
**Agrégation de Physique - Composition de
chimie.**

ANNÉE 2013-2014

Chaque problème contient plusieurs parties indépendantes repérées par des chiffres romains.

La partie A étudie les aspects physico-chimiques de deux techniques de raffinage du nickel. Elle porte essentiellement sur la thermodynamique pour la section A.I., sur l'électrochimie et l'oxydoréduction pour les sections A.II.2. et A.II.3.

La partie B porte sur la synthèse de l'aspartame par voie chimique et par catalyse enzymatique.

La partie C étudie quelques réactions classiques du méthanal en chimie organique.

Remarques importantes :

- Les données nécessaires à la résolution d'une partie d'un problème (repérée par un chiffre romain) sont placées au début de celle-ci.
- Du papier millimétré est mis à la disposition des candidats. S'il est utilisé, il devra être joint à la copie.

Le devoir est à rendre pour le 7 février.

TABLE DES MATIÈRES

A. Raffinage du Nickel	2
A.I Raffinage du nickel par carbonylation (procédé Mond)	2
A.I.1 Étude du nickel métallique	2
A.I.2 Étude du complexe	4
A.I.3 Étude thermodynamique de la réaction (1)	7
A.I.4 Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bars	9
A.II Raffinage du nickel par électrolyse	11
A.II.2 Fonctionnement de l'électrolyseur	12
A.II.3 Extraction des impuretés du bain électrolytique	14
B. Synthèse de l'aspartame	18
B.I Généralités	18
B.II Synthèse par voie chimique	21
B.III Synthèse par catalyse enzymatique	24
B.III.1 Étude expérimentale	25
B.III.2 Mécanisme	26
B.III.3 Validation du mécanisme	27
C. Quelques réactions du méthanal	28
C.I Synthèse de la bakélite	28
C.II Synthèse du tétrahydrofuranne	30
C.III Synthèse du pentaérythrol	31
A Réponse à la question A.II.3.d	33

A. RAFFINAGE DU NICKEL

A.I Raffinage du nickel par carbonylation (procédé Mond)

Données numériques :

On supposera les entropies et enthalpies standard de réaction constantes dans le domaine de température considéré.

On donne les enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard, S° , à 25 °C :

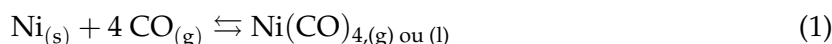
		Ni (s)	CO (g)	Ni(CO) ₄ (l)
$\Delta_f H^\circ$	(kJ.mol ⁻¹)	0	-111	-632
S°	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	198	320

Tableau 1

On donne :

- Température d'ébullition à la pression de 1 bar de Ni(CO)₄ (l), $T_{\text{éb}} = 43 \text{ °C}$;
- Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (supposée indépendante de la température) ;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Numéros atomiques : $Z(\text{Ni}) = 28$; $Z(\text{Fe}) = 26$; $Z(\text{Cr}) = 24$;
- Masse molaire du nickel : $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022.10^{23}$

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du nickel carbonyle (tétracarbonylnickel) Ni(CO)₄. Ce complexe se forme à température modérée et pression ordinaire par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel. Aucun autre métal n'est susceptible de réagir dans les mêmes conditions.



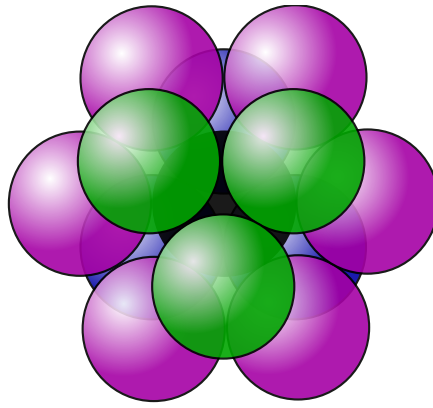
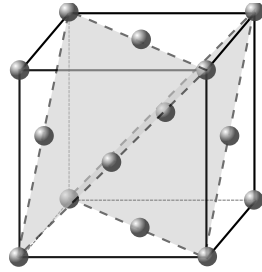
Après séparation, le nickel carbonyle est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9 %.

A.I.1 Étude du nickel métallique

Le nickel impur a une structure hexagonale. Une fois purifié, il possède une structure cubique à faces centrées.

A.I.1.a. Représenter une maille de nickel pur. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette dernière structure ?

Solution:



La coordinnence est de 12, Pour cela, il faut considérer les plans d'empilements qui correspondent aux grandes diagonales (en gris à gauche).

A.I.1.b. Le paramètre de maille est $a = 352,4$ pm. En déduire le rayon atomique du nickel.

Solution: Les atomes sont tangents selon la diagonale des faces :

$$4r_{\text{Ni}} = \sqrt{2}a \Leftrightarrow r_{\text{Ni}} = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2} \times 352,4}{4} = 125 \text{ pm} \quad (2)$$

A.I.1.c. Quelle est la compacité d'une telle structure ?

Solution: Il faut calculer le volume occupé par les atomes par rapport à celui de la maille, il y a 4 atomes dans la maille :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{\left(\frac{4r_{\text{Ni}}}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (3)$$

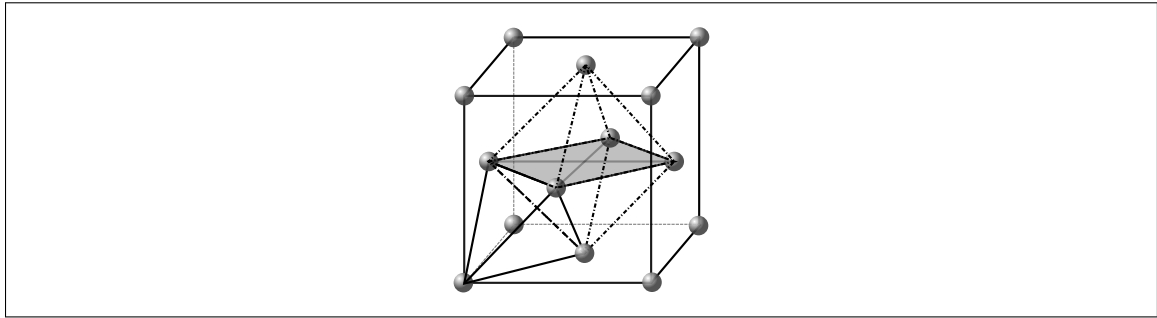
A.I.1.d. Calculer la masse volumique du nickel.

Solution:

$$\rho = \frac{4m_{\text{Ni}}}{a^3} = \frac{4M_{\text{Ni}}}{N_A a^3} = \frac{4 \times 58,69 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (352,4 \cdot 10^{-12})^3} = 8911 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4)$$

A.I.1.e. Quels types de sites interstitiels présentent cette structure ? Préciser, pour chaque type, la position et le nombre de sites.

Solution: Il y a 4 sites octaédriques au milieu de la maille et sur le milieu des arêtes du cube et 8 sites tétraédriques dans chaque huitième de la maille.



A.I.1.f. Calculer la taille d'un site octaédrique.

Solution: Il faut regarder dans le plan grisé de la figure ci-dessus.

$$a = 2r_{\text{Ni}} + 2r_{\text{O}} = \frac{4}{\sqrt{2}}r_{\text{Ni}} \quad (5)$$

$$r_{\text{O}} = \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{\text{Ni}} = (\sqrt{2} - 1) \times 125 = 52 \text{ pm} \quad (6)$$

A.I.1.g. Du point de vue de la structure cristallographique, quels sont les deux principaux types d'alliages métalliques ?

Solution: Il y a les solides de substitution où le deuxième type d'atome remplace le premier type et les solutions solides d'insertion où le deuxième type d'atome occupe les sites interstitiels.

Le nickel est utilisé notamment dans des alliages à mémoire de forme à base de nickel et titane.

A.I.1.h. Connaissant la valeur du rayon atomique du titane ($R(\text{Ti}) = 144,8 \text{ pm}$), quel(s) type(s) d'alliages Ni/Ti peut-on envisager ?

Solution: Le rayon atomique du titane est proche de celui du nickel et très grand devant celui des sites octaédriques, on aura donc plutôt une solution solide de substitution.

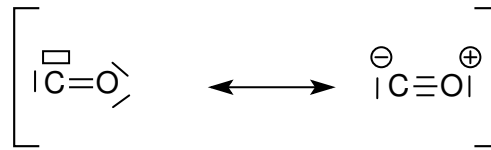
A.I.2 Étude du complexe

A.I.2.a. Quel est le degré d'oxydation du nickel dans $\text{Ni}(\text{CO})_4$?

Solution: Les 4 ligands CO sont des ligands L , le nickel est donc au degré 0.

A.I.2.b. Donner le schéma de Lewis de la molécule CO. Est-il conforme aux électronégativités relatives du carbone et de l'oxygène ? De quel autre ligand, CO est-il isoélectronique ?

Solution:



La forme mésomère de droite ne respecte pas l'électronégativité des deux éléments. Le monoxyde de carbone est isoélectronique du diazote N₂.

A.I.2.c. On donne l'allure du diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule CO.

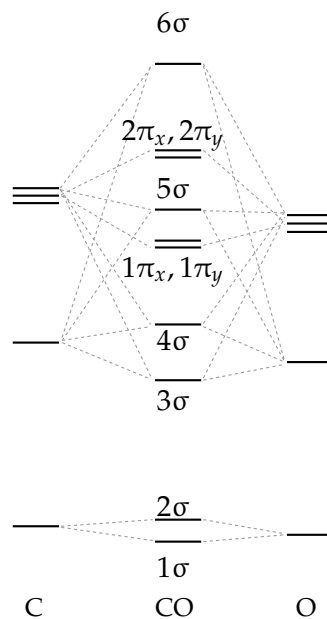
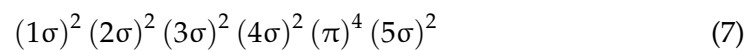


Figure 1 – Diagramme orbitalaire de CO.

L'axe z est l'axe interatomique.

A.I.2.c.i. Quelle est la configuration électronique de cette molécule ?

Solution: Il y a 14 électrons à placer.



A.I.2.c.ii. Quelle est la signification des notations σ et π ?

Solution: σ : l'orbitale est symétrique par rapport à tous les plans contenant l'axe internucléaire.

π : il existe un unique plan nodal contenant l'axe internucléaire.

A.I.2.c.iii. Que représentent les indices x et y ?

