

Agrégation – Concours externe spécial – Section physique-chimie, option physique – Partie à dominante chimie, 2022

Chimie, écrit, 2022

## Le di(acétylacétonato)cuivre (II) ou $\text{Cu}(\text{acac})_2$ Proposition de correction



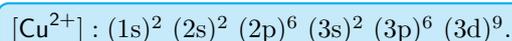
### A. À propos de l'élément cuivre

#### Q 1 – Configurations électroniques

En suivant la règle de KLECHKOWSKI, la configuration électronique du cuivre à l'état fondamental est :



La configuration d'un cation s'obtient à partir de celle de l'atome en retirant d'abord les électrons de plus grand nombre quantique principal, d'où la configuration :



#### Q 2 – Abondance isotopique

Le noyau  $^{63}\text{Cu}$  est constitué de :

- 29 protons,
- et de  $63 - 29 = 34$  neutrons.

Notons  $x$  la proportion de noyau  $^{63}\text{Cu}$  dans un échantillon de cuivre naturel (et donc  $(1 - x)$  la proportion de noyau  $^{65}\text{Cu}$ ). La masse molaire  $M$  de cet échantillon s'exprime par (en notant  $^{63}M$  la masse molaire du noyau  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}M$  la masse molaire du noyau  $^{65}\text{Cu}$ ) :

$$M = x \times ^{63}M + (1 - x) \times ^{65}M$$

dont on extrait :

$$x = \frac{^{65}M - M}{^{65}M - ^{63}M}.$$

En prenant comme approximation que les masses molaires de ces noyaux sont  $^{63}M = 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $^{65}M = 65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'application numérique est :

$$\begin{aligned} x &= \frac{65 - 63,55}{65 - 63} \\ &= 0,725. \end{aligned}$$

Le cuivre naturel est essentiellement constitué de 73 % de noyau  $^{63}\text{Cu}$  et de 27 % de noyau  $^{65}\text{Cu}$ .

- Le résultat est légèrement différent de celui de la littérature. Deux raisons principales peuvent être évoquées :
  - l'approximation faite sur les masses molaires des isotopes ;
  - le fait que d'autres isotopes non mentionnés dans le texte existent (mais ne sont pas prépondérants).

#### Q 3 – Émission après capture électronique

- L'énergie du photon est  $E = \frac{hc}{\lambda}$ .

$$\lambda = \frac{hc}{E}.$$

Numériquement,

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{1\,346 \times 10^3 \text{ eV} \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}\cdot\text{eV}^{-1}} \\ &= 9,212\,43 \times 10^{-13} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\lambda = 9,212 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

#### Q 4 – Transformations physiques

- Désintégration  $\beta^+$  :



(L'autre symbole accepté pour le positon est  $\beta^+$ .)

- Désintégration  $\beta^-$  :



(Les autres symboles acceptés pour l'électron sont  $\beta^-$  et  $e^-$ .)

- Capture électronique :



#### Q 5 – Utilisation en imagerie médicale

L'activité d'un échantillon suit la loi du premier ordre :

$$A(t) = A_0 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique de la décroissance radioactive. Son lien avec le temps de demi-vie est tel que :

$$A(t_{1/2}) = \frac{A_0}{2} = A_0 \times \exp\left(-\frac{t_{1/2}}{\tau}\right)$$

d'où :

$$t_{1/2} = \frac{\tau}{\ln 2}.$$

En notant  $t_1 = 15$  h :

$$A(t_1) = A_0 \times \exp\left(-\frac{t_1}{t_{1/2}} \times \ln 2\right).$$

Numériquement,

$$\begin{aligned} A(t_1) &= 3,0 \text{ MBq} \times \exp\left(-\frac{15}{12,7} \times \ln 2\right) \\ &= 1,323 \text{ 04 MBq} \end{aligned}$$

