

Corrigé de la composition de chimie du CAPES de sciences physiques année 2009

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un # à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Merci à Estelle Godart pour m'avoir signalé une erreur aux questions I.D.1.3 et I.D.1.5.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

I. Prix Nobel et hydrogénation catalytique des alcènes

Prix Nobel et hydrogénation catalytique des alcènes

I.A. Généralités sur les hydrogénations

I.A.1. Les catalyseurs d'hydrogénation

I.A.1.1. Un catalyseur est une espèce chimique capable d'accélérer la cinétique d'une réaction sans en changer l'énergie libre standard.

I.A.1.2. **ATTENTION** CR signifie Coordonnée de Réaction, c'est l'ensemble des paramètres permettant de décrire l'abscisse curviligne du chemin de plus basse énergie pour passer des réactifs aux produits.

I.A.1.3.

I.A.1.3.a. Pour la catalyse hétérogène, le catalyseur et les réactifs sont dans une phase distincte.

Les différentes étapes sont :

- Transport (par diffusion ou convection) des réactifs vers la surface (physorption, physique) ;
- Adsorption des espèces sur la surface (chimique) ;
- Diffusion des réactifs sur la surface (physique) ;
- Réaction sur la surface (chimique) ;
- Diffusion des produits sur la surface (physique) ;
- Désorption (chimique) ;
- Transport (par diffusion ou convection) des produits vers le bulk (physique).

I.A.1.3.b. Un métal de transition est un élément qui a une couche d incomplète dans un de ses degrés d'oxydations stables.

I.A.1.4.

I.A.1.4.a. Ici, le catalyseur est dans la même phase que les réactifs, il y a donc catalyse homogène.

I.A.1.4.b. Complexe : Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

I.A.2. Les alcènes

I.A.2.1. On obtient le propène et l'éthène par distillation du pétrole.

I.A.2.2.

- I.A.2.2.a. Pour une étape de polymérisation radicalaire, on a généralement les étapes suivantes :
- Initiation : des espèces radicalaires sont créées dans le milieu (avec de l'AIBN ou des peroxydes par exemple) , il y a augmentation du nombre d'entité radicalaires ;
 - Propagation : des réactions se déroulent en chaîne, en général, on consomme une espèce radicalaire qui est régénérée par la suite, il n'y a pas d'évolution du nombre d'entité radicalaires ;
 - Terminaison : des espèces radicalaires réagissent entre elles pour former des espèces non-radicalaires, il y a diminution du nombre d'entité radicalaires.
- I.A.2.2.b. Les ramifications peuvent apparaître car il peut y avoir migration d'atomes d'hydrogène, la régiosélectivité n'est alors plus contrôlée.
- ### I.A.2.3.
- I.A.2.3.a. En augmentant la régularité du polymère, on peut obtenir des empilements plus réguliers et plus compacts à l'état cristallin, on va ainsi augmenter la densité.
- I.A.2.3.b. Le terme isotactique indique que l'arrangement spatial des unités est invariant le long du polymère.

I.A.3. L'atome d'hydrogène et le dihydrogène

I.A.3.1. L'atome d'hydrogène

- I.A.3.1.a. Un élément est une entité caractérisée par un nombre de protons donné dans le noyau. Des isotopes sont des entités ayant le même nombre de protons mais dont le nombre de neutrons dans le noyau varie.
- Pour l'hydrogène, on a ^1H , l'hydrogène, ^2H ou D, le deutérium et ^3H ou T, le tritium.
- On utilise les isotopes pour l'effet isotopique en cinétique chimique.
- I.A.3.1.b. E_0 est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, on a $E_0 = 13,6 \text{ eV}$. n est le nombre quantique principal, c'est un entier naturel strictement positif.

I.A.3.2. La molécule de dihydrogène

- I.A.3.2.a. **ATTENTION**
- I.A.3.2.b. Pour une interaction entre deux orbitales dégénérées, la déstabilisation est toujours plus importante que la stabilisation. Dans le cas du dimère d'hélium, il y a double occupation de l'orbitale liante et de l'orbitale antiliante, on a donc une énergie plus haute dans le dimère que pour deux atomes d'hélium séparés. Le système cherchant à minimiser son énergie, les deux atomes d'hélium restent séparés.

I.B. Le Nickel de Sabatier

I.B.1. Étude thermodynamique de l'étape 1

$$\begin{aligned} \text{I.B.1.1. } \Delta_r H_1^\circ &= \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ (\text{NiO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ (\text{NiCO}_3(\text{s})) = -393 - \\ &240 + 680 = 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^\circ = S^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + S^\circ (\text{NiO}(\text{s})) - S^\circ (\text{NiCO}_3(\text{s})) = \\ &38 + 214 - 118 = 134 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \Delta_r G_1^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ = 47 - \\ &298 \times 134 \cdot 10^{-3} = 7,07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad K_1 = e^{-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}} = e^{-\frac{7,07 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}} = 5,77 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

I.B.1.2. Initialement, s'il n'y a pas de dioxyde de carbone, le quotient réactionnel est nul et plus faible que K_1 , il va y avoir évolution dans le sens direct.

I.B.1.3. Si la pression augmente, on déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, on va donc favoriser le sens indirect.

