

Eléments de correction AIPC 2016

I. Les éléments chimiques

Q1. On peut citer :

Matériau	Exemple d'utilisation	Eléments chimiques
Bois	Charpente, ailes	C
Acier, fonte	Engrenages	Fe, C
Pierre calcaire	Bâtiment	Ca, C
Mortier	Liant	Ca
Ardoise	Toiture	C

QP2.

Q3. On peut citer :

Métaux	Exemples
Ferreux	Fe, Mn, Ni, Cr
Non ferreux	Al, Cu, Pb, Zn, Sn, Mg
Précieux	Pt, Au, Ag, Pd, Rh
Stratégiques	In, Li, Ga, terres rares

Q4. Les métaux ferreux sont le fer et les métaux très présents dans les alliages du fer. Par exemple, le nickel et le chrome sont présents dans l'alliage nommé inox.

Les métaux non ferreux sont les métaux qui ne s'allient pas ou peu avec le fer.

Q5. Les utilisations citées, qui nécessitent des matériaux peu denses, suggèrent de calculer la masse volumique μ de l'aluminium.

$$\mu = \text{Masse de la maille} / \text{Volume de la maille}$$

Pour cela calculons :

La population de la maille : $p = 8.1/8 + 6.1/2 = 4$ atomes par maille.

L'arête de la maille avec la formule de la tangence sur la diagonale d'une face : $a.\sqrt{2} = 4.R_{Al}$

$$AN : a = 4 \times 143 / \sqrt{2} = 404 \text{ pm}$$

Ainsi $\mu = p \cdot M_{Al} / N_a \cdot a^3$

AN : $\mu = 4 \cdot (27,0 \cdot 10^{-3}) / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (404 \cdot 10^{-12})^3$

$\mu = 2,72 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

La densité de l'aluminium, égale à $d = 2,72$, est faible pour un métal, très inférieure à celles proposées pour l'acier (7,85), le plomb (11,35) et même le titane (4,50) ce qui justifie bien son utilisation en aéronautique et dans l'emballage alimentaire.

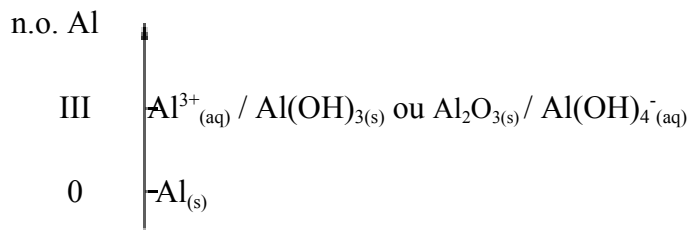
Q6. L'aluminium n'est pas un métal noble et pourtant il est très utilisé dans des applications dans lequel il est soumis à l'action de l'air et de l'eau : s'il n'est pas soumis à la corrosion, on peut faire l'hypothèse d'une protection par passivation.

Remarque : on n'a pas d'information sur la cinétique électrochimique de l'oxydation de Al ; on ne conduira que des raisonnements thermodynamiques.

Il semble maintenant judicieux de compléter et d'exploiter le diagramme E-pH.

On remarque que le diagramme est construit pour une concentration totale $C = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est faible et suggère bien une étude adaptée à la corrosion.

Pour affecter à chaque domaine une entité, calculons les nombres d'oxydation n.o. de l'aluminium dans chaque entité :



Ainsi, on peut conclure :

- Domaine 1: $\text{Al}_{(\text{s})}$
- Domaine 2: $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$
- Domaine 3: $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
- Domaine 4: $\text{Al}(\text{OH})_{4-}^{-}(\text{aq})$

Puis superposons le diagramme de l'eau :

Pour $\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ $E(\text{V}) = -0,06 \text{ pH}$

Pour $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ $E(\text{V}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Comme les échelles ne sont pas renseignées, nous devons établir totalement ou partiellement les équations de quelques frontières :

Frontière $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$:

$E(\text{V}) = E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + (RT/nF) \cdot \ln [\text{Al}^{3+}] / C^{\circ}$ avec $[\text{Al}^{3+}] = C$

AN : $E(\text{V}) = -1,68 + 0,06/3 \cdot \log (1,0 \cdot 10^{-4})$

$E = -1,76 \text{ V}$

Frontière $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Al}_{(\text{s})}$:

On donne $\text{Al(OH)}_{3(s)} = \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{HO}^{-}_{(aq)}$ $K_s = 10^{-32}$

On reprend la formule de Nernst précédente avec $[\text{Al}^{3+}] = K_s \cdot C^{\circ 4} / [\text{HO}^{-}]^3 = K_s \cdot h^3 / K_e^3 \cdot C^{\circ 2}$

D'où : $E(V) = E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + (RT/nF) \cdot \ln(K_s \cdot h^3 / K_e^3 \cdot C^{\circ 3})$

