

Proposition de Correction Concours C Agro Vétô 2017

Maud Saveyroux
Lycée J. Prévert Boulogne Billancourt

1. Propriétés basiques des ions cyanure

1.1. Une base selon Brönsted est une espèce susceptible de capter un proton. Un acide selon Brönsted est une espèce susceptible de céder un proton.

Un acide peut être considéré comme fort dans l'eau si sa dissociation est totale dans l'eau ($pK_a \leq 0$).

1.2. Equation de la réaction du dosage : $CN^- + H_3O^+ = HCN + H_2O$

Figure 1 : on trouve par la méthode des tangentes ou grâce aux courbes de distribution, $V_{eq} = 13,25$ mL.

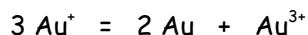
Relation à l'équivalence : $n(CN^-) = n(H_3O^+)$
 $C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(H_3O^+) \cdot V_{eq}$
 $C(CN^-) = C(H_3O^+) \cdot V_{eq} / V(CN^-) = 0,30 \times 13,25 / 20 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

1.3. Formule d'Henderson : $pH = pK_a + \log \frac{[CN^-]}{[HCN]}$

Au point d'intersection des courbes de distribution, on a $[HCN] = [CN^-]$, donc $pH = pK_a$, d'où $pH = 9,2$ par lecture graphique (figure 1).

2. Les ions cyanure et l'or

2.1. La réaction prépondérante se fait entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, l'or (I) se dismute selon la réaction :



$$K^o(T) = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot (E^o Au^+ / Au - E^o Au^{3+} / Au^+)} = 10^{\frac{1}{0,03} (1,68 - 1,41)} = 10^9 \gg 1$$

⇒ La réaction est quantitative, l'or (I) n'est pas stable en solution aqueuse.

2.2. L'or I est complexé sous la forme $[Au(CN)_2]^-$. Ce complexe a un DP, donc l'or I est stable en solution aqueuse si $pCN \leq 18$.

2.3. Couple $O_2(g)/H_2O$ $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$

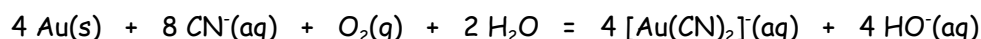
Equation de Nernst :

$$E = E^o_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06}{4} \cdot \log \frac{p(O_2(g)) \cdot [H^+]^4}{p^o \cdot C^{o4}}$$
$$E = E^o_{O_2(g)/H_2O} - 0,06 \cdot pH + \frac{0,06}{4} \log p(O_2(g)) = 1,23 - 0,06 \times 10,5 + \frac{0,06}{4} \log(0,2) = 0,59 \text{ V}$$

On place le point A sur le diagramme à $pCN = -\log(10^{-2}) = 2$ et $E = 0,59 \text{ V}$.

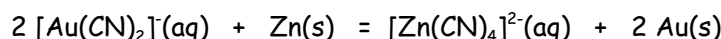
Le dioxygène a donc un DP disjoint de celui de l'or ($Au(0)$), il peut y avoir oxydation de $Au(0)$ en $Au(I)$ sous la forme du complexe $[Au(CN)_2]^-$, espèce commune avec le point A.

Il se produit alors la réaction suivante :



2.4. On récupère le complexe en général par physisorption sur du charbon actif. Par une réaction de réduction avec du zinc, on peut ensuite extraire l'or métallique.

Il se produit alors la réaction suivante :



3. Formation de cyanhydrine par addition d'ions cyanure sur un composé carbonyle

3.1.1. Mécanisme A :

$$v = \frac{d[\text{C}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cet}]}{dt} = k_A \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{CN}^-]$$

Or $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$ d'où $v = \frac{k_A \cdot K_a \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{H}^+]}$

Mécanisme B :

$$v = k_B \cdot [\text{CetH}^+] \cdot [\text{CN}^-]$$

Or $K_2 = \frac{[\text{CetH}^+]}{[\text{Cet}] \cdot [\text{H}^+]}$ d'où $v = k_B \cdot K_2 \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-] = k_B \cdot K_2 \cdot K_a \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{HCN}]$

3.1.2. L'ajout d'acide chlorhydrique n'a pas d'effet sur la réaction : on n'observe pas de décoloration. Cela permet d'éliminer le mécanisme B qui commence par la protonation.

L'ajout d'ions hydroxyde augmente la vitesse de la réaction, la réaction est plutôt favorisée en milieu basique, soit avec la présence d'ions cyanure. Cela met plutôt en évidence le **mécanisme A** où la première étape utilise l'ion cyanure.

3.2.1. Expérience 1, document 1 : le tracé de $\frac{1}{[\text{Et}]} = f(t)$ est une droite, cela correspond à un ordre global 2.

