

CHIMIE ET LUMIÈRE

Proposition de corrigé

Première partie : absorption du rayonnement électromagnétique UV-Visible par la matière.

A.1. Étude des orbitales moléculaires de composés éthyléniques

1. L'énergie d'un photon se détermine selon l'expression : $E = h\nu = hc/\lambda$

Sachant que $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ et donc $1\text{J} = 6,242 \times 10^{18} \text{ eV}$

On calcule $E(\lambda = 200\text{nm}) = 6,21 \text{ eV}$ et $E(\lambda = 800\text{nm}) = 1,55 \text{ eV}$

2. $Z = 6$ pour le carbone. D'après la règle de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli, la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$.

3. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, à l'état fondamental de la molécule, le remplissage des OM par les électrons s'effectue par ordre d'énergie croissante, tel que pour une même OM deux électrons n'aient pas le même spin. Les orbitales frontières sont, dans cette configuration électronique, la ou les orbitales isoénergétiques les plus hautes en énergie à demi ou totalement remplie(s) (nommée(s) HO) et la ou les orbitales isoénergétiques les plus basse en énergie vacante(s) (nommée(s) BV). Les orbitales frontières sont celles retenues pour expliquer les réactions chimiques sous contrôle orbitalaire.

4. Une orbitale π correspond à une OM obtenue par recouvrement latéral par rapport à l'axe de la liaison entre deux OA de même symétrie.

Une orbitale est dite liante lorsqu'elle résulte d'un recouvrement non nul entre deux OA de même symétrie. C'est une OM de niveau d'énergie inférieure à celle des OA dont elle est issue.

Une orbitale est dite antiliante lorsqu'elle résulte d'un recouvrement nul (en opposition de phase) entre deux OA de même symétrie. C'est une OM de niveau d'énergie supérieure à celle des OA dont elle est issue.

5. D'après la représentation fournie, les deux orbitales atomiques $2p_z$ des atomes C_1 et C_2 , antisymétriques par rapport au plan xOy de la molécule vont conduire à l'obtention du système π de l'éthène.

6. Selon la méthode de Huckel simple :

- le paramètre α est l'intégrale coulombienne, caractéristique de la nature de l'atome qui porte l'électron (lié à l'énergie d'un électron dans l'orbitale np_i , ici orbitale $2p_z$ du carbone)
- le paramètre β est l'intégrale de résonance ou d'échange, caractéristique de l'énergie d'interaction entre 2 OA. Pour la méthode de Huckel simple, on considère une résonance non nulle si et seulement si les atomes sont adjacents.

Rq : dans la méthode de Huckel simple, on fait l'hypothèse que l'intégrale de recouvrement S est nulle.

7.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

Les solutions de cette équation sont les deux valeurs d'énergie possible du système π :

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + \beta \\ E_2 = \alpha - \beta \end{cases}$$

Les paramètres α et β sont des grandeurs négatives. On en déduit $E_1 < E_2$. L'OM π (liante) est celle d'énergie E_1 et l'OM π^* (anti-liante) celle d'énergie E_2 .

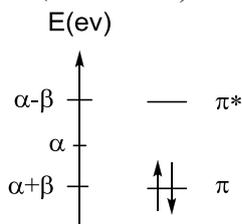


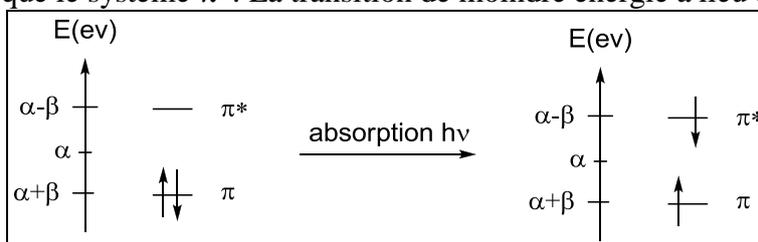
Schéma énergétique :

Représentation schématique des OM du système π :



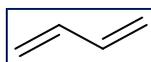
D'après Orbimol, P. Chaquin, LCT, UPMC.