AN : $E(V) = -1,68 - 0,06/3 \cdot 32 + 0,06/3 \cdot 3 \cdot 14 - 0,06 \text{ pH}$

$E(V) = -1,48 - 0,06 \text{ pH}$

Remarque : Si le calcul de la frontière $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Al}_{(s)}$ est réalisé, l'échelle verticale est alors évaluée, seule la pente (égale à $-0,06 \text{ V}$) sera utile : on peut rapidement la calculer avec le couple $\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$. Néanmoins, si ce calcul n'a pas été réalisé, l'équation complète de cette deuxième frontière est nécessaire pour évaluer à la fois l'échelle verticale et l'inclinaison de la pente de valeur $-0,06 \text{ V}$.

Avec l'ordonnée de la première frontière et la pente de la deuxième, ou la frontière complète de la deuxième, on peut maintenant tracer les deux frontières des couples de l'eau :

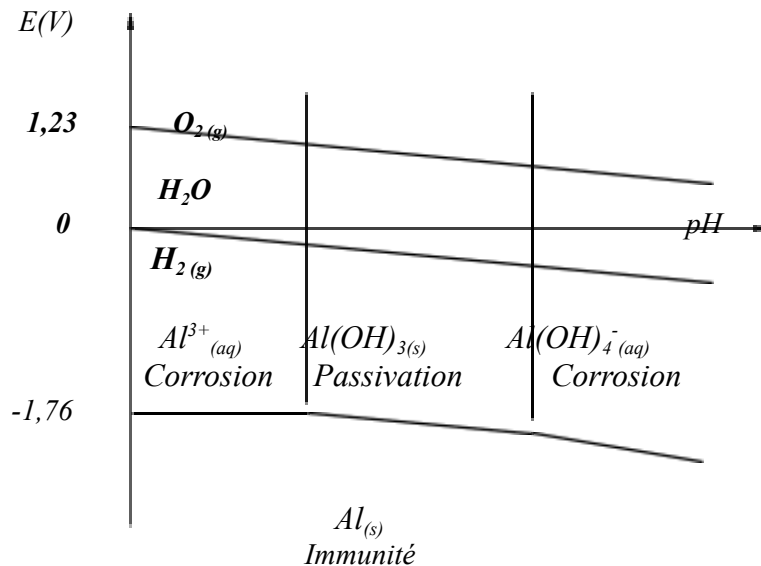


Figure 3 : allure du diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $P_{(gaz)} = 1 \text{ bar}$.

Le diagramme révèle que l'aluminium n'est pas stable thermodynamiquement en présence d'eau et de dioxygène (domaines disjoints de celui de l'aluminium solide) mais on observe un domaine de passivation, celui de l'hydroxyde d'aluminium, pour lequel il reste à trouver les valeurs des frontières verticales afin de valider que les conditions de pH d'utilisation de l'aluminium dans les applications citées correspondent au domaine de passivation.

Frontière $\text{Al}^{3+}_{(aq)} / \text{Al(OH)}_{3(s)}$:

On s'intéresse à la réaction d'équation : $\text{Al(OH)}_{3(s)} = \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{HO}^{-}_{(aq)}$ $K_s = 10^{-32}$

On se place à la limite de précipitation : $K_s = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^{-}]^3 / C^{\circ 4}$

$$= C \cdot (K_e / h)^3 \cdot C^{\circ 2}$$

$$\text{D'où } h^3 = C \cdot K_e^3 \cdot C^{\circ 2} / K_s$$

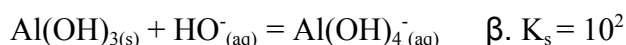
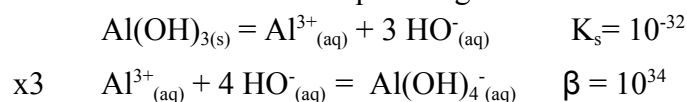
$$\text{Enfin } \text{pH} = \text{p}K_e + 1/3 (\text{p}C - \text{p}K_s))$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 14 + 1/3(4,0 - 32) \\ \underline{\text{pH} = 4,7}$$

Frontière $\text{Al(OH)}_{3(s)} / \text{Al(OH)}_{4(aq)}^-$:

On s'intéresse à la réaction d'équation : $\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Al(OH)}_{4(aq)}^-$

On calcule sa constante d'équilibre grâce à la combinaison linéaire suivante :



On se place à la limite de fin de précipitation : $\beta \cdot K_s = [\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-] / [\text{HO}^-]$

$$= C \cdot h / K_e \cdot C^{o2}$$

$$\text{D'où } h = \beta \cdot K_s \cdot K_e / C$$

$$\text{Enfin } \text{pH} = -\log \beta + K_s + K_e - \text{pC} \text{c}$$

$$\text{AN : } \text{pH} = -34 + 32 + 14 - 4,0$$

$$\underline{\text{pH} = 8,0}$$

On peut donc valider notre hypothèse : pour l'intervalle $4,7 < \text{pH} < 8,0$ qui correspond aux conditions de pH des applications citées, l'aluminium est passivé.