I.B.1.4. D'après la loi de Van't Hoff, on va déplacer la réaction dans le sens endothermique, donc on va favoriser le sens direct.

I.B.2. Étude thermodynamique de l'étape 2 (indépendamment de l'étape 1)

I.B.2.1. La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants que doit contrôler l'expérimentateur pour atteindre un état d'équilibre donné.

Ici, la variance vaut :

$$V = C - R + 2 - \phi = 4 - 1 + 2 - 3 = 2$$

où C est le nombre de constituants, R est le nombre de relation entre les constituants (ici une, qui fixée par la valeur de $K(T)$), 2 indique que la pression et la température jouent et ϕ est le nombre de phase où chaque solide compte pour une phase.

I.B.2.2. On a :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \text{ bar}$$

et

$$K_2(T = 573 \text{ K}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 530$$

On en déduit :

$$P_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{tot}}}{K_2(T = 573 \text{ K}) + 1} = \frac{1,5}{531} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{H}_2} = 1,5 - 2,8 \cdot 10^{-3} = 1,497 \text{ bar}$$

I.B.3. Étude du précurseur : le carbonate de nickel $\text{NiCO}_3(\text{s})$

I.B.3.1. On a $\text{pH} > \text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) + 1$ On peut donc considérer que l'espèce CO_3^{2-} est prédominante. On a alors : $K_s(\text{NiCO}_3(\text{s})) = \left(\frac{S}{C^\circ}\right)^2$ On en

déduit :

$$S = C^{\circ} \times \sqrt{10^{-pK_s(\text{NiCO}_3(\text{s}))}} = 10^{-4,1} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

I.B.3.2.

I.B.3.2.a. Il y a un effet d'ion commun qui va réduire la solubilité du carbonate de nickel. On va donc avoir $S' < S$.

I.B.3.2.b. Maintenant :

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (S' + 0,50)S'$$

La résolution de cette équation du second degré donne :

$$S' = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

I.B.3.3.

I.B.3.3.a. La solubilité va augmenter car l'espèce carbonate va être en équilibre avec ses formes acides. Le carbonate produit par la dissolution va être « consommé » par les équilibres acido-basiques, ce qui va déplacer l'équilibre de dissolution dans le sens direct.

I.B.3.3.b. La totalité de carbonate obtenue par dissolution se trouve au final sous une de ses formes acido-basiques donc :

$$S = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^{-}] + [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

Les deux équilibres acido-basiques imposent :

$$K_{a1} = \frac{h \times [\text{HCO}_3^{-}]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad K_{a2} = \frac{h \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]}$$

On en déduit :

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$\text{Comme : } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{K_s}{S} :$$

$$S^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

I.B.3.3.c. Pour la portion a : l'espèce $\text{CO}_2(\text{aq})$ prédomine, on a donc

$$S^2 \approx K_s \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

On en déduit : $pS = pH + C$ avec $C = -\frac{1}{2} \log \frac{K_s}{K_{a1}K_{a2}}$, la pente vaut 1.

Pour la portion **b** : l'espèce HCO_3^- prédomine, on a donc

$$S^2 \approx K_s \frac{h}{K_{a2}}$$

On en déduit : $pS = \frac{1}{2}pH + C$ avec $C = -\frac{1}{2} \log \frac{K_s}{K_{a2}}$, la pente vaut $\frac{1}{2}$.

Pour la portion **c** : l'espèce CO_3^{2-} prédomine, on a donc

$$S^2 \approx K_s$$

On en déduit : $pS = C$ avec $C = -\frac{1}{2} \log K_s$, la pente vaut 0.

I.B.3.4.

I.B.3.4.a. L'eau de chaux est une solution d'eau saturée en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, elle contient des ions calcium Ca^{2+} et des ions hydroxyde OH^- .

I.B.3.4.b. Le trouble de l'eau de Chaux met en évidence la présence de dioxyde de carbone. Celui-ci est en équilibre avec l'ion carbonate en solution. On forme alors du carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) qui a une faible solubilité.

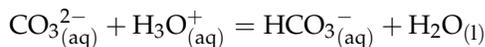
I.B.3.5. Dosage pH-métrique des ions carbonate

I.B.3.5.a. **ATTENTION** On utilise une électrode combinée pour le dosage. Il y a une électrode de référence (électrode Ag/AgCl ou au calomel saturée) et une électrode de verre.

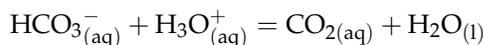
I.B.3.5.b. Pour l'attribution : plus une espèce est basique plus son domaine de prédominance aura lieu pour un pH basique, on en déduit que la courbe 1 correspond aux ions carbonates, la courbe 2 correspond aux ions hydrogénocarbonates et que la courbe 3 correspond au dioxyde de carbone dissous.

I.B.3.5.c. On considère que les deux équilibres acido-basiques sont indépendants (hypothèse valide car $\Delta pK_a > 4$). Les pK_a sont donnés par la valeur du pH à l'intersection des courbes des deux espèces. On retrouve : $pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 10,3$.