En effet, si on suppose un ordre global égal à 2 et comme les concentrations en réactifs sont égales à $t = 0$ et au cours de la réaction, on peut écrire :

$$v = k \cdot [\text{Et}]^2 = -\frac{d[\text{Et}]}{dt} \quad \text{d'où en intégrant : } \frac{1}{[\text{Et}]} - \frac{1}{[\text{Et}]_0} = kt$$

3.2.2. Expérience 2, document 2 : on a une dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN. On peut écrire la vitesse sous la forme $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Et}]$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HCN}]^\alpha$

Le tracé du document 2, $\text{Ln}[\text{Et}] = f(t)$ est une droite, cela correspond à un ordre 1 par rapport à Et soit $\beta = 1$.

$$\text{En effet, } v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Et}] = -\frac{d[\text{Et}]}{dt} \quad \text{d'où en intégrant : } \text{Ln}[\text{Et}] - \text{Ln}[\text{Et}]_0 = -k_{\text{app}} \cdot t$$

Comme l'ordre global est égal à 2, on en déduit que $\alpha = 1$.

3.2.3. L'expérience 1 permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse, $k = \text{pente}$ (cf 3.2.1.)
On obtient graphiquement $k = \Delta y / \Delta x = (20-10)/1900 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

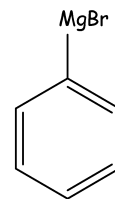
3.2.4. Si le pH augmente, la concentration en ion hydronium diminue et on note que la constante de vitesse augmente. La constante de vitesse est donc inversement proportionnelle à la

concentration en ions hydronium. Cela est en accord avec la loi de vitesse obtenue avec le

mécanisme A. par identification, on obtient : $k = \frac{k_A \cdot K_a}{[H^+]}$.

4. Des ions cyanure à la synthèse d'un antibiotique

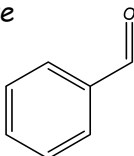
4.1. On peut utiliser le bromobenzène que l'on transforme en organomagnésien. Par réaction sur du méthanal, après hydrolyse acide, on obtient l'alcool benzylique.



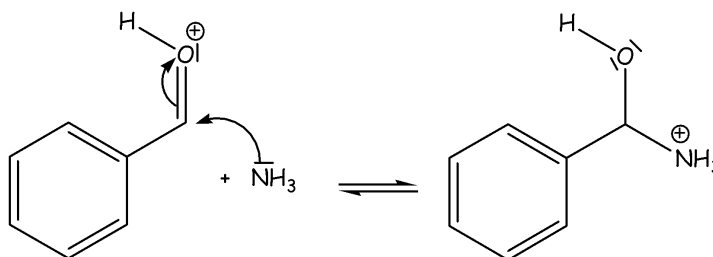
$=O$

4.2. Spectre IR - bande à environ 1700 cm^{-1} élongation de la liaison $C=O$
 - absence de bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} absence de liaison OH d'un acide carboxylique

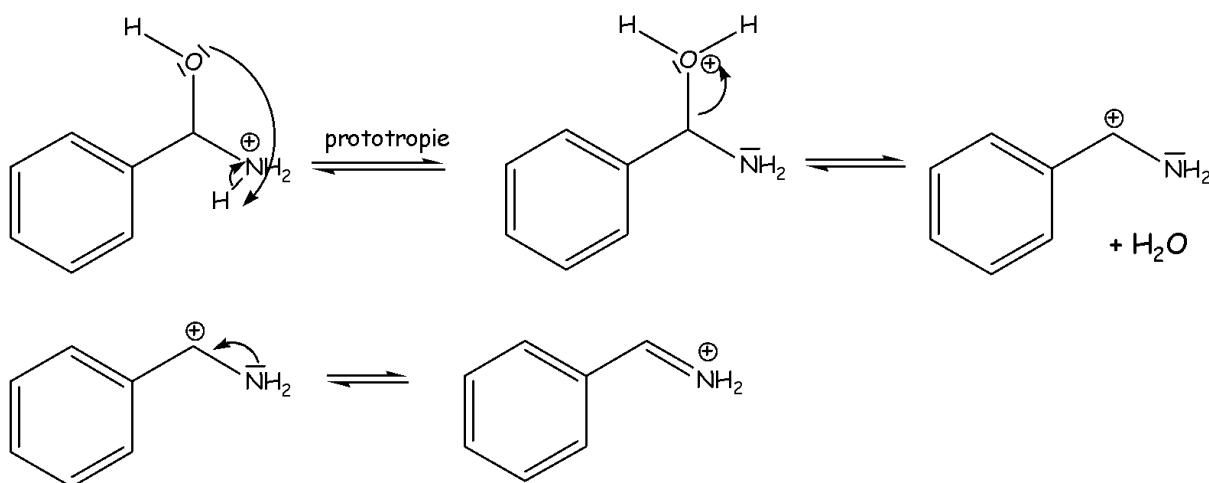
La molécule A est donc le benzaldéhyde :



