

**BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR
CHIMISTE**

Chimie

**Durée : 4 heures
Coefficient : 7**

Matériel autorisé :

Calculatrice de poche à fonctionnement autonome, sans imprimante et sans dispositif de communication externe (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 14 pages, numérotées de 1 à 14.

Les annexes, pages 6 sur 14, 7 sur 14 et 11 sur 14, sont à remettre avec la copie.

Code sujet : CHCHI – P/10

Les candidats peuvent commencer par la chimie générale et inorganique ou la chimie organique.
Il leur est conseillé de répartir équitablement leur temps de travail entre ces deux parties.

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

AUTOUR DU CUIVRE

DONNÉES (à 298 K):

Élément cuivre :

Symbole	Numéro atomique	Masse molaire atomique
Cu	29	$63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Élément étain :

Symbole	Rayon atomique
Sn	$1,51 \times 10^{-10} \text{ m}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constantes de formation globale des complexes :

Pour un équilibre de complexation $M(\text{aq}) + n L(\text{aq}) \rightleftharpoons ML_n(\text{aq})$, on note β_n la constante de formation globale.

Complexe	Constante de formation globale
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$\lg \beta_1 = 4,1$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$\lg \beta_2 = 7,6$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$\lg \beta_3 = 10,5$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\lg \beta_4 = 12,6$

Oxydo-réduction :

- **Couple** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}_{(s)}$: $E^\circ_1 = -0,15 \text{ V}$
- **Couple** $\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$: $E^\circ_2 = 0,82 \text{ V}$
- **Couple** $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

Données thermodynamiques à 298 K :

La pression standard vaut $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	O₂ (g)	Cu (s)	Cu₂O (s)
S° (J.K⁻¹.mol⁻¹)	205,0	33,2	93,1
Δ_fH° (kJ.mol⁻¹)			- 168,6

Les trois parties sont indépendantes

1. Structure de la matière

- 1.1. Énoncer la règle de Klechkowski. Donner la configuration électronique qui en découle dans le cas de l'atome de cuivre.
- 1.2. En fait, cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowski. Proposer une explication. Donner alors sa configuration électronique.
- 1.3. Donner la configuration électronique des ions Cu^+ et Cu^{2+} dans leur état fondamental.

1.4. Le bronze : alliage Cu-Sn

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est $a = 3,60 \times 10^{-10}$ m. On supposera que le contact se fait entre entités de cuivre supposées sphériques.

Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution.

- 1.4.1.
 - 1.4.1.1. Représenter le schéma de la maille du cuivre sur **l'annexe 1, page 6/14, à rendre avec la copie.**
 - 1.4.1.2. Calculer la masse volumique du cuivre.
 - 1.4.1.3. Établir la relation entre le rayon de l'atome de cuivre, r_{Cu} , et le paramètre a de la maille c.f.c.. Calculer r_{Cu} .
 - 1.4.1.4. Calculer la compacité du cristal.

1.4.2. Combien cette structure comporte-t-elle de sites octaédriques ; où se trouvent-ils ?
Quelle condition doit vérifier le rayon r_1 d'un atome étranger qui pourrait se loger dans ce site ?

1.4.3. Quel autre site cristallographique permettrait-il d'insérer un atome étranger ?
On admettra que ce site ne permet pas l'insertion d'un atome étranger de rayon supérieur à $r_2 = 0,289 \times 10^{-10}$ m.

1.4.4. L'étain peut être incorporé au cuivre pour former du bronze. Y-a-t-il substitution ou insertion ?

2. Le cuivre en solution

2.1. Complexation de l'ion Cu^{2+}

Les ions Cu^{2+} peuvent former avec l'ammoniac NH_3 quatre complexes : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Établir le diagramme de prédominance de ces différentes espèces en fonction de pNH_3 . On précise que $\text{pNH}_3 = -\lg [\text{NH}_3]$.