Remarque : certaines boissons très acides nécessitent en revanche une protection supplémentaire; l'aluminium est recouvert d'une fine couche protectrice.

Q7. Les additifs (fondants) permettent d'abaisser la température du mélange fondu (propriété de l'eutectique) tout en augmentant sa conductivité électrique.

Les additifs ne doivent pas apporter de nouvelles substances électro-actives dans les conditions de l'électrolyse : on remarque par exemple le choix des ions aluminium Al^{3+} déjà présents ou des ions fluorure F^- très peu réducteurs.

D'autre part, le mélange doit être peu dense ($d < 2,7$) pour permettre la décantation de l'aluminium liquide à la cathode.

QP8.

II La pertinence du recyclage : les « mines urbaines »

QP9.

Q10. a/ La position dans la classification périodique permet de répondre directement; à l'état fondamental, la configuration électronique des lanthanides peut être modélisée ainsi : [Xe] 6s² 5d¹ 4f^x avec 1 ≤ x entier ≤ 14.

b/ Ils ont les mêmes sous-couches externes et ne se différencient que par leur sous-couche déjà profonde 4f.

c/ On peut prévoir que les lanthanides, notés M, perdent facilement les trois électrons externes des orbitales 6s et 5d, ce qui explique la présence abondante des ions M³⁺ dans la nature.

d/ Le cérium est le premier élément de la série, il est donc en 6s² 5d¹ 4f¹ à l'état fondamental. En perdant les quatre électrons externes, il devient iso-électronique du gaz noble qui le précède, le xénon, d'où la stabilité de l'ion Ce⁴⁺.

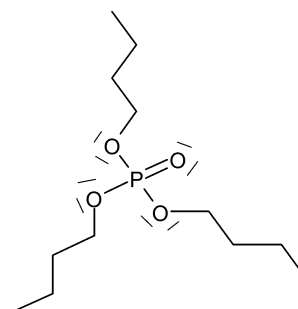
Q11. L'yttrium et le scandium sont situés au-dessus du lanthane dans la classification périodique. On en déduit directement leur configuration électronique à l'état fondamental :

[Ar] 4s² 3d¹ pour le scandium

[Kr] 5s² 4d¹ pour l'yttrium.

Ils forment donc des ions M³⁺, comme les lanthanides. Ces ions sont très stables car ils sont iso-électroniques des gaz nobles qui les précèdent.

Q12. Formule topologique du tri-nbutylphosphate :



Son rôle de ligand s'explique par la présence de doublets non liants sur les atomes d'oxygène. Ses longues chaînes hydrocarbonées, hydrophobes et lipophiles justifient son affinité plus grande pour le solvant organique que pour l'eau.

Q13. Soit la constante d'équilibre : $K^{\circ}_1 = \frac{[M^{3+}]_{org}}{([M^{3+}]_{aq} \cdot [NO_3^-]_{aq}]^3 \cdot [TBP_{(org)}]^3)}$

avec $[M^{3+}]_{org} = ((TBP)_3M(NO_3)_3)_{(org)}$

On en tire: $P_M = \frac{[M^{3+}]_{org}}{[M^{3+}]_{aq}} = K^{\circ}_1 \cdot [NO_3^-]_{aq}]^3 \cdot [TBP_{(org)}]^3$

Q14. La formule montre que l'ajout d'ion nitrate augmente la constante de partage P_M ce qui améliore l'extraction du cation en phase organique.

Notons que P_M appelée ici « constante » n'est pas pour autant une constante d'équilibre thermodynamique (dépendant seulement de la température) mais le rapport de deux concentrations dans le milieu à l'équilibre. Le raisonnement rapide qui est fait ici est donc autorisé.

On pourrait aussi raisonner en termes de déplacement de l'équilibre 1 dans le sens direct par addition du constituant actif NO_3^- .

Q15. L'yttrium Y sert de référence dans l'échelle de facteurs de séparation. Même s'il n'est pas noté, il se situe systématiquement à l'ordonnée = 1.

a/ La figure 4 montre que le TBP en milieu nitrate est sélectif pour les éléments légers, c'est-à-dire le lanthane et le cérium seulement.

b/ A la Rochelle, cet agent permettra d'obtenir deux mélanges nommés groupes 1 et 2 :

- Groupe 1 : lanthane et cérium, de facteur de séparation proche de 0,1.
- Groupe 2 : europium, terbium et yttrium de facteur de séparation proche de 1.

c/ Pour cet agent d'extraction, l'yttrium se situe entre le gadolinium Gd et le terbium Tb (ou entre l'euporium et le terbium) si on se limite aux cinq éléments).