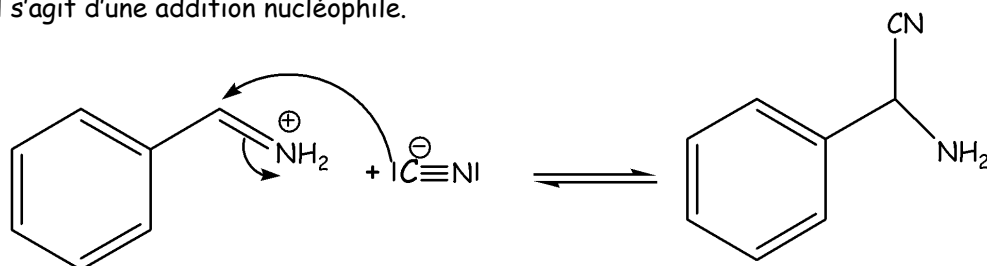
4.3. Mécanisme de l'étape 1



Mécanisme de l'étape 2



4.4. Il s'agit d'une addition nucléophile.

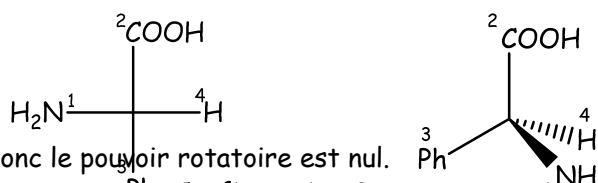


4.5. La réaction n'est pas stéréosélective car l'attaque nucléophile se fait sur la double liaison $C=N$ plane.

4.6. C_1 et C_2 sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables, ce sont deux énantiomères.

4.7. Acide aminé de la série L

Il s'agit de C_1 .



4.8. On a un mélange racémique donc le pouvoir rotatoire est nul.

4.9. La recristallisation consiste à purifier un produit en jouant sur les différences de solubilité à chaud et à froid du produit d'intérêt et de ses impuretés.

4.10. On note C_D (m_D), la concentration massique (masse) en (D)-2-phénylglycine et C_L (m_L), celle(s) en (L)-2-phénylglycine.

On utilise la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_D \cdot C_D \cdot l + [\alpha]_L \cdot C_L \cdot l$

On note $V = 100$ mL et $l = 2,0$ dm

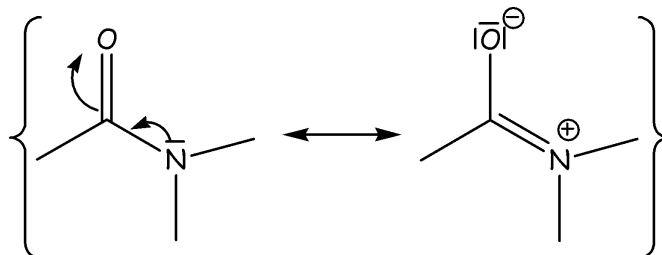
$$\alpha \cdot V = [\alpha]_D \cdot m_D \cdot l + [\alpha]_L \cdot m_L \cdot l \quad m_D + m_L = m = 1,08 \text{ g}$$

$$\alpha \cdot V = [\alpha]_D \cdot m_D \cdot l - [\alpha]_D \cdot (m - m_D) \cdot l$$

$$m_D = (\alpha \cdot V + [\alpha]_D \cdot m \cdot l) / ([\alpha]_D \cdot l + [\alpha]_L \cdot l) = (-3,35 \cdot 100 - 156 \cdot 1,08 \cdot 2,0) / ((-156 - 156) \cdot 2,0) = 1,0769 \text{ g}$$

Pourcentage massique en (D)-2-phénylglycine : % (D) = $(1,0769/1,08) \cdot 100 = 99,7 \%$

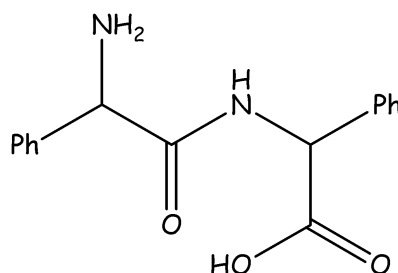
4.11. Il se forme une fonction amide. L'écriture de la forme mésomère montre la planéité de la fonction.



4.12. Les molécules (2-phénylglycine et l'acide 6-aminopénicillanique) possèdent deux fonctions réactives (acide carboxylique et amine). Elles peuvent former ainsi 4 produits, il est donc difficile d'obtenir l'ampicilline avec un bon rendement.

