



**LE RÉSEAU DE CRÉATION
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Bordeaux
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

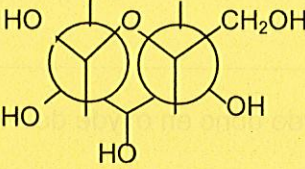
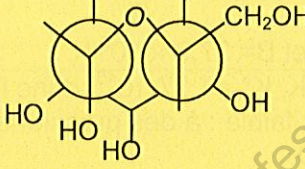
CORRIGE

Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

2.	Le cuivre en solution	23 points										
2.1.	<p>Lorsque $[Cu^{2+}] = [Cu(NH_3)]^{2+}$, $pNH_3 = \log \beta_1 = 4,1$ Lorsque $[Cu(NH_3)]^{2+} = [Cu(NH_3)_2]^{2+}$, $pNH_3 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 7,6 - 4,1 = 3,5$ Lorsque $[Cu(NH_3)_2]^{2+} = [Cu(NH_3)_3]^{2+}$, $pNH_3 = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 10,5 - 7,6 = 2,9$ Lorsque $[Cu(NH_3)_3]^{2+} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $pNH_3 = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 12,6 - 10,5 = 2,1$ Ceci nous permet alors de construire le diagramme de prédominance suivant :</p> $\begin{array}{ccccccc} [Cu(NH_3)_4]^{2+} & & [Cu(NH_3)_3]^{2+} & & [Cu(NH_3)_2]^{2+} & & [Cu(NH_3)]^{2+} & & Cu^{2+} \\ & & 2,1 & & 2,9 & & 3,5 & & 4,1 & & pNH_3 \end{array}$	<p>2 (4x0,5)</p> <p>1</p>										
2.2.1.1	<table border="1"> <tr> <td>espèce</td> <td>Cu(s)</td> <td>Cu²⁺</td> <td>[Cu(NH₃)₂]⁺</td> <td>[Cu(NH₃)₄]²⁺</td> </tr> <tr> <td>Nombre d'oxydation</td> <td>0</td> <td>+ II</td> <td>+I</td> <td>+ II</td> </tr> </table> <p>Plus le nombre (ou degré) d'oxydation est grand, plus l'espèce est haute dans le diagramme. Pour le même nombre d'oxydation, les complexes de cuivre se trouvent à [NH₃] élevé, c'est-à-dire à pNH₃ faible.</p>	espèce	Cu(s)	Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Nombre d'oxydation	0	+ II	+I	+ II	<p>2 (0,5 par valeur exacte)</p> <p>1</p> <p>1</p>
espèce	Cu(s)	Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺								
Nombre d'oxydation	0	+ II	+I	+ II								
2.2.1.2	Espèces chimiques bien placées sur le diagramme (0,5 par espèce).	2										
2.2.2.	$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}] \times [NH_3]^4}$ d'où sur la frontière $pNH_3 = \frac{1}{4} \log \beta_4 = 3,15$	1 + 1										
2.2.3.	On lit à la frontière $E_4^0 = 0,335 V$	1										
2.2.4.	$[Cu(NH_3)_2]^+ + e^- = Cu(s) + 2 NH_3$ $E_a = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Cu(NH_3)_2]^+}{[NH_3]^2}$ <p>Convention de tracé $[Cu(NH_3)_2]^+ = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ donc $E_a = -0,15 + 0,12 pNH_3$</p>	1 1 2										
2.2.5.	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4 NH_3$ $Cu^{2+} + 2 NH_3 + e^- = [Cu(NH_3)_2]^+$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + e^- = [Cu(NH_3)_2]^+ + 2 NH_3$ On a donc $-FE_5^0 = +RT \ln \beta_4 - FE_2^0$ $E_5^0 = E_2^0 - 0,06 \log \beta_4 = 0,82 - 0,06 \times 12,6 = 0,064 V$	2 2										
2.2.6.1.	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- + 2 H^+ = H_2O$ $E = E_3^0 + 0,03 \log [P(O_2)^{0,5} \times [H^+]^2] = E_3^0 - 0,06 pH = 0,57 V$	2										
2.2.6.2.	$E = 0,57 V$ donc il est possible de procéder à la lixiviation	1										
3.	Quelques réactions d'oxydation du cuivre	23 points										
3.1.	$4 Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2 Cu_2O_{(s)} \quad (1)$ $\Delta_r G_1^0(T) = -337,2 + 0,1516 T$ en $kJ.mol^{-1}$	2										
3.2.1	$v = 3+2-3-1 = 1$ $N=3$ (Cu ₂ O, CuO, O ₂) ; 2 : T, P ; 3 phases ; 1 équilibre physicochimique Il suffit de fixer un paramètre intensif pour que tous les autres paramètres intensifs du système soient fixés	1 1 1										
3.2.2.	Température d'inversion T _i : température à laquelle $\Delta_r G_2^0(T)=0$ ($\Delta_r G_2^0(T)$ change de signe). $\Delta_r G_2^0(T_i) = -292 + 0,2208 T_i$ en $kJ.mol^{-1}$ Soit $T_i = 1,32 \times 10^3 K$	1 2										
3.2.3.1.	Loi de modération de Van't Hoff : $\Delta_r H_2^0(T) < 0$, le système évolue dans le sens de consommation de CuO et de formation de Cu ₂ O et O ₂ .	1,5										
3.2.3.2.	Loi de Le Châtelier, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens de diminution de la quantité de gaz (sens de formation de CuO).	1,5										

