Concours e3a-Polytech, France

Session 2018, filière PC

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Première partie, A : hydrométallurgie du cuivre
- Première partie, B : structure du cuivre et alliages
- Seconde partie, C : synthèse du (−)-diversonol, formation du composé 6
- Seconde partie, D : à propos du procédé Wacker
- Seconde partie, E : suite de la synthèse du (−)-diversonol

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - POLYTECH

Épreuve de Chimie PC

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est autorisé.

AVERTISSEMENT

Le candidat devra porter l'ensemble de ses réponses sur le cahier réponses, à l'exclusion de toute autre copie. Les résultats doivent être reportés dans les cadres prévus à cet effet.

L'épreuve comporte deux parties indépendantes. Dans chacune de ces parties, **de nombreuses questions sont indépendantes.**

Remarques préliminaires : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés ;
- les solutions se comportent comme des solutions « infiniment diluées » et pour toute espèce dissoute l'activité est assimilée au rapport de sa concentration par la concentration standard $C^\circ = 1\ mol.L^{-1}$;
- **les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres *RMN* et *IR* sont répertoriées à la fin de chacune des deux parties.**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Naturellement présent dans l'écorce terrestre, le cuivre est non seulement indispensable au développement de tout organisme vivant mais a également trouvé une incroyable variété d'applications au quotidien. Le cuivre est aujourd'hui omniprésent dans l'environnement humain, pur ou sous forme d'alliages : circuits électriques, composants électroniques, tuyauteries et canalisations, etc. Bien que l'Homme l'utilise depuis plus de 10 000 ans, 95 % de la production et de l'utilisation du cuivre remonte seulement au début du XX^{ème} siècle.

Ce sujet est constitué de différents problèmes largement indépendants entre eux permettant d'aborder différents aspects de la chimie du cuivre.

PREMIERE PARTIE

AUTOUR DU CUIVRE

A / HYDROMETALLURGIE DU CUIVRE

Le cuivre est présent dans l'écorce terrestre à la concentration de 50 parties par million environ. Aujourd'hui il n'existe plus à l'état natif comme dans l'Antiquité mais sous forme de sels mélangés à d'autres métaux comme l'or et l'argent. Les minerais de cuivre se présentent sous forme de minerais sulfurés ou de minerais oxydés. Les minerais sulfurés sont les plus répandus et représentent plus de 80 % de la production de cuivre qui est très principalement obtenu par pyrométallurgie.

Nous nous intéressons dans cette partie à l'élaboration du cuivre à partir des minerais oxydés par voie humide aussi appelée hydrométallurgie (**DOCUMENT 1**).

DOCUMENT 1 – HYDROMETALLURGIE DU CUIVRE

L'hydrométallurgie du cuivre représente 20 % de l'élaboration du cuivre et concerne les minerais dits « oxydés » du cuivre. Ces minerais sont essentiellement des carbonates ayant subi une oxydation par l'eau et l'air. Il s'agit très principalement de malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$).

La première phase du procédé est appelée lixiviation. Elle correspond à la mise en solution du cuivre à partir du minerai.
Si la gangue (minerai ne présentant pas d'intérêt et entourant les sels de cuivre) est peu attaquée par l'acide sulfurique H_2SO_4, c'est ce dernier qui est utilisé pour solubiliser les sels ou oxydes de cuivre.
Lorsque la teneur du minerai atteint plus de 0,7 %, le minerai subit un broyage important (particules de diamètre inférieur à 75 µm) puis est mis en suspension, par agitation, dans une solution d'acide sulfurique (0,8 mol.L^{-1}). Les composés solubles dans l'acide sulfurique dilué, et en particulier ceux du cuivre, passent en solution. En deux à cinq heures, plus de 95 % des oxydes du cuivre passent en solution qui titre environ 70 g.L^{-1} en ions Cu^{2+}. La teneur résiduelle en acide est de l'ordre de 20 g.L^{-1}.
Cette étape conduit à l'obtention d'une boue contenant la gangue insoluble et différents résidus et d'une solution d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) ainsi que d'autres ions métalliques minoritaires (principalement du fer présent à environ 5 % en masse dans les minerais).
Dans le cas de gangues riches en carbonates (cas des roches calcaires par exemple), la mise en solution est réalisée en milieu basique à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac.

La solution est ensuite partiellement purifiée de certaines impuretés et notamment des ions fer présents (l'élimination des ions fer est indispensable car la présence d'ions ferreux Fe^{2+} et ferrique Fe^{3+} entraîne une forte baisse du rendement de courant lors de l'électrolyse du cuivre).
Les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} puis précipités, par augmentation du pH par ajout de chaux (oxyde ou hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$), sous forme d'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ à pH = 3,0 – 3,1.

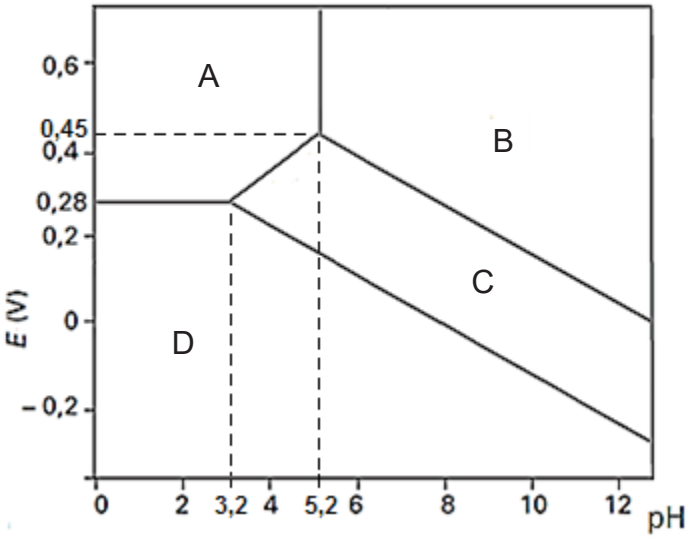
Après filtration, la solution, qui contient environ 15 g.L^{-1} d'acide sulfurique et 70 g.L^{-1} d'ions Cu^{2+}, subit alors une électrolyse, sous une tension de 2,0 à 2,5 V entre une anode en plomb (alliage à 6 % d'antimoine) de 100 kg, insoluble en milieu sulfurique, et une cathode en cuivre qui pèse initialement 5 kg. On parle d'électroextraction.
La solution n'est que partiellement électrolysée : lorsque sa teneur atteint environ 25 g.L^{-1} en Cu^{2+}, l'électrolyte est recyclé pour la lixiviation d'autres minerais. La concentration en acide est alors d'environ 80 g.L^{-1}.
L'élaboration d'un dépôt microcristallin compact de cuivre nécessite une densité de courant de l'ordre de 220 A.m^{-2}. La consommation électrique est importante : de 2000 à 2500 kWh par tonne de cuivre produite. L'électrode sur laquelle se dépose le cuivre est déchargée tous les 5 à 6 jours lorsqu'elle atteint 60 kg. Elle titre 99,8 % en cuivre et est utilisée sans raffinage ultérieur pour des usages non électriques pour lesquels le plomb serait une impureté gênante.

DOCUMENT 2 – DIAGRAMME POTENTIEL – pH DU CUIVRE

On donne ci-contre le diagramme potentiel – pH du cuivre en présence d'eau à $25\,°C$ et à pression atmosphérique.

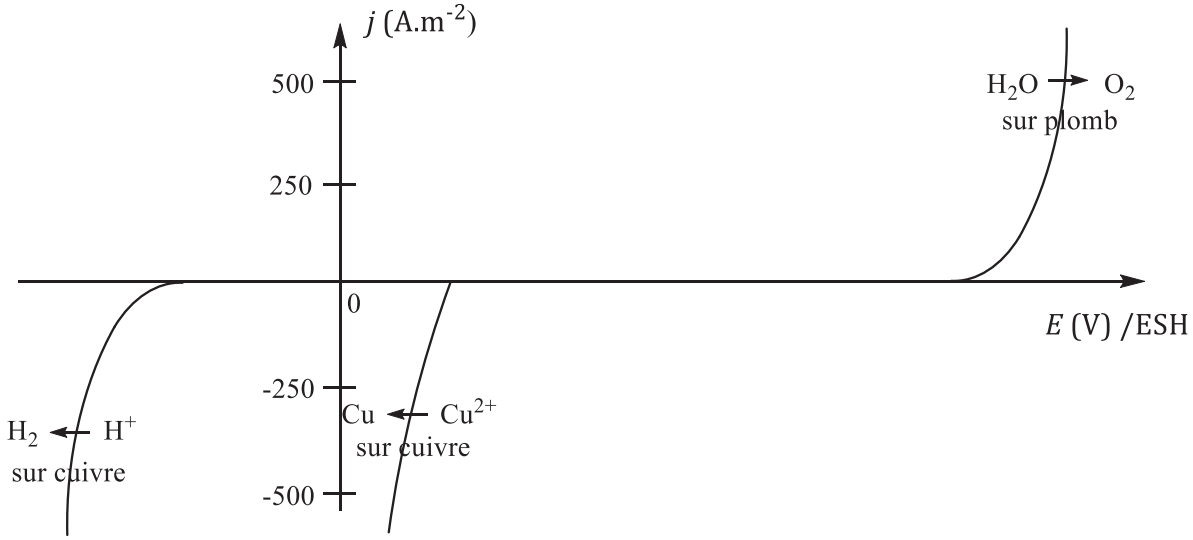
Les potentiels électriques *E* sont exprimés en volt et les valeurs sont données par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

La convention de tracé des frontières est une concentration molaire à $10^{-2}\,mol.L^{-1}$ pour chaque espèce dissoute.



DOCUMENT 3 – ALLURE DES COURBES COURANT – POTENTIEL

On donne ci-après l'allure des courbes courant surfacique – potentiel pour l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre entre anode en plomb et cathode en cuivre en milieu acide sulfurique.



Couple $Cu^{2+}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ rapide sur cuivre
Surtension anodique seuil du dégagement de dioxygène sur plomb : $0{,}60\,V$
Surtension cathodique seuil du dégagement de dihydrogène sur cuivre : $-0{,}50\,V$

Tournez la page S.V.P.

A1. Expliquer pourquoi l'acide sulfurique (H_2SO_4) n'est pas utilisé pour la lixiviation de minerais riches en carbonates comme les roches calcaires qui contiennent $CaCO_3$.

A2. Quel est l'intérêt de broyer fortement le minerai avant lixiviation ?

