

**CHIMIE**  
Durée : 3 heures 30 minutes

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.*

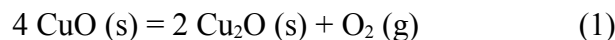
*Cette épreuve est constituée de deux problèmes totalement indépendants.*

## **Deux aspects de la chimie du cuivre**

Ce problème est constitué de deux parties totalement indépendantes traitant de la chimie du cuivre : étude thermodynamique de la dissociation de l'oxyde de cuivre (II) et dosage du cuivre (II) dans du bronze.

### **1. ÉQUILIBRE DE DISSOCIATION DE L'OXYDE DE CUIVRE (II)**

On s'intéresse dans cette partie à la dissociation de l'oxyde de cuivre (II) CuO en oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O et en dioxygène selon l'équation bilan (1).



L'oxyde de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (I) sont deux solides non miscibles, de volumes molaires négligeables, et le dioxygène est considéré comme un gaz parfait.

On donne  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

On donne les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à  $T = 1\,300 \text{ K}$  :

$$\Delta_r H_1^\circ (1\,300 \text{ K}) = 279 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^\circ (1\,300 \text{ K}) = 202 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

#### **1.1. Variance du système**

**1.1.1.** Calculer la variance  $\nu$  d'un système constitué par les deux oxydes de cuivre et le dioxygène à l'équilibre chimique.

**1.1.2.** Cette valeur de  $\nu$  est-elle modifiée si le système initial est constitué d'oxyde de cuivre (II) seul ?

**1.1.3.** En partant d'oxyde de cuivre (II) seul, l'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et le volume du système ?

**1.1.4.** En partant d'oxyde de cuivre (II) seul, l'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et la pression du système ?

#### **1.2. Constante d'équilibre et influence de $T$**

**1.2.1.** Calculer la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  (1 300 K) de la réaction (1).

**1.2.2.** À partir d'un état d'équilibre chimique d'un système fermé constitué des deux oxydes de cuivre et de dioxygène à une température  $T$  et sous une pression  $p$ , prévoir qualitativement comment évolue le système lors d'une augmentation de température à pression constante.

### 1.3. Influence de $p$

Dans un réacteur thermostaté à  $T = 1\ 300\ \text{K}$ , initialement vide de tout gaz, on introduit une quantité suffisante d'oxyde de cuivre (II) pour atteindre l'équilibre chimique correspondant à l'équation-bilan (1).

**1.3.1.** Quelle est alors la pression  $p$  dans le réacteur ? Calculer l'affinité chimique du système (que l'on notera  $A_1$ ).

On impose alors brutalement une pression  $p'$  différente de  $p$ , à température  $T = 1\ 300\ \text{K}$  constante.

**1.3.2.** Exprimer littéralement l'affinité chimique (que l'on notera  $A_2$ ) du système juste après cette variation de pression, avant que le système chimique n'ait eu le temps d'évoluer, en fonction des données utiles.

La pression  $p'$  est toujours imposée, on laisse le système évoluer.

**1.3.3.** Quel est l'état final du système, en fonction de la valeur de  $p'$  ?

**1.4.** On considère dans cette question un réacteur thermostaté à  $T = 1\ 300\ \text{K}$ , de volume  $V$ , initialement vide de tout gaz, dans lequel on introduit une quantité  $n$  d'oxyde de cuivre (II)  $\text{CuO}$  (s).

**1.4.1.** On prend ici  $V = 10,0\ \text{dm}^3$ .

**1.4.1.1.** En admettant que l'équilibre chimique correspondant à l'équation-bilan (1) soit atteint, quelle est la quantité de dioxygène formé ?

**1.4.1.2.** En déduire la valeur minimale  $n_{\min}$  de  $n$  pour atteindre l'équilibre chimique.

**1.4.2.** On prend ici  $V = 10,0\ \text{dm}^3$  et  $n = 5,00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$ .

**1.4.2.1.** L'équilibre chimique est-il atteint ? Décrire le système à l'état final (quantités de matière et pression).

**1.4.2.2.** On ajoute au système précédent  $n' = 1,00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$  d'oxyde de cuivre (I). Déterminer le nouvel état d'équilibre thermodynamique.