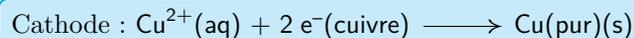
$$A(t_1) = 1,3 \text{ MBq}.$$

### Q 6 – Équations des réactions électrochimiques

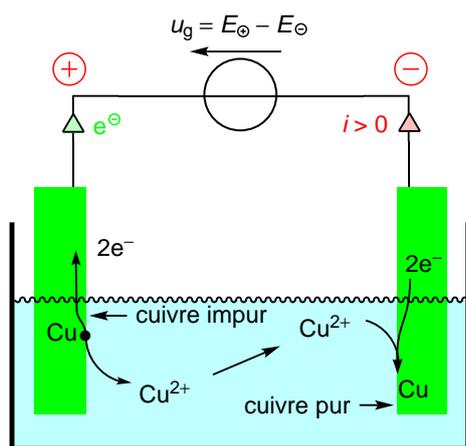
- À l'anode se produit, par définition, une oxydation :



- À la cathode se produit, par définition, une réduction :



### Q 7 – Schéma du montage de l'électrolyseur



Anode : lieu de l'oxydation

Cathode : lieu de la réduction

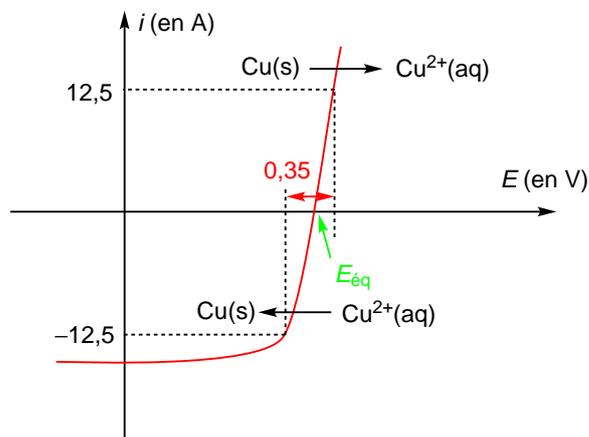
### Q 8 – Courbe courant-potentiel

- Le potentiel d'équilibre est déterminé par la relation de NERNST :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \times \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^{\circ}}.$$

Pour des concentrations « usuelles »  $E_{\text{éq}} \approx E_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}}^{\circ}$ .

- Dans le sens de la réduction cathodique, il y a un palier de diffusion (diffusion de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ ).
- L'intensité du courant anodique (intensité de l'électrolyse) est opposée à l'intensité du courant cathodique, ce qui permet de déterminer la tension de fonctionnement de l'électrolyseur.



### Q 9 – Durée nécessaire à la réalisation de l'opération

- Lors d'une transformation électrochimique par électrolyse, le rendement faradique  $R_F$  est le quotient de la quantité d'électrons utiles  $n_{\text{e}^{-}, \text{utile}}$  ayant effectivement permis la transformation par la quantité d'électrons  $n_{\text{e}^{-}, \text{totale}}$  ayant effectivement circulé de l'anode à la cathode.

$$R_F \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{n_{\text{e}^{-}, \text{utile}}}{n_{\text{e}^{-}, \text{totale}}}.$$

- Si l'électrolyse est réalisée à intensité du courant constante, pour un avancement  $\xi$  et un nombre effectif d'électrons échangés  $z$  dans l'équation de fonctionnement de l'électrolyse alors :

$$R_F = \frac{z \times \xi \times F}{i \times \Delta t}.$$

Ici, l'équation de fonctionnement de l'électrolyse est :



avec  $z = 2$  et  $\xi = \frac{m}{M} \times 0,97$ . D'où en définitive :

$$\Delta t = \frac{2 \times m \times F \times 0,97}{i \times R_F \times M}.$$

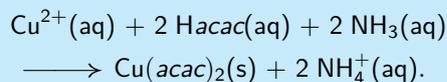
Numériquement,

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{2 \times 40 \text{ g} \times 96,50 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,97}{12,5 \text{ A} \times 0,98 \times 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 9619,1 \text{ s} \end{aligned}$$

$$\Delta t = 2 \text{ h}40 \text{ min}.$$

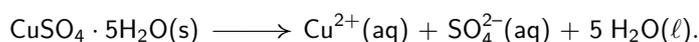
## B- Préparation et caractérisation du complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$