3.3.1.	$(3) = \frac{1}{2} (1) + \frac{1}{2} (2) \Rightarrow \Delta_r G^\circ_3(T) = \frac{1}{2} (\Delta_r G^\circ_1(T) + \Delta_r G^\circ_2(T))$ $\Delta_r G^\circ_3(T) = -314,6 + 0,1862 T$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H^\circ_3(T) < 0$, réaction exothermique $\Delta_r S^\circ_3(T) < 0$, diminution du désordre (formation de 2 moles de solide à partir de 2 moles de solide et 1 mole de gaz)	3 1 1
3.3.2.	$K_3^\circ = \frac{P^\circ}{P(\text{O}_2)_{eq}}$	2
3.3.3.	$\Delta_r G^\circ_3(T) = -RT \ln K_3^\circ = \Delta_r H^\circ_3(T) - T \Delta_r S^\circ_3(T)$ $A = \frac{\Delta_r S^\circ_3}{R}$ et $B = \frac{-\Delta_r H^\circ_3}{R}$ $A = -22,4$ et $B = 37,9 \times 10^3 \text{ K}$	1 1 1
3.3.4.	À $T = 300 \text{ K}$, $K_3^\circ = 1,37 \cdot 10^{45}$, donc $P(\text{O}_2) = 7,30 \cdot 10^{-46} \text{ bar}$ Valeur très faible : à des pressions « courantes » le cuivre s'oxyde donc en oxyde de cuivre CuO .	1 1

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
Réseau Canopé

1. Étude d'un glucide		23 pts
1.1	$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 6 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ La photosynthèse tire son nom du rôle de la lumière solaire (amorçage photochimique).	2 (2+1)
1.2	Aldohexose : sucre à six atomes de carbone et une fonction aldéhyde. Terme D : en représentation de Fischer, le OH du dernier C* est à droite. On ne peut pas donner le caractère dextrogyre ou lévogyre de ce glucide, seule une mesure expérimentale peut le faire.	3 (1+1+1)
1.3	La fonction aldéhyde du C ₁ réagit avec la fonction alcool du C ₅ pour créer la fonction hémiacétal.	3 (1+1+1)
1.4	<p>A :</p>  <p>B :</p>  <p>La forme A est la forme prédominante, car tous les substituants sont en position équatoriale (minimum d'interactions).</p>	6 (2+2+2)
1.5.	Ce sont des isomères de configuration, car il est impossible de passer de l'un à l'autre sans casser de liaison. Anomérie.	1 1 1
1.6.	C ₁ * : -OC ₅ > -OH > -C ₂ * > -H On place le H en arrière et on regarde dans quel sens on tourne pour aller du premier substituant (-OC ₅) au troisième en passant par le second. Forme A : (R) Forme B : (S).	1 2 2

2. Synthèse d'un acide aminé

47 pts

2.1. Formules semi-développées des composés C à L

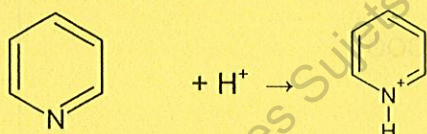
<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E'</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Donné dans l'énoncé				
<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
<u>L'</u>	<u>L</u>			

11
(11×1)

- 2.2.1. $\delta = 2,4$ ppm (s) : 3 H du CH_3 non couplés.
 $\delta = 7,3$ ppm (m) : 5 H benzéniques couplés entre eux.
 $\delta = 8$ ppm (s) : 1 H du NH non couplé et déblindé.

