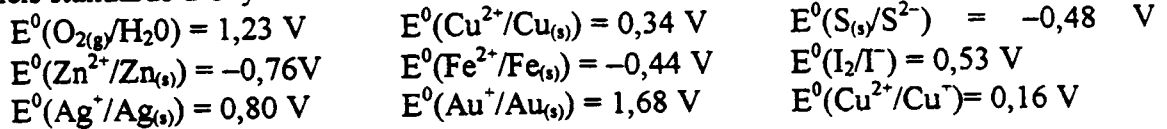


Première partie

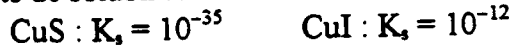
Notation indicielle : (s) : solide (l) : liquide (g) : gaz

Données numériques :

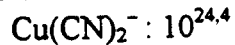
Potentiels standards d'oxydoréduction :



Produits de solubilité :



Constante de formation de complexe :



Numéro atomique Cu : 29

Température de fusion du cuivre : $T_F = 1356 \text{ K}$

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) H : 1 O : 16 S : 32,1 Cu : 63,5

Rayons ioniques : ion cuivre(I) : 46 pm ion oxyde : 135 pm.

Quelques constantes :

nombre d'Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

charge élémentaire $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

I. Généralités.

I.1. Qu'est-ce qu'un métal ?

I.2. Qu'est-ce qu'un métal de transition ?

I.3. Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière ; laquelle ?

I.4. Quelles sont les trois principales structures cristallines des métaux ?

I.5. Décrire la structure du carbone diamant. Citer d'autres variétés allotropiques du carbone.

I.6. Le silicium cristallise avec la même structure que le carbone diamant ; expliquer brièvement leur différence de conduction.

II. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au cuivre.

II.1. Décrire de façon concise une suite d'expériences mettant en évidence la conservation de l'élément cuivre à partir de cuivre solide, lors de transformations chimiques qui redonneront du cuivre solide. Écrire les équations-bilan de chacune des étapes choisies.

II.2. Configurations électroniques.

II.2.a. Donner la configuration électronique du cuivre, attendue d'après la règle de Klechkowsky que l'on énoncera.

II.2.b. En fait le cuivre a une configuration différente. Proposer une explication.

II.2.c. Donner les configurations électroniques de ses principaux ions.

II.2.d. Quelle coordinence usuelle rencontre-t-on dans les complexes du cuivre(II)? Peut-on prévoir cette coordinence ?

II.3. On utilise une solution de liqueur de Fehling pour caractériser la fonction aldéhyde.

II.3.a. Que contient cette solution ?

II.3.b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre celle-ci et le propanal.

II.4. Pour doser l'ion Cu^{2+} contenu dans 20 mL de solution aqueuse on verse un excès d'iodure de potassium dans la solution. Une coloration brune remplace la coloration bleue alors que se forme un précipité blanc d'iodure de cuivre(I). La coloration brune disparaît après l'ajout d'une solution de thiosulfate de potassium.

II.4.a. Ecrire les équations-bilan des réactions.

II.4.b. Montrer que la première est quantitative.

II.4.c. Sachant que la coloration brune a disparu après l'ajout de 15,2 mL de thiosulfate de potassium de concentration $10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$, calculer la masse de sulfate de cuivre que l'on a dissout dans les 20 mL d'eau. (Le sulfate de cuivre cristallisé a pour formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.)

II.5. En présence d'ions cyanure, le sulfure de cuivre(II) passe en solution avec formation de soufre solide et du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

II.5.a. Quel est le nom de ce complexe ?

II.5.b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

II.5.c. Calculer sa constante d'équilibre.

II.5.d. A 10^{-2} mole de sulfure de cuivre(II) dans un litre d'eau on ajoute du cyanure de potassium. Quelle quantité de cyanure faut-il ajouter pour obtenir la dissolution totale du sulfure ?

III. La corrosion

III.1. Corrosion en phase sèche.