2.2. Hydrométallurgie du cuivre

La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie est une lixiviation acide ou basique, qui permet de solubiliser le cuivre. L'étude suivante se place dans le cadre d'une lixiviation ammoniacale.

Le diagramme $E = f(\text{pNH}_3)$ permet de définir les conditions de lixiviation. Il est fourni en **annexe 2, page 7/14, à rendre avec la copie.**

Ce diagramme a été établi pour une concentration totale en cuivre égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2.1. Afin de simplifier les calculs, on ne considèrera dans la suite que les espèces suivantes :

- espèce solide : Cu (s) ;
- espèces dissoutes : Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

2.2.1.1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément cuivre dans chacune des espèces chimiques précédentes.

2.2.1.2. Placer ces espèces sur le diagramme donné en **annexe 2, page 7/14**, après avoir simplement justifié leur position les unes par rapport aux autres.

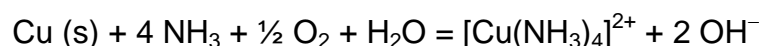
2.2.2. Calculer la valeur de pNH_3 sur la frontière correspondant à la droite verticale **(1)** du diagramme.

2.2.3. Déterminer à l'aide du diagramme donné en **annexe 2, page 7/14**, le potentiel standard E_4^o du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$.

2.2.4. Écrire l'équation de la demi-réaction redox entre l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ et le cuivre Cu (s) . Donner l'expression du potentiel E_a associé à ce couple redox en fonction de pNH_3 .

2.2.5. Calculer le potentiel standard E_5^o du couple redox $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

2.2.6. Lors d'une lixiviation ammoniacale, le processus peut se modéliser par l'équation suivante :



2.2.6.1. Calculer la valeur du potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions suivantes :

$P(\text{O}_2) = P^o$ et $\text{pNH}_3 = 0$, ce qui correspond à un pH égal à 11.

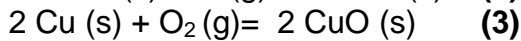
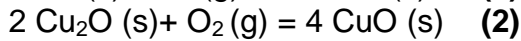
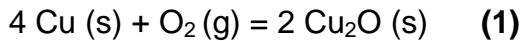
2.2.6.2. En s'aidant du diagramme, indiquer s'il est possible de procéder à la lixiviation du cuivre et donc de le solubiliser dans ces conditions.

3. Quelques réactions d'oxydation du cuivre

Le cuivre métallique solide peut s'oxyder au contact du dioxygène de l'air pour donner deux oxydes, CuO, oxyde de cuivre (II) et Cu₂O, oxyde de cuivre (I).

Les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et les entropies standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont considérées comme indépendantes de la température.

On considèrera les trois équilibres suivants :



3.1. Établir que l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction **(1)** en fonction de T est :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -337,2 + 0,1516 T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

3.2. Dans cette question, on s'intéresse à l'équilibre (2)

Pour l'équilibre (2), on indique que : $\Delta_r H_2^\circ = -292 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S_2^\circ = -220,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

3.2.1. Calculer la variance de cet équilibre et donner la signification de la valeur trouvée.

3.2.2. Définir la température d'inversion, T_i , puis la calculer pour cet équilibre.

3.2.3. Indiquer l'influence sur cette réaction, lorsque l'équilibre est atteint :

3.2.3.1. d'une élévation de température à pression constante ;

3.2.3.2. d'une augmentation de pression totale à température constante.

3.3. Dans cette question, on s'intéresse à l'équilibre (3)

3.3.1. Établir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ(T)$ de la réaction **(3)** en fonction de T . Commenter les signes de $\Delta_r H_3^\circ$ et $\Delta_r S_3^\circ$.