8. La transition de moindre énergie correspond à la promotion d'un électron depuis la HO vers la BV. Le système σ est plus bas en énergie que le système π , respectivement le système σ^* (recouvrement axial) est plus bas en énergie que le système π^* . La transition de moindre énergie a lieu entre les OM π et π^* .

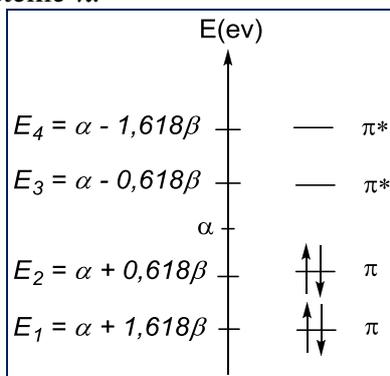


L'énergie de cette transition vaut $E = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = h\nu = hc/\lambda$. On en déduit $hc/\lambda = -2\beta$.
 $\beta = -hc/2\lambda$. AN : $\beta = -3,76 \text{ eV}$

9. La structure du buta-1,3-diène est la suivante :



Selon la méthode de Huckel simple, chaque atome de carbone engage 1 électron d'une orbitale 2p, donc au total 4 électrons contribuent au système π .



Les orbitales frontières du buta-1,3-diène sont les orbitales d'énergie E_2 (HO) et E_3 (BV).

10. L'énergie totale du système π se calcule comme la somme des énergies des électrons π .

$$E_T = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4,472\beta$$

11. L'énergie de résonance se calcule comme la différence entre l'énergie totale du système des électrons délocalisés et l'énergie totale du système en considérant des électrons localisés (ici deux systèmes π éthène sans interaction).

$$E_R = E_T(\text{buta-1,3-diène}) - 2E_T(\text{éthène})$$

$$E_R = 0,472\beta$$

Rq : le paramètre β étant négatif, on constate l'effet stabilisant de la « délocalisation »

12. Pour un polyène linéaire à n atomes de carbone possède n OM π , $n/2$ OM liantes occupées et $n/2$ OM antiliantes vacantes. Les orbitales frontières correspondent donc aux OM d'énergie E_p (avec $p = n/2$) pour la HO et d'énergie E_q (avec $q = n/2 + 1$) pour la BV.

$$\Delta E = (E_q - E_p) = 2\beta \left[\cos \frac{\left(\frac{n}{2} + 1\right)\pi}{n+1} - \cos \frac{\frac{n}{2}\pi}{n+1} \right]$$

$$\text{Or, } \cos a - \cos b = -2 \sin \left(\frac{a+b}{2} \right) \sin \left(\frac{a-b}{2} \right)$$

$$\Delta E = -4\beta \sin \frac{\pi}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2(n+1)} \right]$$

$$\Delta E = -4\beta \sin \left[\frac{\pi}{2(n+1)} \right] = a \times \sin b, \text{ avec } a = -4\beta \text{ et } b = \left(\frac{\pi}{2(n+1)} \right)$$

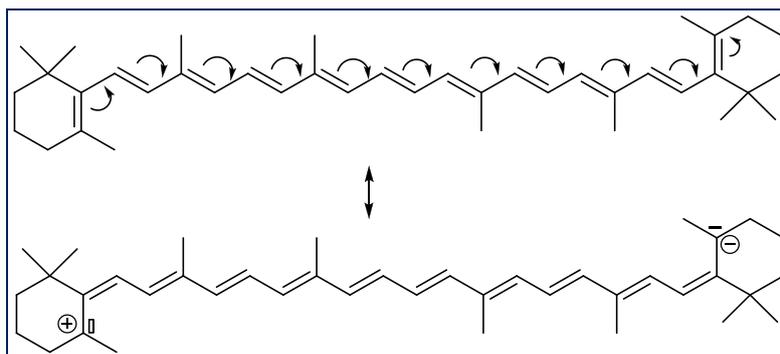
D'après l'expression précédente, ΔE diminue lorsque n augmente, en accord avec un effet bathochrome. La longueur d'onde de la transition de moindre énergie augmente ($\Delta E = hc/\lambda$), depuis 165 nm dans l'UV pour l'éthène vers des valeurs de longueur d'onde plus grandes donc vers le visible, plus le polyène conjugué comporte d'atomes.