On considère les réactions

$$(1) \text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)}$$
$$(2) 2\text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$$
$$(3) \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CuO}_{(s)}$$

On donne en J.mol^{-1} $\Delta_r G^\circ_1(T) = -157300 + 93,1 T$

$\Delta_r G^\circ_2(T) = -168600 + 75,8 T$

III.1.a. Déterminer $\Delta_r G^\circ_3(T)$.

III.1.b. Étude de la dismutation de l'oxyde de cuivre(I).

III.1.b.α. Étudier la variance de l'équilibre de dismutation.

III.1.b.β. Déterminer $\Delta_r G^\circ_4(T)$, enthalpie libre de cette réaction de dismutation. Conclure sur la stabilité de Cu_2O .

III.1.b.γ. Dans une enceinte vide de volume invariable égal à 0,5 litre, maintenue à 700 K, on introduit 0,1 mole de $\text{CuO}(s)$ et 0,05 mole de $\text{Cu}(s)$. Déterminer l'état final du système.

III.1.c. On réalise un diagramme en portant en ordonnée $RT \ln[P(\text{O}_2)]$ et en abscisse la température T [Échelle conseillée: 10 cm pour 100 kJ.mol^{-1} ; 1cm pour 100 K].

III.1.c.α. Porter sur ce diagramme les points correspondants aux équilibres (1), (2) et (3) pour T appartenant à l'intervalle (500 ..2000 K).

III.1.c.β. Quelles modifications apporter au diagramme précédent dans le domaine où la température T est supérieure à la température de fusion T_F du cuivre ?

III.1.c.γ. Définir les espèces stables dans chaque domaine. Préciser et justifier s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.

III.1.d. Un morceau de cuivre abandonné à l'attaque de l'air atmosphérique noircit ; un examen de la couche superficielle révèle la structure suivante :

Air
CuO
Cu ₂ O
Cu

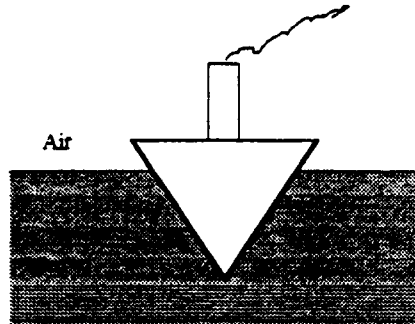
Cette succession de couches est-elle conforme au diagramme du III.1.c? Proposer une explication .

III.2. Corrosion en phase humide.

III.2.a. Donner un exemple de corrosion uniforme.

III.2.b. Décrire une expérience de corrosion différentielle.

III.2.c. Une coque de bateau, en fer, a une forme en V.



Où sera-t-elle corrodée ? Expliquer la réponse en indiquant le lieu et la nature des différentes réactions d'oxydoréduction ainsi que la nature et le déplacement des charges.

III.2.d. Une statuette en fer, avec un socle en cuivre, est restée quelques temps au fond de la mer. Observera-t-on une attaque de la statuette, du socle, ou des deux ? expliquer la réponse.

III.2.e. Même question pour une statuette en fer avec socle en zinc.

III.3. Qu'appelle-t-on galvanisation ? Quelle en est l'utilité ? Quelle différence y a-t-il avec l'électrozingage ?

IV. Non stœchiométrie de l'oxyde de cuivre (I)

IV.1. Le cristal parfait d'oxyde de cuivre(I) est formé d'un réseau cubique centré d'ions oxyde avec les ions Cu^+ au milieu de quatre des huit demi-diagonales du cube, en positions alternées.

IV.1.a. Représenter la maille du cristal de Cu_2O .

IV.1.b. Vérifier la stœchiométrie.

IV.1.c. Quels sont les ions en contact ? Calculer la densité de ce modèle parfait.

IV.2. En fait l'oxyde de cuivre(I) est non stœchiométrique et sa formule est Cu_{2-x}O .