**1.4.2.3.** Même question en ajoutant au système de la question **1.4.2.1.**  $n' = 1,00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$  de dioxygène.

**1.4.3.** On introduit dans le réacteur de volume  $V$  variable  $n = 5,00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$  d'oxyde de cuivre (II). Tracer l'allure de la courbe donnant la pression  $p$  dans le réacteur à l'équilibre thermodynamique en fonction du volume  $V$  imposé (pour  $V$  variant de 0 à  $20\ \text{dm}^3$ ), en précisant les valeurs de  $p$  et  $V$  au(x) point(s) particulier(s).

## 2. DOSAGE DU CUIVRE PAR L'EDTA

On étudie dans cette partie le dosage du cuivre dans un échantillon de bronze (alliage cuivre-étain).

Données utiles pour cette partie :

$$E^\circ (\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) / \text{Hg} (\text{liq})) = 0,86 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) / \text{Sn} (\text{s})) = 0,01 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})) = 0,96 \text{ V}$$

$$\log \beta_1 (\text{CuY}^{2-}) = 18,8$$

$$\log \beta_1 (\text{HgY}^{2-}) = 21,9$$

$$\text{p}K_s (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,0$$

$$\text{p}K_s (\text{Sn}(\text{OH})_4) = 56,0$$

$$\text{p}K_A (\text{AcOH} / \text{AcO}^-) = 4,8$$

$$\text{p}K_A (\text{H}_4\text{Y} / \text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0$$

$$\text{p}K_A (\text{H}_2\text{Y}^{2-} / \text{HY}^{3-}) = 6,0$$

$$\text{p}K_i (\text{H}_2\text{O}) = 14,0$$

$$\text{p}K_A (\text{H}_3\text{Y}^- / \text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7$$

$$\text{p}K_A (\text{HY}^{3-} / \text{Y}^{4-}) = 10,3$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Sn}} = 118,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On prendra  $\ln 10 \cdot RT/F = 0,06 \text{ V}$ .

La notation  $\text{Y}^{4-}$  désigne le ligand éthylènediaminetétraacétate, souvent abrégé EDTA.

La notation  $\text{AcOH}$  désigne l'acide éthanoïque (acétique).

La notation  $\log$  désigne le logarithme décimal.

## 2.1. Mesure de $\text{pY}$ à l'aide de l'électrode $\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}$

**2.1.1.** Exprimer le potentiel d'un fil de platine plongeant dans du mercure liquide pur, au contact d'une solution aqueuse d'ions mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  en fonction de  $[\text{Hg}^{2+}]$ , concentration en ions mercure (II), et  $E^\circ (\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) / \text{Hg} (\text{liq}))$ .

**2.1.2.** Exprimer le potentiel d'un fil de platine plongeant dans du mercure liquide pur, au contact d'une solution aqueuse contenant le complexe  $\text{HgY}^{2-}$  à concentration  $C$  et des ions  $\text{Y}^{4-}$ , en fonction de  $C$ ,  $[\text{Y}^{4-}]$ ,  $\beta_1 (\text{HgY}^{2-})$  et  $E^\circ (\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) / \text{Hg} (\text{liq}))$ .

**2.1.3.** En déduire que la mesure du potentiel d'une électrode  $\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}$  donne accès à  $\text{pY} = -\log [\text{Y}^{4-}]$  : exprimer numériquement le potentiel  $E$  de cette électrode en fonction de  $\text{pY}$  et de la concentration  $C$  en complexe  $\text{HgY}^{2-}$ , supposée connue.

## 2.2. Dissolution du bronze dans l'acide nitrique

On considère un échantillon de bronze de masse  $m = 0,3972 \text{ g}$  contenant environ 80 % en masse de cuivre et 20 % d'étain. Cet échantillon est placé dans une fiole jaugée de 100 mL, il est totalement dissous dans environ 10 mL d'acide nitrique concentré et de l'eau est ajoutée jusqu'au trait de jauge. On appelle  $S$  la solution ainsi obtenue.