Solution: Les indices indiquent que les orbitales π sont des combinaisons linéaires des orbitales p_i correspondantes.

A.I.2.c.iv. Donner le nom des orbitales atomiques utilisées dans la construction des orbitales moléculaires 5σ , $1\pi_x$, et $1\pi_y$.

Solution: 5σ : 2 p_z de C et O essentiellement, (elles ont aussi un poids sur les orbitales 2s de ces atomes et un poids encore plus faible sur les 1s)

$1\pi_x$: les orbitales p_x des deux éléments.

$1\pi_y$: les orbitales p_y des deux éléments.

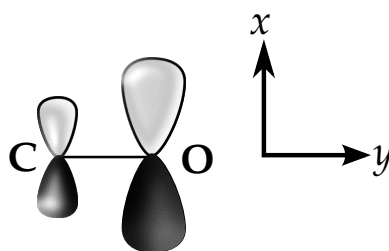
A.I.2.c.v. Écrire l'expression de l'orbitale moléculaire $1\pi_x$ en fonction des deux orbitales atomiques qui la constituent (on introduira des coefficients c_1 et c_2 tels que $0 < c_1 < c_2$).

Solution: Le poids le plus important est sur l'oxygène car l'orbitale π_x est plus proche de l'orbitales p_x (O) :

$$\pi_x = c_1 \times 2p_x(\text{C}) + c_2 \times 2p_x(\text{O}) \quad (8)$$

A.I.2.c.vi. Donner une représentation schématique de $1\pi_x$.

Solution:



A.I.2.c.vii. Justifier le caractère de ligand du monoxyde de carbone.

Solution: L'orbitale 5σ est haute en énergie (presque non liante) et disponible pour faire une interaction acide-base de Lewis avec un métal.

A.I.2.c.viii. Citer d'autres exemples de complexation par le monoxyde de carbone.

Solution: Le monoxyde de carbone peut se complexer sur l'hémoglobine dans le sang.

A.I.2.d. Justifier, par un décompte électronique, la stabilité du complexe nickelcarbonyle. Proposer des formules pour les complexes fercarbonyle et chromcarbonyle. Donner, en les justifiant, les structures spatiales de ces molécules.

Solution: Pour le complexe nickelcarbonyle, il y a $10 + 4 \times 2 = 18$ électrons π et le ligand est π -accepteur. Pour le fer, il y a seulement 8 électrons d, pour aller à 18 électrons, il faut donc 5 ligands carbonyle $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ en géométrie bipyramide trigonale.

Pour le chrome, il n'y a que 6 électrons d, pour aller à 18 électrons, il faut 6 ligands carbonyle $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$, géométrie octaédrique. (théorie VSEPR pour les structures)

En spectroscopie infra-rouge, la bande d'absorption de CO dans le nickel carbonyle est située à 2040 cm^{-1} alors qu'elle est à 2150 cm^{-1} dans le monoxyde de carbone.

A.I.2.e. Relier qualitativement ces données à la force de la liaison C-O. Dans quel composé la liaison C-O est-elle la plus forte ?

Solution: La liaison CO est affaiblie lors de la complexation car il y a donation de l'orbitale 5σ vers le métal et rétrodonation du métal vers le ligand dans l'orbitale 2π qui est antiliante.

On utilise la loi de Hooke qui fait le lien entre k la constante de raideur d'un oscillateur et la fréquence de vibration.

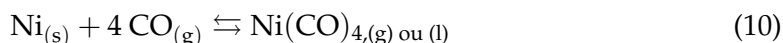
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

où k est la constante de raideur et μ la masse réduite. De plus, on estime que k est directement lié à la force de la liaison.

A.I.3 Étude thermodynamique de la réaction (1)

A.I.3.a. À l'aide des données thermodynamiques fournies, établir, en fonction de la température absolue T , les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G^\circ$, dans les domaines de température $0\text{--}43\text{ }^\circ\text{C}$ et $43\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Solution:



Il faut calculer l'enthalpie de formation du nickelcarbonyle gazeux ainsi que l'entropie associée.

$$\Delta_f H^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (g)) = \Delta_f H^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (l)) + \Delta_{\text{vap}} H = -632 + 30 = -602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (11)$$

La variation d'entropie lors de l'ébullition vaut :

$$\Delta S^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (g)) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{éb}}} = \frac{30 \cdot 10^3}{316} = 95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (12)$$

On en déduit :

$$S^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (g)) = 415 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (13)$$

Pour $T < 43\text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (l)) - 4 \times \Delta_f H^\circ (\text{CO}(g)) \quad (14)$$

$$= -632 + 4 \times 111 = -188 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (15)$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4 (l)) - S^\circ (\text{Ni}(s)) - 4 \times S^\circ (\text{CO}(g)) \quad (16)$$

$$= 320 - 30 - 4 \times 198 = -502 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ = -188 \cdot 10^3 + 502T \quad (18)$$

Pour $T > 43\text{ °C}$:

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})) - 4 \times \Delta_f H^\circ (\text{CO}(\text{g})) \quad (19)$$

$$= -602 + 4 \times 111 = -158 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (20)$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S^\circ (\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})) - S^\circ (\text{Ni}(\text{s})) - 4 \times S^\circ (\text{CO}(\text{g})) \quad (21)$$

$$= 415 - 30 - 4 \times 198 = -407 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (22)$$

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ = -158.10^3 + 407T \quad (23)$$

A.I.3.a.i. Pouvaient-on prévoir le signe du coefficient de T dans l'expression de $\Delta_r G^\circ$?

Solution: Il y a une forte diminution du nombre de mole (des espèces gazeuses de surcroît), on a donc une forte diminution de l'entropie.

A.I.3.a.ii. Quelles sont les données supplémentaires nécessaires si on veut tenir compte de la variation des entropies et enthalpies standard de réaction avec la température ? Comment les utilise-t-on ?

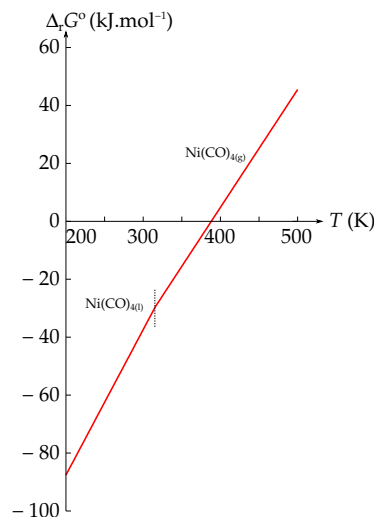
Solution: Il faut alors prendre en compte les capacités calorifiques à pression constante.

$$\Delta_f H^\circ (T) = \Delta_f H^\circ (T_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad (24)$$

$$S^\circ (T) = S^\circ (T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (25)$$

A.I.3.b. Tracer le graphe de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T . Quelle est la température d'inversion de l'équilibre ?

Solution:



La température d'inversion correspond à la température pour laquelle $\Delta_r G_1^\circ = 0$. Par lecture graphique, on en déduit : $T_{\text{inv}} = 115\text{ °C}$.

A.I.3.c. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle gazeux ?

Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de pression à température constante ?

Solution: Il y a 2 phases, 3 constituants physico-chimiques et une relation, on en déduit :

$$v = 2 + 3 - 2 - 1 = 2 \quad (26)$$

La loi de Le chatelier nous indique qu'une augmentation de pression favorise le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, donc le sens direct (formation du complexe).

A.I.3.d. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle liquide ? Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de température à pression constante ?

Solution: Il y a 3 phases, 3 constituants physico-chimiques et une relation, on en déduit :

$$v = 2 + 3 - 3 - 1 = 1 \quad (27)$$

La loi de Van't Hoff indique qu'une augmentation de température favorise le sens endothermique, donc le sens indirect.

A.I.3.e. Pour une pression totale de 1 bar, à quelle température sera-t-il judicieux de se placer pour former le nickel carbonyle et le séparer facilement des impuretés, peu volatiles, contenues dans le métal ? On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 160 °C ou 200 °C.

Solution: Il faut diminuer la température pour avoir une thermodynamique favorable, mais conserver le nickel carbonyle sous forme gazeuse. Il faut donc mieux choisir $T = 50 \text{ °C}$, ou $T = 100 \text{ °C}$ si on fait un compromis entre la cinétique et la thermodynamique.

A.I.3.f. Comment pourrait-on séparer le nickel carbonyle et le monoxyde de carbone ?

Solution: Il faut repasser en dessous de la température d'ébullition pour que le complexe repasse en phase liquide.

A.I.3.g. Quelle température conviendra le mieux pour décomposer le nickel carbonyle à une pression totale de 1 bar ? On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 160 °C ou 200 °C.

Solution: Il faut que l'équilibre soit le plus déplacé dans le sens indirect, donc travailler à haute température : $T = 200 \text{ °C}$

A.I.4 Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bars

A.I.4.a. Se placer à une pression supérieure à 1 bar permet de faire la synthèse du nickel carbonyle à plus haute température. Quel peut être l'intérêt de faire cette synthèse à plus haute température ?

Solution: On améliore la cinétique de la réaction car la constante de vitesse augmente avec la température (loi d'Arrhénius).

A.I.4.b. Déterminer la température de vaporisation du nickel carbonyle sous une pression de 20 bars.

Quel sera l'état physique du nickel carbonyle à 160 °C et 20 bars ?

Solution:

Pour la vaporisation du nickelcarbonyle, la constante d'équilibre vaut :

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{P^\circ} \quad (28)$$

Or d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (29)$$

On en déduit :

$$\ln \frac{K(T', P')}{K(T, P)} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (30)$$

On a donc :

$$\ln \frac{P'}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}} - \frac{1}{T'_{\text{vap}}} \right) \quad (31)$$

D'où :

$$T'_{\text{vap}} = \left(\frac{1}{273 + 43} - \frac{\ln 20 \times 8,314}{30.10^3} \right)^{-1} = 428 \text{ K} \approx 155 \text{ °C} \quad (32)$$

Le nickelcarbonyle sera en phase vapeur à 160 °C et 20 bars.

A.I.4.c. Établir l'équation donnant la fraction molaire x en nickel carbonyle du mélange gazeux en équilibre avec du nickel en excès, sous une pression de 20 bars à 160 °C. La teneur du mélange est-elle proche de 90, 70, 50 ou 30 % en nickel carbonyle ?