IV.2.a. Calculer x pour un échantillon dont la densité vaut 5,96.

IV.2.b. Quels sont les défauts que l'on rencontre dans le cristal ?

IV.2.c. Proposer une formule bilan faisant intervenir l'ion Cu^+ , les « défauts », l'ion oxyde, et x .

IV.2.d. Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique de formation des « défauts » par action du dioxygène sur l'oxyde de cuivre(I), considéré comme ionique.

IV.2.e. Cet oxyde est semi-conducteur de type p. Expliquer pourquoi.

IV.2.f. Montrer qu'à température constante, la conductivité est proportionnelle à la racine huitième de la pression partielle en dioxygène.

V. Métallurgie du cuivre

V.1. Comment s'appellent les deux types de métallurgie, l'une par voie sèche, l'autre par voie humide ?

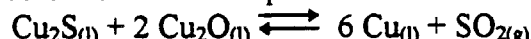
V.2. Le principal minerai de cuivre est la chalcopirite CuFeS_2 .

V.2.a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de transformation de la chalcopirite, sous l'action de l'oxygène, en Cu_2S , FeS et SO_2 .

V.2.b. Quels sont les éléments oxydés ou réduits lors de cette réaction ?

V.2.c. Comment s'appelle la transformation d'un sulfure M_xS_y en oxyde métallique et dioxyde de soufre ? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction chimique.

V.2.d. La dernière étape d'obtention du cuivre par voie sèche est la réaction suivante :



V.2.d.α. Quels sont les éléments oxydés ou réduits lors de cette réaction ?

V.2.d.β. Les liquides forment une solution homogène ; donner l'expression de la constante d'équilibre K . Comment obtenir une réaction totale ?

V.2.d.γ. A quoi utilise-t-on le dioxyde de soufre obtenu par cette réaction ?

V.3. Lors de la métallurgie par voie humide interviennent deux étapes importantes : la lixiviation et la cémentation. Expliciter ces deux termes.

V.4. Obtention de cuivre par électrolyse.

L'électrolyse d'une solution concentrée d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre(II) se fait avec une anode en plomb et une cathode en cuivre.

V.4.a. On dit que l'anode est passivée ; proposer une explication.

V.4.b. Ecrire les réactions qui ont lieu aux électrodes.

V.4.c. Sachant que le pH vaut 0 et que la concentration des ions cuivre(II) est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la tension théorique minimale à appliquer aux bornes des électrodes.

V.4.d. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel. Indiquer sur ce schéma intensité et tension de fonctionnement. (on négligera les surtensions).

V.4.e. La tension de fonctionnement est en réalité, compte tenu des surtensions et de la chute ohmique aux bornes de la cellule, égale à 2,2 V. Calculer, en kWh, l'énergie électrique nécessaire pour produire 1 tonne de cuivre, en supposant le rendement de l'électrolyse voisin de 90%.

V.5. Pour obtenir du cuivre très pur à partir de cuivre impur contenant principalement du fer et des métaux précieux tels que l'argent et l'or, on fait une électrolyse « à anode soluble ». Pour une anode de 350 kg, il faut entre 3 et 4 semaines d'électrolyse pour obtenir le cuivre pur.

V.5.a. Décrire le principe de cette électrolyse.

V.5.b. Le schéma figure 1 donne la courbe intensité-potentiel. Préciser les réactions électrochimiques qui ont lieu à l'anode et à la cathode.

V.5.c. Lorsque I est $\neq 0$, définir les surtensions anodiques et cathodiques.

V.5.d. Pourquoi la tension doit-elle rester faible ? (comprise entre 0,25 et 0,4 V)

V.5.e. Où retrouve-t-on (et sous quelles formes) le fer, l'argent et l'or ?

V.5.f. En supposant le rendement de l'électrolyse voisin de 100%, calculer l'énergie électrique consommée par tonne de métal raffiné. On prendra la tension égale à 0,3 V.