**2.2.1.** Écrire les équations-bilan des réactions entre l'acide nitrique et le cuivre, entre l'acide nitrique et l'étain.

**2.2.2.** Dans l'hypothèse où l'échantillon analysé contient exactement 80 % en masse de cuivre et 20 % d'étain, calculer les concentrations en ions métalliques dans la solution *S*.

**2.2.3.** Le dosage de la solution *S* est effectué en milieu tampon à pH = 4,8. Vérifier que le cuivre reste bien dissous à ce pH. Qu'en est-il de l'étain ?

### 2.3. Préparation du tampon

**2.3.1.** Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

**2.3.2.** Quel volume de soude à 5,00 mol.L<sup>-1</sup> faut-il ajouter à 100 mL d'acide acétique *AcOH* à 1,00 mol.L<sup>-1</sup> pour obtenir une solution tampon à pH = 4,8 ?

### 2.4. Dosage des ions cuivre (II)

On place  $V_1 = 20,0$  mL de solution *S* dans un bécher de 150 mL. Son pH est ajusté à 4,8 par ajout de 5,0 mL de solution tampon : le précipité blanc obtenu alors est filtré, lavé et de l'eau est ajoutée au filtrat pour atteindre  $V_2 = 50,0$  mL de solution, notée *S'*.

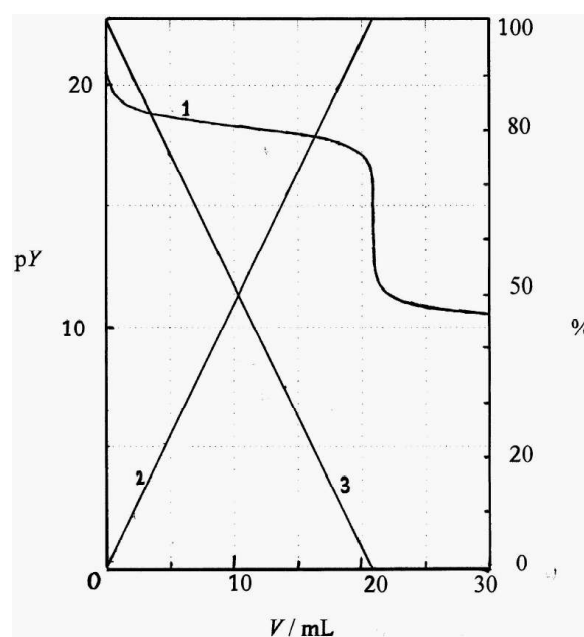
On dose  $V_0 = 20$  mL de solution *S'* par une solution de sel disodique de l'EDTA ( $H_2Y^{2-}$ ,  $2 Na^+$ ) de concentration  $C = 2,00 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, en présence d'une électrode  $HgY^{2-}/Hg$  afin de mesurer  $pY = -\log [Y^{4-}]$  à tout instant du dosage. La courbe de dosage ( $pY$  en fonction du volume  $V$  de  $H_2Y^{2-}$ ,  $2 Na^+$  ajouté) est donnée ci-contre.

Le saut de  $pY$  a lieu à l'abscisse  $V_{eq} = 20,8$  mL.

Courbe 1 :  $pY$

Courbe 2 : proportion (en pourcentage) de  $CuY^{2-}$  par rapport à la quantité initiale de cuivre

Courbe 3 : proportion (en pourcentage) de  $Cu^{2+}$  par rapport à la quantité initiale de cuivre



**2.4.1.** Lors du dosage des ions  $Cu^{2+}$  par l'EDTA, pourquoi faut-il éviter de se placer en milieu trop acide ou trop basique ?