3.3.2. Exprimer la constante de la réaction (3) notée K_3° en fonction de $P(\text{O}_2)$ et P° .

3.3.3. Montrer que la constante de réaction K_3° peut se mettre sous la forme :

$$\ln K_3^\circ = A + \frac{B}{T}, \text{ en exprimant A et B en fonction de R, } \Delta_r H_3^\circ \text{ et } \Delta_r S_3^\circ.$$

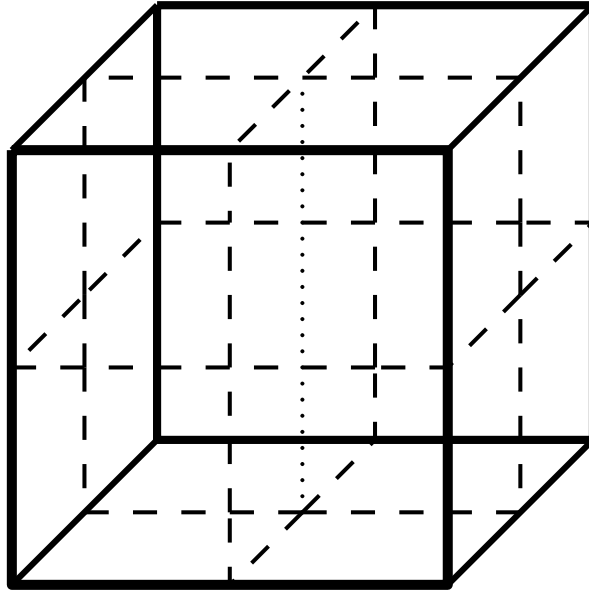
Calculer les valeurs numériques de A et B.

3.3.4. Calculer $P(\text{O}_2)$ à l'équilibre à 300 K.

Y-a-t-il oxydation du cuivre en oxyde de cuivre (II) dans les conditions usuelles ?

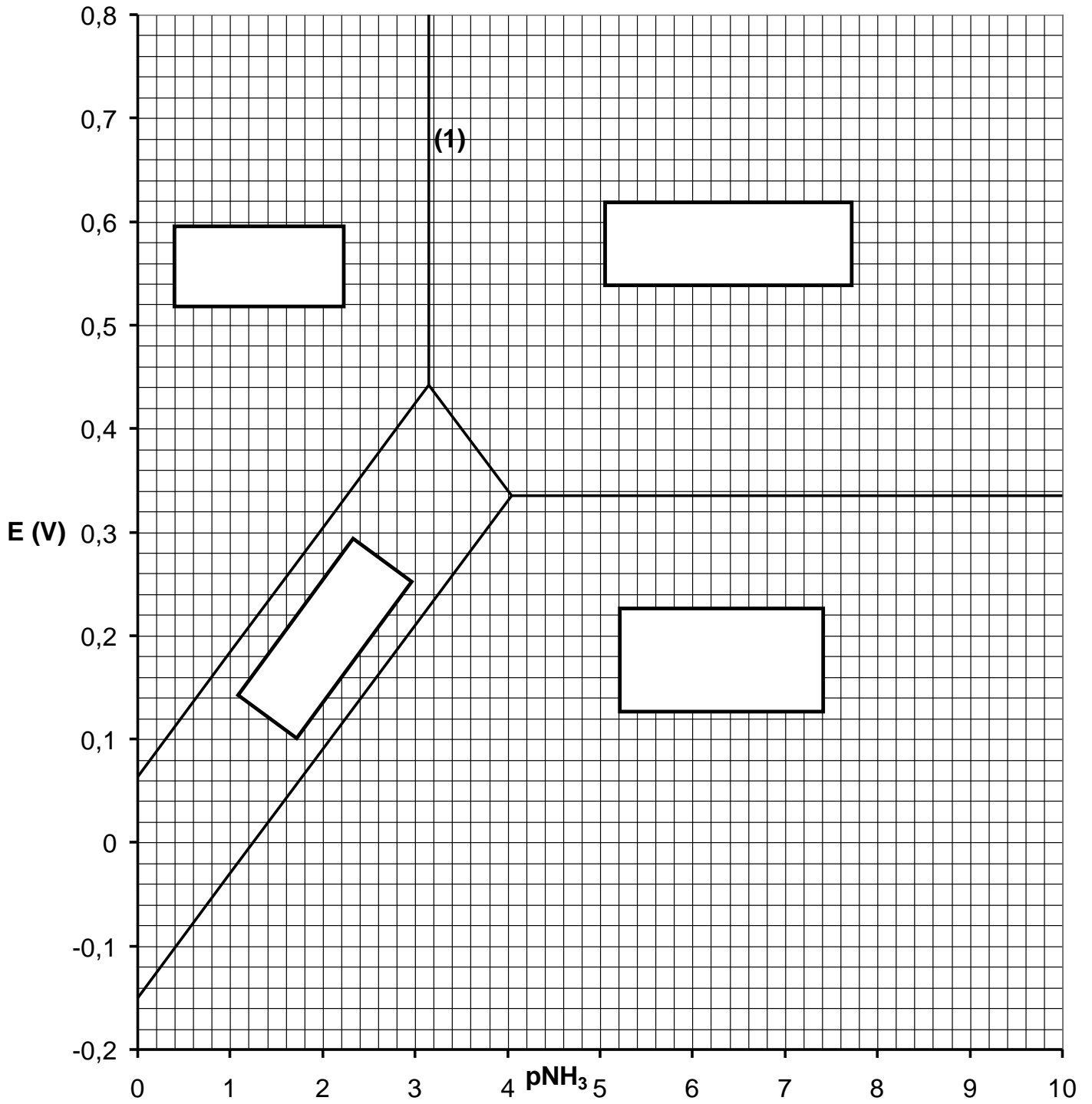
Annexe 1 (à rendre avec la copie)