Comparer cette valeur avec celle obtenue au V.4.e.

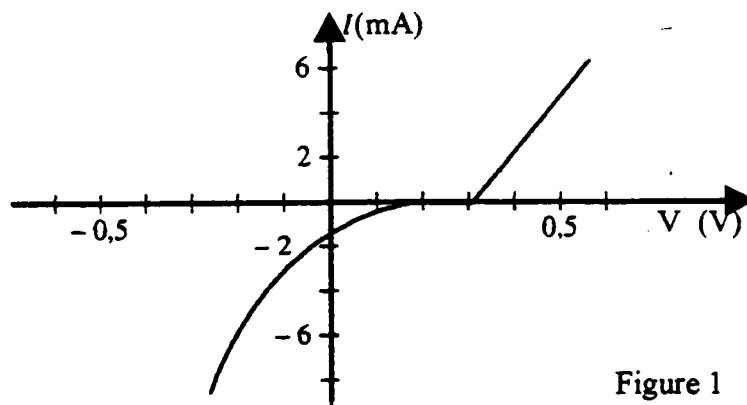


Figure 1

Seconde partie

Cette partie se compose de 3 problèmes indépendants de chimie organique.

Le premier a pour objet la synthèse de la nicotine.

Le deuxième permet de découvrir la formule développée d'une molécule inconnue, en utilisant de nombreuses données spectroscopiques et chimiques.

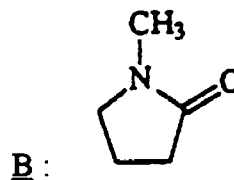
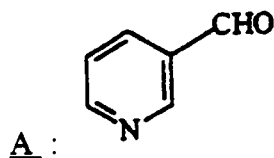
Le troisième est une application de la théorie des orbitales frontières.

A. La nicotine

La nicotine a pour formule brute $C_{10}H_{14}N_2$.

A.1. Combien « d'insaturations » cette molécule possède-t-elle ?

A.2. On fait réagir mole à mole la N-méthylpyrrolidinone **B** et la nicotinaldéhyde (ou 3-formylpyridine) **A** en milieu très basique ($C_2H_5O^-Na^+$) pour obtenir **C**.



A.2.a. Quelle est la formule de la pyridine ? A-t-elle un caractère aromatique ? Quelle propriété acido-basique possède-t-elle ?

A.2.b. Expliquer la mobilité des H en α d'un groupement carbonyle.

A.2.c. Sachant qu'il y aura réaction de l'anion obtenu à partir de **B** sur la fonction aldéhyde de **A**, expliquer le mécanisme de la réaction et donner la formule semi-développée de **C**.

A.3. L'oxydation de **C** par le dioxyde de manganèse donne **D**.

A.3.a. Donner la formule semi-développée de **D**.

A.3.b. Quelles sont les fonctions que possède **D** ?

A.4. Le chauffage de D vers 130°C en présence d'acide chlorhydrique concentré donne E de formule brute $C_{11}H_{16}N_2O_3Cl_2$.

A.4.a. Donner le mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'une amide $RCONH_2$ en milieu acide.

A.4.b. Donner la formule semi-développée de E.

A.5. E se décarboxyle pour donner F ($C_{10}H_{16}ON_2Cl_2$). Proposer un mécanisme pour cette réaction.

A.6. On fait passer F en milieu basique et le produit G obtenu est traité par $NaBH_4$ en solution dans l'éthanol puis par hydrolyse on obtient H.

A.6.a. Donner le mécanisme de la réaction de $NaBH_4$ en solution dans l'éthanol sur la propanone.

A.6.b. Donner les formules semi-développées de G et H.

A.6.c. Aurait-on pu utiliser dans les mêmes conditions expérimentales $AlLiH_4$?

A.7. On chauffe pendant 4 heures H avec de l'acide iodhydrique et l'on obtient I qui ne contient plus d'oxygène.