Q16. L'agent d'extraction HEHEHP semble le plus adapté à la séparation au sein des deux groupes : la condition d'un rapport minimal de 10 entre les facteurs de séparation est respectée. L'yttrium est maintenant situé entre l'holmium Ho et l'erbium Er (ou après le terbium si on se limite aux cinq éléments).

Q17. Une première batterie avec le BTP permet la première coupure en deux groupes : les mélanges 1 et 2.

Puis une deuxième coupure est effectuée avec l'agent HEHEHP sur le mélange 1 pour séparer le lanthane et le cérium.

Enfin, deux autres coupures sont nécessaires pour séparer les trois éléments Eu, Tb et Y du mélange 2.

On utilise donc quatre batteries.

Q18. Le numéro CAS d'une substance chimique est son numéro d'enregistrement auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS) (division de l'American Chemical Society). Presque toutes les bases de données de molécules actuelles permettent une recherche par numéro CAS.

L'intérêt est de faciliter les recherches dans ces bases de données en ayant une dénomination internationale du produit, indépendante de la langue.

Q19. On peut proposer trois pictogrammes :

Le premier : dangereux, nocif et irritant

Le deuxième : inflammable

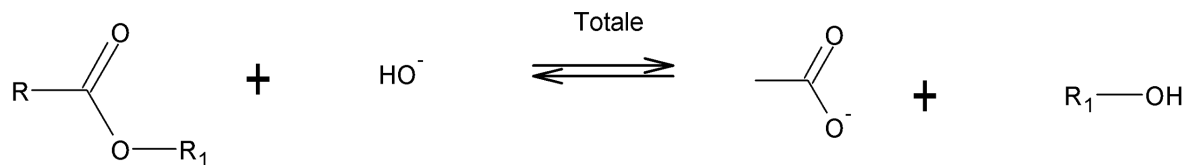
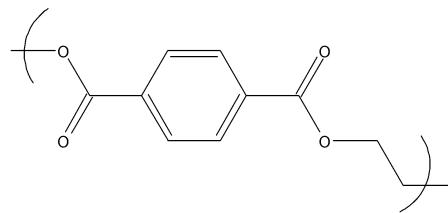
Le sixième : explosif

Q20 : Unité de répétition du PET (polyester):

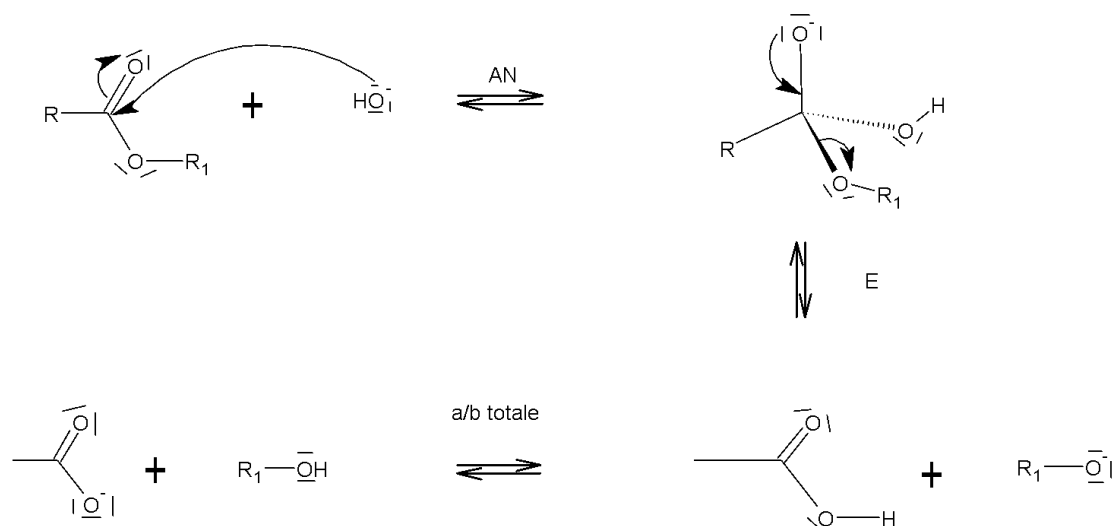
$$M = 192 \text{ g.mol}^{-1}$$

Q21 : Il s'agit d'une réaction de saponification.