13.

n	2	4	6	8	10
λ / nm	165	217	268	304	334
$\sin \left(\frac{\pi}{2(n+1)} \right)$	0,500	0,309	0,223	0,174	0,142
$10^{-19} \Delta E_{\text{exp}} / \text{J}$	12,0	9,16	7,42	6,54	5,95
$\Delta E_{\text{exp}} / \text{eV}$	7,52	5,72	4,63	4,08	3,72

Le tracé de $\Delta E(\text{exp}) = f\left(\sin \left(\frac{\pi}{2(n+1)} \right)\right)$ conduit à une fonction affine ($R^2 = 0,9961$). Il semble bien qu'il y ait une corrélation entre les résultats expérimentaux et la formule de Coulson. Le modèle étant simplifié, on n'a pas tenu compte des intégrales de recouvrement ; la fonction ici ne passe pas par (0,0).

14.



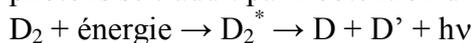
D'après la couleur, $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$. En appliquant la formule de Coulson en considérant un polyène à 22 atomes de carbone, la transition correspond à l'absorption d'un photon de longueur d'onde $1,71 \mu\text{m}$ (dans l'infra-rouge). Le résultat expérimental est donc en désaccord avec un calcul théorique selon la formule de Coulson. On ne peut en réalité appliquer la formule de Coulson, en premier lieu car il existe des

substituants alkyles sur le système conjugué du carotène, dont il faut tenir compte pour le calcul des énergies électroniques selon la méthode de Huckel simple. De plus les hypothèses de la méthode de Huckel simple, comme ignorer tout recouvrement ou ignorer la stéréochimie des liaisons multiples trouvent ici leurs limites. L'utilisation de la fonction affine (Q13) conduit à une valeur de $\lambda = 416$ nm plus cohérent.

A.2. Le spectrophotomètre

15. Deux atomes du même élément (même numéro atomique) sont isotopes s'ils possèdent des nombres de masse différents. Le troisième isotope connu de l'élément hydrogène est le tritium : ${}^3_1\text{H}$.

16. Comme l'hydrogène, le corps simple stable du deutérium est une molécule diatomique de formule chimique D_2 (dideutérium). Le dideutérium à température ambiante et pression atmosphérique est à l'état gazeux, dans la lampe à basse pression, il est donc également à l'état gazeux. Lors de la décharge électrique les molécules de dideutérium sont excitées et se dissocient en deux atomes de deutérium possédant des énergies cinétiques variables, accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie par conséquent variable (fonction des énergies cinétiques acquis par les deux atomes). Cette large gamme de photons se traduit par l'obtention d'un spectre continu.



17. Les raies observées à 486 nm et 656 nm correspondent à l'émission de photons lors de l'ionisation des atomes de deutérium dont les énergies des niveaux électroniques sont quantifiées.

18. Porté à une température proche de 3000 K, le filament de tungstène émet un rayonnement au spectre continu. En assimilant ce rayonnement à celui du corps noir, la loi de Wien (ou celle de Stefan) permet de déterminer la longueur d'onde d'intensité maximale en fonction de la température.

19. Le quartz est un système solide cristallin constitué de silice pure, dont la structure microscopique est ordonnée, que l'on peut décrire par un réseau régulier. Le verre est un système amorphe, désordonné qui ne possède pas de structure géométrique régulière.