A3. Attribuer à chacun des domaines (A, B, C et D) du diagramme potentiel – pH du cuivre (**DOCUMENT 2**) l'espèce chimique du cuivre correspondante : $Cu_{(s)}$, $Cu_2O_{(s)}$, $Cu^{2+}{}_{(aq)}$, $Cu(OH)_{2(s)}$. Justifier brièvement l'attribution.

A4. Retrouver à partir du diagramme potentiel – pH la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $Cu^{2+}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ à $25\,°C$.

A5. Retrouver à partir du diagramme potentiel – pH la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_{2(s)}$ à $25\,°C$.

A6. Déterminer l'expression littérale du pH de limite de précipitation d'un hydroxyde métallique de type $M(OH)_z$ à partir d'une solution contenant des ions M^{z+} à la concentration C en fonction de la concentration C, de $pK_e = -\log K_e$ et $pK_s = -\log K_s$ où K_e et K_s désignent respectivement le produit ionique de l'eau et produit de solubilité de l'hydroxyde métallique $M(OH)_z$.

A7. À partir de la relation précédente, l'application numérique donne, à $25\,°C$ et en tenant compte des concentrations des ions en solution, les pH de limite de précipitation suivants : pour les ions Cu^{2+} : $pH = 4{,}2$; pour les ions Fe^{2+} : $pH = 6{,}5$; pour les ions Fe^{3+} : $pH = 1{,}6$. Pourquoi est-il nécessaire d'oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} avant ajout de chaux lors de l'étape de purification de la solution de sulfate de cuivre ?

A8. Commenter la valeur de pH utilisé en pratique pour réaliser la purification de la solution. On discutera d'une part de l'efficacité de l'étape de purification (on estimera la concentration résiduelle en ions fer en solution) et d'autre part de la consommation en acide sulfurique.

A9. Réaliser un schéma du montage utilisé lors de l'électroextraction du cuivre à partir de la solution acide de sulfate de cuivre. On précisera la cathode, l'anode ainsi que la polarité du générateur et le sens de passage du courant dans le circuit extérieur.

A10. Compléter le schéma précédent en indiquant les demi-équations d'oxydoréduction se produisant respectivement à l'anode et à la cathode et indiquer sur les courbes courant – potentiel (**DOCUMENT 3**) les conditions de fonctionnement de l'électrolyseur en tenant compte de la densité de courant utilisée.

A11. Expliquer pourquoi il est plus rentable d'un point de vue énergétique de réaliser l'électrolyse sur des solutions concentrées en ions Cu^{2+} plutôt que diluées.

A12. Justifier l'ordre de grandeur des tensions utilisées pour réaliser l'électroextraction du cuivre. On supposera qu'il est possible d'assimiler potentiel d'équilibre et potentiel standard.

A13. Relever dans la procédure d'hydrométallurgie les différentes références à la concentration à la solution d'acide sulfurique et expliquer son évolution au cours de la procédure. Proposer des équations de réaction pour chaque évolution.

B / STRUCTURE DU CUIVRE METALLIQUE ET ALLIAGES DU CUIVRE

Étude structurale du cuivre et de ses alliages

Le cuivre métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est $a = 3{,}62.10^{-10}\ m$. On supposera que le contact se fait entre atomes de cuivre supposés sphériques.

Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution, avec des métaux (or, argent, zinc, étain, nickel, etc.) et non-métaux (béryllium, silicium, arsenic, etc.).

B1. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre en complétant le schéma sur le **CAHIER REPONSES**. Donner la coordinence du cuivre.

B2. Exprimer le rayon métallique r_{Cu} du cuivre en fonction du paramètre de maille a puis le calculer.

B3. Déterminer la population de la maille puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue.

B4. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question **B1.**) les sites octaédriques en indiquant leur emplacement par une croix (×).
Faire de même pour les sites interstitiels tétraédriques. Pour plus de clarté on ne localisera qu'un seul des sites tétraédriques dont on indiquera l'emplacement par un losange (◆) sur le schéma.

B5. Déterminer en fonction du rayon métallique du cuivre r_{Cu} les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique.

Le shibuichi est un alliage de cuivre et d'argent d'origine japonaise utilisé historiquement pour la fabrication de katanas (sabres japonais) puis en orfèvrerie et bijouterie. Le nom « shibuichi » signifie en japonais « un quart » ce qui correspond aux proportions originelles de l'alliage : 1 part d'argent pour 3 parts de cuivre en masse, soit un pourcentage massique de 25 % d'argent et 75 % de cuivre.

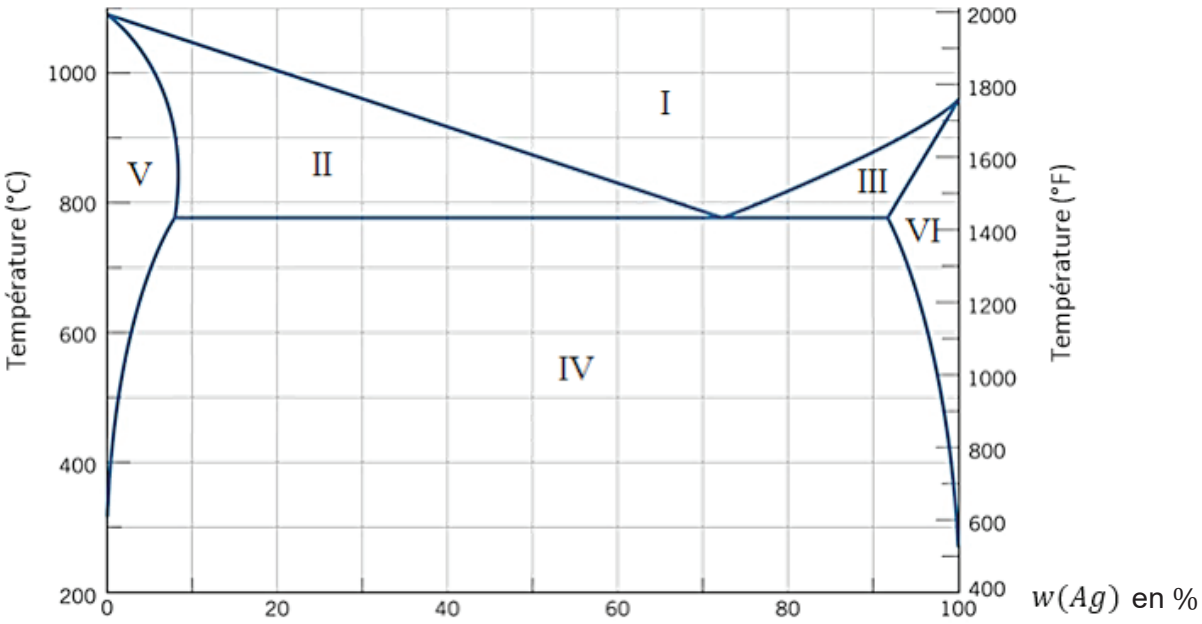
B6. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut $r_{Ag} = 144\ pm$, de l'insertion ou de la substitution potentielles (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre.

Étude du diagramme binaire cuivre – argent

Le diagramme binaire isobare solide-liquide cuivre – argent est donné dans le **DOCUMENT 4** sous une pression $P = 1{,}0.10^5$ Pa.
Le pourcentage massique en argent, noté $w(Ag)$ et exprimé en %, est représenté en abscisse. La température est portée en ordonnée à gauche en degré Celsius (°C) et à droite en degré Fahrenheit (°F).
Le cuivre et l'argent ne sont que partiellement miscibles à l'état solide mais totalement miscibles à l'état liquide.

Tournez la page S.V.P.

DOCUMENT 4 – DIAGRAMME BINAIRE ISOBARE CUIVRE – ARGENT



B7. Identifier pour chacune des zones du diagramme (**DOCUMENT 4**), notées I,II, III, IV, V et VI, le nombre de phases en équilibre et préciser leur(s) nature(s).

B8. Déterminer les coordonnées de l'eutectique. Préciser la propriété physique remarquable d'un mélange à cette composition. Qu'est-ce qui le distingue d'un corps pur ?

B9. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique pour des mélanges cuivre – argent soumis à un refroidissement à pression constante ($P = 1{,}0.10^5\ Pa$) à partir du mélange liquide pour les pourcentages massiques en argent suivants : $w(Ag) = 0\ \%$; $w(Ag) = 43\ \%$; $w(Ag) = 72\ \%$; $w(Ag) = 100\ \%$. On supposera que les transferts thermiques se déroulent à puissance constante.

On souhaite préparer un alliage shibuichi à partir d'une masse $m_1 = 100\ g$ d'argent pur et d'une masse $m_2 = 300\ g$ de cuivre pur. On porte l'ensemble à $T = 1100\ °C$ puis on refroidit lentement le mélange après homogénéisation.

B10. Donner la température d'apparition du premier cristal et déterminer sa composition en pourcentage massique.

B11. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 900\ °C$.

DONNÉES NUMÉRIQUES

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) :

H	O	S	Fe	Cu	Ag
1,0	16,0	32,1	55,8	63,6	107,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$

Données thermodynamiques à 25 °C :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0.10^{-14}$

pK_a de couples acido-basiques en solution aqueuse :

H_3O^+/H_2O	$CO_2, H_2O/HCO_3^-$	HCO_3^-/CO_3^{2-}	H_2O/HO^-
0	6,3	10,3	14

L'acide sulfurique H_2SO_4 est assimilé à un diacide fort.

Produits de solubilité K_s :

$Cu(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
$2{,}2.10^{-20}$	$4{,}9.10^{-17}$	$2{,}8.10^{-39}$

Données électrochimiques à 25 °C :

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9{,}65.10^4\ C.mol^{-1}$ $\qquad \alpha = \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} = 0{,}06\ V$

Potentiels standards d'oxydoréduction (à pH = 0) :

Couple Ox/Red	$H^+{}_{(aq)}/H_{2(g)}$	$Cu^{2+}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
$E°\ (V/ESH)$	0	+ 0,34	+ 1,23

Tournez la page S.V.P.

SECONDE PARTIE

SYNTHESE DU (−)-DIVERSONOL

Pour l'écriture de mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat peut utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques concernés. Des tableaux de données sont fournis en fin de sujet.