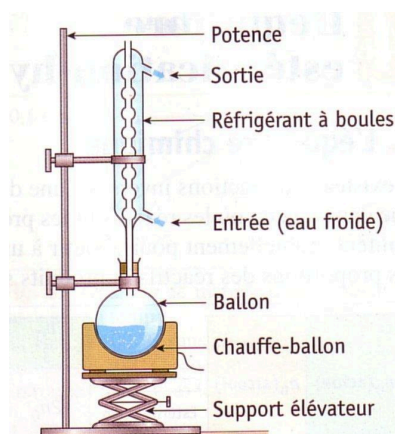
Equation de réaction :



Q22. Mécanisme de saponification :



Q23. a/ Montage à reflux classique :



b/ Le four à micro-ondes permet :

- d'économiser l'eau et l'énergie du chauffage,
- de gagner du temps (mise en œuvre plus rapide et temps de réaction plus court),
- de stopper le chauffage (si besoin) plus facilement, sans inertie.

c/ Il faut insérer le four à micro-ondes sous une hotte, notamment pour l'évacuation des vapeurs à l'ouverture de la porte après réaction, et contrôler la puissance pour qu'il n'y ait pas de projections. La présence de métal doit également être évitée.

Remarque : on peut aussi au préalable rechercher les positions optimales du plateau.

d/ On peut ramollir le PET au-dessus de 70°C, sa température de transition vitreuse, afin de le rendre caoutchoutique et le remouler. Mais il ne faut pas atteindre sa température de "fusion". Cependant, cette technique n'est utilisée que si le PET est pur, ce qui est rarement le cas (les bouteilles sont par exemple colorées...).

Q24. Pour l'échantillon de PET saponifié, on peut définir le rendement comme suit :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{quantité d'acide téréphtalique libéré}}{\text{quantité totale d'acide téréphtalique que peut libérer le PET}}$$

□ La quantité d'acide téréphtalique libéré est déterminée grâce au dosage :

L'excès d'acide fort est dosé dans la première partie du dosage.

Les deux acidités de l'acide téréphtalique, associées à des pK_a proches (3,5 et 4,5) sont ensuite dosées simultanément dans la deuxième partie. Le palier correspond bien à l'ordre de grandeur des pK_a .

Ainsi pour la prise d'essai : $n_{\text{acide dosé}} = \frac{1}{2} \cdot C_b \cdot (V_{b2} - V_{b1})$

$$\begin{aligned} \text{AN : } n_{\text{acide dosé}} &= \frac{1}{2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (28,8 - 14,9) \cdot 10^{-3} \\ &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Soit pour l'échantillon total : $n_{\text{acide libéré}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 50/20$

$$\underline{n_{\text{acide libéré}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}}$$

Remarque : l'éthanediol ne présente pas de propriétés acides dans l'eau ($pK_a > 14$)

□ La quantité totale est déterminée grâce à la masse de PET saponifiée :

Ainsi : $n_{\text{total}} = \text{masse de PET} / \text{masse d'un motif}$ (on néglige les extrémités)

$$\text{AN : } n_{\text{total}} = 0,104 / 192$$

$$\underline{n_{\text{total}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}}$$

□ D'où le rendement = 4,3 / 5,4

$$\underline{\text{Rendement} = 80 \%}$$

Q25. On choisira une éprouvette graduée respectivement de 10 mL et de 5 mL pour prélever la solution de soude ainsi que la solution d'acide sulfurique car les volumes ne nécessitent pas une grande précision puisque ce sont des réactifs en excès.

En revanche, le prélèvement de la prise d'essai sera effectué avec une seule pipette jaugée.

Q26. On a retenu une coordinence égale à quatre. L'anion téréphtalate est un ligand tétradentate par ses quatre atomes d'oxygène équivalents (conjugaison) des deux groupes carboxylate.

QP27.

Q28. Les transitions mises en jeu sont des transitions électroniques.

D'après **la figure 7**, la transition $5D_4 \rightarrow 7F_1$ libère une énergie d'environ $18\,400\text{ cm}^{-1}$.

On peut calculer la valeur de la longueur d'onde de fluorescence émise :

$$\lambda = 1/\sigma$$

AN : $\lambda = 1/18,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 540\text{ nm}$ ce qui est bien dans le domaine du vert.

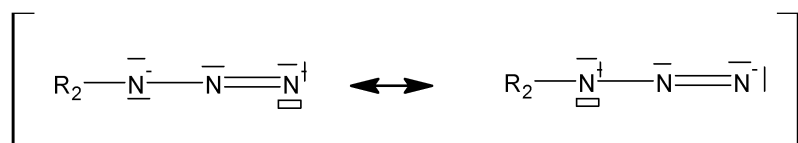
Cette observation de l'effet d'antenne valide l'existence des ions téréphtalate, et donc la réussite de la dépolymérisation, au moins partielle (à moins que le polymère contienne une fraction d'acide téréphtalique libre, suffisante pour être détectée).

Q29. L'effet d'antenne est une validation qualitative (avec la restriction ci-dessus). Le dosage permet d'être quantitatif.