3

- 2.2.2. La pyridine sert à piéger l'acide chlorhydrique formé comme produit secondaire de la réaction d'acylation.

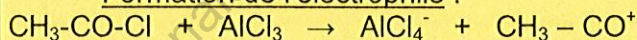


1

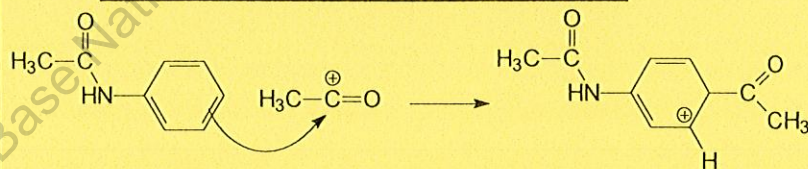
1

- 2.3.1. $S_{\text{E}}\text{A}$: acylation de Friedel et Crafts.

- Formation de l'électrophile :



- Formation de l'intermédiaire de Wheland

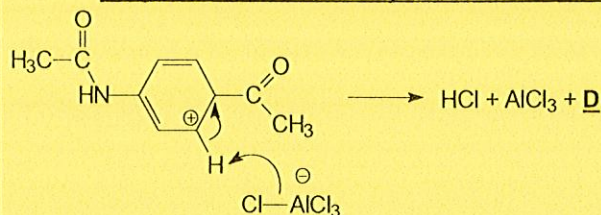


1

1

2

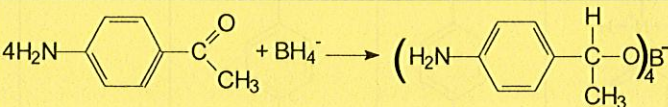
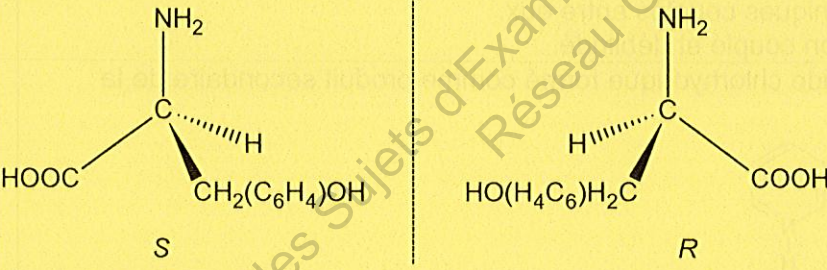
- Régénération du catalyseur et retour à l'aromaticité



1

- 2.3.2. Le groupement $-\text{NHCOCH}_3$ possède un effet (+M), donc oriente en ortho/para. Il est également assez encombrant, c'est pourquoi on obtient majoritairement le composé para (D) qui présente le moins de gêne stérique.

1
1

2.4.1.	- 2 bandes fines à 3400 et 3450 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison N-H amine primaire. - 1 bande large et arrondie vers 3300 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison O-H alcool lié.	1 1
2.4.2.		2
2.4.3	Autres réactifs : LiAlH_4 (puis hydrolyse) ; H_2 sous pression modérée + catalyseur (Pt).	1
2.5.	Addition radicalaire (effet Karasch) - <u>Initiation</u> : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} - \text{Ph} \rightarrow 2 \text{Ph}^\bullet + 2 \text{CO}_2$ $\text{Ph}^\bullet + \text{H} - \text{Br} \rightarrow \text{Ph} - \text{H} + \text{Br}^\bullet$ - <u>Propagation</u> : $\text{Ar} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Ar} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ $\text{Ar} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br} + \text{H} - \text{Br} \rightarrow \text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br} + \text{Br}^\bullet$ <u>Terminaison</u> : recombinaison des radicaux.	1 1 2 1
2.6.	- 1 bande fine et intense à 1700 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison C=O. - 1 bande large et dentelée de 2800 à 3200 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison O-H acide carboxylique. Le composé J est donc un acide carboxylique.	1 1 1
2.7.1.	$\text{Ar} - \text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ar} - \text{N}_2^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ Diazotation.	2 1
2.7.2.	On chauffe à 80° C, afin de provoquer le départ de diazote.	1
2.8.	La tyrosine possède un seul atome de carbone asymétrique (C_2^*) ; donc deux stéréoisomères. $\text{C}_2^* : -\text{NH}_2 > -\text{COOH} > -\text{C}_3 > -\text{H}$  Ce sont des énantiomères.	6 (1+2+2+1)
2.9.	$\delta = 180 \text{ ppm} : \text{COOH}$.	1