### Q 10 – Équation de la réaction (1)



### Q 11 – Quantités attendues de complexe et rendement

Selon le document 1, le sulfate de cuivre hydraté est introduit avec la masse  $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \text{ g}$ . La masse molaire de l'espèce  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est  $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = (63,55 + 32,07 + 4 \times 16,00 + 5 \times (2 \times 1,01 + 16,00)) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 249,72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'équation de la réaction de dissolution s'écrit :



La quantité initiale d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{3,2 \text{ g}}{249,72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 12,8144 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

La quantité initiale de  $\text{Hacac}$  est :

$$\begin{aligned} n_{\text{Hacac}} &= \frac{m_{\text{Hacac}}}{M_{\text{Hacac}}} \\ &= \frac{\rho_{\text{eau}} \times d \times V}{M_{\text{Hacac}}} \\ &= \frac{1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 0,975 \times 2,5 \text{ mL}}{100,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 24,346 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 13 \text{ mmol} \text{ et } n_{\text{Hacac}} = 24 \text{ mmol}.$$

- Ainsi  $n_{\text{Cu}^{2+}} \times 2 > n_{\text{Hacac}}$  :  $\text{Hacac}$  est le réactif limitant. La quantité attendue de complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  qui peut se former est donc de  $\frac{1}{2}n_{\text{Hacac}} = \frac{24,346 \text{ mmol}}{2} = 12,173 \text{ mmol}$  (dans l'hypothèse d'une réaction totale et d'une introduction d'ammoniac en excès).
- La quantité de complexe qui se forme expérimentalement avant purification est :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu}(\text{acac})_2, \text{brut}} &= \frac{2,5 \text{ g}}{261,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 9,5511 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Le rendement de la transformation est :

$$\begin{aligned} r_{\text{transfor.}} &= \frac{9,5511 \text{ mmol}}{12,173 \text{ mmol}} \\ &= 0,78461. \end{aligned}$$

- La purification a pour rendement :

$$r_{\text{purific.}} = \frac{0,80 \text{ g}}{1,0 \text{ g}} = 0,80.$$

- Le rendement global est :

$$r_{\text{global}} = r_{\text{transfor.}} \times r_{\text{purific.}} = 0,62769.$$

$$r_{\text{transfor.}} = 78 \%$$

$$r_{\text{purific.}} = 80 \%$$

$$r_{\text{global}} = 63 \%$$

### Q 12 – Choix d'un solvant de recristallisation

Pour qu'une recristallisation soit efficace il faut :

- que l'espèce à purifier soit **très soluble** dans le solvant **chaud** et peu soluble dans le solvant froid ;
- que les **impuretés** soient très solubles aussi bien à chaud qu'à froid.

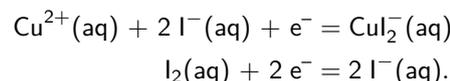
Pour cela, il faut :

- que  $\Delta_{\text{dissolution}} H^\circ$  pour l'espèce à purifier soit le plus grand possible ;
- que la température d'ébullition du solvant ne soit pas trop basse.

D'autres critères peuvent être évoqués (par exemple, le solvant doit être **inerte** vis-à-vis de l'espèce à purifier).