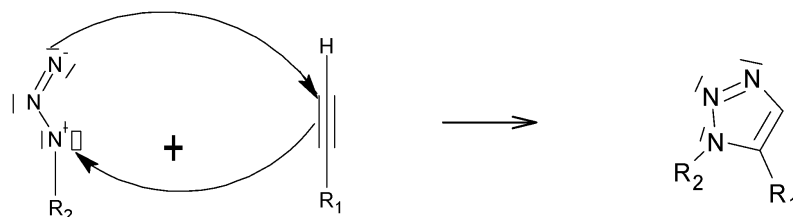
Dans les deux cas, nous n'avons mis en évidence que la présence des ions téréphtalate à l'issue de la saponification. Ces deux méthodes ne mettent pas l'éthanediol en évidence.

QP30.

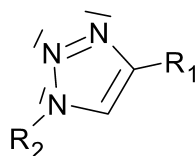
Q31. On peut écrire deux formules 1,3-dipolaires de Lewis pour $R_2 - N_3$ (16 électrons soit 8 doublets). Elles ne respectent pas la règle de l'octet (contrairement aux formes 1,2-dipolaires).



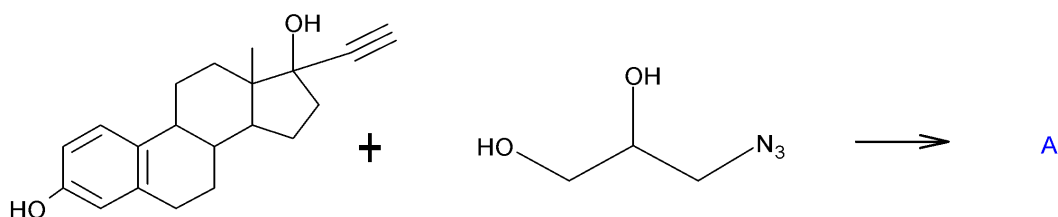
Q32. Mécanisme concerté avec la deuxième forme par exemple (formes 1,2-dipolaires acceptées ici) :



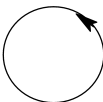
Q33. Si la réaction n'est pas régiosélective, ce que laisse suggérer le sujet, on peut également obtenir le régioisomère :



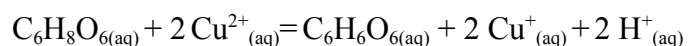
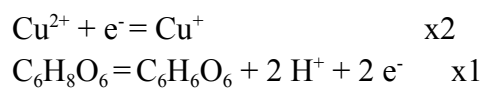
Q34. Equation de réaction :



Q35. Priorité des substituants de l'atome de carbone asymétrique selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

OH > CH₂O > CH₂N > H d'où avec  H derrière : configuration S.

Q36. C'est une réaction d'oxydo-réduction :



$$\begin{array}{l} \Delta_r G^\circ \\ - F \cdot E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} \\ + 2 \cdot F \cdot E^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \\ - RT \cdot \ln K^\circ \end{array}$$

Q37. On utilise la combinaison linéaire ci-dessus :

$$2.(-F. E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}) + (2.F. E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}) = -RT. \ln K^{\circ}$$

$$\text{D'où } K^{\circ} = \exp [2.F. (E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}} - E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}) / RT]$$

$$\text{AN : } K^{\circ} = 10^{[(0,17 - 0,13) / 0,03]}$$

$$K^{\circ} = 22$$

A priori, la réaction n'est pas quantitative. Mais l'acide ascorbique est en excès (x10) par rapport au cuivre (II) ce qui déplace certainement l'équilibre vers la formation du cuivre (I). Dans la suite, on supposera la réduction du cuivre (II) en cuivre (I) totale.

Q38. Le protocole propose une quantité n = 0,3 mmol d'acide ascorbique.

□ Une orange fournit entre 50 et 80 mg de vitamine C, c'est à dire d'acide ascorbique de masse molaire $M = 176 \text{ g.mol}^{-1}$, soit une quantité comprise entre $50 / 176 = \underline{0,28 \text{ mmol}}$ et $80 / 176 = \underline{0,45 \text{ mmol}}$, ce qui est tout à fait satisfaisant.

□ Un comprimé de vitamine C contient $35,5 / 176 = 0,20 \text{ mmol}$ d'acide ascorbique.

Il contient également 74,9 mg d'ascorbate de sodium.

Les pK_a de l'acide ascorbique $\text{AscH}_{2(\text{aq})}$ sont respectivement égaux à 4,5 et 11,8.

Si l'acide est très présent, l'ascorbate de sodium est donc $(\text{AscH}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})})$ de masse molaire $M' = 174 + 23 = 197 \text{ g.mol}^{-1}$ (et non $\text{Asc}^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$).

Ainsi, le comprimé contient la quantité $74,9 / 197 = 0,38 \text{ mmol}$ d'ascorbate de sodium.