I.B.3.5.d. Première réaction de dosage :



Deuxième réaction de dosage :



I.B.3.5.e. L'équivalence correspond au moment du titrage où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

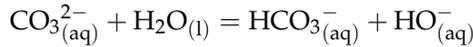
I.B.3.5.f. On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, légèrement avant et après le saut de pH. Puis on trace la bissectrice de ces deux droites. L'intersection de la bissectrice avec la courbe donne la valeur du

volume équivalent et le pH correspondant. On trouve $V_1 = 6,75$ mL et $V_2 = 12,5$ mL.

À la deuxième équivalence, on a $2C_b V_b = C_a V_2$ (on a dosé deux équivalents d'ions carbonates) on en déduit :

$$C_b = \frac{C_a V_2}{2V_b} = \frac{0,160 \times 12,5}{2 \times 10,0} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

I.B.3.5.g. On suppose que la réaction prépondérante est l'équilibre acido-basique entre l'ion carbonate et l'ion hydrogénocarbonate en milieu basique :



On a :

$$K = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{[\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}] [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]}{[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]}$$

On suppose que l'équilibre est faiblement déplacé vers la droite : $[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] \approx C_b$ et $[\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}] = [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}] = \omega \ll C_b$

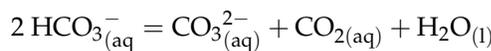
$$\frac{\omega^2}{C_b} = \frac{K_e}{K_{a2}} \Leftrightarrow \omega = \sqrt{\frac{K_e C_b}{K_{a2}}}$$

de plus $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{\omega} = \sqrt{\frac{K_e K_{a2}}{C_b}}$ On en déduit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_e - \text{p}C_b) = \frac{1}{2} (14 + 10,3 - 1,00) = 11,65$$

On a négligé l'autoprotolyse de l'eau, ce qui est possible car $\text{pH} > 7,5$ et il était raisonnable de considérer que l'équilibre était peu déplacé car $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1$.

I.B.3.5.h. À la première équivalence, la réaction prépondérante est l'autoprotolyse de l'ion hydrogénocarbonate :



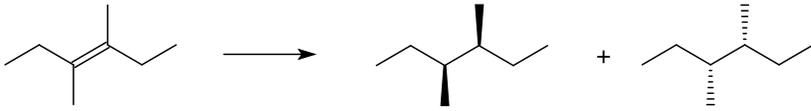
$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] [\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

On suppose l'équilibre peu déplacé : $[\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}] \approx C_b$ et $[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$.
On a alors $K_{a1} K_{a2} \approx h^2$, on en déduit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})} = \frac{1}{2} (6,3 + 10,3) = 8,3$$

I.B.4. Le nickel de Raney

I.B.4.1. L'hydrogénation sur Nickel de Raney se fait en *syn*, on peut donc obtenir les deux énantiomères suivants :



On forme le (*S,S*)-3,4-diméthylhexane et le (*R,R*)-3,4-diméthylhexane (à gauche et à droite respectivement).

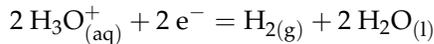
I.B.4.2. Hydrogénation catalytique des alcynes

I.B.4.2.a. Avec le Nickel de Raney, l'hydrogénation des alcynes va jusqu'à la formation de l'alcane.

I.B.4.2.b. Pour s'arrêter à l'alcène, on peut utiliser le catalyseur de Lindlar qui est du palladium empoisonné à l'acétate de plomb avec de la quinoléine : [Pd, Pb(OAc)₂, quinoléine].

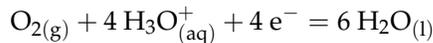
I.B.4.3. Préparation du nickel de RANEY

I.B.4.3.a.



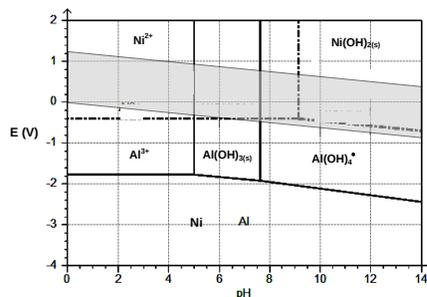
$$E = E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) = 0,00 - 0,06\text{pH}$$

si $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$



$$E = E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4} \right) = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

si $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$

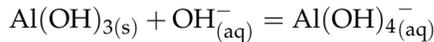


I.B.4.3.b. Il y a apparition du précipité d'aluminium si : $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 > K_s$ donc si que

$$[\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32,0}}{10^{-5}}} = 10^{-9}$$

Il y a donc précipitation du sel d'aluminium si $\text{pH} > 5$ ($K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$).

Il y a disparition du précipité d'aluminium si la réaction prépondérante est :



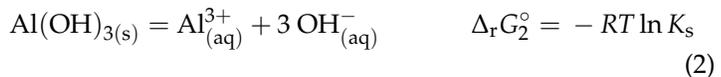
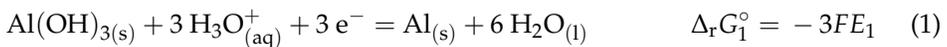
$$K = K_s \beta_4 = \frac{[\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-]}{[\text{OH}^-]} \text{ à la frontière : } [\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-] = C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On en déduit qu'à la frontière :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C}{K_s \beta_4} = \frac{10^{-5}}{10^{-32,0} \times 2,10^{33}} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il y a donc disparition du précipité si $\text{pH} > 7,7$.