Solution: Il faut calculer la valeur de la constante d'équilibre à 160 °C :

$$\Delta_r G_1^\circ (160 \text{ °C}) = -158.10^3 + 407(160 + 273) = 18,2.10^3 \text{ J} \quad (33)$$

$$K(160 \text{ °C}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{18,2.10^3}{8,314 \times 433}\right) = 6,3.10^{-3} \quad (34)$$

$$K(160 \text{ °C}) = \frac{x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{(1-x)^4 \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^4} \quad (35)$$

Une solution approchée est :

$$x = 0,66 \quad (36)$$

La teneur du mélange sera donc d'environ 70 % en nickelcarbonyle.

A.II Raffinage du nickel par électrolyse

Données numériques : On assimilera activités et concentrations pour les espèces en solution. On donne les potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C en volts :

Couple	E° (V)	Couple	E° (V)
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	1,80	Cu^{2+}/Cu	0,34
$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$	1,39	Ni^{2+}/Ni	-0,25
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	1,23	Co^{2+}/Co	-0,28
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77	Fe^{2+}/Fe	-0,44

Soit K_e le produit ionique de l'eau ; on donne $\text{p}K_e = -\log_{10} K_e = 14$ à 25 °C.

Soient K_s les produits de solubilité des hydroxydes ; on donne $\text{p}K_s = -\log_{10} K_s$:

	$\text{p}K_s$		$\text{p}K_s$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	14,7	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	15,1
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	18,5	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	37,4
$\text{Co}(\text{OH})_2$	14,8	$\text{Co}(\text{OH})_3$	43,8

$$\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,059 \text{ V à } 25 \text{ °C.}$$

Des électrodes de nickel impur sont directement obtenues par chauffage à haute température d'un mélange d'oxyde de nickel brut et de coke, auquel on a donné la forme voulue pour l'électrode.

Elles sont ensuite placées en batterie dans un électrolyseur dont le bain est une solution aqueuse acidifiée de sulfate de nickel NiSO_4 à 1 mol.L^{-1} et de chlorure de sodium NaCl à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les autres électrodes sont constituées de nickel déjà raffiné. Les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un diaphragme et un circuit extérieur à l'électrolyseur assure le passage de la solution entre les deux compartiments (cf. schéma ci-dessous). Les teneurs en NiSO_4 et NaCl peuvent être considérées comme constantes et identiques dans les deux compartiments.

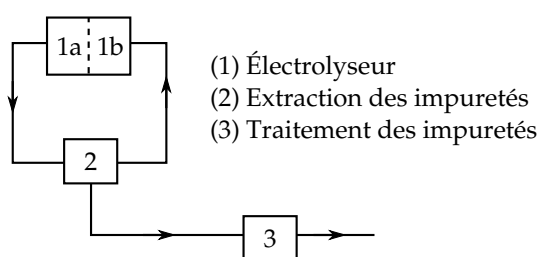
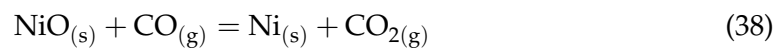
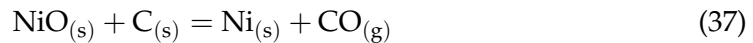


Figure 2 – Schéma de l'électrolyseur.

A.II.1. Quels sont les deux composés réducteurs pouvant intervenir lors de la réduction d'un oxyde métallique par le carbone, lorsque cette opération est réalisée en phase sèche ?

Écrire l'équation des réactions dans le cas de l'oxyde de nickel NiO .

Solution: Il peut y avoir réduction par le carbone ou le monoxyde de carbone.

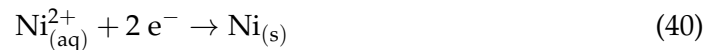


(39)

A.II.2 Fonctionnement de l'électrolyseur

A.II.2.a. Montrer le principe du raffinage électrolytique en écrivant les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.

Solution: À la cathode :



à l'anode :



L'équation bilan globale est :



A.II.2.a.i. Les électrodes de nickel impur sont-elles anodes ou cathodes ?

Solution: On dissout l'électrode impure, il s'agit donc de l'anode.

A.II.2.a.ii. D'après le sens de circulation indiqué sur le schéma, préciser quel compartiment (a ou b) est le compartiment cathodique.

Solution: Le compartiment anodique est le compartiment a de l'électrolyseur et le compartiment b est le compartiment cathodique.

A.II.2.b. À partir de quelle valeur minimale de la tension appliquée entre les électrodes devrait-on observer l'électrolyse ?

Peut-on augmenter à volonté cette tension ?

Solution: À priori, une tension très faible suffit pour effectuer l'électrolyse. En pratique, il y a divers phénomènes qui imposent d'avoir une tension non négligeable (résistance interne de la solution, migration des ions).

Si on augmente trop la tension aux bornes de l'électrolyseur, des réactions parasite comme l'électrolyse du solvant peuvent avoir lieu, ce qui diminue le rendement faradique.

A.II.2.c. Lors du fonctionnement de l'électrolyseur (densité de courant de 150 A.m^{-2}), les potentiels des électrodes sont $0,05 \text{ V}$ et $-0,45 \text{ V}$ (par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Attribuer ces valeurs aux potentiels E_A et E_C de l'anode et de la cathode.

Solution: L'anode est à un potentiel plus élevé que la cathode, $E_A = 0,05 \text{ V}$ et $E_C = -0,45 \text{ V}$.

A.II.2.d. Qu'appelle-t-on surtension ? Déterminer les valeurs de la surtension anodique et de la surtension cathodique dans les conditions de fonctionnement données à la question précédente.

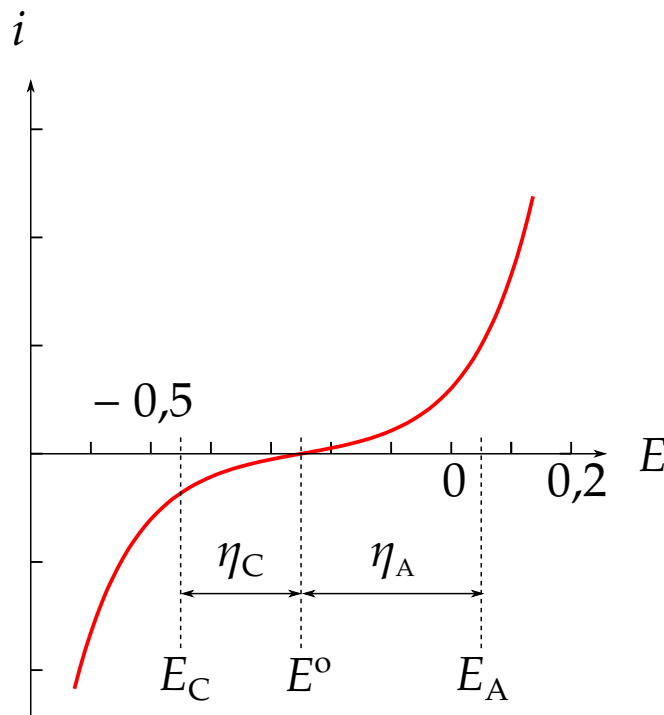
Solution: La surtension est la différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel imposé.

Ici, le potentiel à l'équilibre est égal au potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni (concentration à 1 mol.L^{-1} en sulfate de nickel). La surtension est donc égal à la différence $E_i - E^\circ$:

$$\eta_C = -0,45 - (-0,25) = -0,2 \text{ V} \quad \eta_A = 0,05 - (-0,25) = 0,3 \text{ V} \quad (43)$$

A.II.2.e. Représenter schématiquement les courbes intensité-potentiel associées aux réactions anodique et cathodique, en indiquant clairement les points correspondants aux conditions de fonctionnement données au c) ainsi que les surtensions calculées en d).

Solution:



A.II.2.f. La différence de potentiel appliquée aux bornes de l'électrolyseur est en fait de $1,6 \text{ V}$. Pourquoi cette valeur n'est-elle pas égale à la différence $|E_A - E_C|$?

Solution: Il y a de la chute ohmique qu'il faut compenser.

A.II.2.g. Quel est l'intérêt du chlorure de sodium contenu dans l'électrolyte pour le fonctionnement de l'électrolyseur ? (Les ions Na^+ et Cl^- ne réagissent pas aux électrodes)

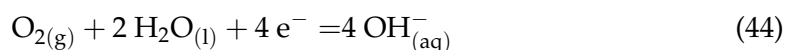
Solution: Le chlorure de sodium sert d'électrolyte support afin de faciliter le transport en solution et ainsi réduire la résistance de la solution.

Le bain électrolytique contient de l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ pour maintenir un milieu suffisamment acide au niveau de l'électrode de nickel pur et éviter qu'elle ne se recouvre d'hydroxyde de nickel.

A.II.2.h. Quelle réaction électrochimique parasite est susceptible de modifier le pH de la solution à la surface de cette électrode ?

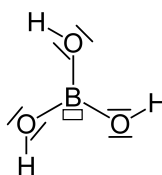
Représenter la formule de Lewis de l'acide borique ($Z(\text{B}) = 5$). Indiquer de quel(s) type(s) d'acide(s) il s'agit et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

Solution: Il peut y avoir réduction du dioxygène dissous :

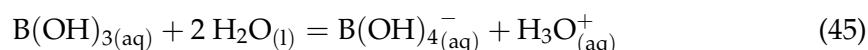


ce qui rendrait plus basique le milieu et pourrait favoriser la formation d'hydroxyde de nickel.

L'acide borique a pour formule $\text{B}(\text{OH})_3$:



L'acide borique n'est à priori pas une base de Brønsted (le sujet est polémique : http://udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/article-bup.php?ID_fiche=12211) mais un acide de Lewis, Arrhénius, Usanovitch, Werner, etc.



A.II.3 Extraction des impuretés du bain électrolytique

On constate que les impuretés du nickel brut passant en solution sous forme d'ions sont principalement du cuivre, du fer et du cobalt. Le compartiment contenant les électrodes de nickel impur a ainsi une concentration moyenne de $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Co^{2+} . Ces impuretés sont extraites séparément avant que la solution ne soit introduite dans l'autre compartiment, puis traitées pour donner le métal correspondant.

A.II.3.a. L'extraction pourrait-elle être faite par précipitation sélective des hydroxydes de formule $\text{M}(\text{OH})_2$? On détaillera le cas du cuivre, en admettant une concentration résiduelle de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} .