A.7.a. Pourquoi ne peut-on chauffer dans un simple ballon ? Quel montage doit-on utiliser ?

A.7.b. Donner la formule semi-développée de I.

A.7.c. Expliquer le mécanisme de cette réaction.

A.8. Chauffé 24 heures en présence de carbonate de potassium, I donne la nicotine J.

A.8.a. Donner la formule semi-développée de la nicotine.

A.8.b. La nicotine possède-t-elle plusieurs stéréoisomères ?

A.8.c. La synthèse présentée ci-dessus est-elle stéréospécifique ?

B. Détermination d'un composé inconnu.

Table de quelques nombres d'onde (en cm^{-1}) utiles en spectroscopie IR :

C=O (aldéhydes et cétones) : vers 1700

C=O (acides et esters) : entre 1700 et 1750

C-H (alcane) : vers 3000

C-H (alcènes) : entre 3050 et 3100

C=C : vers 1650

O-H (acides) : bande large entre 2500 et 3500

O-H (alcools) : vers 3300

C-O (alcools, éthers) : entre 1000 et 1200

B.1. Notions de spectroscopie.

B.1.a. Expliquer brièvement le principe de la spectroscopie infrarouge.

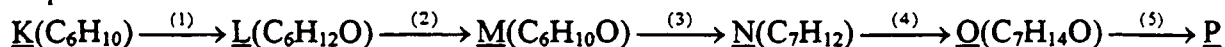
B.1.b. Le nombre d'onde caractéristique de la vibration de C=O est au voisinage de 1700 cm^{-1} . Le nombre d'onde caractéristique de la vibration de C=N est-il supérieur ou inférieur à cette valeur ?

B.1.c. Expliquer brièvement le principe de la R.M.N. du proton.

B.1.d. Qu'appelle-t-on « déplacement chimique » ?

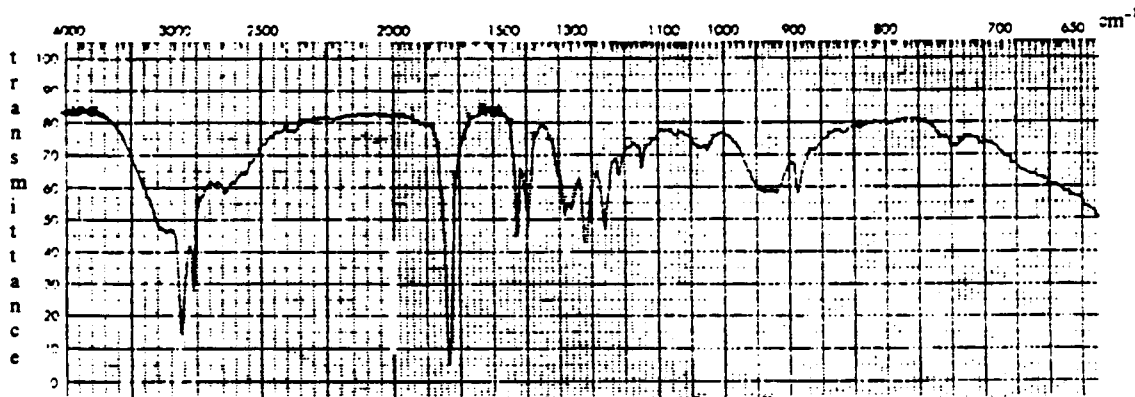
B.1.e. A quoi sert la courbe d'intégration ?