TBSCl	chlorotertiobutyldiméthylsilane	$(Me_3C)Me_2SiCl$
BuLi	butyllithium	$Me(CH_2)_3Li$
DMF	diméthylformamide	$HC(O)NMe_2$
BnCl	chlorure de benzyle	$C_6H_5CH_2Cl$
$[Pd(TFA)_2]$	trifluoroacétate de palladium (II)	$[Pd(CF_3CO_2)_2]$
$[Mn(OAc)_3] \bullet 2\ H_2O$	triacétate de manganèse (III) dihydraté	$[Mn(MeCO_2)_3] \bullet 2\ H_2O$
$[Ti(OiPr)Cl_3]$		$[Ti(OCHMe_2)Cl_3]$
LDA	diisopropylamidure de lithium	$Li^{\oplus}$, $(Me_2CH)_2N^{\ominus}$
LiHMDS	hexaméthyldisilylamidure de lithium	$Li^{\oplus}$, $(Me_3Si)_2N^{\ominus}$

TABLEAU 1 – Abréviations utilisées

Le (+)-diversonol **1** est un métabolite isolé à partir des champignons *Claviceps purpurea* et *Penicillium diversum*. Son squelette s'apparente à celui de l'acide sécalonique **2** – issu lui aussi de *Claviceps purpurea* – qui présente des propriétés antibactériennes, cytostatiques et anti-VIH.

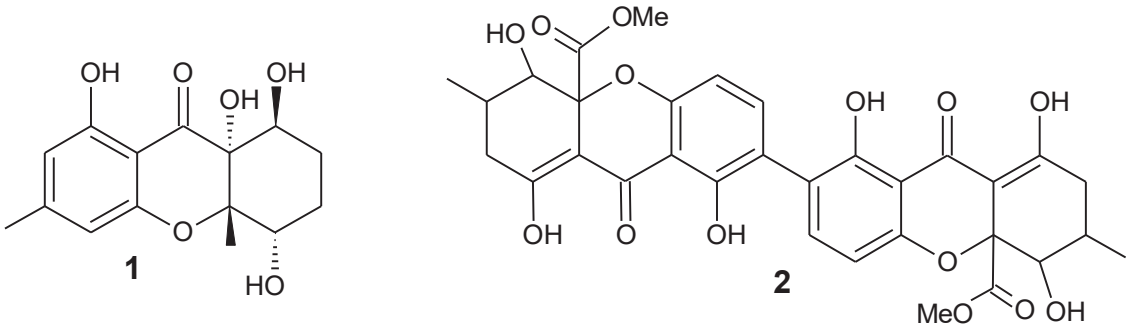
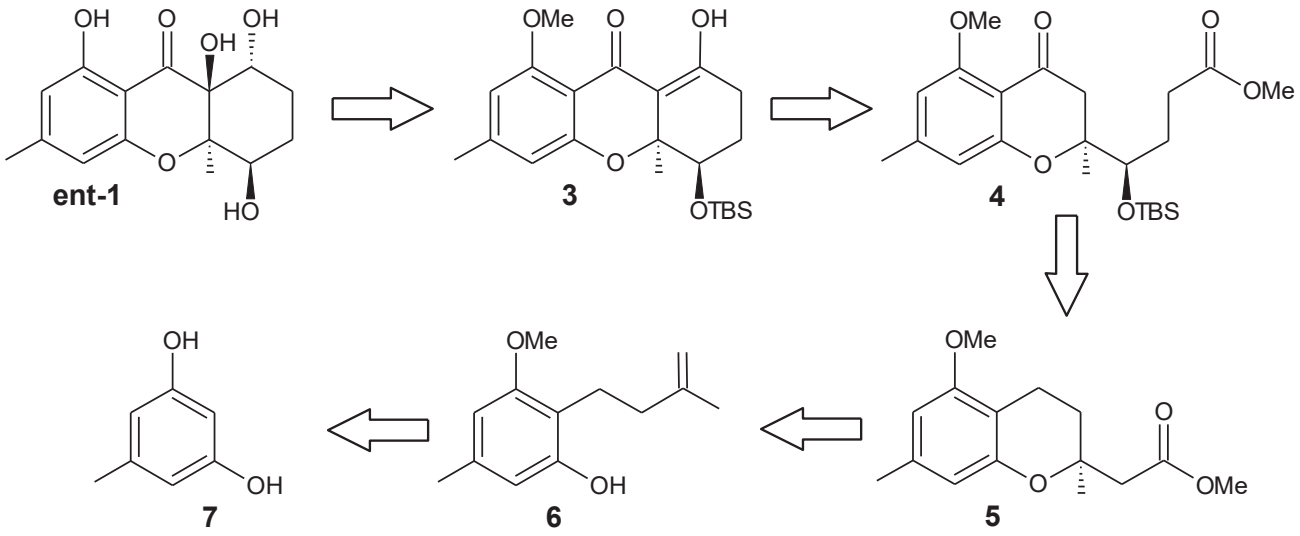


FIGURE 1

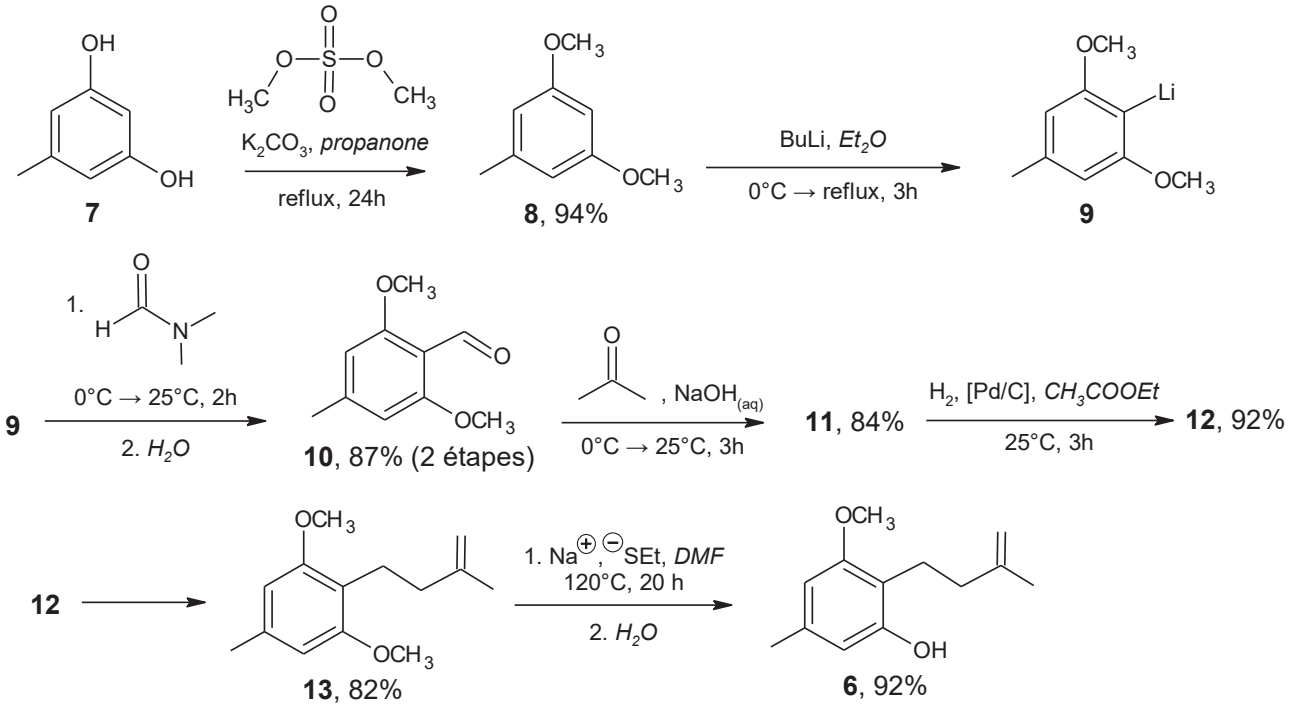
Ce problème étudie une synthèse totale et énantiosélective du (−)-diversonol **ent-1**, énantiomère du composé naturel **1**[1]. La synthèse proposée repose sur l'approche rétrosynthétique suivante (**SCHEMA 1**) :



SCHEMA 1

C / FORMATION DU COMPOSE 6

Le composé **6** est synthétisé en sept étapes à partir de l'orsinol **7** :



SCHEMA 2

[1] L. F. Tietze, L. Ma, S. Jackenkroll, C. Raith, D. A. Spiegl, J. R. Reiner, M. C. Ochoa Campos, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4876-4882.
L. F. Tietze, D. A. Spiegl, F. Stecker, J. Major, C. Raith ; C. Große, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8956-8963.

Tournez la page S.V.P.

DOCUMENT 5 – TRANSFORMATION 7 → 8 : MODE OPERATOIRE

Du sulfate de diméthyle Me_2SO_4 (54,0 mL, 72,4 g, 575 mmol) est ajouté goutte à goutte à un mélange d'orcinol **7** monohydraté (35,5 g, 250 mL, 250 mmol) et de carbonate de potassium anhydre K_2CO_3 (70,0 g, 507 mmol) dans la propanone (500 mL) à température ambiante. Le mélange obtenu est chauffé à reflux pendant 24 h avant que le sulfate de diméthyle en excès ne soit éliminé par l'addition d'une solution concentrée d'ammoniac NH_3 (25 mL). Après refroidissement, le mélange est filtré et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est dilué dans l'eau (400 mL) et dans l'éthoxyéthane Et_2O (100 mL), les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite à l'éthoxyéthane (2 × 100 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (100 mL), par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 3 mol.L^{-1} (2 × 100 mL) et par une solution saturée en chlorure de sodium NaCl (100 mL) avant d'être séchées par un sel inorganique anhydre. Après évaporation du solvant et distillation sous pression réduite, le composé **8** est obtenu sous forme d'un liquide incolore (35,8 g, 235 mmol, 94%).

Le sulfate de diméthyle Me_2SO_4 est un agent méthylant ayant la même réactivité que l'iodométhane CH_3I et générant à l'issue de la synthèse des ions sulfate SO_4^{2-}.

C1. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **8** à partir du sulfate de diméthyle Me_2SO_4 et de l'orsinol **7** en spécifiant le rôle du carbonate de potassium K_2CO_3.

C2. Dans le mode opératoire précédent (**DOCUMENT 5**), préciser :
a. le rôle du lavage à l'eau ;
b. le rôle du lavage à la solution d'hydroxyde de sodium ;
c. le rôle du lavage à la solution saturée en chlorure de sodium.
Proposer un sel inorganique anhydre permettant de sécher la phase organique.