Solution: Il faut calculer le pH de précipitation des différents métaux. Pour le cuivre :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (46)$$

De plus, $[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = K_e$ donc :

$$[\text{H}^+] = K_e \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_s}} \quad (47)$$

$$\text{pH} = -\log K_e - \frac{1}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] + \frac{1}{2} \log K_s = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 7,25 \quad (48)$$

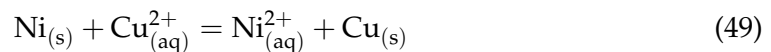
Ion	cuivre	fer	cobalt	nickel
pH	5,8	7,8	7,9	6,7

Le fer et le cobalt ont un pH de précipitation supérieur à celui du nickel, on ne peut donc pas faire de précipitation sélective.

Remarque : C'étaient les $\text{p}K_s$ qui étaient fournis dans le tableau et pas les K_s .

A.II.3.b. La séparation de l'une des impuretés est réalisée en ajoutant de la poudre de nickel à la solution. De quelle impureté s'agit-il ? Justifier votre réponse et écrire l'équation de la réaction. Comment s'appelle ce procédé ?

Solution: Il va y avoir oxydation du nickel ajouté, et donc réduction d'ions ayant un potentiel standard supérieur à celui du nickel : le cobalt(III), le fer(III) et le cuivre (II). C'est donc le cuivre qui est éliminé.



Il s'agit de la cémentation.

A.II.3.c. Les deux métaux restants (sous forme d'ions M^{2+}) sont extraits séparément, mais selon le même procédé : oxydation en M^{3+} et précipitation des hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_3$. Exprimer pour chaque métal le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{M}(\text{OH})_3/\text{M}^{2+}$ en fonction du pH et de la concentration en ions M^{2+} .

Solution: Pour les deux couples :

$$E = E^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[\text{M}^{3+}]}{[\text{M}^{2+}]} \right) = E^\circ + 0,059 \log \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{2+}] [\text{OH}^-]^3} \right) \quad (50)$$

$$= E^\circ + 0,059 \log \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{2+}] K_e^3} \right) - 0,177 \text{pH} \quad (51)$$

A.II.3.d. Tracer sur la figure donnée en annexe les diagrammes potentiel-pH de ces deux métaux (échelle : 1 cm pour $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 cm pour une unité de pH). On se limitera aux pH de 0 à 7 et on ne considérera que les espèces M^{2+} , M^{3+} et $\text{M}(\text{OH})_3$. La concentration des ions sera prise égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solution: Il faut calculer les valeurs numériques pour les deux ions :

$$E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+},\text{app}}^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \left(-\text{p}K_s + 3\text{p}K_e - \log [\text{M}^{2+}] \right) \quad (52)$$

$$= 0,77 + 0,059 \left(-37,4 + 14 \times 3 - \log 2 \cdot 10^{-3} \right) = 1,20 \text{ V} \quad (53)$$

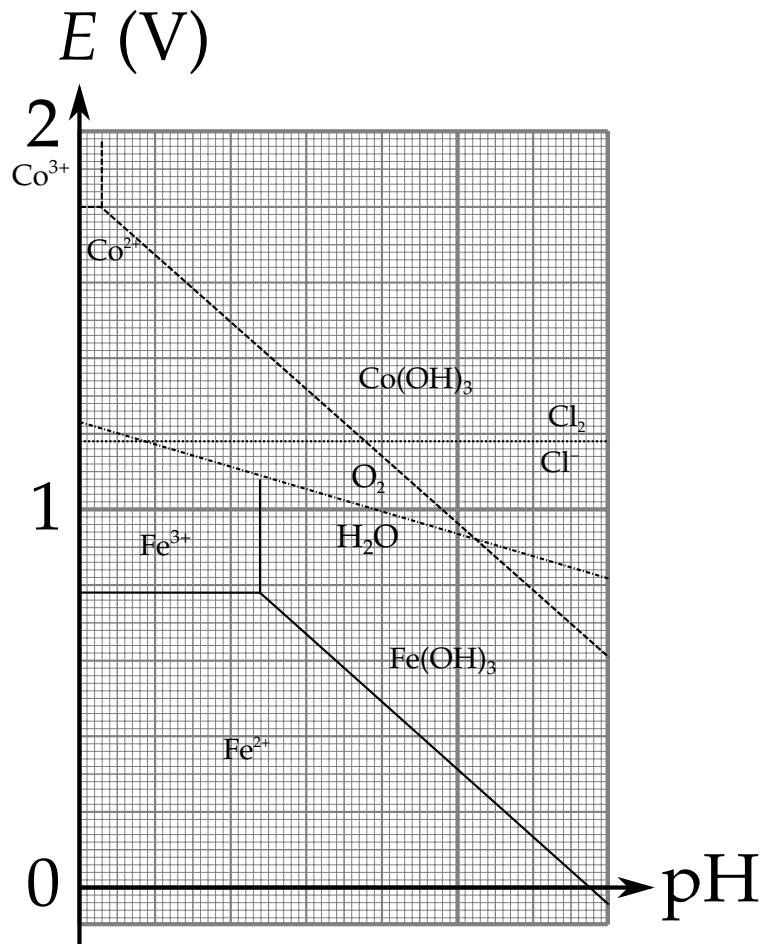
$$E_{\text{Co(OH)}_3/\text{Co}^{2+},\text{app}}^{\circ} = 1,80 + 0,059 \left(-43,8 + 14 \times 3 - \log 2 \cdot 10^{-3} \right) = 1,85 \text{ V} \quad (54)$$

Il faut également calculer le pH de précipitation pour les deux ions : (on utilise la même démarche que 3 questions plus haut) :

$$\text{pH}_{\text{Fe}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s - \frac{1}{3} \log [\text{M}^{2+}] \quad (55)$$

$$= 14 - \frac{1}{3}37,4 - \frac{1}{3} \log 2 \cdot 10^{-3} = 2,4 \quad (56)$$

$$\text{pH}_{\text{Co}} = 14 - \frac{1}{3}43,8 - \frac{1}{3} \log 2 \cdot 10^{-3} = 0,3 \quad (57)$$

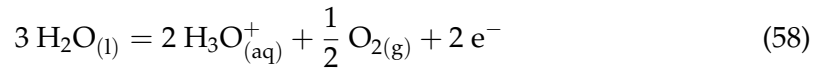


Remarque : Il y avait une faute d'énoncé dans le sujet original, en ordonnée pour l'échelle, c'est des volts et non pas des mol.L⁻¹ !

A.II.3.e. La solution est d'abord fortement agitée pour permettre l'oxydation par le dioxygène de l'air. On admettra une pression partielle en dioxygène de 1 bar. Compléter le diagramme

potentiel-pH précédent et montrer graphiquement qu'il existe un domaine de pH dans lequel une seule des deux impuretés peut réagir avec le dioxygène. Écrire l'équation de la réaction. Le pH étant maintenu égal à 4, quelles seront les concentrations résiduelles en impuretés si l'équilibre est supposé atteint ?

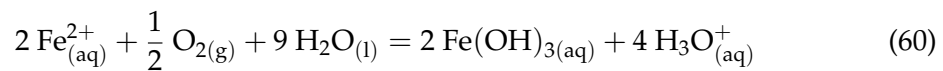
Solution: Le demi-couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ est le suivant :



L'équation de la pente est :

$$E = E^\circ - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (59)$$

Le tracé permet de voir que pour un pH supérieur à 5,2, il peut y avoir oxydation du cobalt alors que l'oxydation est possible à tout pH pour le fer, c'est l'hydroxyde de fer qui est formé en milieu acide.



À l'équilibre, il y a égalité des potentiels :

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,059 \log \frac{c^\circ}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,177\text{pH} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,059\text{pH} \quad (61)$$

$$= 1,04 - 0,177 \times 4 + 0,059 \log \frac{c^\circ}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,23 - 0,059 \times 4 \quad (62)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-(0,662/0,059)} = 6,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \quad (63)$$

A.II.3.f. On sature finalement la solution avec du dichlore gazeux. On admettra une pression partielle de 1 bar pour le chlore et on rappelle que le bain électrolytique a une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en NaCl. On ne tiendra pas compte de la dismutation du dichlore. Compléter le diagramme potentiel-pH et vérifier graphiquement que la réaction avec la dernière impureté est thermodynamiquement possible pour un pH de 4.

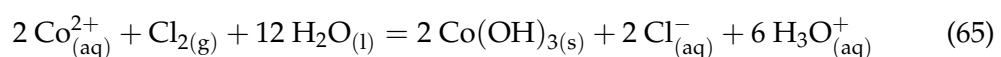
Solution: Le potentiel du couple dichlore/chlorure vaut :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} \frac{c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = 1,39 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{1,5} \right) = 1,38 \text{ V} \quad (64)$$

À pH 4, les deux domaines sont disjoint, la réaction est quantitative.

A.II.3.g. Écrire l'équation de la réaction et déterminer la concentration résiduelle en impureté lorsque l'équilibre est atteint.

Solution:



De même, il doit y avoir égalité des potentiels :

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} \frac{c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E_{\text{Co(OH)}_3/\text{Co}^{2+}}^\circ + 0,059 \log \frac{c^\circ}{[\text{Co}^{2+}]} - 0,177 \text{pH} \quad (66)$$

$$1,38 = 1,69 - 0,177 \times 4 + 0,059 \log \frac{c^\circ}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (67)$$

$$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-\frac{1,38 - 1,69 + 4 \times 0,177}{0,059}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad (68)$$

A.II.3.h. Justifier le protocole opératoire.

Solution: En commençant par oxyder avec l'oxygène de l'air, on fait une réaction sélective qui permet de séparer les deux impuretés et on diminue la quantité de dichlore nécessaire.

B. SYNTHÈSE DE L'ASPARTAME

On étudie deux voies de synthèse de l'aspartame (1) à partir de l'acide aspartique (2), de la phénylalanine (3) ou de l'ester méthylique de la phénylalanine (4).