B.2. Un composé inconnu P, de formule brute $C_7H_{12}O_2$, est obtenu à partir de K par la séquence réactionnelle suivante :



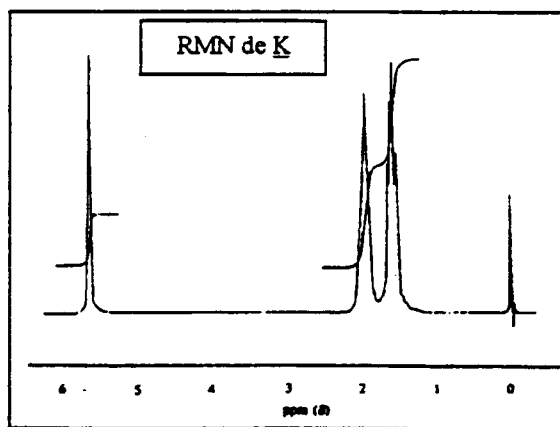
- (1) réactif : H_2O , en présence de H_2SO_4
 (2) réactif : CrO_3 , H_2SO_4 ; solvant : propanone ; $0^\circ C$
 (3) réactif : $CH_2=P(C_6H_5)_3$
 (4) réactif : BH_3 puis H_2O_2 en milieu basique HO^-
 (5) réactif : $Na_2Cr_2O_7$, H_2O , H_2SO_4

B.2.a. En observant uniquement le spectre infrarouge de P donné ci-dessous, quelle fonction chimique peut-on envisager pour P ?



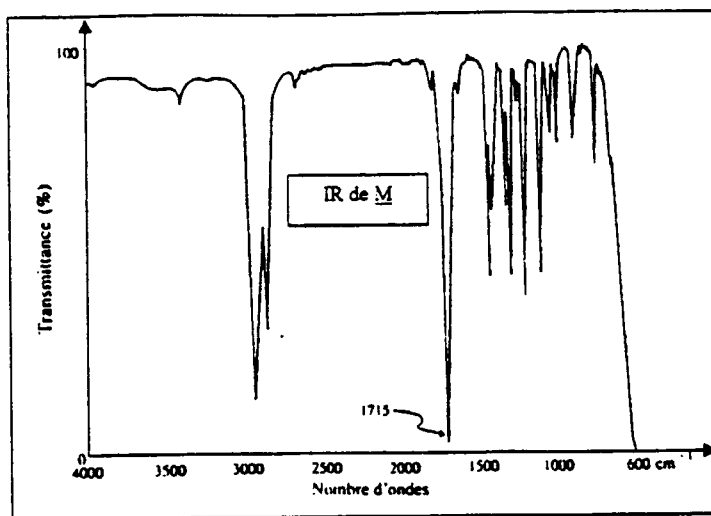
B.2.b. Il est possible de déduire de spectres, de renseignements spectroscopiques et de la séquence réactionnelle présentée plus haut les structures des composés de K à P :

B.2.b.α. Quelle structure proposer pour K à partir des données sur la RMN du ^{13}C : 3 pics, à 22,1 24,5 126,2 ppm, du spectre RMN du proton ci-dessous, et du fait que la réaction (1) se fait mole à mole. Expliciter le raisonnement. Donner le mécanisme de la réaction (1)

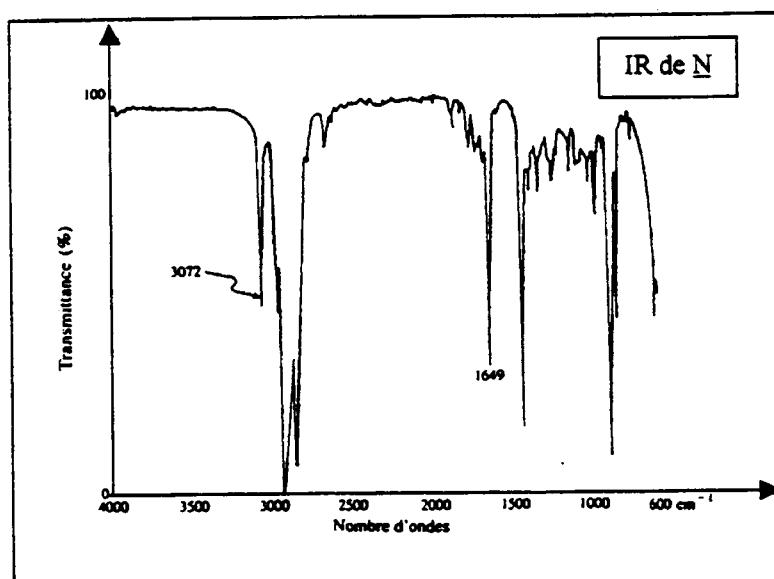


B.2.b.β. Donner les noms des composés K, L et M. Écrire l'équation-bilan de la réaction (2). Les données spectroscopiques suivantes sur M sont-elles cohérentes avec le composé trouvé ?