A.3. Emploi des indicateurs colorés

$$20. K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]\text{C}^\circ}$$

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = \text{C} = [\text{AH}] \left(1 + \frac{K_A}{h}\right) = [\text{A}^-] \left(1 + \frac{h}{K_A}\right), \text{ en notant } h = [\text{H}_3\text{O}^+]/\text{C}^\circ$$

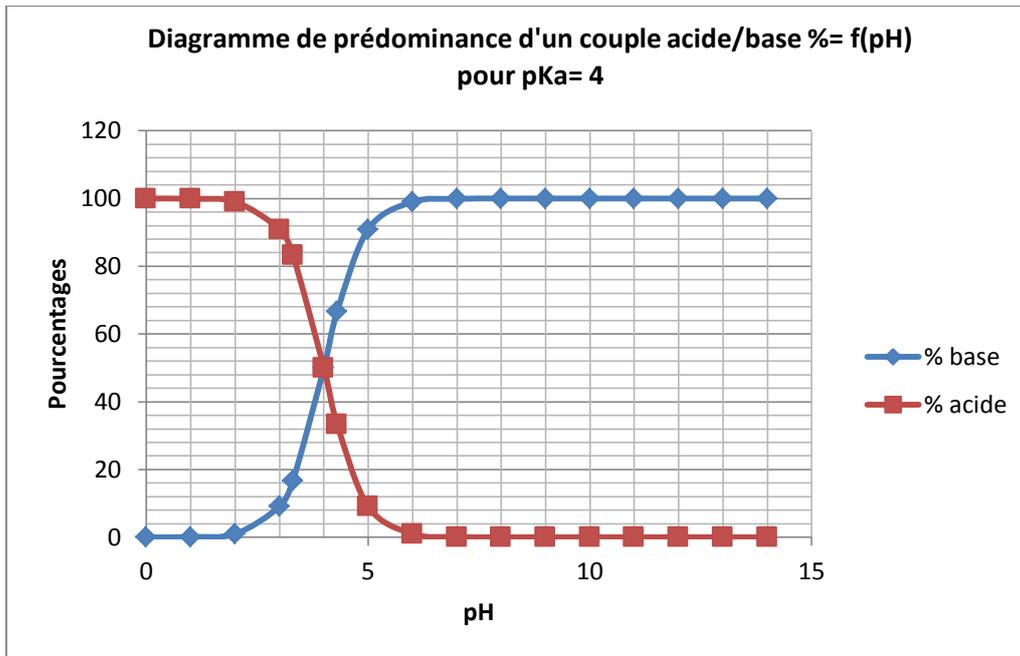
$$\text{Soit } [\text{AH}] = \text{C} \frac{h}{K_A + h} = \text{C} \frac{\frac{h}{K_A}}{1 + \frac{h}{K_A}} \text{ et } [\text{A}^-] = \text{C} \frac{K_A}{K_A + h} = \text{C} \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A}},$$

avec C la concentration molaire totale

21.

	pK _A - 3	pK _A - 2	pK _A - 1	pK _A - 0,9	pK _A - 0,5	pK _A	pK _A + 0,5	pK _A + 0,9	pK _A + 1	pK _A + 2	pK _A + 3
[AH]/C	1,00	0,99	0,91	0,89	0,76	0,5	0,24	0,11	0,09	0,01	0,00
[A ⁻]/C	0,00	0,01	0,09	0,11	0,24	0,5	0,76	0,89	0,91	0,99	1,00

22.



Ces courbes ne sont pas accessibles par l'expérience. On peut mesurer expérimentalement le pH ou la conductivité de la solution mais il faut ensuite calculer les pourcentages qui ne sont donc pas directement des grandeurs expérimentales.

23. Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique qui existe sous deux formes d'un couple l'une acide et l'autre basique de couleurs différentes. On l'utilise pour repérer l'équivalence d'un dosage. Connaissant le pH à l'équivalence $pH_{\text{éq}}$ on cherche un couple indicateur coloré donc le pK_a correspond au $pH_{\text{éq}}$ c'est à dire que la solution dosée change de teinte de part et d'autre de l'équivalence (changement de forme autour de l'équivalence d'après diagramme de prédominance) et qui présente un coefficient d'absorption molaire élevé pour pouvoir être utilisé en faible quantité.