C3. Indiquer quelle observation en spectroscopie IR permet de vérifier que la transformation **7** → **8** a bien eu lieu.

Les organolithiens RLi ont une réactivité apparentée à celles des organomagnésiens mixtes RMgX.

C4. Préciser quelle propriété du butyllithium est exploitée lors de la transformation **8** → **9**.

C5. Préciser quelle propriété de l'organolithien **9** est exploitée lors de la transformation **9** → **10**.

La pureté du composé **11** est vérifiée par spectroscopie RMN ^1H dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$ à 300 MHz. Les caractéristiques du spectre obtenu sont données dans le **TABLEAU 2**. Sur ce spectre deux singulets de déplacements chimiques égaux à 2,36 ppm se superposent.

protons	δ (ppm)	multiplicité	constante de couplage	intégration
H_1	2,36	singulet		3 H
H_2	2,36	singulet		3 H
H_3	3,86	singulet		6 H
H_4	6,38	singulet		2 H
H_5	7,12	doublet	J = 16,7 Hz	1 H
H_6	7,96	doublet	J = 16,7 Hz	1 H

TABLEAU 2

C6. Proposer une formule topologique pour le composé **11**. Écrire le mécanisme réactionnel rendant compte de sa formation.

C7. À l'aide des tables RMN ^{1}H, attribuer chacun des signaux aux protons du composé **11** et montrer que la réaction dont il est issu est stéréosélective.

C8. Proposer une formule topologique pour le composé **12**.

Le composé **11** présente sur son spectre d'absorption IR une bande de vibration à 1677 cm^{-1} ; pour le composé **12** une bande de vibration analogue apparaît pour un nombre d'onde de 1704 cm^{-1}.

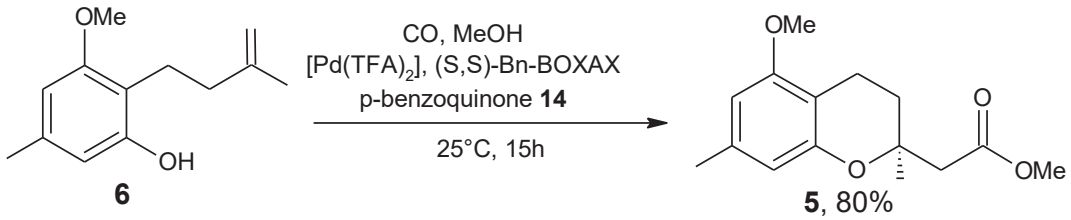
C9. Commenter cette observation.

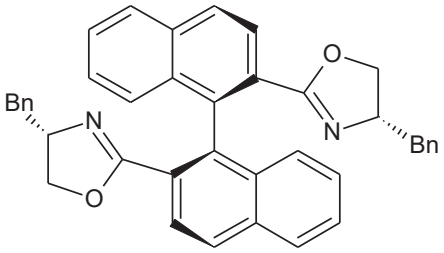
C10. Donner la formule d'un réactif permettant de réaliser la transformation **12** → **13** et nommer la réaction correspondante. Proposer une méthode pour préparer ce réactif.

C11. Détailler le mécanisme réactionnel rendant compte de la transformation **13** → **6** et, sachant qu'il s'agit d'un solvant polaire aprotique, justifier le choix du DMF (diméthylformamide) comme solvant pour cette transformation.

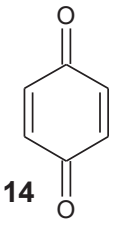
D / A PROPOS DU PROCEDE WACKER

Le composé **5** est obtenu à partir du composé **6** grâce à une réaction dérivée du procédé WACKER :





(S,S)-Bn-BOXAX : ligand chiral noté **L***



SCHEMA 3

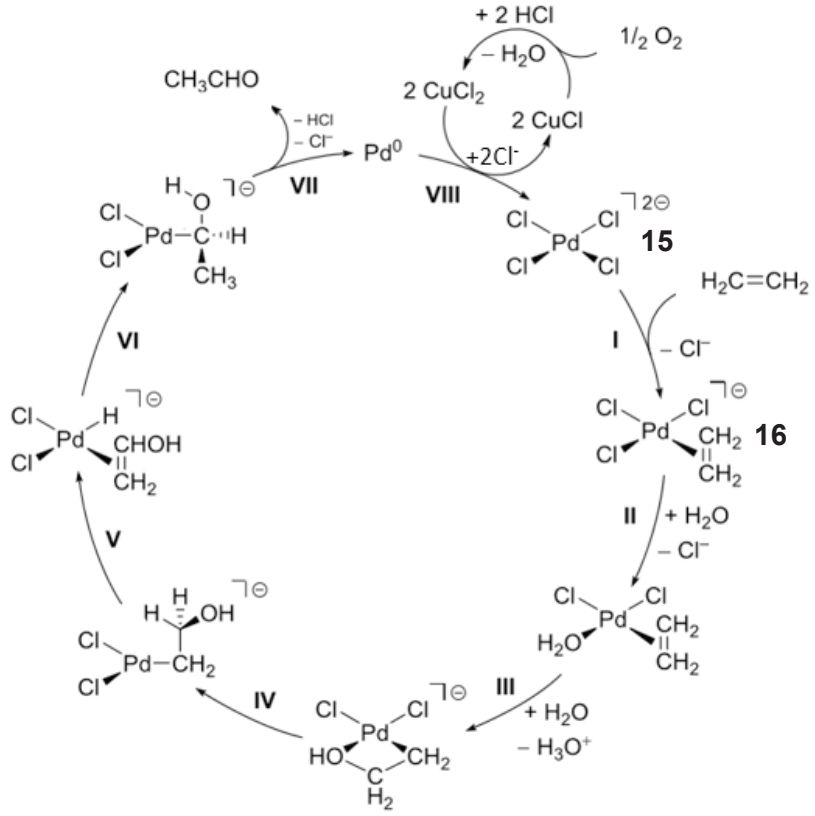
Dès 1894, F. C. PHILLIPS réalise la réaction stœchiométrique d'oxydation aérobie de l'éthène en éthanal par le chlorure de palladium (II) $PdCl_2$. Cette réaction a été ensuite perfectionnée dans l'industrie par l'ajout de chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ donnant naissance au procédé WACKER décrit par l'équation de réaction :

$$C_2H_{4(g)} + ½\ O_{2(g)} = CH_3CHO_{(g)} \qquad \Delta_r H°(25°C) = -218\ kJ.mol^{-1}$$

Le cycle catalytique rendant compte de la formation de l'éthanal décrit par le groupe de GODDARD[2] est représenté sur le **SCHEMA 4**. En solution aqueuse, $PdCl_2$ est sous la forme de $[PdCl_4]^{2-}$.

[2] J. A. Keith , R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12342-12343.

Tournez la page S.V.P.



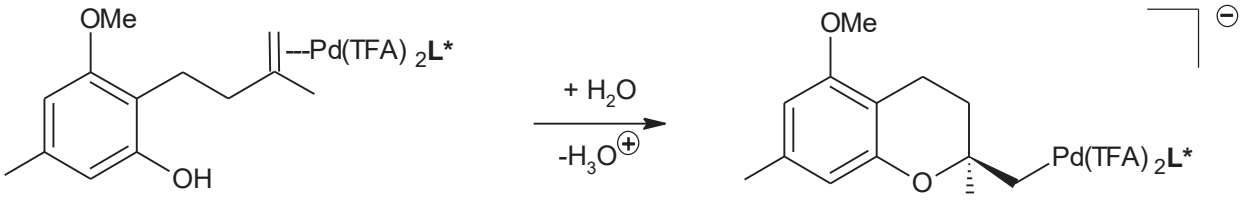
SCHEMA 4

D1. Indiquer l'intérêt d'introduire du chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ lors de la synthèse industrielle de l'éthanal.

D2. Nommer l'étape élémentaire **VI**.

D3. Déterminer la variation du nombre d'oxydation du palladium au cours de l'étape **VI**.

Lors de la synthèse du composé **5**, le catalyseur subit une réaction d'oxypalladation selon des étapes analogues aux étapes élémentaires **III** et **IV** présentées dans le cycle catalytique (**SCHEMA 4**). Le bilan de l'oxypalladation est décrit par le **SCHEMA 5**.



SCHEMA 5

D4. Justifier la formation d'un intermédiaire énantiopur à l'issue de l'oxypalladation alors que le composé **6** est achiral.

D5. Expliquer pourquoi la réaction d'oxypalladation ne peut pas être suivie d'une étape de β-élimination d'hydrure (aussi appelée extrusion ou élimination non réductrice) analogue à l'étape élémentaire **V**.

DOCUMENT 6 – A PROPOS DE LA SYNTHESE INDUSTRIELLE DE L'ETHANAL

Le procédé WACKER de production de l'éthanal $CH_3CHO_{(g)}$ à partir de l'éthène $C_2H_{4(g)}$ et du dioxygène $O_{2(g)}$ fut développé dans ses deux versions, l'une catalytique, l'autre stœchiométrique :
- la première, moins coûteuse en investissement puisque réalisée dans un réacteur unique, nécessite l'emploi de dioxygène pur, avec les problèmes de sécurité que pose son mélange avec l'éthène. L'oxydation s'effectue entre 120 °C et 130 °C sous 3 à 4 bar.
- la seconde, plus coûteuse en investissement, nécessite de résoudre le problème du pompage d'une suspension de métal et de sels dans une solution saline très corrosive ; elle permet, par contre d'utiliser l'air comme oxydant ; sa sélectivité est comparable à celle du procédé catalytique.[3]

D6. Pour justifier le choix d'une pression supérieure à la pression atmosphérique, montrer qu'une élévation de la pression contribue à optimiser la synthèse.

D7. Discuter du choix de la température.

D8. Prévoir s'il est préférable d'un point de vue thermodynamique d'utiliser de l'air ou du dioxygène pur.

Le complexe de ZEISE **16** qui intervient dans le cycle catalytique a été synthétisé dès 1830. Il présente une importance historique dans le domaine de la chimie organométallique puisqu'il s'agit d'un des premiers complexes connus où un alcène joue le rôle de ligand. On cherche à comprendre pourquoi la longueur de la liaison carbone-carbone est de 133,7 pm dans l'éthène libre alors qu'elle est de 137,5 pm dans le complexe de ZEISE.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment CH_2 coudé est obtenu à partir des orbitales atomiques 1s de l'hydrogène (Z=1) et 2s et 2p du carbone (Z=6) (**FIGURE 2**). E désigne l'énergie de ces orbitales moléculaires.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène est obtenu par l'interaction de deux fragments CH_2 coudés coplanaires (**FIGURE 3**). Le problème de la construction des orbitales moléculaires est simplifié en ne retenant que les interactions entre orbitales de fragment de même énergie.