**2.4.2.1.** Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage entre les ions  $Cu^{2+}$  et  $H_2Y^{2-}$ , en présence de *AcOH* et *AcO<sup>-</sup>* maintenant pH = 4,8. Calculer sa constante d'équilibre. Est-ce une bonne réaction de dosage ?

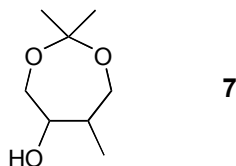
**2.4.2.2.** Quel point de la courbe permet de retrouver aisément la valeur de  $\beta_1 (CuY^{2-})$  ?

**2.4.3.** Quelle est la concentration en ions  $Cu^{2+}$  dans la solution *S'* ? En déduire la teneur exacte en cuivre dans l'échantillon de bronze étudié.



**1.2.2.** Dans la réaction étudiée à la question **1.2.1.**, quel est le rôle de l'ion hydroxyde ? En déduire, par analogie, la structure du (des) produit(s) ( $C_5H_{12}O$ ) obtenu(s) lors de la réaction entre **5** et le bromure de méthylmagnésium suivie d'hydrolyse.

**1.2.3.** En déduire une méthode d'obtention de l'hydroxycétal **7** (de structure donnée ci-dessous) à partir de **4** (on ne se préoccupera pas de la stéréochimie de ce produit).



### 1.3. Réarrangement en hydroxycétal **3**

**1.3.1.** En milieu acide, le composé **7** se réarrange en son isomère **3**. Proposer un mécanisme pour cette réaction (passant par l'ouverture du cétal **7**).

**1.3.2.** Quel produit (contenant un cycle à six atomes) aurait-on aussi pu obtenir *a priori* lors de ce réarrangement ?

### 1.4. Identification de l'hydroxycétal par RMN

Le spectre de RMN du proton du composé **3** fait apparaître, entre autres :

- un doublet intégrant pour 3H de déplacement chimique  $\delta = 0,96$  ppm (noté *a*)
- un singulet intégrant pour 6H de déplacement chimique  $\delta = 1,36$  ppm (noté *b*)
- un multiplet mal résolu intégrant pour 1H de déplacement chimique  $\delta = 1,85$  ppm (noté *c*)
- un multiplet mal résolu intégrant pour 1H de déplacement chimique  $\delta = 4,12$  ppm (noté *d*)

Identifier les protons correspondant à ces quatre signaux dans la molécule **3**.

Rappel : déplacements chimiques de protons (indiqués en gras)

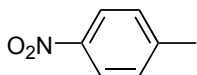
$H_3C-C$  :  $\delta = 1$  ppm environ

$H_3C-O$  :  $\delta = 4$  ppm environ

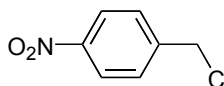
## 2. SYNTHÈSE D'UN PRÉCURSEUR DES MAYTANSINOÏDES **1**

### 2.1. Benzylation de l'hydroxycétal **3**

**2.1.1.1.** Proposer une synthèse du paranitrotoluène **8** à partir de benzène et de réactifs de votre choix, en justifiant votre méthode. Préciser les conditions opératoires et les éventuels catalyseurs.



**8**



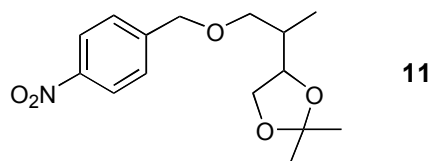
**9**

**2.1.1.2.** Proposer un mécanisme pour la première étape de cette synthèse.

Le paranitrotoluène **8** est transformé en chlorure de paranitrobenzyle **9** par une méthode que l'on n'étudiera pas ici.

**2.1.2.** Écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'hydroxycétal **3** et l'hydrure de sodium pour donner, entre autres, un anion que l'on notera **10**.

**2.1.3.** Par quel type de réaction cet anion **10** réagit-il avec le dérivé chloré **9** pour donner l'étheroxyde **11** ?

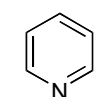


### 2.2. Hydrolyse

Quel produit ( $C_{12}H_{17}NO_5$ ), que l'on notera **12**, obtient-on par hydrolyse acide de **11** ? Cette réaction est habituellement équilibrée : comment rendre cette réaction quantitative ?