Représentation de la maille élémentaire du cuivre.



Annexe 2 (à rendre avec la copie)

Diagramme $E = f(\text{pNH}_3)$ simplifié du cuivre



Autour des composés biologiques

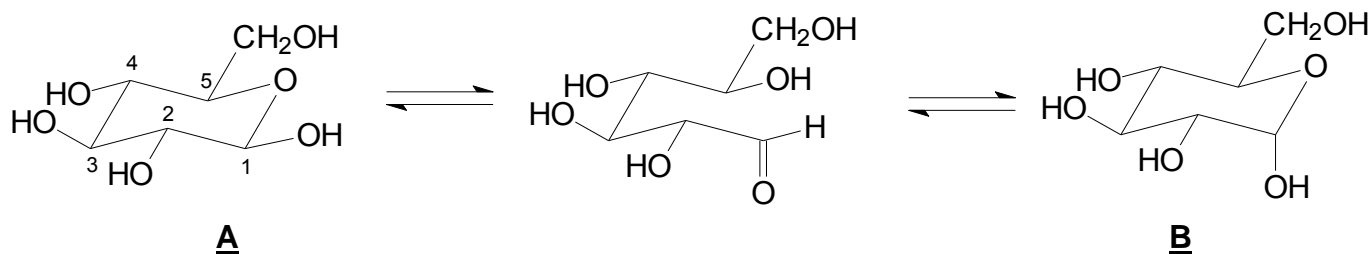
Les deux parties sont indépendantes.

1. Étude d'un glucide

Le glucose est un des glucides les plus importants et les plus répandus dans la nature. C'est un aldohexose synthétisé par exemple dans les feuilles des plantes à partir de dioxyde de carbone et d'eau.

On limitera l'étude au D-glucose, seul sucre existant dans la nature.

Le D-glucose adopte une conformation de type chaise et en solution, il existe trois formes en équilibre, par suite d'une réaction intramoléculaire appelée mutarotation :



1.1. Écrire l'équation de la réaction traduisant la synthèse d'une molécule de glucose dans une feuille de plante. Expliquer pourquoi cette réaction porte le nom de photosynthèse.