Avec l'acide ascorbique et l'ascorbate de sodium, le comprimé fournit donc 0,58 mol de réducteur, ce qui est encore très satisfaisant.

Les élèves ont fait de bons choix quantitatifs.

Remarque : Le comprimé et l'orange contiennent d'autres composés qui ne doivent pas engendrer de réactions parasites ou ne doivent pas gêner les traitements du brut réactionnel. Seule l'expérience permet de le vérifier, avec une identification de la pureté du produit formé par diverses techniques dont la RMN, et par exemple la CPG ou l'HPLC. Le laboratoire qui a encadré les élèves a validé leur travail.

Q39. On peut proposer les méthodes spectroscopiques : IR, RMN et spectro de masse.

$$\begin{aligned} \text{Q40. Rendement} &= n_{\text{A obtenu}} / n_{\text{A si réaction totale}} \\ &= n_{\text{A obtenu}} / n_{\text{limitant}} \end{aligned}$$

Mais il n'y a pas de réactif limitant : les conditions sont stœchiométriques.

$$\text{AN : Masse molaire de A : } M_{\text{A}} = 413 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Rendement} = (1,17 / 413) / 3.10^{-3}$$

$$\underline{\text{Rendement} = 94 \%}$$

Le rendement en stéréoisomère A est très bon, la réaction est régiosélective.

Remarque : Le calcul plus rapide suivant est accepté puisque la somme des deux réactifs donne A. Rendement = $m_{\text{A obtenue}} / m_{\text{réactifs}} = 1,17 / (888 + 352) = 94 \%$.

Q41. On peut calculer ces trois grandeurs :

□ Charge catalytique

Si on suppose la synthèse du catalyseur cuivre (I) totale, on peut raisonner sur la quantité de cuivre (II). On utilise donc 0,03 mmol de catalyseur pour 3 mmol de réactif, soit un rapport de 100.

Charge catalytique = 1 mol (pour 100 mol de réactifs)

□ « Turnover number »

On suppose que le catalyseur intervient mol à mol avec les réactifs.

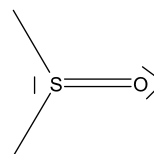
Turnover number = 100 (cycles effectués par le cuivre (I))

□ « Turnover frequency »

Le protocole précise que les réactifs sont consommés entièrement en 15 h.

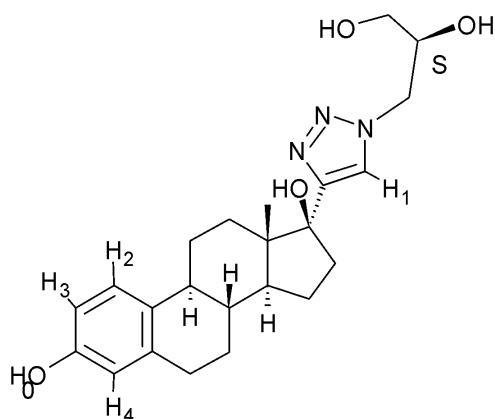
Turnover frequency = 100/15 = 6,7 cycles par heure.

Q42. Le DMSO a pour formule topologique :



Afin qu'elle n'apparaisse pas sur le spectre RMN, on a deutéié la molécule : les 6 atomes d'hydrogène H sont remplacés par 6 atomes de deutérium D d'où la notation [D6].

Q43. Tous les protons étudiés sont aromatiques.



δ en ppm	Multiplicité	Nombre de protons	Attribution
8,97	singulet : non couplé, pas de voisin	1H	Proton H ₀ de la fonction phénol
7,77	singulet : non couplé, pas de voisin	1H	Proton H ₁ du cycle aromatique à 5 atomes
6,95	doublet, J _{ortho} = 8,3 Hz : couplé à H ₃ en ortho	1H	Proton H ₂
6,45	doublet de doublets, J _{ortho} = 8,3 Hz et J _{méta} = 2,3 Hz : couplé à H ₂ en ortho et H ₄ en méta	1H	Proton H ₃
6,41	doublet, J _{méta} = 2,3 Hz : couplé à H ₃ en méta	1H	Proton H ₄

QP44.

Q45. Dans les conditions proposées, l'alcyne terminal perd son proton acide dans l'eau.

Son acidité est donc exaltée, le pK_a du couple « alcyne/ alcynure complexé » est alors inférieur à 14.

Q46. a/ Les entités sont un ion H[±] et un ligand L pour le premier et un ion H[±] et deux ligands L pour le second.