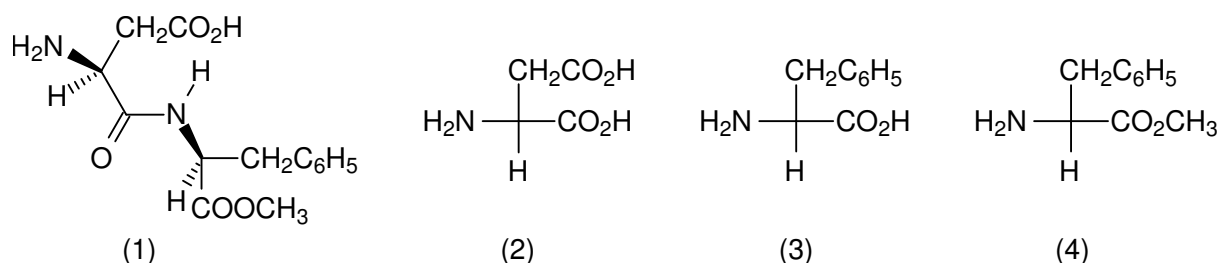


Figure 3

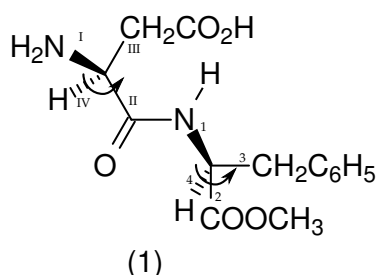
B.I Généralités

B.I.1. À quelles familles de composés chimiques appartiennent les molécules (1), (2) et (3) ?

Solution: Les 3 molécules sont des amines, la molécule 1 est un ester et les trois molécules sont des acides carboxyliques. La molécule 1 est également un amide. 2 et 3 sont des acides aminés tandis que l'aspartame dérive d'un polypeptide.

B.I.2. L'aspartame contient deux atomes de carbone asymétriques. Indiquer en la justifiant leur configuration R ou S. Y-a-t-il d'autre(s) atome(s) asymétrique(s) ? Quel est le nombre de stéréoisomères de l'aspartame ?

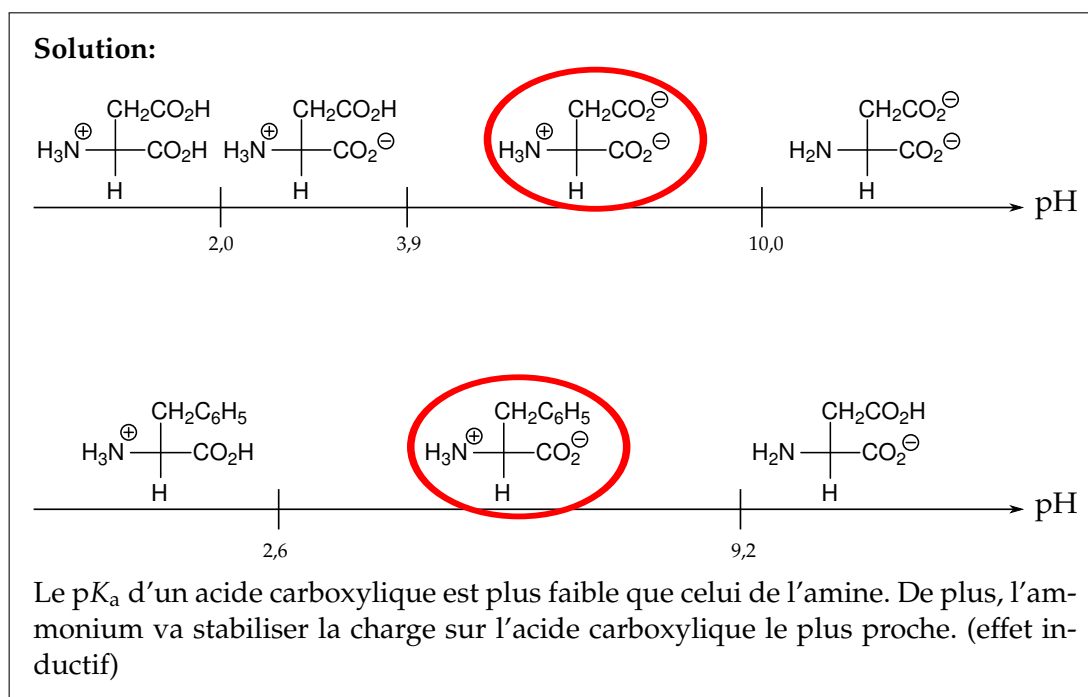
Solution: Il n'y a que deux atomes de carbones asymétriques qui ne sont pas contraints, il y a donc 4 stéréoisomères possibles.



On utilise les règles de Cahn-Ingold-Préog pour les priorités. Les deux atomes sont (S).

B.I.3.Établir le diagramme de prédominance en fonction du pH pour les espèces acido-basiques issues des molécules (2) et (3) (pK_a des couples mis en jeu : 2,0 ; 3,9 et 10,0 pour l'acide aspartique ; 2,6 et 9,2 pour la phénylalanine).

B.I.3.i. Préciser la formule semi-développée de chacune des espèces et la justifier. Quelles sont les formes prédominantes lorsque le pH est égal à 6 ?



B.I.3.ii. Quelle technique permet d'utiliser cette propriété pour analyser leur mélange ?

Solution: On peut faire de l'électrophorèse qui permet de séparer les deux acides aminés grâce à leur point isoélectrique.

On veut tracer expérimentalement la courbe $pH = f(v)$ lors du dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide aspartique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (v étant le volume de soude versé en mL).

Le pH initial de la solution ($v = 0$) vaut environ 3.

B.I.4. Donner l'allure de la courbe de variation de pH obtenue. Préciser les coordonnées des points remarquables (justifier rapidement les résultats).

Solution: Les deux premières acidités sont séparées par un ΔpK_a inférieur à 4, donc elles seront dosées simultanément.

Initialement, c'est une solution d'acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} +) = \frac{1}{2} (2 + 1) = 1,5 \quad (69)$$

On note l'acide aspartique AH_3^+ , pour $v < 10 \text{ mL}$:



Pour la première demi-équivalence ($v = 5 \text{ mL}$) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 2 \quad (71)$$

Pour la première équivalence ($v = 10 \text{ mL}$), on a une espèce amphotère.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (2 + 3,9) = 2,85 \quad (72)$$

Pour $10 \text{ mL} < v < 20 \text{ mL}$:



Pour la deuxième demi-équivalence ($v = 15 \text{ mL}$)

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 3,9 \quad (74)$$

Pour la deuxième équivalence ($v = 20 \text{ mL}$), on a encore une espèce amphotère :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = \frac{1}{2} (3,9 + 10) = 7 \quad (75)$$

Pour $20 \text{ mL} < v < 30 \text{ mL}$:



Pour la troisième demi-équivalence ($v = 25 \text{ mL}$) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} \quad (77)$$

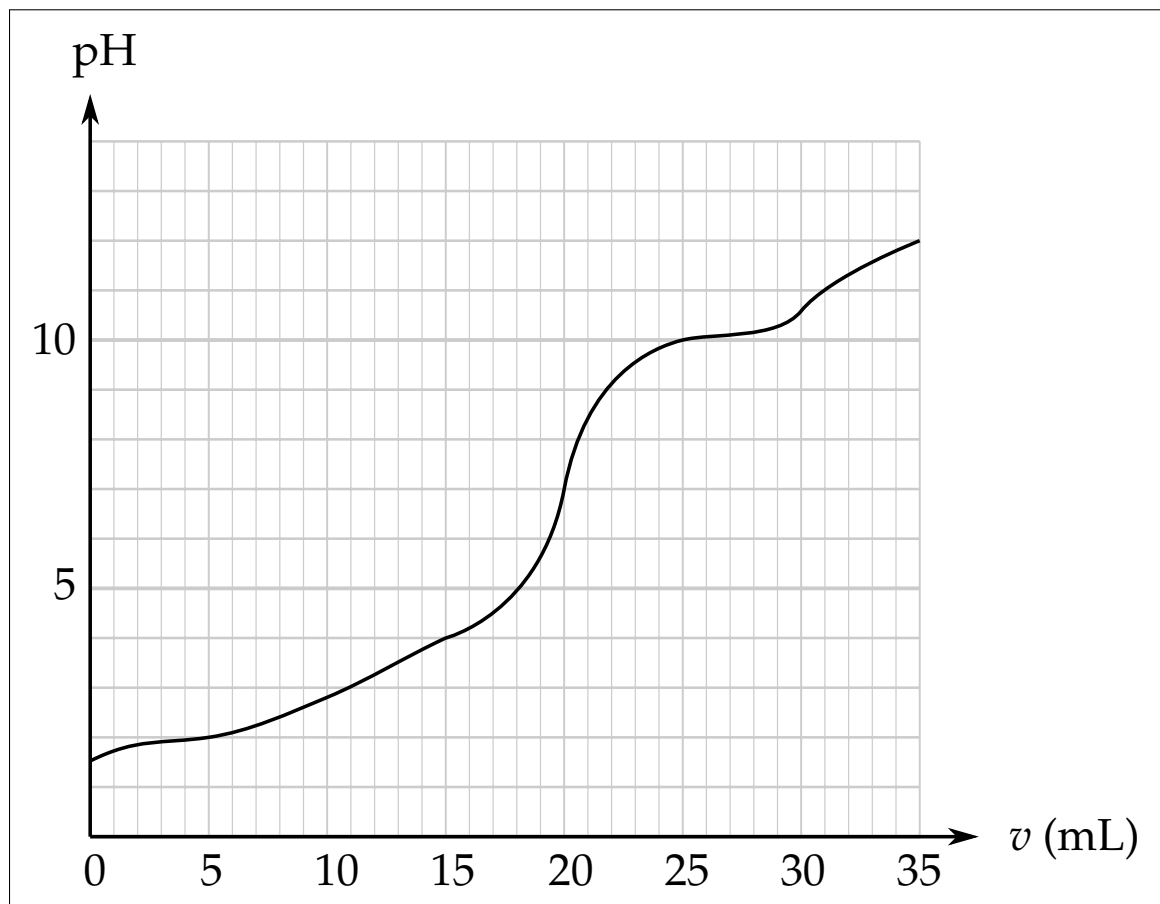
Pour la troisième équivalence ($v = 30 \text{ mL}$), on a une base faible avec une dilution non négligeable :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_{a3} - \text{p}C) = 7 + 5 + \log \left(0,1 \times \frac{10}{40} \right) = 10,4 \quad (78)$$

Ensuite, on a une base forte. ($v = 35 \text{ mL}$)

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{OH}} = 14 + \log \left(0,1 \times \frac{5}{45} \right) = 12 \quad (79)$$

L'allure de la courbe est donc :