I.B.4.3.c.



$$(1)=(2)+(3)+(4) \iff -3FE_1 = -RT \ln K_s + 3RT \ln K_e - 3FE_4$$

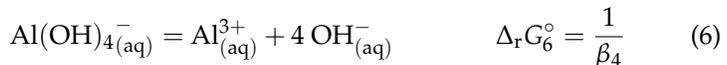
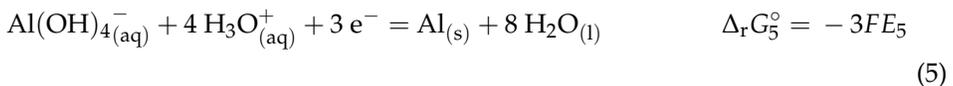
Par identification, on en déduit :

$$E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}) = E^\circ(\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{Al}_{(s)}) - 0,06 \log K_e + 0,02 \log K_s = -1,46 \text{ V}$$

L'équation de la droite est donc :

$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}) + \frac{0,06}{3} \log \left([\text{H}_3\text{O}^+]^3 \right) = -1,46 - 0,06\text{pH}$$

I.B.4.3.d.



(5)=(6)+(7)+(8) $\iff -3FE_5 = RT \ln \beta_4 + 4RT \ln K_e - 3FE_8$ Par identification, on en déduit :

$$E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_{(s)}) = E^\circ(\text{Al}^{3+} / \text{Al}_{(s)}) - \frac{4}{3}0,06 \log K_e - 0,02 \log \beta_4 = -1,21 \text{ V}$$

L'équation de la droite est donc (à la frontière $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = C$) :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_{(s)}) + \frac{0,06}{3} \log \left([\text{H}_3\text{O}^+]^4 [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \right) \\ &= -1,21 - \frac{0,06}{3} \times -5 - \frac{4}{3}0,06\text{pH} = -1,31 - 0,08\text{pH} \end{aligned}$$

I.B.4.3.e. On peut voir sur le diagramme qu'en milieu très basique, il y a redissolution de l'aluminium mais pas du nickel, on peut ainsi dissoudre sélectivement l'aluminium en conservant le nickel qui est le catalyseur de la réaction. On obtient ainsi un catalyseur de grande surface spécifique.

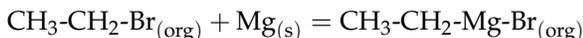
I.C. Le catalyseur de Wilkinson

I.C.1. Réaction d'addition oxydante

I.C.1.1.

I.C.1.1.a. C'est un chimiste Lyonnais, Victor Grignard qui a eu le prix Nobel en 1912 pour la découverte des organomagnésiens.

I.C.1.1.b.

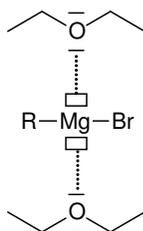


La réactivité augmente lorsque l'on descend la colonne des halogénures car la liaison Mg-X est de plus en plus polarisable.

I.C.1.1.c. On parle d'addition oxydante car lors de la formation de l'organomagnésien, le magnésium(0) s'oxyde en magnésium(II) lors de son addition sur la liaison carbone-halogène.

Remarque : Cl et le groupement éthyl sont des ligands X dans le formalisme de Green, on retrouve ainsi ce résultat.

I.C.1.1.d. L'éther est une base de Lewis qui va pouvoir stabiliser l'organomagnésien qui est un acide de Lewis.



Remarque : On a donné ici une représentation topologique et pas une représentation de Lewis comme demandé dans la question.

I.C.1.1.e. Le bain d'eau tiède peut servir à amorcer la réaction avec un peu d'énergie thermique. Introduire quelques cristaux de diiode permet de former

quelques molécules de d'iodure d'alkylmagnésium. Le bain d'eau froide permet d'éviter que la réaction s'emballe car elle est exothermique.

Pour détecter le démarrage, on regarde s'il y a ébullition de l'éther, cela indique que la réaction addition oxydante a commencé car elle est exothermique.

I.C.1.2. Le complexe **B** est de type AX_4 , il est ici plan-carré.

I.C.1.3.

I.C.1.3.a. Les deux ligands sont des bases de Lewis avec un doublet non liant respectivement sur l'atome d'hydrogène de l'hydrure ($|H^-$) et sur l'atome de phosphore de la phosphine ($|PPh_3$).

I.C.1.3.b. On a stabilisé la totalité des électrons formant les liaisons métal/ligand ainsi que les électrons dans les orbitales pseudo t_{2g} .

Remarque : Ici, c'est faux, la règle est à priori valide uniquement pour une géométrie octaédrique et avec des ligands de type π -accepteurs. Ce n'est pas le cas ici. De plus, en géométrie plan carré, il n'y a pas de représentation irréductible de type t_{2g} .

I.C.2. Réaction d'échange de ligands en solution aqueuse

I.C.2.1.

I.C.2.1.a. On a du thiocyanatofer(III).