[3] J. P. Schirmann, Techniques de l'Ingénieur **1987** référence : J5530.

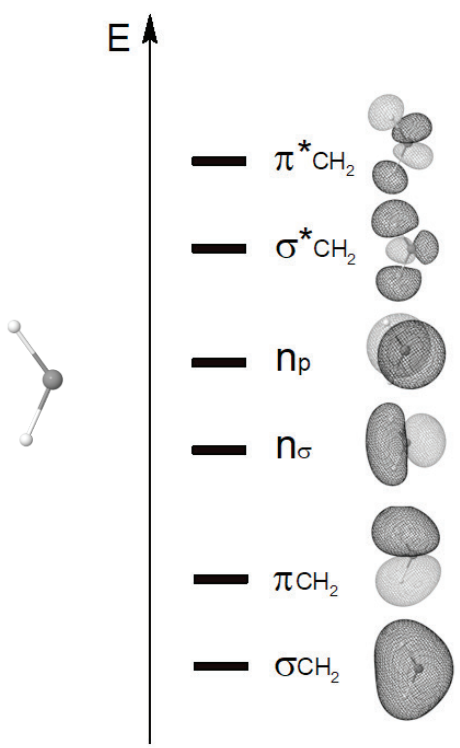


FIGURE 2

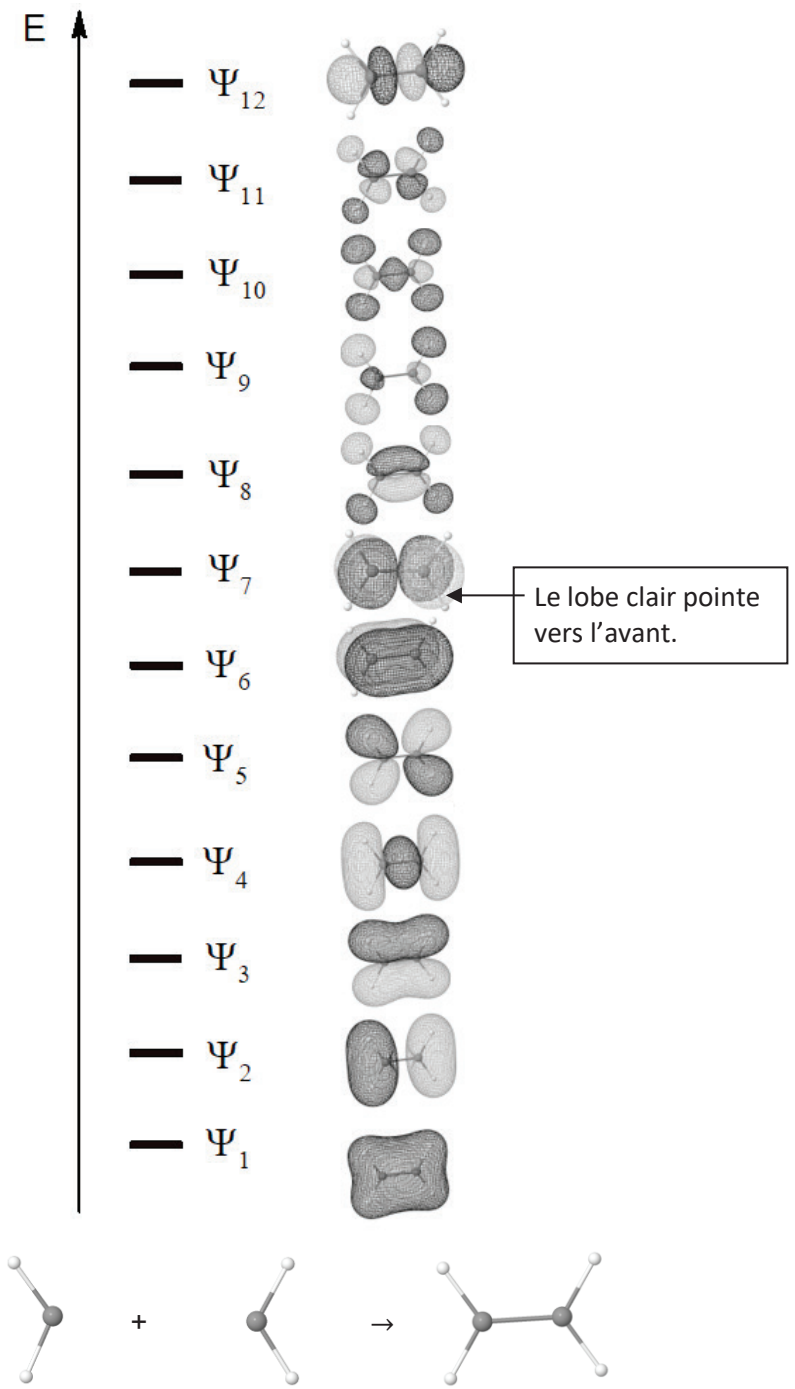


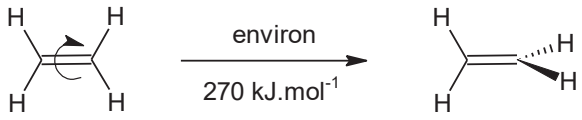
FIGURE 3

D9. Compléter le tableau ci-dessous en associant les orbitales moléculaires Ψ_1 à Ψ_{12} de l'éthène aux orbitales des fragments CH_2 coudés dont elles sont issues :

Orbitales des fragments CH_2	σ_{CH_2}	π_{CH_2}	n_σ	n_p	$\sigma^*_{CH_2}$	$\pi^*_{CH_2}$
Orbitale liante de l'éthène						
Orbitale antiliante de l'éthène						

D10. Indiquer la configuration électronique fondamentale de l'éthène et identifier l'orbitale haute occupée (HO) et l'orbitale basse vacante (BV).

Dans le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène, la liaison σ formée entre les deux atomes de carbone est convenablement décrite par l'orbitale Ψ_4 tandis que la liaison π est décrite par l'orbitale Ψ_6. Une propriété importante de la molécule d'éthène est l'existence d'une barrière énergétique de rotation importante autour de l'axe de la liaison carbone-carbone (**SCHEMA 6**).



SCHEMA 6

D11. Justifier la planéité de la molécule d'éthène.

On appelle « bloc d » l'ensemble des cinq orbitales moléculaires qui sont principalement développées sur les orbitales d du métal M.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du bloc d d'un complexe ML_3 en « T » peut être construit à partir de celui du complexe ML_4 de géométrie plan carré en éloignant à l'infini un des quatre ligands L et en prévoyant l'évolution des recouvrements liants ou antiliants.

D12. Compléter la **FIGURE 4** en ajoutant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du bloc d du complexe ML_3 en « T ».

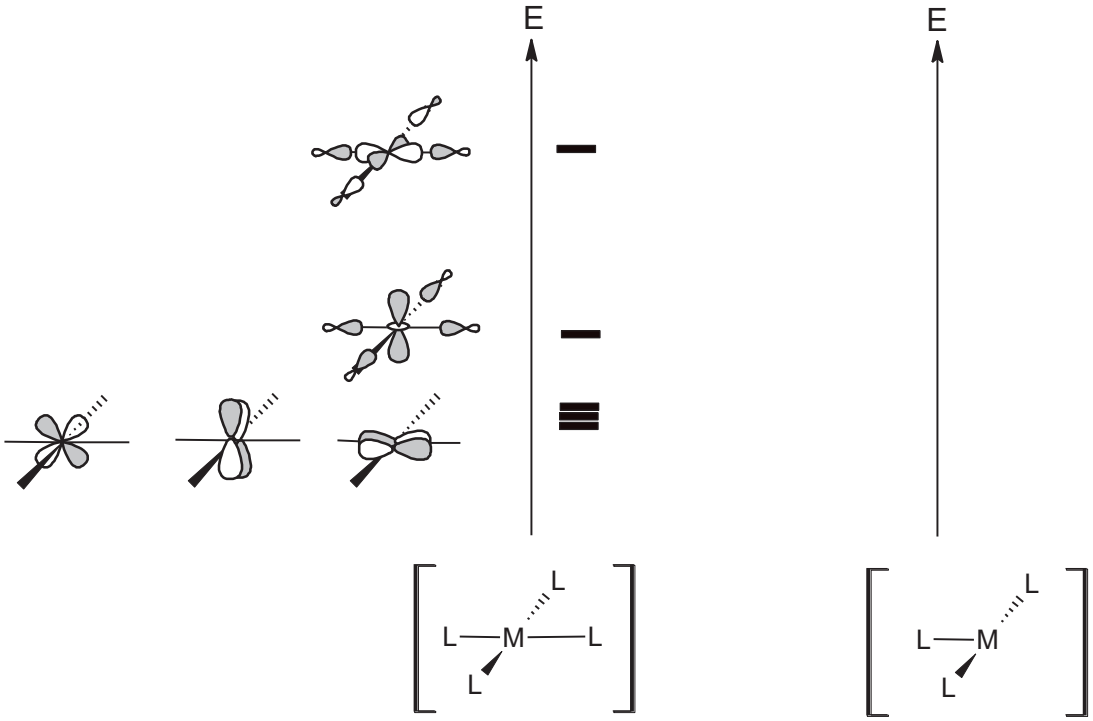


FIGURE 4

Le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant au bloc d du complexe de ZEISE **16** peut être construit par l'interaction des orbitales du bloc d du complexe ML_3 avec les orbitales haute occupée et basse vacante de l'éthène (**FIGURE 5**). Dans le cas du complexe de ZEISE **16**, les orbitales du bloc d du fragment ML_3 sont peuplées de 8 électrons alors que l'orbitale haute occupée de l'éthène est peuplée de 2 électrons.

Tournez la page S.V.P.