RMN du ^{13}C : 4 pics à 23,8 26,5 40,4 208,5 ppm

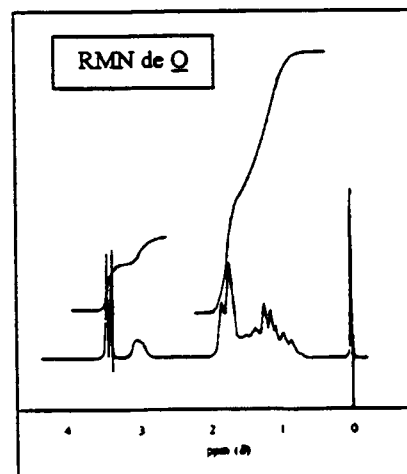
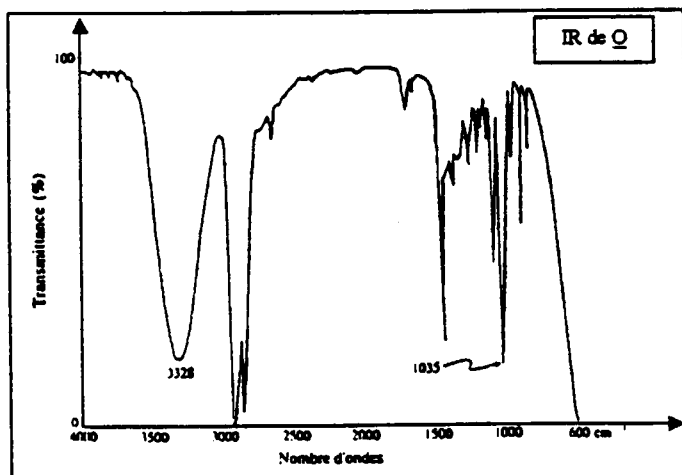


B.2.b.γ. Quels renseignements le spectre IR du composé N vous apporte-t-il ?



Donner le nom de la réaction (3) ; écrire son équation-bilan ; donner le nom de N. Écrire une formule mésomère de $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. A quelle catégorie de réactifs appartient-il ? Proposer un mode de préparation à partir de la triphénylphosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

B.2.b.δ. Que pouvez-vous déduire des spectres IR et RMN du proton de Q ?



Tournez la page S.V.P.

Donner le nom de Q.

Donner les mécanismes des étapes du passage de N à Q.

Y a-t-il régiosélectivité lors de ce passage ? Justifier.

B.2.b.ε. Proposer un mode opératoire pour réaliser l'étape (5). Y aurait-il des composés secondaires obtenus ? Donner le nom du composé P. Y a-t-il accord avec la réponse B.2.a ?

B.3. Proposer une séquence réactionnelle totalement différente de celle présentée au B.2. pour transformer L en P.

B.4. Proposer une séquence réactionnelle pour transformer P en K.

B.5. (*question indépendante des précédentes*)

Soit le diester $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$.

B.5.a. Quel est le nom de ce composé ?

B.5.b. Ce composé peut être synthétisé à partir du cyclohexène.

B.5.b.α. Proposer une voie réactionnelle en plusieurs étapes qui réalise cette transformation.

B.5.b.β. Proposer une méthode physique ou chimique pour avoir un très bon rendement d'obtention du diester.