### Q 13 – Équation (4)

Les demi-équations électroniques s'écrivent :



La combinaison linéaire éliminant les électrons permet de déterminer l'équation de la réaction (4) :



### Q 14 – Pureté du complexe

- D'après l'équation de la réaction support de titrage (3) :

$$n_{\text{I}_2, \text{ présent en solution}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ versé à l'équivalence}}}{2}.$$

D'après l'équation de la réaction (4) :

$$n_{\text{I}_2, \text{ présent en solution}} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}, \text{ initialement présent}}}{2}.$$

Ainsi :

$$n_{\text{Cu}^{2+}, \text{ initialement présent}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ versé à l'équivalence}}.$$

- La quantité d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  initialement présent est donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu}^{2+}, \text{ initialement présent}} &= C_{\text{thio}} \times V_{\text{thio}} \\ &= 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 9,90 \times 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0,990 \text{ mmol}, \end{aligned}$$

ce qui correspond à la même quantité de complexe et donc à une masse de complexe de :

$$\begin{aligned} \text{Cu}(\text{acac})_2 &= n_{\text{Cu}^{2+}, \text{ initialement présent}} \times M_{\text{Cu}(\text{acac})_2} \\ &= 0,990 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 261,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0,25913 \text{ g}. \end{aligned}$$

La pureté en masse du complexe est donc :

$$\text{pureté} = \frac{0,25913 \text{ g}}{0,260 \text{ g}} = 0,9967,$$

$$\text{pureté} = 0,997 \text{ soit } 99,7 \%. \quad \square$$

### Q 15 – Grandeur Z

Z désigne le nombre d'entités par maille (population par maille). □

La masse volumique calculée est :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{Z \times m_{\text{entité}}}{V_{\text{maille}}} \\ &= \frac{Z \times M}{N_A \times V_{\text{maille}}}. \end{aligned}$$

$$Z = \frac{\rho \times N_A \times V_{\text{maille}}}{M}. \quad \square$$

Numériquement,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1,568 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 554,22 \times 10^{-30} \text{ m}^3}{261,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 1,9993. \end{aligned}$$

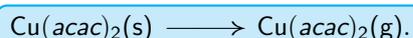
Compte tenu des erreurs d'arrondis dans les différentes grandeurs, la valeur  $Z = 2$  est confirmée.

### Q 16 – Interactions assurant la cohésion

- L'entité complexe étant globalement neutre, seules des interactions de VAN DER WAALS s'établissent entre les entités.
- Les propriétés mécaniques prévisibles : dureté moyenne, peu résistant aux contraintes.

### Q 17 – Sublimation du complexe

- L'équation de la réaction de sublimation est :



- $\Delta_{\text{sub}}H^\circ > 0$  comme pour toutes les sublimations (réaction endothermique) ; en première approche  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$  est l'enthalpie à fournir pour rompre les « liaisons » de VAN DER WAALS dans le solide cristallisé.

- $\Delta_{\text{sub}}S^\circ > 0$  comme pour toutes les sublimations (état ordonné qui se transforme en gaz).

### Q 18 – Pression de la phase gazeuse

- Considérons un système chimique où  $\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{s})$  est en équilibre avec  $\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{g})$ , donc à la pression de vapeur saturante  $p$ . En notant :

$$\Delta_{\text{sub}}G^\circ = \Delta_{\text{sub}}H^\circ - T\Delta_{\text{sub}}S^\circ$$

l'enthalpie libre standard de la réaction de sublimation, la loi de GULDBERG et WAAGE s'écrit :

$$\begin{aligned} K^\circ &= Q_{\text{r,éq}} \\ \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}G^\circ}{RT}\right) &= \frac{p}{p^\circ} \end{aligned}$$

$$p = p^\circ \times \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{sub}}S^\circ}{R}\right). \quad \square$$

Numériquement,

$$\begin{aligned} p &= 1 \text{ bar} \times \exp\left(-\frac{106,7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 424 \text{ K}}\right. \\ &\quad \left. + \frac{187,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \\ &= 4,67597 \times 10^{-4} \text{ bar} \end{aligned}$$

$$p = 46,8 \text{ Pa}. \quad \square$$

### Q 19 – Arguments pour ce choix de méthode

- La pression de vapeur saturante est relativement grande pour une sublimation, ce qui permet à une température raisonnable d'avoir un gaz de concentration notable en  $\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{g})$ .
- La réaction de formation du cuivre qui se dépose doit s'accompagner de la formation d'espèces organiques probablement volatiles (on peut penser qu'elles restent gazeuses à la température de 424 K) : le dépôt de cuivre se fera probablement avec très peu d'impuretés.