On peut former trois sous produits :

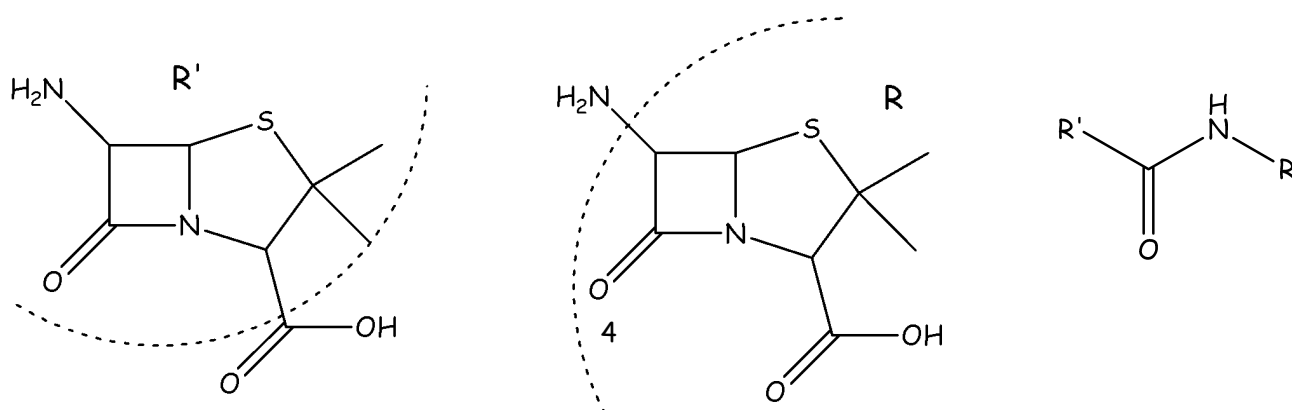
- Réaction de la 2-phénylglycine sur elle-même :



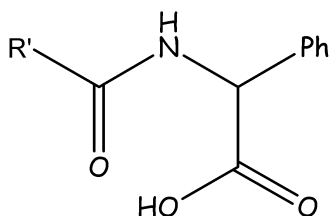
- Réaction de l'acide 6-aminopénicillanique sur lui-même :

On note l'acide 6-aminopénicillanique (selon que ce soit la fonction amine ou acide qui réagit) :

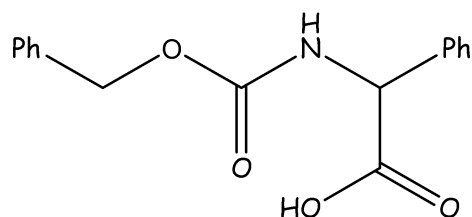
$R-NH_2$ et $R'-COOH$



- Réaction de la fonction acide carboxylique de l'acide 6-aminopénicillanique sur la fonction amine de la 2-phénylglycine :

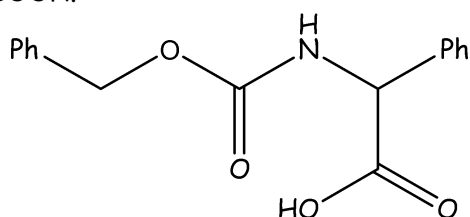


4.13.

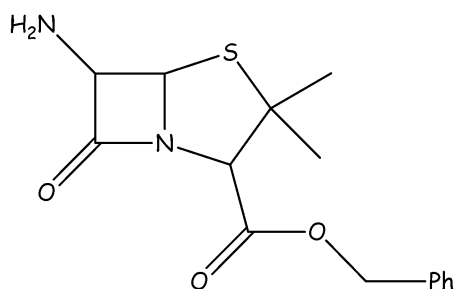


4.13. *Stratégie de synthèse pour obtenir uniquement l'ampicilline*

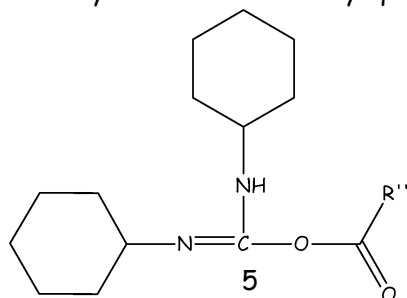
- Modification de la réactivité de la fonction amine de la 2-phénylglycine afin de la rendre moins réactive (doc 5) :
On le note pour la suite R''-COOH.



- Modification de la réactivité de la fonction acide carboxylique de l'acide 6-aminopénicillanique afin de la rendre moins réactive (doc 6) :



- Activation du groupe carboxyle de l'acide carboxylique de la 2-phénylglycine (doc 4) :



- Déprotection des fonctions : dihydrogénation sous catalyse hétérogène en utilisant du palladium.