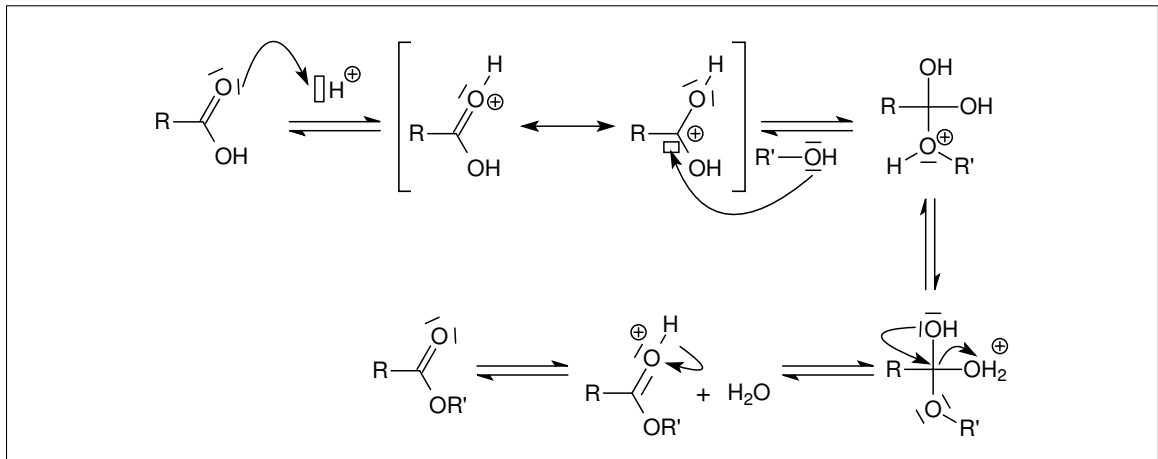
B.I.5. Peut-on par cette méthode réaliser un dosage précis d'une solution d'acide aspartique ?

Solution: Il y a un saut marqué lors du dosage de la deuxième acidité, donc on peut effectuer un dosage quantitatif.

B.II Synthèse par voie chimique

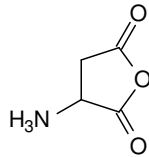
B.II.1. Comment obtient-on l'ester (4) à partir de la phénylalanine ? Préciser la nature du catalyseur et proposer un mécanisme. Comment peut-on rendre cette réaction totale ?

Solution: On fait une estérification en milieu acide dans le méthanol, pour rendre la réaction quantitative, il faut utiliser une méthode de déplacement de l'équilibre (élimination de l'eau avec un Dean-Stark par exemple).



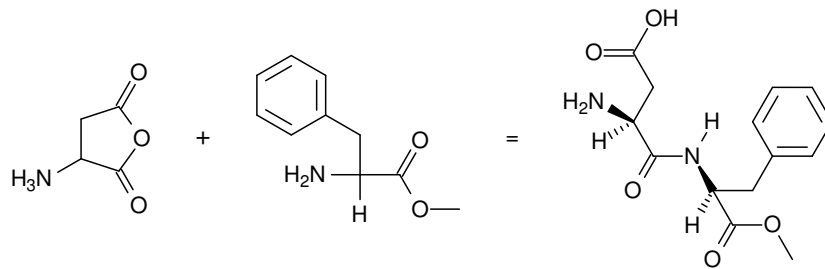
B.II.2. Écrire la formule développée de l'anhydride aspartique, obtenu par déshydratation intramoléculaire de l'acide.

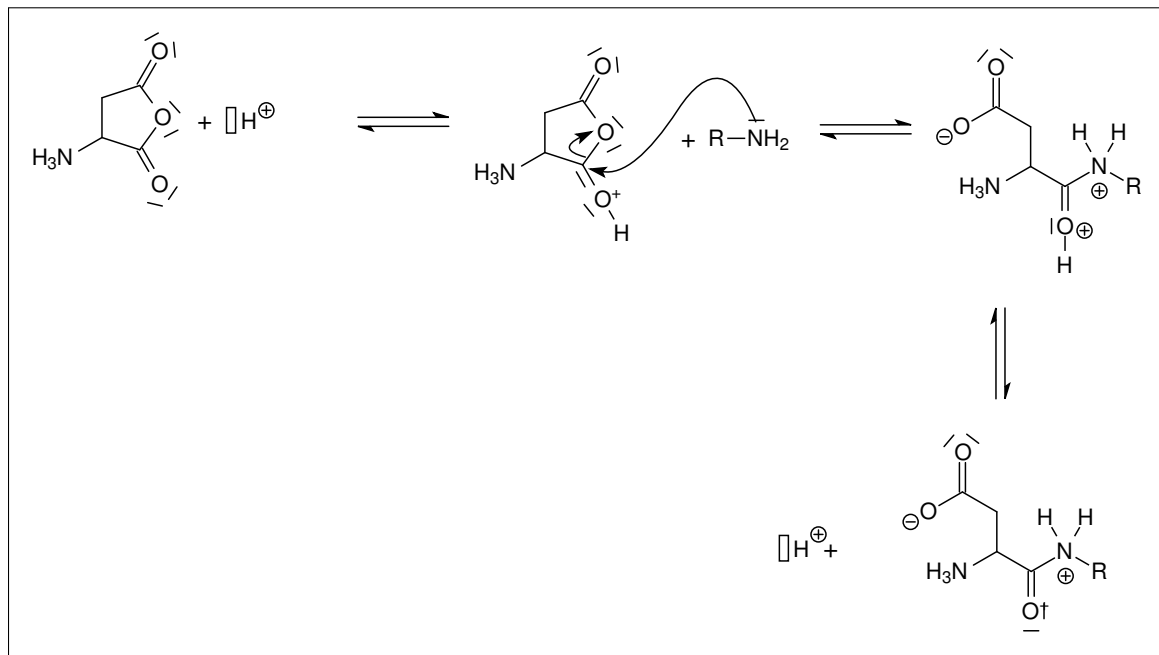
Solution:



B.II.3. La réaction de cet anhydride avec le composé (4) conduit à l'aspartame. Écrire l'équation bilan et proposer un mécanisme. Comment s'appelle la fonction ainsi créée ?

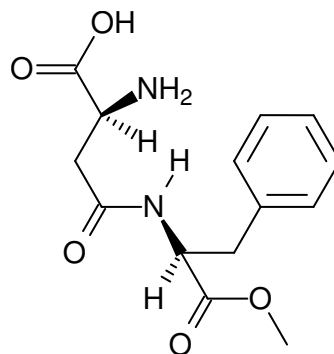
Solution: On forme un amide.





B.II.4. Cette réaction donne en fait 20 à 40 % d'un composé appelé β -aspartame. Écrire sa formule développée.

Solution: Le β -aspartame correspond à l'attaque sur l'autre carbone électrophile de l'anhydride.



B.II.5. Le β -aspartame a un goût amer et doit être isolé. Il est ensuite recyclé. Quelle réaction permet de revenir aux produits de départ, l'acide aspartique et la phénylalanine ? En indiquer les conditions expérimentales.

Solution: Il faut effectuer une hydrolyse en milieu acide pour ne pas saponifier l'ester. (acide sulfurique, 3h à 100 °C)

B.II.6. Les réactions précédentes font intervenir différents dérivés d'acides carboxyliques, mais elles mettent en jeu le même mécanisme. Comment appelle-t-on ce type de mécanisme ? Comment interpréter la plus grande réactivité des chlorures d'acyle dans ce type de réaction ?

Solution: On a un mécanisme d'addition élimination. Les chlorures d'acyles sont plus réactifs à cause de l'effet inductif de l'halogène qui exacerbe l'électrophilie du carbone.

B.II.7. Quels stéréoisomères des composés (2) et (3) doit-on utiliser pour obtenir l'aspartame (1)? Justifier votre réponse.

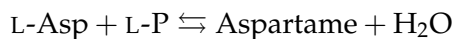
Solution: Il n'y a pas de changement de configuration des carbones aux cours de ces différentes réactions, il faut donc partir des isomères S.

B.II.8. Par quelle technique peut-on contrôler la pureté optique des produits de départ (2) et (3)?

Solution: On peut mesurer leur pouvoir rotatoire avec un polarimètre.

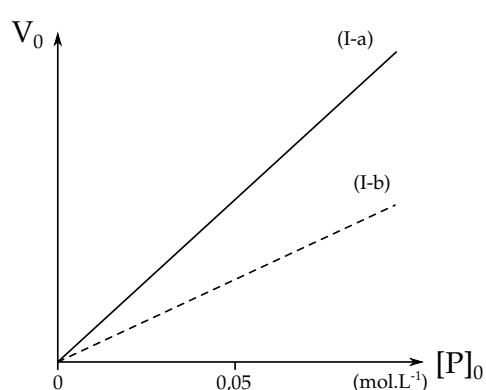
B.III Synthèse par catalyse enzymatique

Une enzyme, la thermolysine, permet de synthétiser sélectivement l'aspartame (1) à partir d'acide aspartique (2) dont le groupement amine est protégé et de l'ester méthylique de la phénylalanine (4). Ces deux réactifs seront notés respectivement Asp et P. L'avantage de cette méthode est qu'aucun produit secondaire n'est obtenu, même si les réactifs sont des mélanges racémiques, moins coûteux que les composés optiquement purs. Parmi les isomères des mélanges racémiques, notés habituellement D et L, seuls les isomères L participent à la réaction selon l'équation-bilan :



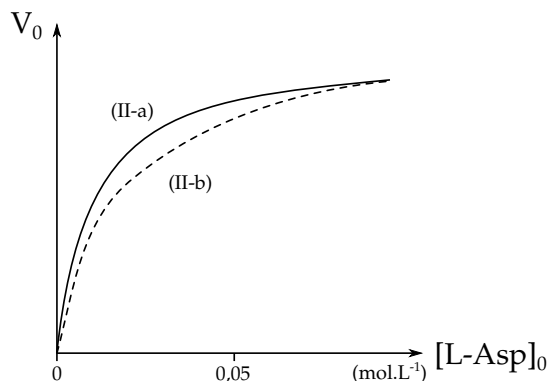
B.III.1 Étude expérimentale

L'étude cinétique est conduite en mesurant la vitesse initiale v , pour différentes concentrations initiales des dérivés Asp et P. On obtient des courbes très différentes selon que la vitesse est reportée en fonction de l'une ou l'autre des concentrations.



$[L-ASP]_0 = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 Courbe (I-a) P = L-P (optiquement pur)
 Courbe (I-b) P = L,D-P (mélange racémique)

Figure I



$[L-P]_0 = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 Courbe (II-a) Sans isomère D-Asp
 Courbe (II-b) en présence de D-Asp
 $[D-Asp] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figure II

Dans toutes les expériences, la concentration initiale en enzyme est $[E]_0 = 4,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. La nature des isomères utilisés est indiquée dans les légendes des graphes.

B.III.1.a. Quel est l'ordre de la réaction par rapport à L-P ? Comment constate-t-on que la réaction est stéréospécifique par rapport à P ?

Solution: La vitesse dépend linéairement de la concentration en P, la réaction est donc d'ordre 1 par rapport à P. La réaction est stéréospécifique car la vitesse est deux fois plus faible pour un mélange racémique.

B.III.1.b. Comment peut-on interpréter qualitativement la forme de la courbe (II.a) ? Des deux réactifs L-Asp et L-P, quel est celui qui peut se fixer sur le site actif de l'enzyme ?

Solution: À priori, il y a un palier qui indique qu'un phénomène de saturation peut avoir lieu. Ce phénomène de saturation indique qu'à priori, L-Asp peut se fixer sur l'enzyme alors que L-P n'a pas besoin d'être associé à l'enzyme pour réagir.

B.III.1.c. Comment voit-on que l'isomère D-Asp a un pouvoir inhibiteur ? On précisera le sens de ce terme.

Solution: Il faut comparer les deux courbes en présence et en absence de D-Asp. Ici, la réaction est plus lente en présence de D-Asp, donc il a un pouvoir inhibiteur. Un

inhibiteur, à l'inverse d'un catalyseur diminue la vitesse de réaction, mais tout comme un catalyseur, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel.

B.III.2 Mécanisme

Le mécanisme proposé comporte une réaction inversable (1), de constantes de vitesse k_1 et k_{-1} , correspondant à la fixation d'une molécule A sur l'enzyme E, suivie d'une étape de constante de vitesse k_2 correspondant à l'attaque du complexe AE par l'autre réactif B.



On admettra que l'approximation des états quasi-stationnaires peut être appliquée à ce mécanisme.

B.III.2.a. Qu'appelle-t-on approximation des états quasi-stationnaires ?

Justifier, à partir des données expérimentales, l'application de l'approximation à l'étude cinétique considérée.

Solution: Approximation des états quasi-stationnaires :

Après l'établissement d'un régime transitoire, la variation de concentration en intermédiaire réactionnel est négligeable devant toutes les autres variations de concentration.

B.III.2.b. On suppose que $k_2[B] \ll k_{-1}$. Montrer que cette hypothèse permet de considérer que A, E et AE sont en équilibre selon (1). Relier les constantes de vitesse à la constante d'équilibre K de (1).

Solution: On applique l'approximation des états quasi-stationnaires à [AE] :

$$\frac{d [AE]}{dt} = k_1 [A] [E] - k_{-1} [AE] - k_2 [AE] [B] \approx 0 \quad (3)$$

$$k_1 [A] [E] - [AE] (k_{-1} - k_2 [B]) \approx 0 \quad (4)$$

$$\Leftrightarrow \frac{[AE]}{[A] [E]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (5)$$

B.III.2.c. Exprimer au tout début de la réaction la concentration en complexe [AE] en fonction des concentrations initiales en A et en E et de la constante K .

Solution:

$$[A]_{\text{tot}} = [A]_0 = [A] + [AE] \approx [A] \quad (6)$$

De plus :

$$[E]_{\text{tot}} = [E]_0 = [AE] + [E] \quad (7)$$

donc :

$$\frac{[\text{AE}]}{[\text{A}] ([\text{E}]_0 - [\text{AE}])} = K \quad (8)$$

$$[\text{AE}] \approx K[\text{A}]_0 ([\text{E}]_0 - [\text{AE}]) \quad (9)$$

$$[\text{AE}] \approx \frac{K [\text{A}]_0 [\text{E}]_0}{1 + K [\text{A}]_0} \quad (10)$$

B.III.2.d. Établir l'expression de la vitesse de formation de AB au tout début de la réaction en fonction des concentrations initiales en A, B et E et des constantes k_2 et K .

Solution:

$$\frac{d [\text{AB}]}{dt} = k_2 [\text{B}] [\text{AE}] = k_2 [\text{B}] \frac{K [\text{A}]_0 [\text{E}]_0}{1 + K [\text{A}]_0} \quad (11)$$

B.III.3 Validation du mécanisme

B.III.3.a. En relation avec la partie III.1, identifier A et B par rapport aux réactifs L-Asp et L-P.

Solution: C'est A qui se fixe sur E, donc A est L-Asp et B est L-P

B.III.3.b. Le mécanisme proposé est-il conforme à l'ordre de réaction trouvé à la question III.1.a ?

Solution: On retrouve un ordre 1 par rapport à L-P et une vitesse atteignant une valeur limite lorsque $K [\text{L-Asp}] \gg 1$

Exploitées différemment, les mesures donnant la courbe (II.a) permettent de montrer que $\frac{1}{V_0}$ est une fonction affine de $\frac{1}{[\text{L-Asp}]_0}$.

B.III.3.c. Montrer que le mécanisme proposé est conforme à ce résultat.

Solution: On a :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1 + K [\text{A}]_0}{k_2 [\text{B}] K [\text{A}]_0 [\text{E}]_0} = \frac{1}{k_2 [\text{B}] K [\text{A}]_0 [\text{E}]_0} + \frac{1}{k_2 [\text{B}] [\text{E}]_0} \quad (12)$$

Des mesures effectuées dans les conditions expérimentales de la courbe (II.a) donnent les résultats suivants :

B.III.3.d. Déterminer les valeurs des constantes K et k_2 .

$10^7 V_0$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	1,15	1,55	1,74	1,86	1,94	2,00	2,04	2,07	2,10
[L-Asp] ₀ (mol.L ⁻¹)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09

Tableau 2

Solution: L'ordonnée à l'origine donne accès à $k_2 [B] [E]_0$ et la pente donne $k_2 [B] [E]_0 K$, on en déduit ($[B] = 1,82 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, $[E] = 4,85 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹) donc :

$$k_2 = 2,65 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad K = 97 \quad (13)$$

C. QUELQUES RÉACTIONS DU MÉTHANAL

Le méthanal est un produit industriel de tout premier plan. Sa synthèse par oxydation du méthanol consomme environ un tiers du méthanol produit dans le monde. Sa principale utilisation est liée à la fabrication de résines thermodurcissables.

C.I Synthèse de la bakélite

La bakélite est obtenue en faisant réagir le méthanal sur le phénol, en milieu basique et à chaud.

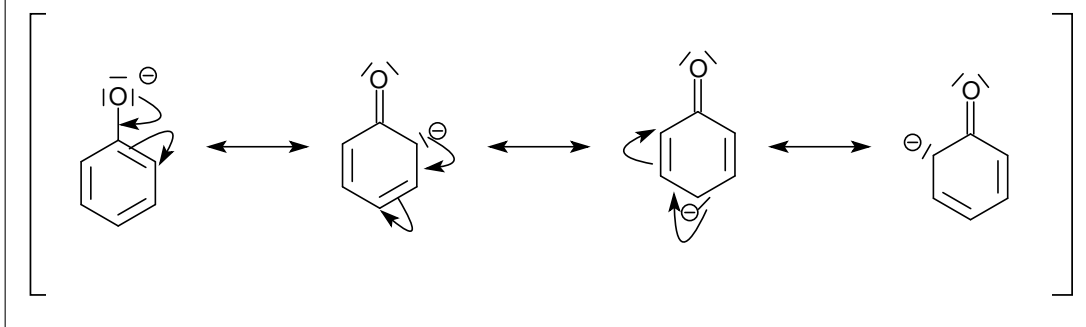
C.I.1. Le phénol

C.I.1.a Indiquer l'ordre de grandeur du pK_a et le comparer à celui des acides carboxyliques et des alcools.

Solution: Le pK_a du phénol est proche de 10, ce qui est intermédiaire entre un acide carboxylique ($pK_a \approx 4,5$) et un alcool ($pK_a \approx 18$)

C.I.1.b Donner la formule semi-développée de la base conjuguée du phénol. Est-elle plus stable que la base conjuguée d'un alcool aliphatique ? Justifier la réponse.

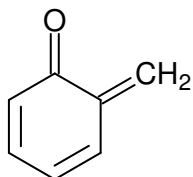
Solution: Il y a stabilisation de la base conjuguée par mésomérie.



C.I.1.c Quels sont les sites de l'ion phénolate susceptibles de subir une substitution électrophile ? Justifier la réponse.

Solution: Ce sont les positions les plus nucléophiles donc les positions en *ortho* et *para*.

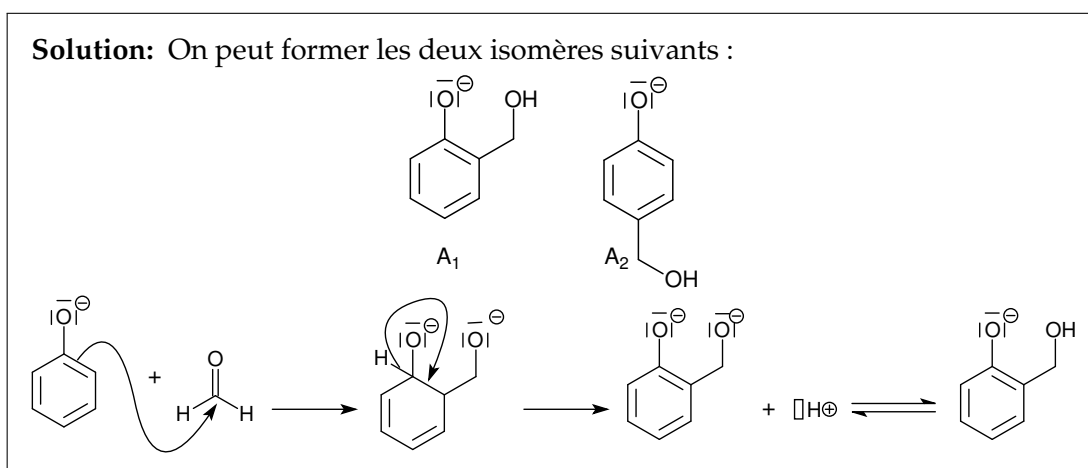
C.I.2. Après réaction d'une mole de méthanal et d'une mole de phénol en milieu basique on obtient deux composés isomères A₁ et A₂ comportant chacun une fonction alcool et une fonction phénate. A₁ et A₂ sont peu stables et sous l'effet de la chaleur se transforment respectivement en composés B₁ et B₂.



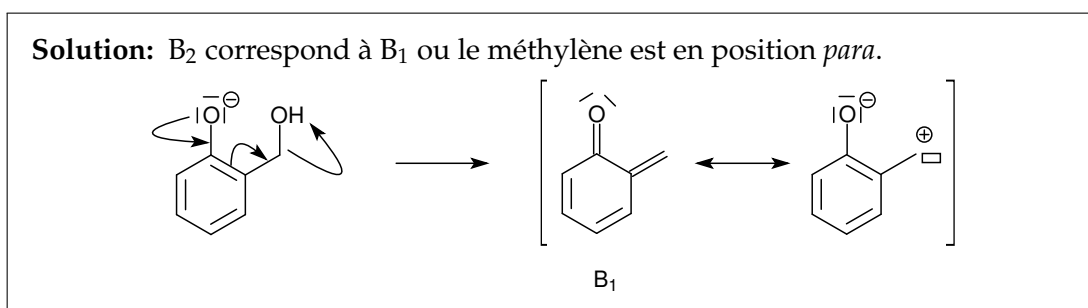
(B₁)

Figure 4

C.I.2.a Donner les formules de A₁ et A₂ et écrire le mécanisme de la réaction conduisant à A₁.



C.I.2.b Donner la formule de B₂ et proposer un mécanisme pour la formation de B₁ ; on mettra clairement en évidence le déplacement des paires d'électrons à l'aide de flèches.



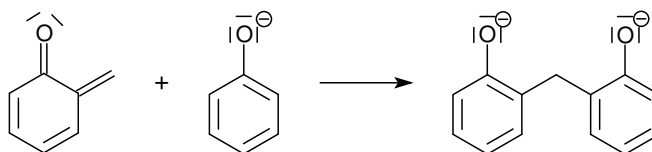
C.I.2.c Il existe un site électrophile sur la chaîne latérale de B₁ et B₂. Rendre compte de son existence à l'aide de formules mésomères dans le cas du composé B₁.

Solution: C'est le carbone du méthylène, voir ci-dessus.

Toujours en milieu basique, les composés B₁ et B₂ peuvent réagir avec le phénol en excès.

C.I.3. Représenter un produit de la réaction et écrire le mécanisme pour B₁.

Solution: On refait une substitution électrophile.



C.I.4. Expliquer comment la répétition des réactions précédentes peut conduire à la formation d'un polymère réticulé.

Solution: En faisant phénol \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow phénol. La réticulation vient du fait que les deux sites en ortho et en para peuvent subir une substitution électrophile, ce qui fait que la valence moyenne est supérieure à 2.

C.I.5. La bakélite est un polymère thermodurcissable. Que signifie ce terme ?

Solution: Il veut dire que l'on peut réticuler le polymère à haute température pour le rendre très dur.

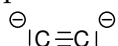
C.II Synthèse du tétrahydrofuranne

C.II.1. L'acétylure de cuivre Cu_2C_2 réagit avec un excès de méthanal. Après hydrolyse, on obtient un composé C de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$.

C.II.1.a L'acétylure de cuivre pourra être assimilé à l'ion C_2^{2-} . Écrire la formule de Lewis de cet ion.

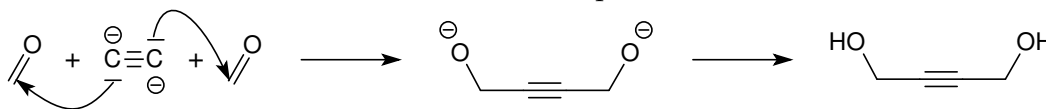
Quelle réactivité présente-t-il ?

Solution: C'est un nucléophile très puissant.



C.II.1.b Écrire les différentes étapes de la synthèse du composé C et donner sa formule développée.

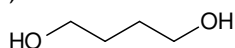
Solution: On fait une double addition nucléophile.



C.II.2. L'hydrogénation complète de C par le dihydrogène en présence de nickel de Raney donne le composé D. En présence d'acide sulfurique vers 110°C , D subit une cyclisation aboutissant au tétrahydrofuranne (THF ou oxacyclopentane).

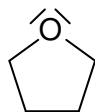
C.II.2.a Donner la formule développée et le nom de D.

Solution: On obtient le butan-1,4-diol.



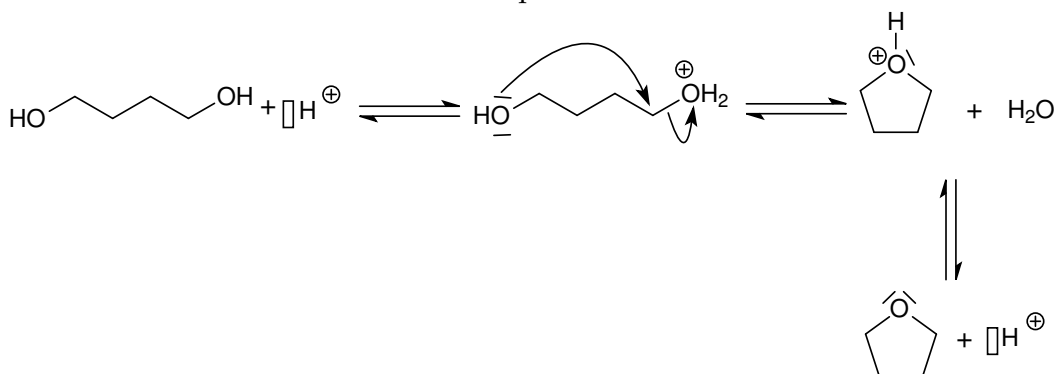
C.II.2.b Donner la formule développée du THF. A quelle(s) propriété(s) de la molécule est due son utilisation comme solvant dans la synthèse des organomagnésiens ?

Solution: C'est une base de Lewis avec les doublets libre de l'oxygène.



C.II.2.c Proposer un mécanisme pour la réaction de cyclisation. À quelle famille de réactions appartient-elle ?

Solution: On a une substitution nucléophile intramoléculaire.



C.III Synthèse du pentaérythrol

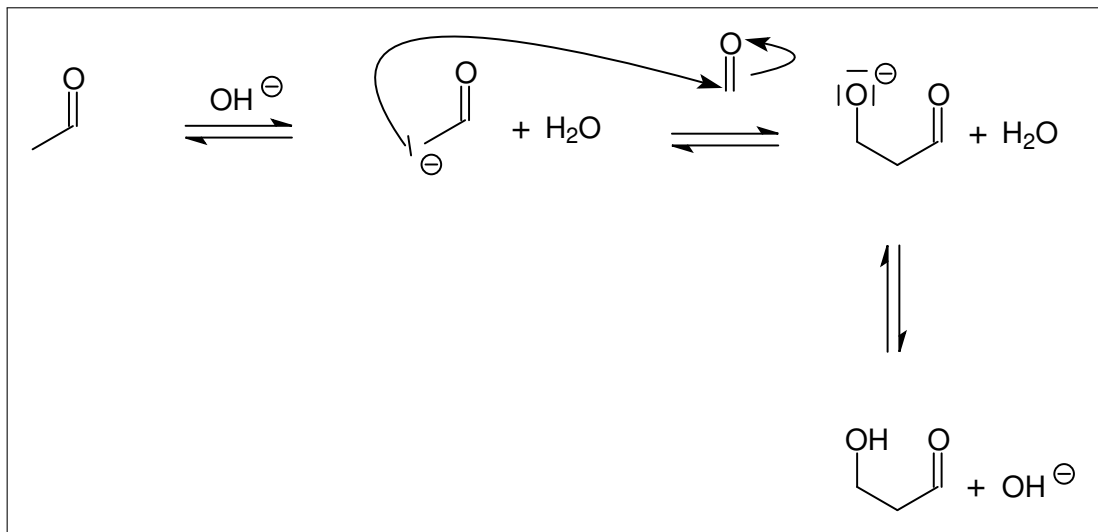
C.III.1. On mélange trois moles de méthanal et une mole d'éthanal en milieu basique. Un produit E de formule brute $C_5H_{10}O_4$ est obtenu.

C.III.1.a Quel est le nom de cette réaction ?

Solution: Il s'agit d'une aldolisation.

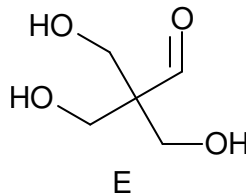
C.III.1.b Donner la structure du produit, correspondant à la réaction d'une mole de méthanal. Écrire le mécanisme de formation de ce produit.

Solution:



C.III.1.c Donner la structure de E. Une quatrième mole de méthanal pourrait-elle réagir sur E selon la même réaction ?

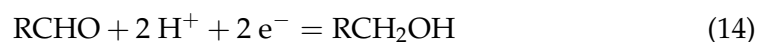
Solution: Non car il n'y a plus d'hydrogène acide en position α .



C.III.2. En fait le méthanal en excès peut encore réagir sur E en milieu basique. On obtient un polyol, le pentaérythrol, comportant quatre fonctions alcool.

C.III.2.a Cette réaction utilise les propriétés oxydoréductrices des aldéhydes. Écrire les deux demi-équations rédox montrant ces propriétés.

Solution: L'aldéhyde peut être l'oxydant du couple aldéhyde/alcool :

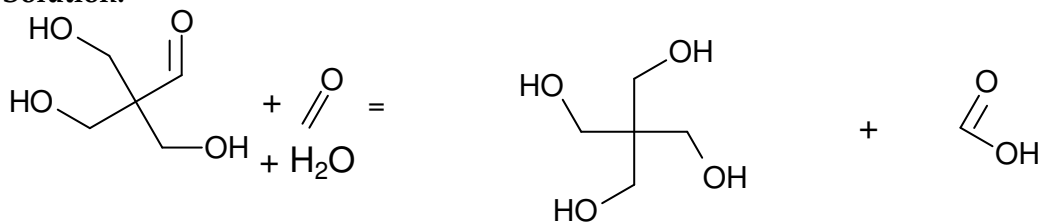


ou le réducteur du couple aldéhyde/acide carboxylique



C.III.2.b En déduire l'équation bilan de la réaction conduisant au pentaérythrol.

Solution:



C.III.2.c Le pentaérythrol est utilisé dans des réactions de polymérisation. Donner le nom d'une classe de polymères dans lesquels il pourrait intervenir comme l'un des monomères.

Solution: Pour former des polyéthers ou des polyesters.

A RÉPONSE À LA QUESTION A.II.3.D