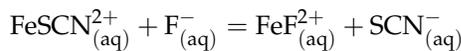
I.C.2.1.b. On a : $[FeSCN^{2+}] = x$ et $[SCN^-] = [Fe^{3+}] = C_0 - x$:

$$\beta_1 = \frac{x}{(C_0 - x)^2}$$

La résolution de l'équation du second degré donne : $x = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
et $[SCN^-] = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

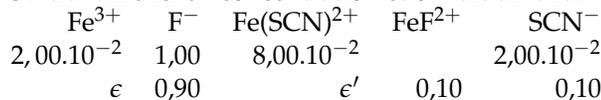
I.C.2.2.

I.C.2.2.a.



$$K = \frac{\beta'_1}{\beta_1} = 10^{5,1-2,3} = 10^{2,8}$$

I.C.2.2.b. Il y a deux réactions quantitatives en parallèle. Celle donnée à la question précédente et la complexation des ions fer(III) restants par les ions fluorures. On travaille ici en concentration et on fait un bilan.



De plus :

$$K = 10^{2,8} = \frac{[FeF^{2+}][SCN^-]}{[F^-][Fe(SCN)^{2+}]} = \frac{0,10 \times 0,10}{0,90 \times \epsilon'}$$

et :

$$\beta'_1 = \frac{[FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}][F^-]} = \frac{0,10}{\epsilon \times 0,90}$$

On en déduit :

$$\epsilon' = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = \frac{0,10^2}{0,90 \times 10^{2,8}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

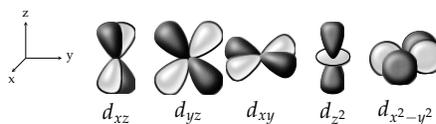
et :

$$\epsilon = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,10}{0,90 \times 10^{5,1}} = 8,83 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie notre hypothèse car les concentrations ϵ et ϵ' sont très petites devant toutes les autres concentrations. On a pu faire cette hypothèse car les deux constantes d'équilibres sont très grandes devant 1.

I.C.3. Les complexes dans le modèle du champ cristallin

I.C.3.1.



I.C.3.2. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales e_g pointent en direction des ligands alors que les ligands sont situés sur les plans nœuds des orbitales de symétrie t_{2g} . Les ligands étant considérés comme des charges ponctuelles la répulsion électronique avec les électrons placés dans les orbitales d sera donc plus forte.

Remarque : Pour une réponse plus complète : http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/fichiers/complexes_master.pdf.

I.C.3.3.

I.C.3.3.a. On utilise la règle de Klechkowsky pour le remplissage électronique.

Pour le titane $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ et pour le titane(III) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

I.C.3.3.b. Il y a un seul électron d, la configuration électronique est donc : $(t_{2g})^1$.

I.C.3.3.c. L'ion Ti^{3+} est pourpre car il absorbe dans le violet, sa couleur correspond à la couleur complémentaire qui est le pourpre. L'adsorption correspond à une transition optique pour laquelle il y a une variation du moment dipolaire. La transition correspond au passage de la configuration $(t_{2g})^1$ à $(e_g)^1$. On en déduit que l'écart énergétique entre les orbitales t_{2g} et e_g est égal à :

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{493 \cdot 10^{-9}} = 4,03 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,52 \text{ eV}$$

I.C.4. Le Rhodium

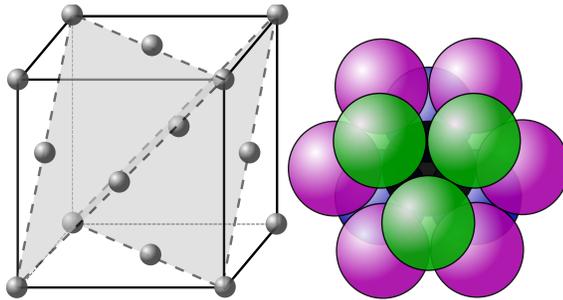
I.C.4.1. L'or peut également se trouver à l'état natif.

I.C.4.2. On peut avoir des sulfures comme la blende (ZnS) ou des oxydes comme l'alumine (Al_2O_3).

I.C.4.3. Le rhodium est très utilisé en catalyse (homogène et hétérogène).

I.C.4.4.

I.C.4.4.a.



Images issues de Wikipédia, créées par Christophe Dang Ngoc Chan.
 Une maille CFC correspond à un empilement compact, il y a 6 voisins dans le plan d'empilement (représentés à gauche) et 3 voisins dans les deux plans adjacents, la coordinence est donc de 12.

I.C.4.4.b.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times M(\text{Rh})}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times 102,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (380 \cdot 10^{-12})^3} = 12,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I.C.4.4.c. Un site octaédrique correspond au centre de la maille. La structure étant compacte, il y a contact sur la diagonale d'une face du cube :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Rh}}$$

Le rayon maximal d'un site octaédrique est atteint lorsqu'il y a contact entre l'atome interstitiel et le rhodium le long d'une arête du cube :

$$a = 2r_{\text{Rh}} + 2r_{\text{max}}$$

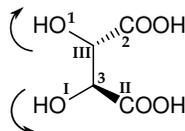
On en déduit :

$$r_{\text{max}} = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{380}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 55,6 \text{ pm}$$

I.D. L'hydrogénation asymétrique

I.D.1. Synthèse d'un ligand diphosphine chiral

I.D.1.1. On applique les règles de Cahn-Ingold et Prélog (CIP) :

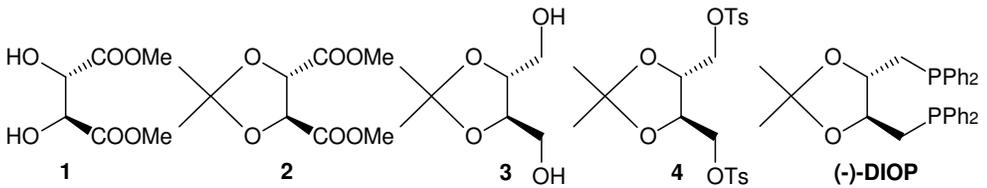


On a le (S,S) acide tartrique et non le (R,R).