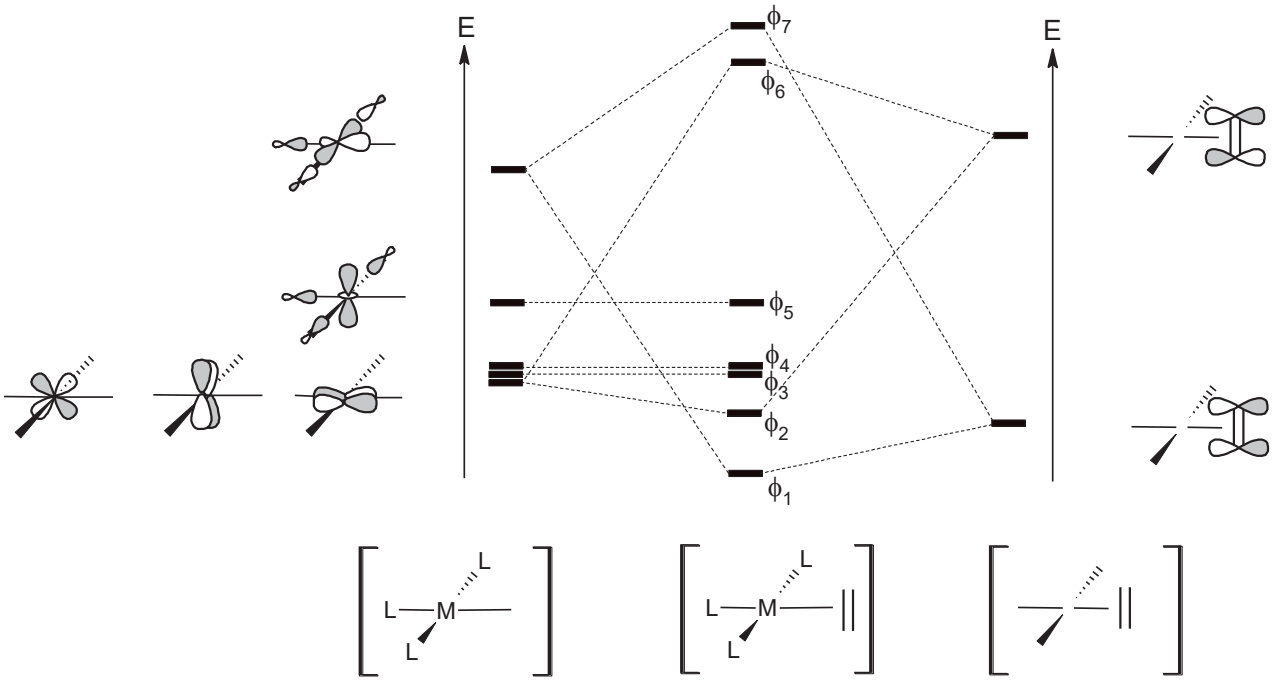


FIGURE 5

D13. Parmi les orbitales ϕ_1 à ϕ_7, indiquer celles qui sont peuplées puis représenter les orbitales ϕ_1 et ϕ_2. Expliquer soigneusement pourquoi la liaison carbone-carbone est plus courte dans l'éthène libre que dans le complexe de ZEISE **16**.

Une orbitale du bloc d du complexe $[PdCl_4]^{2-}$ **15** est représentée ci-dessous (**FIGURE 6**) :

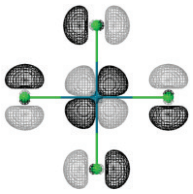
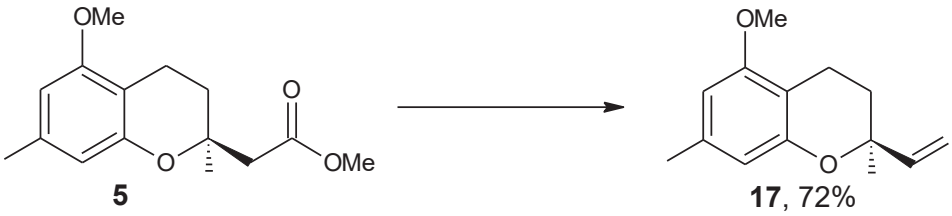


FIGURE 6

D14. Indiquer quelle propriété du ligand Cl a été négligée lors de la construction des orbitales du bloc d du complexe de ZEISE **16**.

E / SUITE DE LA SYNTHESE DU (−)-DIVERSONOL

Le dérivé éthylénique **17** est ensuite obtenu à partir du composé **5** (**SCHEMA 7**) :

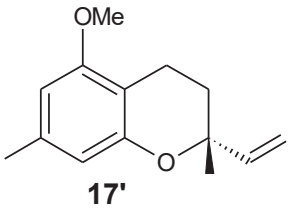


5 **17**, 72%

SCHEMA 7

E1. En évitant des traitements acides afin de conserver l'intégrité de l'étheroxyde cyclique, proposer une voie de synthèse du composé **17** à partir du composé **5**.

Le composé **17'** (**FIGURE 7**) a également été obtenu en synthèse[4]. Une de ses caractéristiques est son pouvoir rotatoire spécifique : la valeur publiée est $[\alpha]_D^{20} = +54{,}0$ (c = 2,18 g.mL^{-1}, $CHCl_3$).



17'

FIGURE 7

E2. Rappeler la signification des indice et exposant dans la notation $[\alpha]_D^{20}$. Rappeler à quelle unité est associée la valeur du pouvoir rotatoire spécifique précédemment citée.

Pour le composé **17**, la valeur publiée est $[\alpha]_D^{20} = -52{,}7$ (c = 1,50 g.mL^{-1}, $CHCl_3$).

E3. Commenter ce résultat.

Le composé **17** peut être converti en diols **18** et **18'** (**FIGURE 8**) par dihydroxylation de SHARPLESS avec un rendement de 93%.

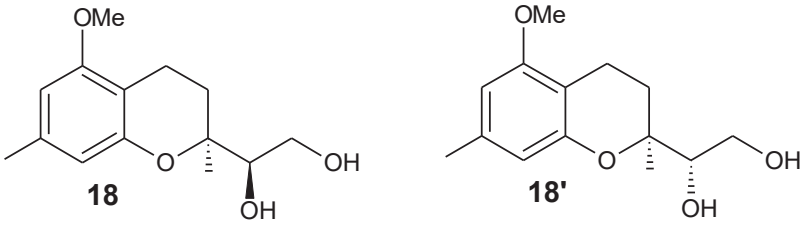
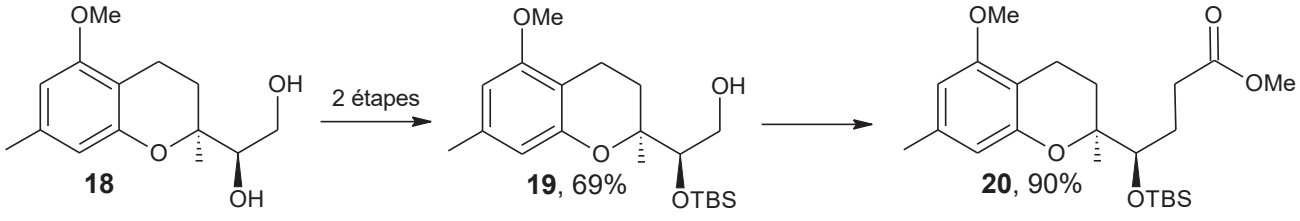


FIGURE 8

E4. Indiquer la relation d'isomérie entre les composés **18** et **18'** puis proposer une autre voie de synthèse des deux diols à partir du composé **17**.

Après protection d'un des groupes hydroxyle du composé **18** sous forme d'éther silylé, le composé **19** est converti en composé **20** (**SCHEMA 8**) :



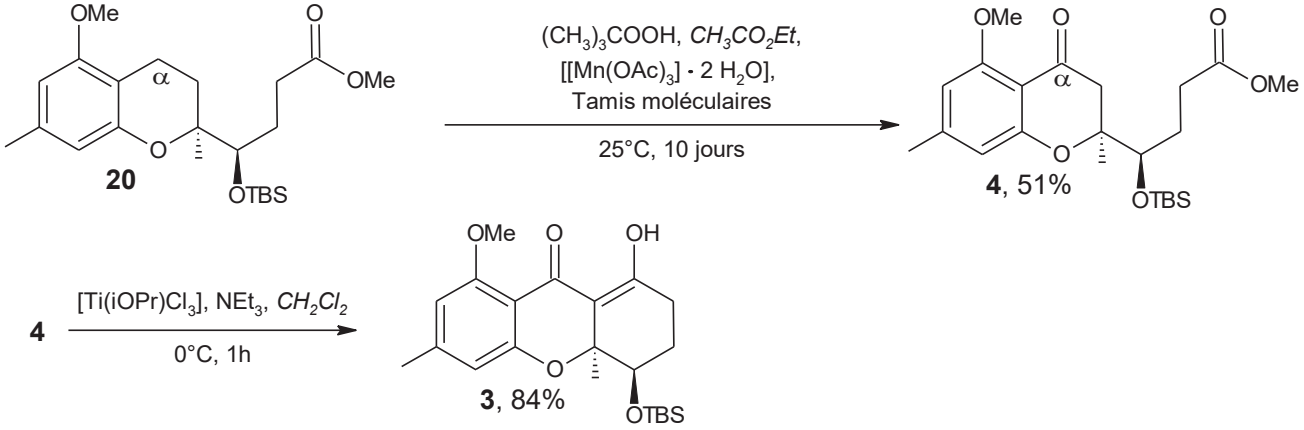
SCHEMA 8

E5. Proposer une voie de synthèse du composé **20** à partir du composé **19**.

[4] B. M. Trost, H. C. Shen, L. Dong, J.-P. Surivet, C. Sylvain *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11966-11983.

Tournez la page S.V.P.

Le composé **4** est obtenu à partir du composé **20** puis subit une cyclisation pour conduire au composé **3** (**SCHEMA 9**) :



SCHEMA 9

E6. En calculant la variation du nombre d'oxydation du carbone Cα en position benzylique, indiquer la nature de la transformation **20** → **4**.

La cyclisation **4** → **3** peut aussi être réalisée en milieu basique en utilisant une base forte comme le diisopropylamidure de lithium LDA ou l'hexaméthyldisilylamidure de lithium LiHMDS, ce qui conduit alors à des rendements plus faibles à cause de l'ouverture partielle de l'étheroxyde cyclique.

E7. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **4** → **3** réalisée en présence de LDA.

E8. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'ouverture partielle de l'étheroxyde **4** en milieu basique.

Le (−)-diversonol **ent-1** est alors obtenu à partir du composé **3** en quatre étapes qui ne sont pas décrites ici.