## C- Étude cinétique de la décomposition thermique du complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en milieu supercritique

### Q 20 – Facteur cinétique

Un paramètre cinétique est une grandeur physique qui, lorsqu'elle est modifiée, modifie la vitesse d'une transformation. □

- Les deux facteurs cinétiques étudiés dans le tableau 3 sont :

la température et la pression. □

- La dimension de la constante de vitesse est l'inverse d'un temps, ce qui est caractéristique d'une :

réaction d'ordre 1.

**Q 21 – Énergie d'activation**

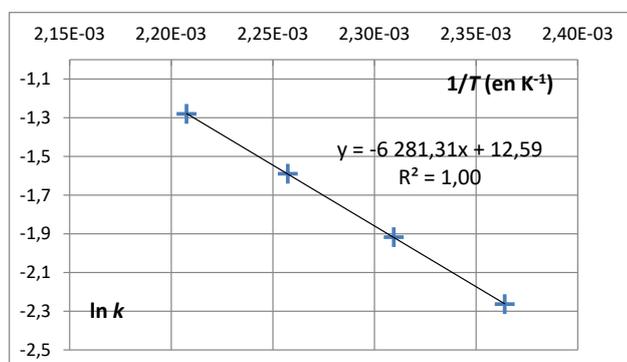
L'énergie (molaire) d'activation suit la loi empirique d'ARRHENIUS :

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_{m,a}}{RT}\right)$$

soit encore :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{m,a}}{RT}$$

Si la transformation suit cette loi, alors la représentation graphique plaçant  $\ln k$  en ordonnée et  $\frac{1}{T}$  en abscisse doit fournir des points au voisinage d'une droite de coefficient directeur  $-\frac{E_{m,a}}{R}$ .



Visuellement les points sont effectivement au voisinage d'une droite, validant le modèle utilisé.

La régression linéaire fournit :

$$-\frac{E_{m,a}}{R} = -6\,281,31\text{ K}$$

$$\text{soit } E_{m,a} = 6\,281,31\text{ K} \times 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 52\,222,81\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$E_{m,a} = 52,22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

**Q 22 – Absorbance**

Les concentrations des espèces absorbantes s'expriment par :

$$[\text{Cu}(\text{acac})_2] = C_0 - x \quad \text{et} \quad [\text{Hacac}] = x.$$

L'absorbance de la solution s'exprime donc par :

$$A = \ell(\varepsilon_{\text{Cu}}(C_0 - x) + \varepsilon_{\text{Hacac}}x).$$

À 283 nm, cette absorbance est constante, donc en particulier ne dépend pas de  $x$ , ce qui conduit à :

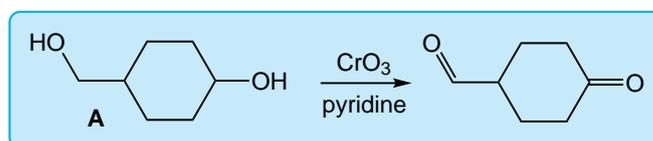
$$\varepsilon_{\text{Cu},283} = \varepsilon_{\text{Hacac},283}.$$

**Q 23 – Point isobestique**

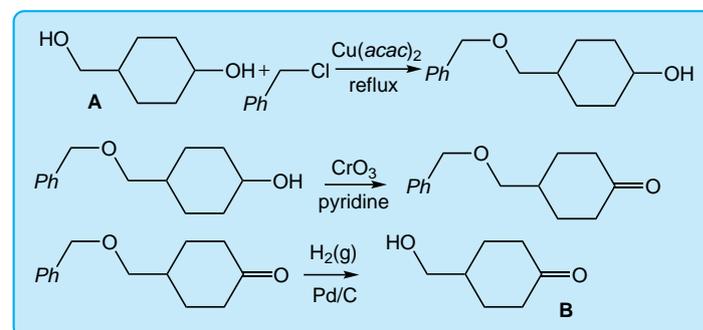
- Si d'autres espèces absorbantes se formaient en cours de processus, l'absorbance varierait à la longueur d'onde de 283 nm : aucun point isobestique ne serait visible.
- Si d'autres transformations du complexe avaient lieu, l'absorbance dépendraient aussi de l'avancement de ces autres transformations et là aussi aucun point isobestique ne serait visible.