I.D.1.2. Le (-) indique que le composé est lévogyre.

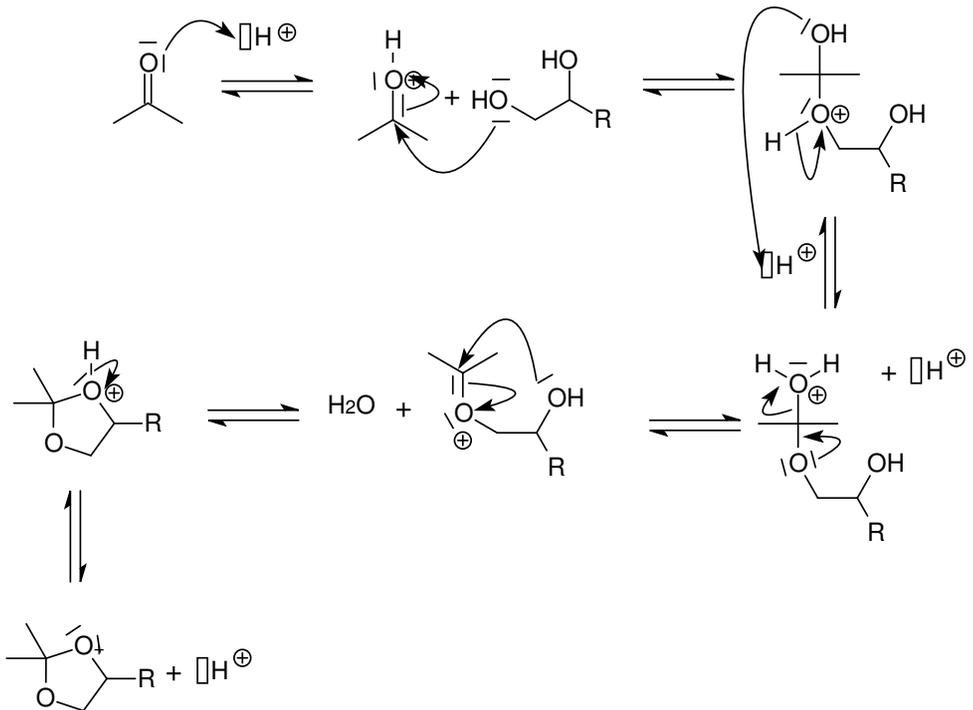
Remarque : Je ne sais pas quelle autre notation est possible, la notation (L) ou (D) est indépendante (utilisé pour les sucres). Toute autre notation étant non standard ni recommandée par l'IUPAC.

I.D.1.3.



I.D.1.4. La première réaction est une réaction d'estérification.

I.D.1.5. La deuxième réaction est une acétalisation, elle permet généralement de protéger une cétone.



I.D.1.6. Le groupement tosylate est un meilleur groupe partant que le groupe hydroxyde, on augmente ainsi la réactivité pour faciliter la substitution nucléophile.

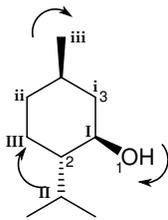
I.D.2. Étude cinétique de l'étape énantiosélective dans la synthèse du (-)-menthol

I.D.2.1. Le (-)-menthol est le (1*R*,2*S*,5*R*)-5-méthyl-2-(propan-2-yl)cyclohexanol.

I.D.2.2. Stéréochimie du menthol

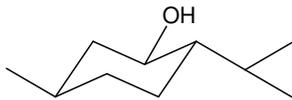
I.D.2.2.a. Il y a 3 carbones asymétriques sans symétrie ni contrainte stérique, on a donc $2^3 = 8$ stéréoisomères possibles.

I.D.2.2.b. On utilise les règles CIP :

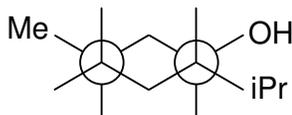


On a le (1*R*,2*S*,5*R*)-menthol.

I.D.2.2.c. On place le groupement le plus massif en position équatoriale.



I.D.2.2.d.



I.D.2.3. Étude cinétique de l'étape-clé

I.D.2.3.a. $k_2 \gg k_1, k_{-1}$, il ne peut donc pas y avoir d'accumulation de la molécule BK. On peut donc lui appliquer l'A.E.Q.S. .