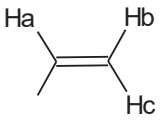
DONNEES NUMERIQUES

Couple acide/base	pK_A (à 25 °C)	Couple acide/base	pK_A (à 25 °C)
$CO_2, \boldsymbol{H}_2O$ / $HCO_3^{\ominus}$	6,3	$RC\boldsymbol{H}_2C(O)R'$/ $RC\boldsymbol{H}^{\ominus}C(O)R'$	20 – 21
$N\boldsymbol{H}_4^{\oplus}$ / NH_3	9,2	$RC\boldsymbol{H}_2CO_2R'$/ $RC\boldsymbol{H}^{\ominus}CO_2R'$	25
$PhO\boldsymbol{H}$ / $PhO^{\ominus}$	10,0	$C_6\boldsymbol{H}_6/C_6H_5^{\ominus}$	43
$\boldsymbol{H}CO_3^{\ominus}$ / $CO_3^{2\ominus}$	10,3	$R\boldsymbol{H}/R^{\ominus}$	40 – 60

TABLEAU 3 - Couples acido-basiques

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
$(C\boldsymbol{H}_3)_4Si$ (référence)	0	-$C\boldsymbol{H}$-$C(O)$-	2,2 – 2,7
-C-$C\boldsymbol{H}_3$	0,8 – 1	-$C\boldsymbol{H}$-O-	3,5 – 4,5
-O-$\boldsymbol{H}$ (alcool)	1 – 6 (large)	-$C\boldsymbol{H}$=$C\boldsymbol{H}$-	4,5 – 8,0
-$C\boldsymbol{H}$-C=C-	1,6 – 2,4	$C_{aromatique}$-$\boldsymbol{H}$	6,3 – 8,2
-$C\boldsymbol{H}$-$C_{benzénique}$	2,0 – 3,0	-$C\boldsymbol{H}O$ (aldéhyde)	9,5 – 9,9

TABLEAU 4 - TABLE DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{1}H



$J_{H_a/H_c} = 12 – 18$ Hz
$J_{H_a/H_b} = 6 – 12$ Hz
$J_{H_b/H_c} = 0 – 3$ Hz

TABLEAU 5 – CONSTANTES DE COUPLAGE EN RMN ^{1}H

Groupe fonctionnel	σ (cm^{-1})	Bande de vibration d'élongation
$\boldsymbol{O}$–$\boldsymbol{H}$ alcool ou phénol	3200 – 3600	Forte et large
$\boldsymbol{O}$–$\boldsymbol{H}$ acide	2500 – 3300	Forte et large
$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{O}$ acide carboxylique non conjugué	1710 – 1790	Forte
$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{O}$ ester non conjugué	1735 – 1750	Forte
$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{O}$ aldéhyde non conjugué	1720 – 1740	Forte
$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{O}$ cétone non conjuguée	1700 – 1725	Forte
$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}$ alcène non conjugué	1640 – 1690	Faible

TABLEAU 6 - Table de nombres d'onde de vibration en infrarouge

Fin de l'épreuve

Académie : Session : Modèle EN.

Examen ou Concours : Série* :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

L'usage de calculatrice est autorisé.

Cahier réponses

Épreuve de Chimie PC

Concours e3a – 2018

Toutes les réponses seront portées sur ce cahier de réponses à l'exclusion de toute autre copie

NE PAS DÉGRAFER

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

PREMIERE PARTIE

AUTOUR DU CUIVRE

A / HYDROMETALLURGIE DU CUIVRE

A1. Expliquer pourquoi l'acide sulfurique (H_2SO_4) n'est pas utilisé pour la lixiviation de minerais riches en carbonates comme les roches calcaires qui contiennent $CaCO_3$.

A2. Quel est l'intérêt de broyer fortement le minerai avant lixiviation ?

A3. Attribuer à chacun des domaines (A, B, C et D) du diagramme potentiel – pH du cuivre (**DOCUMENT 2**) l'espèce chimique du cuivre correspondante : $Cu_{(s)}$, $Cu_2O_{(s)}$, ${Cu^{2+}}_{(aq)}$, $Cu(OH)_{2(s)}$. Justifier brièvement l'attribution.

A4. Retrouver à partir du diagramme potentiel – pH la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple ${Cu^{2+}}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ à $25\ °C$.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

A5. Retrouver à partir du diagramme potentiel – pH la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_{2(s)}$ à 25 °C.

A6. Déterminer l'expression littérale du pH de limite de précipitation d'un hydroxyde métallique de type $M(OH)_z$ à partir d'une solution contenant des ions M^{z+} à la concentration C en fonction de la concentration C, de $pK_e = -\log K_e$ et $pK_s = -\log K_s$ où K_e et K_s désignent respectivement le produit ionique de l'eau et produit de solubilité de l'hydroxyde métallique $M(OH)_z$.

A7. À partir de la relation précédente, l'application numérique donne, à 25 °C et en tenant compte des concentrations des ions en solution, les pH de limite de précipitation suivants : pour les ions Cu^{2+} : $pH = 4{,}2$; pour les ions Fe^{2+} : $pH = 6{,}5$; pour les ions Fe^{3+} : $pH = 1{,}6$.
Pourquoi est-il nécessaire d'oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} avant ajout de chaux lors de l'étape de purification de la solution de sulfate de cuivre ?

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

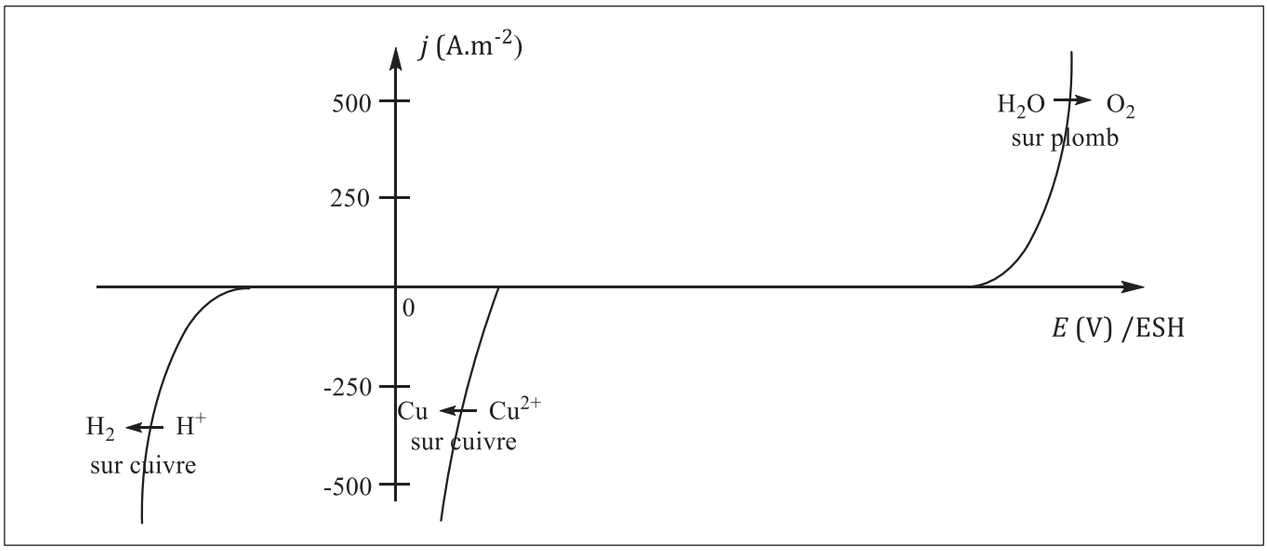
A8. Commenter la valeur de pH utilisé en pratique pour réaliser la purification de la solution. On discutera d'une part de l'efficacité de l'étape de purification (on estimera la concentration résiduelle en ions fer en solution) et d'autre part de la consommation en acide sulfurique.

A9. Réaliser un schéma du montage utilisé lors de l'électroextraction du cuivre à partir de la solution acide de sulfate de cuivre. On précisera la cathode, l'anode ainsi que la polarité du générateur et le sens de passage du courant dans le circuit extérieur.

A10. Compléter le schéma précédent (**A9.**) en indiquant les demi-équations d'oxydoréduction se produisant respectivement à l'anode et à la cathode et indiquer sur les courbes courant –

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

potentiel (**DOCUMENT 3**) reproduites ci-après les conditions de fonctionnement de l'électrolyseur en tenant compte de la densité de courant utilisée.



A11. Expliquer pourquoi il est plus rentable d'un point de vue énergétique de réaliser l'électrolyse sur des solutions concentrées en ions Cu^{2+} plutôt que diluées.

A12. Justifier l'ordre de grandeur des tensions utilisées pour réaliser l'électroextraction du cuivre. On supposera qu'il est possible d'assimiler potentiel d'équilibre et potentiel standard.

A13. Relever dans la procédure d'hydrométallurgie les différentes références à la concentration à la solution d'acide sulfurique et expliquer son évolution au cours de la procédure. Proposer des équations de réaction pour chaque évolution.

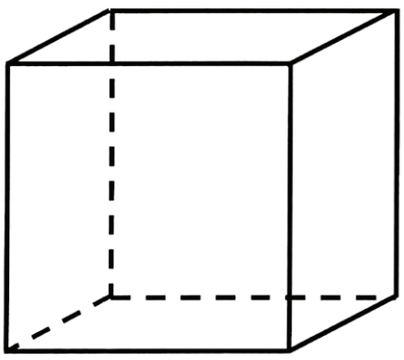
Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

B / STRUCTURE DU CUIVRE METALLIQUE ET ALLIAGES DU CUIVRE

Étude structurale du cuivre et de ses alliages

B1. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre en complétant le schéma suivant. Donner la coordinence du cuivre.



B2. Exprimer le rayon métallique r_{Cu} du cuivre en fonction du paramètre de maille a puis le calculer.

B3. Déterminer la population de la maille puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

B4. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question **B1.**) les sites octaédriques en indiquant leur emplacement par une croix (✖).
Faire de même pour les sites interstitiels tétraédriques. Pour plus de clarté on ne localisera qu'un seul des sites tétraédriques dont on indiquera l'emplacement par un losange (◆) sur le schéma.

B5. Déterminer en fonction du rayon métallique du cuivre r_{Cu} les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique.