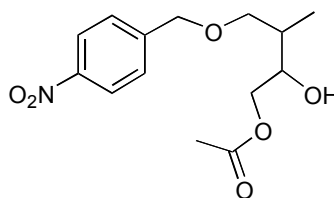
### 2.3. Acylation

Une solution de 1,199 g de **12** dans 15 mL de pyridine et 0,44 mL (0,469 g) d'anhydride éthanoïque est agitée pendant 48 heures à température ambiante, puis versée dans une solution aqueuse glacée d'acide chlorhydrique. Ce mélange est extrait par cinq fois 30 mL d'éther, et les phases organiques rassemblées sont lavées par deux fois 100 mL d'acide chlorhydrique dilué puis par trois fois 100 mL de solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ). La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après purification par chromatographie, on isole 1,150 g de composé **13**.



Pyridine

**13**



**2.3.1.** Quel est le but du traitement du mélange réactionnel par l'acide chlorhydrique ? Pourquoi faut-il que cette solution soit glacée ?

**2.3.2.** Qu'entend-on par « extraction à l'éther » ?

**2.3.3.** Quel est le but du lavage par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ? Pourquoi ne pas utiliser de la soude ?

**2.3.4.** Qu'est-ce qu'un « séchage sur sulfate de magnésium anhydre » ?

**2.3.5.** Rappeler le *principe* (et non la mise en œuvre détaillée) de séparation des constituants par chromatographie sur couche mince de silice.

**2.3.6.** Indiquer le mécanisme de la réaction entre **12** (que l'on abrègera  $R-OH$ ) et l'anhydride éthanoïque en présence de pyridine.

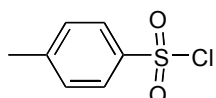
2.3.7. Proposer une justification de la régiosélectivité de cette réaction. Quel est le réactif en défaut ? En quoi est-ce utile ?

2.3.8. Quel est le rendement de cette étape ?

### 3. PRÉPARATION DE L'α-MULTISTRIATINE 2

#### 3.1. Passage au dérivé iodé

3.1.1. Donner la formule semi-développée du produit, que l'on notera **14**, obtenu par traitement de l'hydroxycétal **3** par le chlorure de tosyle (abrégé *Ts-Cl*) en présence de pyridine.



Chlorure de tosyle

3.1.2. Le produit **14** est mis à réagir avec de l'iodure de sodium pour donner le composé **15**. Quelle est la formule semi-développée de **15** ? Par quel type de mécanisme est-il obtenu ici ? Justifier.

3.1.3. Quel est l'intérêt du passage par le produit **14** ?

#### 3.2. Alkylation de la pentan-3-one

3.2.1. On introduit peu à peu de la pentan-3-one dans une solution (dans le tétrahydrofurane, THF) de diisopropylamide de lithium (LDA, base très forte que l'on notera  $B^-$ ,  $Li^+$ ) en excès, à basse température. Indiquer la formule semi-développée de l'anion organique  $E^-$  ainsi obtenu et donner l'équation-bilan de cette réaction.

3.2.2. Quelle réaction risquerait de se produire si on introduisait au contraire le diisopropylamide de lithium dans un excès de pentan-3-one, à température ambiante ?

3.2.3. On introduit ensuite, goutte à goutte et toujours à basse température, une solution de **15** dans le THF dans la solution contenant  $E^-$ . Indiquer la formule semi-développée du produit **16** ( $C_{13}H_{24}O_3$ ) ainsi obtenu et donner l'équation-bilan de cette réaction.

#### 3.3. Obtention de l'α-multistriatine 2

En présence d'eau acidulée, le composé **16** conduit à l'α-multistriatine **2** en perdant une molécule de propanone.

Interpréter cette transformation, en écrivant en particulier la structure d'un diol intermédiaire justifiant le passage de **16** à **2**.

Fin de l'épreuve