I.D.2.3.b. $[K]_0 = [K] + [BK]$

I.D.2.3.c. On applique l'A.E.Q.S. :

$$k_1[B][K] = k_{-1}[BK] + k_2[BK]$$

On en déduit :

$$[K] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[B]} [BK]$$

En réécrivant l'équation obtenue à la question I.D.2.3.b :

$$[K]_0 = [BK] \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[B]} \right)$$

D'où :

$$[BK] = \frac{[K]_0 k_1 [B]}{k_1 [B] + k_{-1} + k_2}$$

I.D.2.3.d.

$$v = k_2 [BK] = \frac{k_1 k_2 [K]_0 [B]}{k_1 [B] + k_{-1} + k_2} = \frac{V_m [B]}{K_m + [B]}$$

avec :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad V_m = k_2 [K]_0$$

I.D.2.3.e. On trace : $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[B]}\right)$, la pente vaut $\frac{K_m}{V_m}$ et l'ordonnée à l'origine donne

$$\frac{1}{V_m} :$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{[B]}$$

On obtient avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9998$: $\frac{1}{V_m} = 0,18$ et $\frac{K_m}{V_m} = 31,4$. On en déduit :

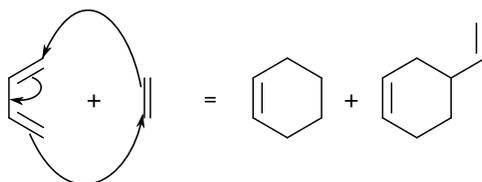
$$V_m = 5,56 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \qquad K_m = 174,2 \text{ mmol.L}^{-1}$$

II. Synthèse totale et prix Nobel

Synthèse totale et prix Nobel

II.A. Étude de l'étape 1 : la réaction de Diels-Alder

II.A.1. On obtient majoritairement les deux composés suivants :

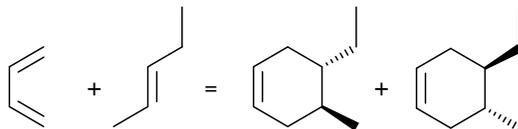


D'après la loi de Le Chatelier, l'augmentation de pression va favoriser le sens qui diminue le nombre de moles en phase gaz, on va donc favoriser le sens direct.

Remarque : Le deuxième produit est formé en quantité non négligeable car le butadiène est plus réactif que l'éthylène.

II.A.2.

II.A.2.a. On obtient un mélange de (4*R*,5*R*)-4-éthyl-5-méthylcyclohexène et (4*S*,5*S*)-4-éthyl-5-méthylcyclohexène (à gauche et à droite respectivement).



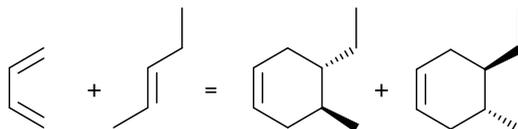
II.A.2.b. On obtiendrait le (4*R*,5*S*)-4-éthyl-5-méthylcyclohexène et le (4*S*,5*R*)-4-éthyl-5-méthylcyclohexène.

II.A.2.c. En partant de réactifs diastéréoisomères entre eux, on obtient des produits diastéréoisomères entre eux. La réaction est donc diastéréospécifique.

II.A.3.

II.A.3.a. Pour les deux groupements, l'effet inductif est attracteur donc -I. Le groupement NEt_2 est mésomère donneur (+M) alors que l'ester d'éthyle est mésomère attracteur.

II.A.3.b.



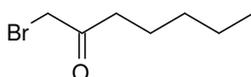
Il va y avoir formation d'une liaison préférentiellement là où il y a les charges partielles les plus fortes, on va donc préférentiellement former l'isomère indiqué.

Remarque : Attention, comme indiqué dans l'énoncé, le raisonnement sur les charges partielles ne fonctionne pas toujours pour les réactions de Diels-Alder.

II.B. Étude de l'étape 2 : la réaction de Wittig

II.B.1. Étude de la triphénylphosphine

II.B.1.1. Il faut de la triphénylphosphine (PPh_3) et de la 1-bromo-heptan-2-one :



II.B.1.2.

II.B.1.2.a. Le pictogramme indique que le composé est nocif.

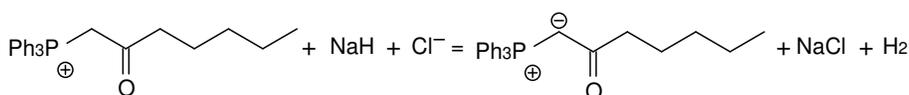
II.B.1.2.b. *R* : phrase de Risque et *S* : phrase de Sécurité.

II.B.1.2.c. Il faut porter une blouse, des gants et des lunettes de sécurité. Il faut également manipuler sous hotte.

