLH_3^{2-}

3.2.2.

En admettant que les coefficients de diffusion des complexes CuLH_3^{2-} et CuLH_2^{-1} sont identiques, on aura

$$I_{\text{max1}} = \gamma [\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_3^{2-}] \quad I_{\text{max2}} = \gamma [\text{CuLH}_2^{-1}] \quad \text{soit} \quad [\text{Cu}^{\text{II}}\text{LH}_3^{2-}] / [\text{CuLH}_2^{-1}] = I_{\text{max1}} / I_{\text{max2}}$$

En faisant varier le pH et en traçant les courbes, il suffit de repérer pour quel pH les intensités de saturation de chacun des complexes sont égales.

Ainsi pour 9,18 on observe que les courants des 2 paliers de saturation sont égaux. Les concentrations en ces espèces sont donc identiques et ainsi $\text{pK}_a (\text{CuLH}_2^{-1} / \text{CuLH}_3^{2-}) = \text{pH} = 9,18$