1.2. Le D-glucose est un aldohexose : préciser la signification du nom aldohexose et celle du terme D, en illustrant par une figure. Peut-on préciser le caractère dextrogyre ou lévogyre de ce glucide ?

1.3. Indiquer et nommer, sur la structure de la forme ouverte, les deux fonctions chimiques qui réagissent lors du passage de la forme ouverte aux formes cycliques **A** et **B**. Donner le nom de la nouvelle fonction créée.

1.4. Dessiner **A** et **B** en représentation de Newman, selon les axes $C_1 \rightarrow C_2$ et $C_5 \rightarrow C_4$. Indiquer alors, en justifiant la réponse, quelle est la forme prédominante.

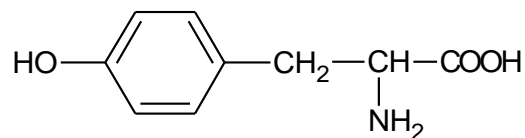
1.5. Indiquer si **A** et **B** sont des isomères de conformation ou de configuration ; justifier la réponse. Comment nomme-t-on ce type d'isomérisation, dans ce cas particulier ?

1.6. Déterminer, en nomenclature *R-S*, la configuration absolue de l'atome de carbone **1** dans les formes **A** et **B**, en expliquant la démarche suivie.

2. Synthèse d'un acide aminé

Ph représente le groupe phényle.

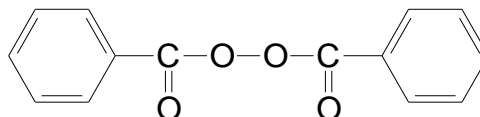
On veut synthétiser la **tyrosine**, un acide α -aminé essentiel, de formule :



Dans la suite, on pourra utiliser une écriture des molécules faisant apparaître des charges (zwitterion), si besoin est.

1. On traite tout d'abord l'aniline (phénylamine) par du chlorure d'éthanoyle en présence de pyridine, ce qui permet d'obtenir un solide **C**. Le spectre RMN ¹H de **C** présente un singulet à $\delta = 2,4$ ppm (3H) ; un massif complexe à $\delta = 7,3$ ppm (5H) et un singulet à $\delta = 8$ ppm (1H).
2. **C** est à nouveau traité par le chlorure d'éthanoyle, mais cette fois-ci, en présence de trichlorure d'aluminium anhydre ; on obtient **D** majoritairement.
3. **D** est ensuite hydrolysé en présence d'acide chlorhydrique concentré ; on obtient un composé ionique **E'**, qui donne **E** après neutralisation avec un excès de solution de soude.
4. **E** est soumis à l'action du tétrahydroborate de sodium pour donner **F** après hydrolyse. Le spectre IR de **F** présente deux bandes fines à 3400 et 3450 cm^{-1} et une bande large et arrondie vers 3300 cm^{-1} .
5. **F** est ensuite mis en présence d'acide phosphorique concentré à ébullition ; on obtient, après neutralisation, **G**, dont la formule semi-développée est donnée en **annexe 3, page 11/14**.
6. **G**, traité par le bromure d'hydrogène en présence de peroxyde de benzoyle, donne **H**.

On rappelle la formule du peroxyde de benzoyle :



7. **H** réagit avec le cyanure de potassium (KCN) ; on isole **I** après purification.
8. **I** est hydrolysé en milieu acide pour donner **J**, dont le spectre IR présente entre autres une bande fine et intense à 1700 cm^{-1} et une bande large et dentelée de 2800 à 3200 cm^{-1} .
9. **J** réagit ensuite avec le dibrome en présence de phosphore rouge pour donner **K** de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$.
10. **K** réagit avec le nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique à 5° C : on forme l'espèce intermédiaire **L'**, qui donne par la suite **L** et un dégagement gazeux lorsque la solution est progressivement réchauffée à 60° C.
11. **L** est mis en présence d'un courant gazeux d'ammoniac qui permet de récupérer, après purification, la **tyrosine**.