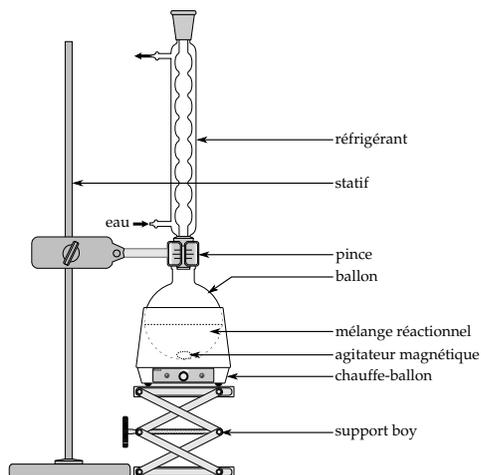
II.B.1.3. $\text{PCl}_3(\text{org}) + 3 \text{ Ph-Mg-Br}(\text{org}) = \text{PPh}_3(\text{org}) + 3 \text{ MgBrCl}(\text{s})$

II.B.2. Passage aux alcènes

II.B.2.1. On forme l'ylure de phosphore :



II.B.2.2. Un montage à reflux permet de travailler à une température élevée afin d'accélérer la vitesse de réaction sans perdre de solvant.



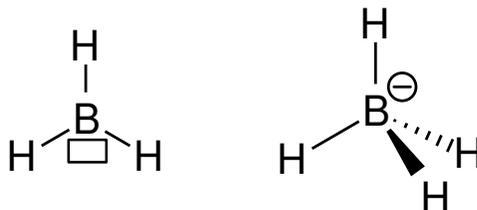
II.C. Réduction des carbonyle par NaBH_4

II.C.1. Le bore et les composés borés



II.C.1.2. Le bore est dans la deuxième ligne et la 13^e colonne de la classification périodique. Cette classification date de 1869.

II.C.1.3. BH_3 a géométrie de type AX_3 donc trigonale plane et BH_4^- a une géométrie de type AX_4 donc tétragonale.

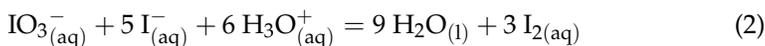
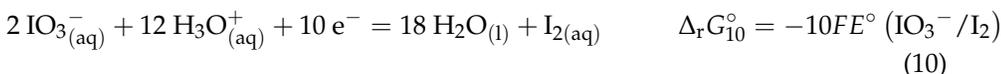
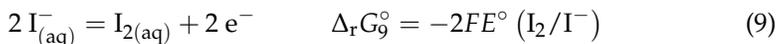


II.C.2. Dosage de NaBH_4 par oxydo-réduction

II.C.2.1. Il s'agit d'un dosage en retour car on dose une espèce autre que celle qui nous intéresse directement.

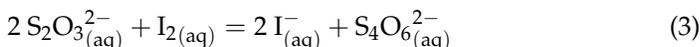
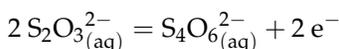
II.C.2.2. On peut ajouter de l'empois d'amidon lorsque l'on est proche de l'équivalence. On passe alors d'une solution violet foncé à une solution limpide.

II.C.2.3.



$$\Delta_r G_2^\circ = -5F (E^\circ (\text{IO}_3^-/\text{I}_2) - E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)) = -96500 \times 5 \times (1,19 - 0,62) = -275 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\log K_2 = \frac{5}{0,06} (1,19 - 0,62) = 47,5$$



De même :

$$\log K_3 = \frac{2}{0,06} (0,62 - 0,09) = 17,7$$

Les deux réactions sont quantitatives.

II.C.2.4. Il faut 6 équivalents de thiosulfate par un ion iodate.

On en déduit :

$$\frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{eq}}{6} = C_{IO_3^-} \times V_{IO_3^-} = n'_{IO_3^-} = \frac{0,100 \times 17,9 \cdot 10^{-3}}{6} = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

II.C.2.5.

$$n_{IO_3^-}^0 = \frac{m_1}{M(KIO_3)} = \frac{2,14}{214,01} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On écrit la conservation de la matière :

$$n_{IO_3^-}^0 = n_{IO_3^-, \text{restant}} + n_{IO_3^-, \text{réagit}}$$

$$n_{IO_3^-, \text{restant}} = 10n'_{IO_3^-} \quad n_{IO_3^-, \text{réagit}} = \frac{4}{3}n_{BH_4^-}$$

$$n_{BH_4^-} = \frac{3}{4} \left(n_{IO_3^-}^0 - 10n'_{IO_3^-} \right) = \frac{3}{4} \left(1,00 \cdot 10^{-2} - 10 \times 2,98 \cdot 10^{-4} \right) = 5,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le degré de pureté s'exprime comme :

$$P(\%) = n_{BH_4^-} \times \frac{M(NaBH_4)}{m_2} \times 100 = 5,265 \cdot 10^{-3} \times \frac{37,82}{0,200} \times 100 = 99,56\%$$

II.C.3. Réduction de l'acétone par NaBH₄

II.C.3.1. Propriétés spectroscopiques de l'acétone

II.C.3.1.a. Il y a un unique massif correspondant aux 6 H équivalents de l'acétone à 2,0 ppm. La présence de l'oxygène déblinde légèrement les signaux, le déplacement chimique est donc plus élevé pour les hydrogènes de l'acétone que pour les hydrogènes d'un alcane.

II.C.3.1.b. Ce signal correspond à l'élongation de la liaison C=O.

II.C.3.2. Réduction de l'acétone

II.C.3.2.a. Le mécanisme est analogue à celui présenté ci-dessous : **ATTENTION**

II.C.3.2.b. Il y a disparition du signal lié à la vibration C=O, apparition d'un massif large lié à l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules de propanol.

FIN DE L'ÉPREUVE