C. Chimie des systèmes π.

C.1. Pour étudier les orbitales moléculaires π en théorie de Hückel simple, on introduit 2

grandeurs : α et β. $\alpha_i = \int_{\text{espace}} \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_i d\tau$ $\beta_{ij} = \int_{\text{espace}} \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_j d\tau \quad i \neq j$

C.1.a. Comment s'appellent ces deux termes ?

C.1.b. Quel est le signe de β ? Quelle est la signification physique de β ?

C.1.c. Quelle approximation fait-on sur les β_{ij} en théorie de Hückel simple ?

C.2. Les orbitales moléculaires π du buta-1,3-diène sont données par :

$\Psi_1 = 0,3718 \varphi_1 + 0,6015 \varphi_2 + 0,6015 \varphi_3 + 0,3718 \varphi_4$ d'énergie $E_1 = \alpha + 1,618 \beta$

$\Psi_2 = 0,6015 \varphi_1 + 0,3718 \varphi_2 - 0,3718 \varphi_3 - 0,6015 \varphi_4$ d'énergie $E_2 = \alpha + 0,618 \beta$

$\Psi_3 = 0,6015 \varphi_1 - 0,3718 \varphi_2 - 0,3718 \varphi_3 + 0,6015 \varphi_4$ d'énergie $E_3 = \alpha - 0,618 \beta$

$\Psi_4 = 0,3718 \varphi_1 - 0,6015 \varphi_2 + 0,6015 \varphi_3 - 0,3718 \varphi_4$ d'énergie $E_4 = \alpha - 1,618 \beta$

Celles du propenal (ou acroléine) sont données par, l'oxygène étant l'atome 1 :

$\Psi_1 = 0,6565 \varphi_1 + 0,5774 \varphi_2 + 0,4285 \varphi_3 + 0,2280 \varphi_4$ d'énergie $E_1 = \alpha + 1,879 \beta$

$\Psi_2 = -0,5774 \varphi_1 + 0,5774 \varphi_3 + 0,5774 \varphi_4$ d'énergie $E_2 = \alpha + \beta$

$\Psi_3 = 0,4285 \varphi_1 - 0,5774 \varphi_2 - 0,2280 \varphi_3 + 0,6565 \varphi_4$ d'énergie $E_3 = \alpha - 0,347 \beta$

$\Psi_4 = -0,2280 \varphi_1 + 0,5774 \varphi_2 - 0,6565 \varphi_3 + 0,4285 \varphi_4$ d'énergie $E_4 = \alpha - 1,532 \beta$

C.2.a. Faire une représentation schématique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires π

C.2.a.α. du butadiène

C.2.a.β. de l'acroléine

C.2.b. Pour chaque orbitale moléculaire Ψ représenter la participation des orbitales atomiques φ_i

C.2.c. Après les avoir définies, indiquer sur chaque schéma les HO et BV.

C.3. Expliquer l'approximation des orbitales frontières.

C.4. On chauffe un mélange de butadiène et d'acroléine.

C.4.a. Quel type de réaction bimoléculaire va-t-on observer ?

C.4.b. Quels sont les produits susceptibles de se produire ?

C.4.c. Quels sont les produits majoritaires ?

C.5. On définit la charge nette de l'atome i comme étant $(1 - q_i)$, q_i étant la charge électronique définie par $q_i = \sum_j n_j (c_{ij})^2$; n_j est le nombre d'électrons dans l'orbitale moléculaire ψ_j et c_{ij} est le coefficient de ϕ_i dans ψ_j .

C.5.a. Ecrire des formules de résonance de l'acroléine.

C.5.b. Montrer par des calculs de charges nettes que le carbone 2 est plus positif que le carbone 4.

C.5.c. Qu'obtient-on par action d'un nucléophile Nu^- sur l'acroléine si la réaction est sous contrôle de charge ou sous contrôle orbitalaire ? (définir ces termes).

C.6. A partir d'acroléine, imaginer une synthèse en plusieurs étapes du 2-méthylbutanal.