B6. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut $r_{Ag} = 144\ pm$, de l'insertion ou de la substitution potentielles (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

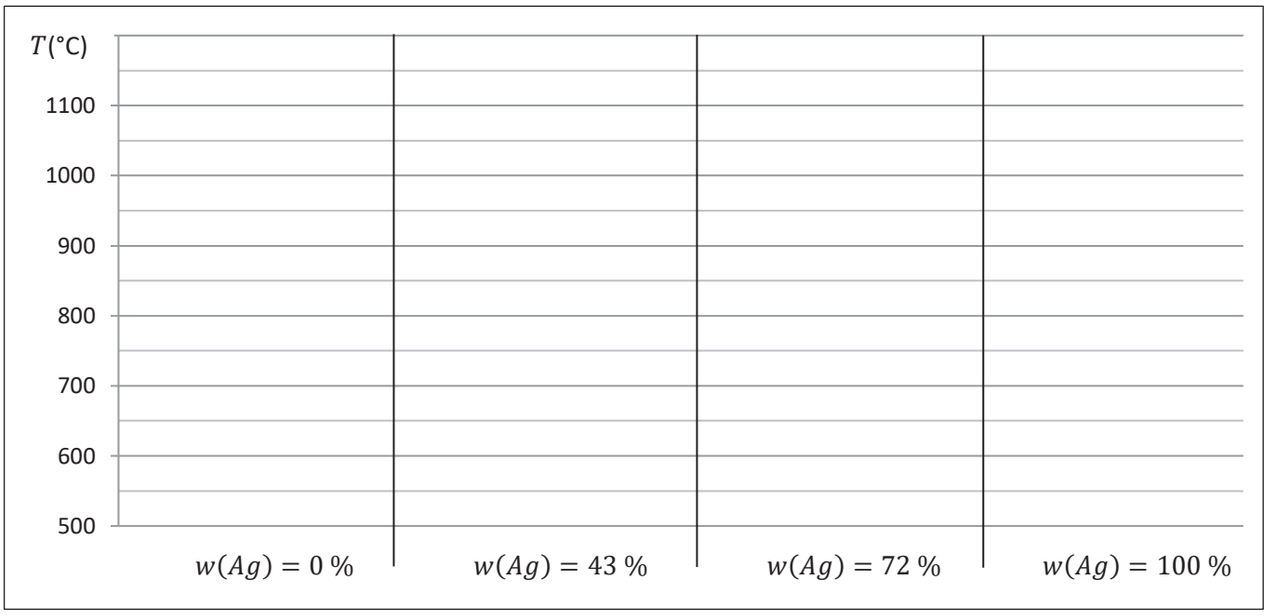
Étude du diagramme binaire cuivre – argent

B7. Identifier pour chacune des zones du diagramme (**DOCUMENT 4**), notées I,II, III, IV, V et VI, le nombre de phases en équilibre et préciser leur(s) nature(s).

B8. Déterminer les coordonnées de l'eutectique. Préciser la propriété physique remarquable d'un mélange à cette composition. Qu'est-ce qui le distingue d'un corps pur ?

B9. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique pour des mélanges cuivre – argent soumis à un refroidissement à pression constante ($P = 1{,}0.10^5\ Pa$) à partir du mélange liquide pour les pourcentages massiques en argent suivants : $w(Ag) = 0\ \%$; $w(Ag) = 43\ \%$; $w(Ag) = 72\ \%$; $w(Ag) = 100\ \%$. On supposera que les transferts thermiques se déroulent à puissance constante.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE



B10. Donner la température d'apparition du premier cristal et déterminer sa composition en pourcentage massique.

B11. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 900\ °C$.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

SECONDE PARTIE

SYNTHESE DU $(-)$-DIVERSONOL

C / FORMATION DU COMPOSE 6

C1. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **8** à partir du sulfate de diméthyle Me_2SO_4 et de l'orsinol **7** en spécifiant le rôle du carbonate de potassium K_2CO_3.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

C2. Dans le mode opératoire précédent (**DOCUMENT 5**), préciser :

a. le rôle du lavage à l'eau ;

b. le rôle du lavage à la solution d'hydroxyde de sodium ;

c. le rôle du lavage à la solution saturée en chlorure de sodium.

Proposer un sel inorganique anhydre permettant de sécher la phase organique.

C3. Indiquer quelle observation en spectroscopie IR permet de vérifier que la transformation **7** → **8** a bien eu lieu.

C4. Préciser quelle propriété du butyllithium est exploitée lors de la transformation **8** → **9**.

C5. Préciser quelle propriété de l'organolithien **9** est exploitée lors de la transformation **9** → **10**.

C6. Proposer une formule topologique pour le composé **11**. Écrire le mécanisme réactionnel rendant compte de sa formation.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

C7. À l'aide des tables RMN ^{1}H, attribuer chacun des signaux aux protons du composé **11** et montrer que la réaction dont il est issu est stéréosélective.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

C8. Proposer une formule topologique pour le composé **12**.

C9. Commenter cette observation.

C10. Donner la formule d'un réactif permettant de réaliser la transformation **12** → **13** et nommer la réaction correspondante. Proposer une méthode pour préparer ce réactif.

C11. Détailler le mécanisme réactionnel rendant compte de la transformation **13** → **6** et, sachant qu'il s'agit d'un solvant polaire aprotique, justifier le choix du DMF (diméthylformamide) comme solvant pour cette transformation.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D / A PROPOS DU PROCEDE WACKER

D1. Indiquer l'intérêt d'introduire du chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ lors de la synthèse industrielle de l'éthanal.

D2. Nommer l'étape élémentaire **VI**.

D3. Déterminer la variation du nombre d'oxydation du palladium au cours de l'étape **VI**.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D4. Justifier la formation d'un intermédiaire énantiopur à l'issue de l'oxypalladation alors que le composé **6** est achiral.

D5. Expliquer pourquoi la réaction d'oxypalladation ne peut pas être suivie d'une étape de β-élimination d'hydrure (aussi appelée extrusion ou élimination non réductrice) analogue à l'étape élémentaire **V**.

D6. Pour justifier le choix d'une pression supérieure à la pression atmosphérique, montrer qu'une élévation de la pression contribue à optimiser la synthèse.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D7. Discuter du choix de la température.

D8. Prévoir s'il est préférable d'un point de vue thermodynamique d'utiliser de l'air ou du dioxygène pur.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D9. Compléter le tableau ci-dessous en associant les orbitales moléculaires Ψ_1 à Ψ_{12} de l'éthène aux orbitales des fragments CH_2 coudés dont elles sont issues :

Orbitales des fragments CH_2	σ_{CH_2}	π_{CH_2}	n_σ	n_p	$\sigma^*_{CH_2}$	$\pi^*_{CH_2}$
Orbitale liante de l'éthène						
Orbitale antiliante de l'éthène						

D10. Indiquer la configuration électronique fondamentale de l'éthène et identifier l'orbitale haute occupée (HO) et l'orbitale basse vacante (BV).

D11. Justifier la planéité de la molécule d'éthène.

D12. Compléter la **FIGURE 4** en ajoutant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du bloc d du complexe ML_3 en « T ».

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

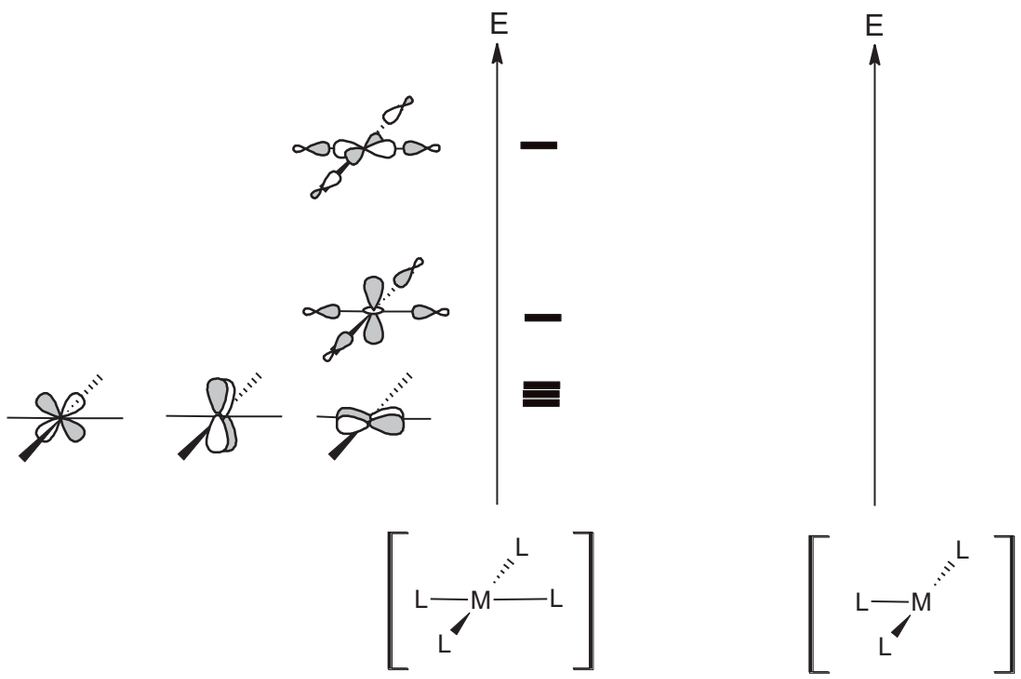


FIGURE 4

D13. Parmi les orbitales ϕ_1 à ϕ_7, indiquer celles qui sont peuplées puis représenter les orbitales ϕ_1 et ϕ_2. Expliquer soigneusement pourquoi la liaison carbone-carbone est plus courte dans l'éthène libre que dans le complexe de ZEISE **16**.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D14. Indiquer quelle propriété du ligand Cl a été négligée lors de la construction des orbitales du bloc d du complexe de ZEISE **16**.

E / SUITE DE LA SYNTHESE DU $(-)$-DIVERSONOL

E1. En évitant des traitements acides afin de conserver l'intégrité de l'étheroxyde cyclique, proposer une voie de synthèse du composé **17** à partir du composé **5**.

E2. Rappeler la signification des indice et exposant dans la notation $[\alpha]_D^{20}$. Rappeler à quelle unité est associée la valeur du pouvoir rotatoire spécifique précédemment citée.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

E3. Commenter ce résultat.

E4. Indiquer la relation d'isomérie entre les composés **18** et **18'** puis proposer une autre voie de synthèse des deux diols à partir du composé **17**.

E5. Proposer une voie de synthèse du composé **20** à partir du composé **19**.

E6. En calculant la variation du nombre d'oxydation du carbone Cα en position benzylique, indiquer la nature de la transformation **20** → **4**.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

E7. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **4** → **3** réalisée en présence de LDA.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

E8. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'ouverture partielle de l'étheroxyde **4** en milieu basique.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Courbes courant-potentiel
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Stéréochimie des molécules organiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc