

épreuve B : composition de chimie

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.

Tout document est interdit.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CUIVRE

Les cinq parties de l'épreuve sont indépendantes

PARTIE A

CHIMIE STRUCTURALE

Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$. L'élément cuivre possède deux isotopes naturels : ^{63}Cu et ^{65}Cu .

I. Étude du noyau.

I.1. Quels sont les nombres de protons et de neutrons présents dans le noyau ^{63}Cu ?

I.2. Même question pour ^{65}Cu .

II. Étude de la configuration électronique du cuivre et de ses ions.

Une orbitale atomique est caractérisée par trois nombres quantiques : n , l et m .

Une valeur approchée de l'énergie d'une orbitale atomique d'un atome polyélectronique peut être donnée par la formule suivante :

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ (en eV).}$$

n^* est le nombre quantique effectif dont la valeur est fonction de n :

n	1	2	3	4
n^*	1	2	3	3,8

Z^* est la charge nucléaire effective, définie par $Z^* = Z - \sigma$ (σ est la constante d'écran appliquée à l'électron considéré dans une orbitale caractérisée par un couple (n,l)).

Pour évaluer la constante d'écran σ d'un électron donné, on répartit les orbitales atomiques en groupes selon le tableau suivant :

Groupe	I	II	III	IV	V
Type d'orbitale	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p

La valeur simplifiée de σ pour un électron donné est la somme de :

0 pour les électrons des groupes supérieurs ;

0.35 pour les électrons du même groupe ;

0.85 pour chaque électron de la couche $n - 1$ et 1 pour chaque électron des couches $n - 2$, $n - 3$, etc., si l'électron étudié est de type s ou de type p ;

1 pour chaque électron des groupes inférieurs si l'électron étudié est de type d.

II.1. Quels sont les noms respectifs des trois nombres quantiques n , l et m ?

II.2. Donner les valeurs respectives du couple (n,l) pour les orbitales 1s, 2p, 3d et 4p.

II.3. Représenter un diagramme général des niveaux d'énergie des orbitales d'un atome polyélectronique pour $(n + l) \leq 4$ et $n \leq 3$.

- II.4. Quelles sont les valeurs du troisième nombre quantique m pour une orbitale de type s , de type p et de type d ?
- II.5. En accord avec le principe de Pauli, précisez le nombre maximum d'électrons que l'on peut placer dans les orbitales de type s , de type p et de type d pour n donné.
- II.6. Comparaison des configurations électroniques du cuivre et du potassium.
- D'après le II.3., quelle est la configuration électronique de l'argon ($Z = 18$) dans son état fondamental ?
 - Calculer à l'aide de la formule proposée plus haut les énergies respectives des configurations électroniques suivantes du potassium : $[\text{Ar}] 4s^1$ et $[\text{Ar}] 3d^1$ (en notant E^0 l'énergie des électrons de cœur : $[\text{Ar}]$).
 - En déduire la configuration électronique du potassium ($Z = 19$) dans son état fondamental.
 - Compléter le diagramme du II.3. en y ajoutant les orbitales $4s$ et $3d$.
 - Quelle devrait être la configuration électronique du cuivre dans son état fondamental ? Quelle est en fait sa configuration réelle sachant que le cuivre est parfois considéré comme appartenant à une sous-famille des alcalins ? Proposer une explication à cette irrégularité.
- II.7. Comparaison des énergies d'ionisation du cuivre et du potassium.
- Définir l'énergie de première ionisation d'un atome X . On la notera $EI_1(X)$.
 - Calculer l'énergie de première ionisation du potassium. On utilisera le résultat de la question II.6.b. et on rappellera la structure électronique de l'ion potassium.
 - Quelle est la configuration électronique de l'ion Cu^+ dans son état fondamental ? Quelle est son énergie, notée $E(\text{Cu}^+)$?
 - Calculer l'énergie de la configuration électronique réelle du cuivre dans son état fondamental en fonction de E^0 . On la notera $E(\text{Cu})$.
 - En déduire l'énergie de première ionisation du cuivre (en eV).
 - Justifier l'écart observé entre $EI_1(\text{K})$ et $EI_1(\text{Cu})$.

PARTIE B

ÉTUDE DES SOLIDES CRISTALLISÉS

Données numériques (à $T = 298\text{ K}$) :

- paramètre de la maille conventionnelle du cuivre : $a = 0,362\text{ nm}$;
- masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M_{\text{Cu}} = 63,5$ $M_{\text{Ag}} = 107,9$ $M_{\text{Ni}} = 58,7$;
- nombre d'Avogadro : $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
- $1/4 \pi \epsilon_0 = 8,99 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}$;
- rayon ionique : $r(\text{Cu}^+) = 0,096\text{ nm}$ $r(\text{O}^{2-}) = 0,132\text{ nm}$;
- rayon atomique : $r(\text{Ni}) = 0,128\text{ nm}$;
- potentiel d'ionisation du cuivre en cuivre (I) : $\text{PI}(\text{Cu}) = 745,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- enthalpie standard de fixation électronique de l'oxygène pour donner l'ion oxyde : $\Delta H_{\text{fx}}^{\circ}(\text{O}) = 703,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- enthalpie standard de sublimation du cuivre : $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{Cu}) = 338,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- enthalpie standard de dissociation du dioxygène : $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{O}_2) = 498,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- enthalpie standard de formation de Cu_2O : $\Delta_f H^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = -168,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I. Étude du réseau cristallin c.f.c.

Le réseau cristallin du métal cuivre est de type cubique à faces centrées (noté c.f.c.).

- 1.1. Faire un schéma de la maille conventionnelle (vue éclatée) de ce réseau cristallin en perspective. Les atomes de cuivre seront représentés par des points •.
- 1.2. Calculer le nombre d'atomes de cuivre appartenant à cette maille.
- 1.3. Représenter une face de la maille conventionnelle en précisant clairement le contact entre atomes de cuivre (schématisés ici par des cercles).
- 1.4. On appelle a le paramètre de la maille conventionnelle et r le rayon atomique du cuivre. Donner la relation entre r et a résultant de l'empilement compact. En déduire le rayon atomique du cuivre.
- 1.5. Calculer la masse volumique μ_{Cu} du métal cuivre.
- 1.6. Quelle est la compacité C du réseau c.f.c. (définie par le rapport du volume réellement occupé par les atomes et du volume de la maille) ?
- 1.7. Le réseau c.f.c. présente des cavités octaédriques dont le centre sera noté Ω et des cavités tétraédriques dont le centre sera noté Δ .
 - a. Dessiner une cavité octaédrique (vue éclatée) en précisant comment sont définis les sommets de l'octaèdre. Les atomes de cuivre seront représentés par des points •. Préciser si l'octaèdre est régulier.
 - b. Dessiner une cavité tétraédrique selon les mêmes notations. Préciser si le tétraèdre est régulier.
 - c. Préciser la position respective des cavités octaédriques et tétraédriques dans une maille conventionnelle.
 - d. Quels sont les nombres respectifs n_{Ω} de cavités octaédriques et n_{Δ} de cavités tétraédriques dans une maille conventionnelle ?
 - e. Calculer l'habitabilité (notée r_{Ω}) d'une cavité octaédrique de ce réseau. L'habitabilité est la valeur maximale du rayon d'une sphère placée au centre de la cavité sans déformer le réseau.

II. Étude de quelques alliages binaires du cuivre.

II.1. Alliage Cu-Ni.

Le diagramme d'équilibre entre phases, liquide(s) et solide(s), du système binaire Cu-Ni, sous la pression constante de 1 bar, est représenté sur le schéma 1.

- Préciser la nature de l'alliage obtenu : alliage de substitution ou alliage d'insertion ? Justifier numériquement votre réponse.
- Préciser la (ou les) phase(s) présente(s) dans chaque partie du plan ainsi délimité sur le schéma 1.
- Où se trouvent le solidus et le liquidus ? À quoi correspondent-ils ?
- On considère une masse de 1 000 g de mélange équimolaire de cuivre et de nickel à la température $\theta = 1\,350\text{ °C}$. En utilisant le théorème des moments chimiques, calculer la masse de chacune des phases présentes à cette température.

II.2. Alliage Cu-Ag.

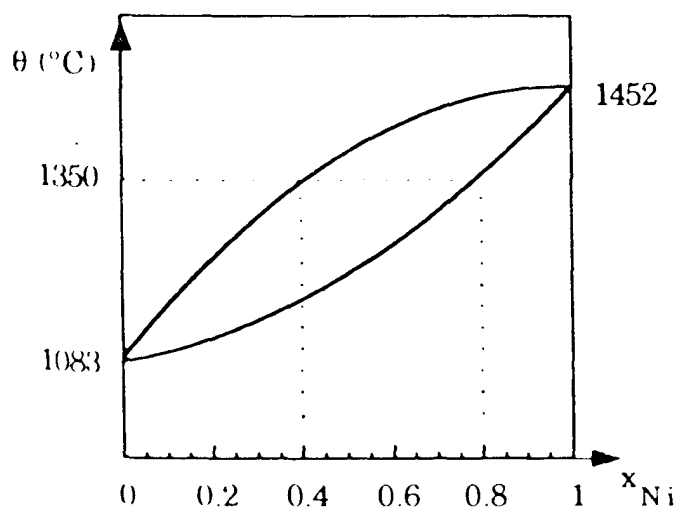
Le diagramme d'équilibre entre phases, liquide(s) et solide(s), du système binaire Cu-Ag, sous la pression constante de 1 bar, est représenté sur le schéma 2.

- Dans chaque partie du plan délimité sur ce schéma, préciser la (ou les) phase(s) présente(s).
- Définir et calculer la variance du système au point E.
- On refroidit un mélange équimolaire de cuivre et d'argent de la température initiale $\theta_i = 1\,000\text{ °C}$ à la température finale $\theta_f = 700\text{ °C}$. Représenter la courbe de refroidissement $\theta = f(t)$ traduisant l'évolution de la température du mélange en fonction du temps. Préciser les phénomènes observés (cristallisation, disparition de phase...) aux points particuliers de cette courbe, ainsi que l'évolution de la composition de chaque phase au cours du refroidissement.

Remarque :

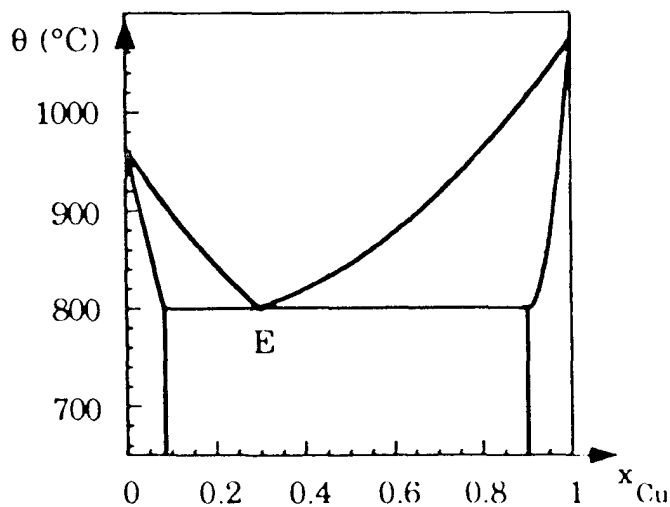
La quantité de chaleur échangée par unité de temps est constante au cours du refroidissement.

Schéma 1



x_{Ni} et x_{Cu} sont respectivement les fractions molaires en Ni et en Cu.

Schéma 2



III. Étude énergétique du cristal parfait d'oxyde cuivreux.

Nous allons comparer l'énergie réticulaire du cristal parfait d'oxyde cuivreux Cu_2O obtenue par deux méthodes différentes.

III.1. Sachant que le cristal parfait d'oxyde cuivreux est un cristal ionique formé d'ions cuivre (I) Cu^+ et d'ions oxyde O^{2-} , définir l'énergie réticulaire U_r du cristal de Cu_2O (nous choisirons une grandeur négative).

III.2. À partir des grandeurs thermodynamiques données plus haut, évaluer l'énergie réticulaire U_r de Cu_2O à 298 K.

Remarque :

On confondra pour ce calcul énergie interne et enthalpie.

III.3. Il s'agit de déterminer l'énergie réticulaire en utilisant un modèle de la liaison ionique où cette énergie s'exprime par la relation suivante :

$$W = - \frac{z_- z_+ e^2 N A}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad \left| \begin{array}{l} z_- \text{ et } z_+ : \text{valeurs absolues de la charge des deux ions;} \\ A : \text{constante de Madelung, } A = 2,22 \text{ pour } \text{Cu}_2\text{O}; \\ r : \text{plus courte distance entre un ion } \text{Cu}^+ \text{ et un ion } \text{O}^{2-}. \end{array} \right.$$

- Éliminer B de l'expression de W en écrivant que l'énergie du cristal est minimale à l'équilibre, c'est-à-dire pour $r = r^0$.
- Exprimer W pour $r = r^0$. On la notera W^0 .
- Calculer W^0 en admettant que $n = 9$ pour ce cristal.
- Comparer W^0 et U_r . Conclure.

PARTIE C

LES IONS CUIVRE (I) ET CUIVRE (II) EN SOLUTION AQUEUSE

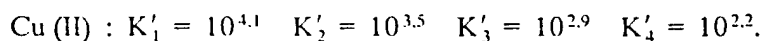
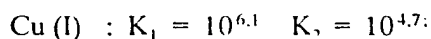
En solution aqueuse, les ions cuivre(I) et cuivre(II) sont hydratés. Sauf indications contraires, nous les noterons, par commodité, Cu^+ et Cu^{2+} .

En présence d'ammoniac, ils peuvent donner des complexes amminés notés respectivement, de façon simplifiée, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^+$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$.

Données numériques ($T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$):

Potentels standard d'oxydoréduction : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.

Constantes de formation successives des complexes amminés :



Masses molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{H} = 1,0$ $\text{O} = 16,0$ $\text{Cu} = 63,5$ $\text{S} = 32,1$.

On prendra $(RT/F) \ln 10 = 0,06$ à $T = 298 \text{ K}$.

Les concentrations seront notées entre crochets.

I. L'ion cuivre (I) en solution (ion cuivreux).

- I.1. Établir un diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre(I) en fonction de pNH_3 (ou $-\log [\text{NH}_3]$).
- I.2. Aux concentrations usuelles d'ammoniac ($10^{-2} < [\text{NH}_3] < 1$) sous quelle forme se trouve le cuivre(I) ?
- I.3. Donner un exemple en chimie organique d'une réaction de caractérisation de fonction faisant intervenir un complexe amminé du cuivre(I).

II. L'ion cuivre (II) en solution aqueuse (ion cuivrique).

II.1. On dissout 25 g de sulfate de cuivre cristallisé ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 500 ml d'eau.

- a. Calculer la concentration en ion cuivre(II) notée c^0 .
- b. L'ion cuivre(II) en solution aqueuse est un ion complexe dont la formule est $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Elle est parfois notée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ voire $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Justifier ces notations en précisant la géométrie spatiale de cet ion.
- c. L'ion complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est un monoacide de $\text{pK}_a = 7,3$. Écrire l'équation de la réaction acido-basique de constante d'équilibre K_a .
- d. Dans la suite, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sera noté Cu^{2+} . Proposer une notation simplifiée de la base conjuguée de l'ion complexe.
- e. Déterminer le pH de la solution obtenue sachant que la première acidité de H_2SO_4 est forte et que le $\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ est de 1,8. Conclusion.

II.2. Établir un diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre(II) en fonction de pNH_3 .

II.3. Aux concentrations usuelles d'ammoniac, sous quelle forme se trouve le cuivre(II) ?

III. Stabilisation du cuivre (I) en présence d'ammoniac.

III.1. Diagramme de Frost du cuivre sans ammoniac.

On négligera le caractère acide de l'ion cuivre (II) en solution aqueuse.

- Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Cu^{2+}/Cu .
- Donner sous forme de tableau (voir ci-dessous) les coordonnées des trois points du diagramme de Frost du cuivre sans ammoniac, en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$.

n.o	0	I	II
Espèce considérée			
n.o \times E (Cu (n.o)/ Cu)			

n.o représente le nombre d'oxydation de l'élément cuivre.

Pour calculer les potentiels E, on considérera que les espèces chimiques en solution ont une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- c. Tracer le diagramme de Frost à $\text{pH} = 0$ en portant :
- en abscisse : n.o échelle : 3 cm par unité de n.o;
 - en ordonnée : $\text{n.o} \times E(\text{Cu (n.o)/Cu})$ échelle : 10 cm par volt.

Relier chaque point du diagramme.

- d. Le cuivre(I) est-il stable en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$?

III.2. Diagramme de Frost du cuivre en milieu ammoniacal.

- Exprimer le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}$ en fonction de $E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu})$, de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$ et de pNH_3 .
- Exprimer le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}$ en fonction de $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ et de pNH_3 .
- Présenter les résultats du diagramme de Frost du cuivre en milieu ammoniacal à $\text{pNH}_3 = 0$ sous la forme du même tableau qu'au III.1.b. avec la même convention de concentration pour les espèces en solution.
- Tracer le diagramme de Frost à $\text{pNH}_3 = 0$ (dans les conditions du III.1.c.).
- Le cuivre (I) en milieu ammoniacal (à $\text{pNH}_3 = 0$) est-il stable ?

PARTIE D

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE APPLICATION À LA MÉTALLURGIE DU CUIVRE

Données numériques ($P = 1 \text{ bar}$).

Composé	$\theta_f (^{\circ}\text{C})$	$\theta_{ch} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Cu}_{(s)}$	1 083	2 567	0	33,1
$\text{Fe}_{(s)}$	1 535	2 750	0	27,2
$\text{O}_{2(g)}$	- 218	- 183	0	204,8
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	1 235		- 168,4	93,0
$\text{CuO}_{(s)}$	1 326		- 157,2	42,6
$\text{SO}_{2(g)}$	17	145	- 296,5	247,9
$\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}$	1 100		- 79,4	120,8
$\text{FeO}_{(s)}$	1 369		- 266,0	57,4
$\text{FeS}_{(s)}$	1 199		- 99,9	60,2

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On considérera que l'air contient 20 % (en moles) de dioxygène.

Les grandeurs standard sont données à $T = 298 \text{ K}$. On supposera qu'elles sont indépendantes de la température.

I. Étude de l'oxydation du cuivre par l'oxygène.

- I.1. Exprimer, pour T appartenant à l'intervalle $[500 \text{ K}, 1\,300 \text{ K}]$, les enthalpies libres standard $\Delta_r G^{\circ}_i$ (par mole de dioxygène) en fonction de T des réactions d'oxydation du cuivre(0) en oxyde de cuivre(I) (réaction 1) et de l'oxyde de cuivre(I) en oxyde de cuivre(II) (réaction 2).
- I.2. Écrire la réaction de dismutation de l'oxyde de cuivre(I) en oxyde de cuivre(II) et cuivre(0). En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction, notée $\Delta_r G^{\circ}_{\text{dism}}$, en fonction de T .
- I.3. L'oxyde de cuivre(I) est-il stable vis-à-vis de la dismutation sur l'intervalle de température $[500 \text{ K}, 1\,300 \text{ K}]$?
- I.4. La coexistence des trois solides CuO , Cu_2O et Cu est-elle possible ?
- I.5. On soumet du cuivre à de l'air porté à 800 K sous une pression de 1 bar :
 - a. Calculer les affinités chimiques des systèmes obtenus dans les deux cas suivants :
 - système siège de la réaction (1) : affinité A_1 ;
 - système siège de la réaction (2) : affinité A_2 .
 - b. Sous quelle forme se retrouve le cuivre, dans ces conditions, si aucun phénomène cinétique ne modifie la conclusion thermodynamique ?

I.6. Détermination de la température maximale d'oxydation du cuivre.

- Calculer les températures T_1 et T_2 au-delà desquelles l'air sous la pression de 1 bar ne peut pas oxyder le cuivre respectivement à l'état de Cu_2O et de CuO . On supposera que le cuivre et ses oxydes restent solides.
- Indiquer, en fonction de T , le domaine d'existence stable de chacun des composés (supposés solides) Cu , Cu_2O et CuO en présence d'air sous une pression de 1 bar.
- Retrouver le résultat de la question I.5.b.

I.7. Détermination de P_{O_2} minimale pour oxyder le cuivre.

- On se place à $T = 800 \text{ K}$, calculer les pressions partielles en dioxygène à l'équilibre pour les réactions (1) et (2).
- À cette température, indiquer en fonction de P_{O_2} le domaine d'existence de chaque phase solide Cu , Cu_2O et CuO .
- Retrouver le résultat de la question I.5.b.

II. Principe de la métallurgie du cuivre.

La source naturelle de cuivre la plus importante est constituée par les minerais soufrés, en particulier la chalcopirite CuFeS_2 . Nous allons nous intéresser au procédé d'élimination du fer (« déferrage ») de la chalcopirite puis à la réduction de Cu_2S .

II.1. Transformation sélective de FeS en FeO .

- Donner l'équation-bilan des réactions de transformation en présence de O_2 de FeS en FeO et SO_2 (réaction a), puis de Cu_2S en Cu_2O et SO_2 (réaction b).
- Exprimer, en fonction de T , l'enthalpie libre standard de chacune de ces réactions notées $\Delta_r G^\circ_a$ et $\Delta_r G^\circ_b$ (pour une mole de O_2) sur l'intervalle de température $[500 \text{ K}, 1300 \text{ K}]$.
- Montrer qu'il est finalement possible de transformer sélectivement FeS en FeO et SO_2 sans transformer Cu_2S en Cu_2O et SO_2 .

II.2. L'oxyde ferreux est mis en présence de silice SiO_2 pour donner un silicate, moins dense que Cu_2S et donc facile à éliminer. Quel est le type de réaction ayant lieu entre FeO et SiO_2 ?

II.3. L'obtention de cuivre (nommé blister) se fait ensuite selon deux réactions simultanées :

- la réaction (b) définie au II.1.a. ;
 - la réaction (c) : $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$.
- Exprimer $\Delta_r G^\circ_c$ en fonction de T sur l'intervalle de température $[500 \text{ K}, 1300 \text{ K}]$.
 - Écrire l'équation de la réaction bilan en éliminant Cu_2O entre les réactions (b) et (c). En déduire son enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$. Conclusion ?

PARTIE E

CHIMIE ORGANIQUE MOLECULE MODELE DE L'HEMOCYANINE

Le cuivre intervient dans de nombreuses molécules biologiques, en général sous la forme d'un complexe du cuivre(II).

Nous allons nous intéresser ici à la synthèse (en plusieurs étapes : voir schéma 3, page 13) d'une molécule-modèle d'un site actif de l'hémocyanine.

L'hémocyanine est une protéine assurant le transport de l'oxygène chez certains mollusques au même titre que l'hémoglobine chez les vertébrés.

I. Étude de la première étape.

I.1. Écrire la réaction entre le phénol et l'hydruure de sodium NaH.

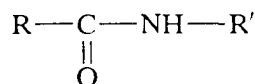
De même, écrire la réaction entre un amide monosubstitué et NaH. Comment peut-on qualifier ces deux réactions ?

I.2. Donner le mécanisme complet de la deuxième réaction ayant lieu dans cette première étape. Le réactif réagissant avec CH_3I sera noté $\bar{\text{Z}}^\ominus$.

II. Étude de la deuxième étape.

II.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse en milieu basique d'un amide monosubstitué.

II.2. Donner le mécanisme de cette réaction en notant l'amide :



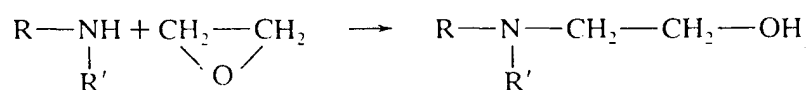
II.3. Donner la formule semi-développée du composé X obtenu.

II.4. Cette hydrolyse est réalisée pendant vingt-quatre heures à reflux. Expliquer ce qu'est un chauffage à reflux. Faire un schéma simple d'un dispositif de laboratoire permettant de réaliser un tel chauffage.

III. Étude de la troisième étape.

III.1. Comment préparer l'oxyde d'éthylène à partir de l'éthylène ?

III.2. Écrire les étapes de la réaction symbolisée ainsi :



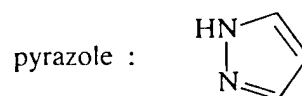
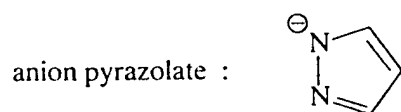
Pour chaque étape, préciser les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs et le type de mécanisme mis en jeu.

IV. Étude de la quatrième étape.

- IV.1. Quel est le nom du composé chimique SOCl_2 ?
- IV.2. Donner la structure de Lewis de ce composé. En déduire sa géométrie.
- IV.3. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre un alcool et SOCl_2 .
- IV.4. En déduire la formule semi-développée du composé Y.

V. Étude de la cinquième étape.

- V.1. Écrire une autre formule mésomère de l'anion pyrazolate, en faisant clairement figurer tous les doublets d'électrons (liants et non-liants).



- V.2. Le pyrazole et l'anion pyrazolate sont-ils aromatiques ? Justifier votre réponse pour chacun de ces composés.
- V.3. Proposer une préparation de l'anion pyrazolate à partir du pyrazole.
- V.4. Quel type de réaction intervient entre le produit Y et l'anion pyrazolate ?

VI. Étude de la sixième étape.

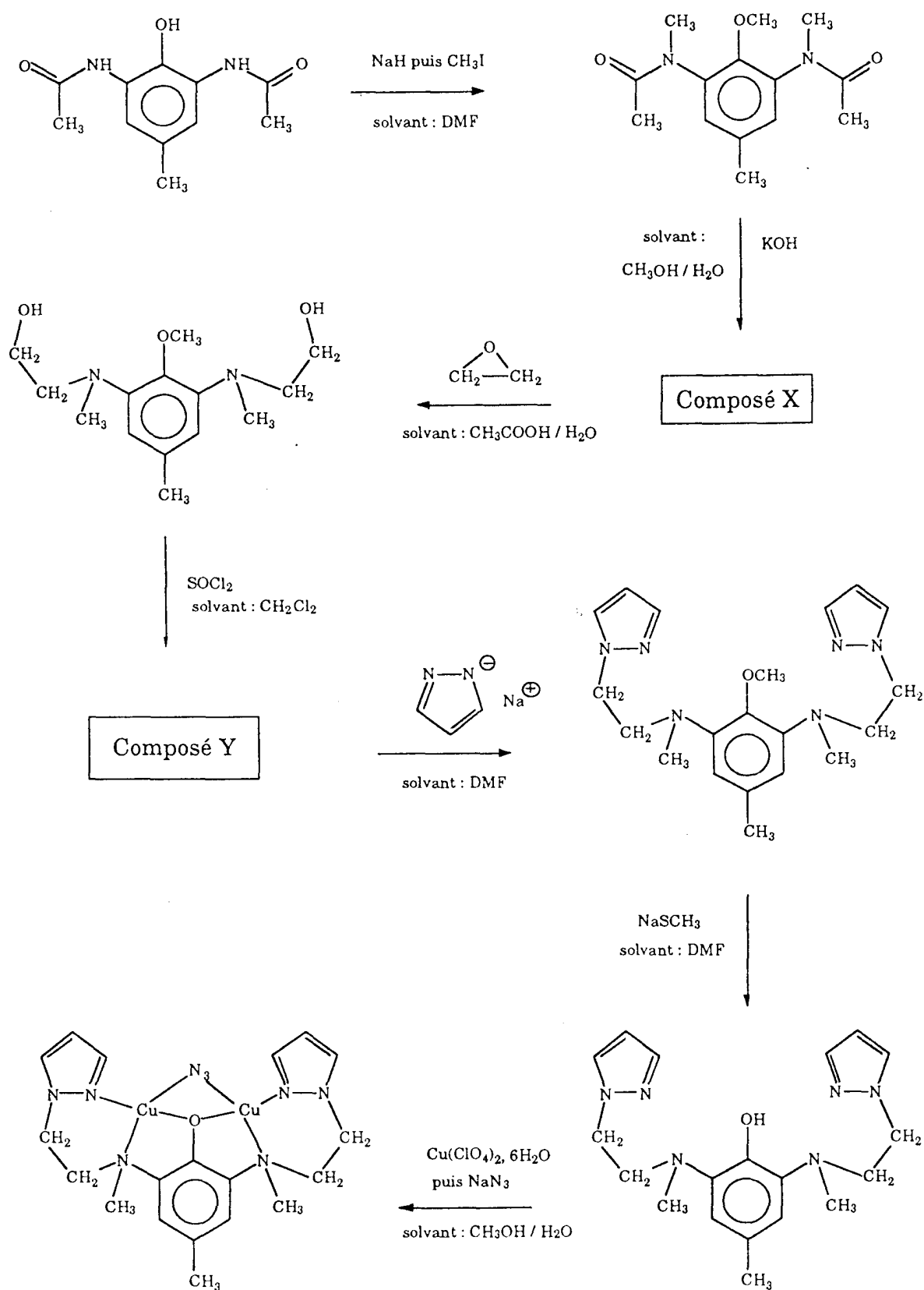
La sixième étape est une hydrolyse de la fonction éther.

Proposer un mécanisme de l'hydrolyse en milieu acide (ce qui est le cas le plus fréquent) d'un éther monofonctionnel noté $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$.

VII. Étude de la dernière étape.

- VII.1. Donner une structure de Lewis de l'anion azoture N_3^- . En déduire sa géométrie.
- VII.2. Proposer une formule semi-développée du complexe obtenu montrant comment les ions cuivre(II) sont coordonnés à l'anion azoture (sachant que, dans ce complexé, ce ligand est nommé 1,3 azido).
- VII.3. Pourquoi utiliser le perchlorate de cuivre(II) [au lieu du nitrate ou du sulfate de cuivre(II)] pour cette dernière réaction ?

Schéma 3



molécule modèle de l'hémocyanine