Questions

2.1. Donner les formules semi-développées des composés de **C** à **L**, en remplissant le tableau de résultats (**annexe 3 p. 11/14, à rendre avec la copie**).

2.2.1. Interpréter complètement le spectre RMN¹H de **C**.

2.2.2. Préciser le rôle de la pyridine lors de la formation de **C**; écrire l'équation de réaction correspondante.

2.3.1. Donner le nom et le mécanisme détaillé de la réaction de formation de **D**.

2.3.2. Justifier l'orientation de la réaction, ainsi que l'obtention de **D** majoritaire.

2.4.1. Interpréter les données du spectre IR de **F**.

2.4.2. Écrire l'équation de la réaction de **E** avec le tétrahydroborate de sodium.

2.4.3. Donner la formule d'un autre réactif utilisable pour transformer **E** en **F**. Préciser les conditions opératoires.

2.5. Donner le nom et le mécanisme détaillé de l'étape **G** à **H**.

2.6. Indiquer la structure et le nom de la fonction chimique mise en évidence grâce au spectre IR de **J**.

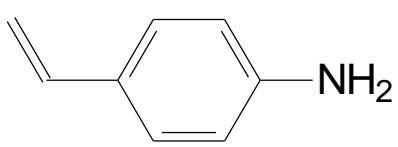
2.7.1. Écrire l'équation de la réaction conduisant de **K** à **L'**. Citer le nom de cette réaction.

2.7.2. Expliquer pourquoi on chauffe le mélange réactionnel pour obtenir **L** à partir de **L'**.

2.8. Indiquer le nombre de stéréoisomères de la tyrosine. Les représenter, en perspective de Cram, en donnant la configuration de chaque atome de carbone asymétrique et préciser la (les) relations (s) qui lie(nt) ces stéréoisomères.

2.9. Le spectre RMN¹³C de la tyrosine fait apparaître notamment un signal situé à $\delta = 180$ ppm. Attribuer ce signal.

ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)

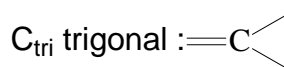
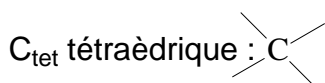
<u>C</u>	<u>D</u>
<u>E'</u>	<u>E</u>
<u>F</u>	<u>G</u> 
<u>H</u>	<u>I</u>
<u>J</u>	<u>K</u>
<u>L'</u>	<u>L</u>

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	<i>Déformation</i>	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	<i>Déformation</i>	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	<i>Déformation</i>	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (<i>E</i>) (<i>Z</i>)	<i>Déformation</i> <i>Déformation</i>	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
m-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F:fort ; m:moyen ; f: faible



SPECTROSCOPIE DE RMN ¹H

Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthine CH) en α ou en β de groupes caractéristiques.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-Cl	3,0-5,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,8	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons

Type de proton	δ (ppm)	Type de proton	δ (ppm)
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ph-H	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡CH	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH-	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
H-CO-O-	8,0	CHCl ₃	7,2
H-CO-N<	8,0	H ₂ O	≈ 5,0

SPECTROSCOPIE DE RMN DU ¹³C

Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone.

Type de carbone	δ en ppm	Type de carbone	δ en ppm
RCH ₃	5-35	RCH ₂ NH ₂	20-70
R ₂ CH ₂	15-50	RCH ₂ OH et RCH ₂ OR'	50-90
R ₃ CH	30-60	RNO ₂	60-80
R ₄ C	25-40	RC≡N	110-130
R ₂ C=CR ₂	100-150	RCONH ₂	150-170
RC≡CR'	50-95	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
aromatique	110-175	RCO ₂ R'	150-180
RCH ₂ I	10-40	RCO ₂ H	160-190
RCH ₂ Br	20-40	RCHO et RCOR'	190-220
RCH ₂ Cl	25-90		