**D- Utilisation du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  comme catalyseur en chimie organique****Q 24 – Oxydation d'un alcool**

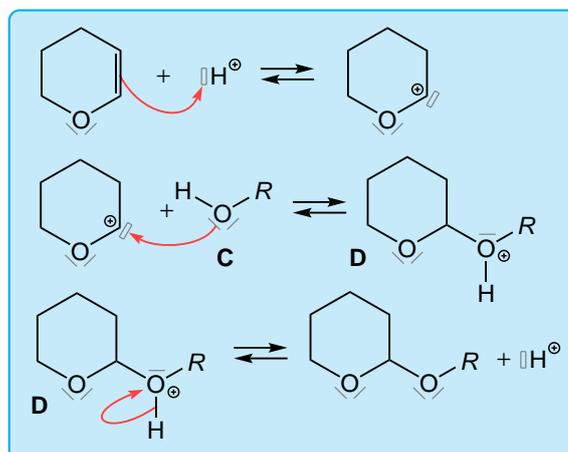
La banque de réaction permet d'identifier que le trioxyde de chrome dans la pyridine permet d'oxyder un alcool primaire en aldéhyde et un alcool secondaire en cétone, d'où la transformation :

**Q 25 – Séquence réactionnelle**

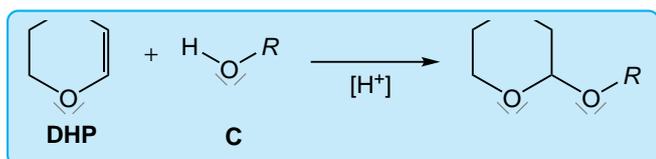
En s'appuyant sur la banque de réaction, il est possible d'envisager de protéger sélectivement le groupe hydroxy de l'alcool primaire selon la séquence :

**Q 26 – Mécanisme**

- Le mécanisme s'écrit :



- L'équation de la réaction est obtenue en combinant les actes élémentaires :



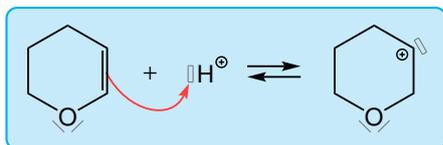
- Le produit contient tous les atomes de tous les réactifs. Il s'agit donc d'une :

réaction d'addition.

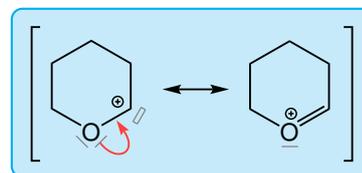
Une autre réponse acceptable est de considérer que l'atome d'hydrogène de l'alcool est **substitué** par un groupe organique.

#### Q 27 – Autre carbocation

- L'autre carbocation qui peut se former a la formule topologique :



- Le carbocation de la **figure 4** se forme le plus vite car il est plus stable que le précédent qui est stabilisé par conjugaison comme le montre le schéma ci-dessous. Le postulat de HAMMOND permet de dire que l'intermédiaire de réaction le plus stable se forme le plus vite.



#### Q 28 – Cuivre *versus* palladium

D'après le **document 4**, les principaux avantages de la catalyse par le complexe de cuivre :

- une verrerie classique (face à une verrerie spécifique sous pression) ;
- l'utilisation d'une solution aqueuse d'ammoniac, plus facile à utiliser que l'ammoniac gazeux ;
- un contrôle moins strict des quantités des réactifs et catalyseurs ;
- un moindre coût (pas dit dans les documents) du cuivre face au palladium.