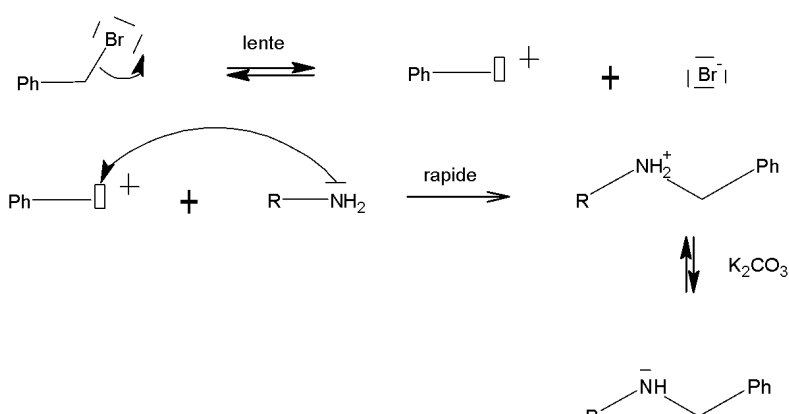
b/ Pour retrouver l'équation de réaction, on comptabilise toutes les entités qui entrent dans le cycle, ce sont les réactifs, et celles qui sortent du cycle, ce sont les produits.

c/ Le catalyseur, régénéré en fin de cycle, est [CuL₂][±].

Q47. Ce processus catalytique permet de comprendre qu'il puisse y avoir régiosélectivité de la réaction. (Pour l'interpréter, il faudrait pouvoir justifier le mode de complexation de l'azoture à l'atome de cuivre, par l'atome central et non par l'atome terminal).

Q48. Pour une mole de triéthylamine, on a besoin de six moles de dérivé bromé et de six moles de carbonate de potassium : stœchiométrie 1/6/6.

Q49. Mécanisme d'alkylation de la fonction amine : on propose un mécanisme S_N1 car le dérivé bromé est encombré et le cation benzyle Ph-CH₂⁺ est très stable car très délocalisé.



Q50. Le ligand HBT est tétradente (ou tétradentate) par ces quatre atomes d'azote.
Le complexe 1 est certainement tétraédrique.

Q51. Le complexe 1 est très stable et se forme facilement pour des raisons entropiques (contrôle thermodynamique).

En effet, en se coordonnant au cuivre (I), le ligand HBT à lui seul permet la libération de quatre molécules de solvant ce qui crée plus de désordre que s'il s'agissait de quatre ligands monodentes remplaçant quatre molécules de solvant autour du cuivre : $\Delta_r S^\circ_{\text{HBT}} > 0$ alors que $\Delta_r S^\circ_{\text{mono}} = 0$.

En conséquence, comme $\Delta_r H^\circ$ est sensiblement le même dans les deux cas, on en déduit que

$$\Delta_r G^\circ_{\text{HBT}} = \Delta_r H^\circ_{\text{HBT}} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{\text{HBT}} < \Delta_r G^\circ_{\text{mono}} = \Delta_r H^\circ_{\text{mono}} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{\text{mono}}$$

Et comme $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$ on en déduit que $K^\circ_{\text{HBT}} > K^\circ_{\text{mono}}$. La formation du complexe 1 est très favorable.

Q52. La fonction amine joue le rôle de base (étape 2 $\square$ 3) et de nucléophile (étape 6 $\square$ 1).

Q53. L'alcyne initialement coordonné par une une de ses deux orbitale π (analogie avec les alcènes σ -donneurs et π -accepteurs) se coordine plus fortement grâce à son doublet non liant (exaltation de l'acidité de l'acide terminal).

Q54. L'intérêt d'un cycle catalytique est de modifier la réactivité des réactifs.

L'alcyne, habituellement nucléophile car riche en électrons, s'est affaibli lors de sa coordination (effet σ -donneur, et sans-doute π -accepteur mais sur des orbitales antiliantes, deux effets qui jouent dans le même sens) : il peut maintenant subir une attaque nucléophile de l'azoture.

Q55. On applique les règles suivantes :

- Pour les n.o. on fragmente le complexe et on attribue les doublets de coordination aux ligands puis on fait un bilan des charges :

$$\text{n.o.1} + 4 \times 0 = 1 \text{ (car ce sont 4 ligands neutres) donc } \underline{\text{n.o.1} = \text{I}}$$

$$\text{n.o.6} + 2 \times (-1) = 1 \text{ soit } \underline{\text{n.o.6} = \text{III}} \text{ (il y a deux ligands négatifs après fragmentation).}$$

- Pour les n.e.v. on additionne ceux du métal (Cu est en $4s^2 3d^9$) et les deux de chaque ligand :

$$\underline{\text{n.e.v.1} = 10 + 4 \times 2 = 18}$$

$$\underline{\text{n.e.v.6} = 8 + 5 \times 2 = 18}$$

On constate que la règle des 18 électrons est satisfaite dans tous les complexes.

Q56. L'étape 6 □ 1 est une élimination réductrice : le n.o. du métal diminue de deux unités.

Q57. La stabilité du complexe 1 facilite l'élimination et donc la formation du produit et la reprise d'un nouveau cycle.