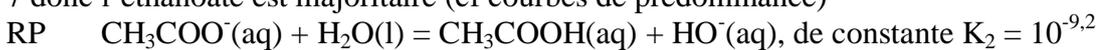


25. $C_S \cdot V = [HO^-] \cdot V_{\text{éq}}$ $C_S = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}$

$C_{\text{vinaigre}} = 10 \cdot C_S$; AN : $C_{\text{vinaigre}} = 1,33 \text{ mol.L}^{-1}$

Degré = $[C_{\text{vinaigre}} \cdot M(CH_3CO_2H)] / 10\rho$; AN : Degré = 7,82. Cette valeur correspond à celle portée sur la bouteille, compte tenu de sa précision.

26. A l'équivalence, on a une solution d'éthanoate de sodium donc un milieu basique c'est-à-dire un $pH > 7$ donc l'éthanoate est majoritaire (cf courbes de prédominance)



$[CH_3COO^-] = C_S \cdot V / (V + V_{\text{éq}}) = 0,133 \times 10 / 23,3 = 0,0571 \text{ mol.L}^{-1}$

$K_2 = [HO^-]^2 / [CH_3COO^-]$ donc $[HO^-] = (K_2 [CH_3COO^-])^{1/2}$; AN : $[HO^-] = (10^{-9,2} \cdot 0,0571)^{1/2}$

$= 6,00 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$pOH = 5,22$ $pH_{\text{éq}} = 8,7$

27. On choisit la phénolphtaléine dont le domaine de virage inclut $pH_{\text{éq}}$.

28. En milieu acide au début du dosage, la solution est incolore, elle devient rose après l'équivalence.

A.4. Étude de l'indicateur coloré.

29. En considérant qu'en solution seul l'indicateur sous ses deux formes acide et basique absorbe dans le domaine de longueurs d'ondes étudié, l'application de la loi additive de Beer Lambert, traduit à chaque longueur d'onde les contributions relatives des deux formes à l'absorbance :

$$A_\lambda = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot [\text{IndH}^+] + \varepsilon'(\lambda) \cdot l \cdot [\text{Ind}]$$

Les différents spectres tracés pour différents pH correspondent au passage progressif de la forme IndH^+ majoritaire en milieu acide à la forme Ind majoritaire en milieu basique, d'après les diagrammes de prédominance. Les deux formes ayant ici des couleurs différentes, le maximum d'absorption change donc du milieu acide au milieu basique. L'évolution de l'absorbance aux milieux les plus extrêmes correspond donc au changement d'espèce prédominante. Cependant, contrairement à la courbe de distribution, il n'y a pas d'élément de symétrie sur les courbes des spectres du fait que $\varepsilon(\lambda) \neq \varepsilon'(\lambda)$.

30. Pour $\text{pH} = 5,12$ (valeur de milieu la plus acide) le maximum d'absorption a lieu vers 440 nm. La solution absorbe dans le bleu, elle apparaît jaune-orange.

31. Pour $\text{pH} = 9,52$ (valeur du milieu la plus basique) le maximum d'absorption a lieu vers 610 nm. La solution absorbe dans le rouge, elle apparaît bleu-vert.

32. On a l'équilibre :

	$\text{IndH}^+(\text{aq})$	=	$\text{Ind}(\text{aq})$	+ $\text{H}^+(\text{aq})$	Absorbance
Milieu acide	C				$A_0 = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$
Intermédiaire	C-x		x		$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot (C-x) + \varepsilon'(\lambda) \cdot l \cdot x$
Milieu basique	0		C		$A_{\text{inf}} = \varepsilon'(\lambda) \cdot l \cdot C$

$$33. A - A_{\text{inf}} = (\varepsilon - \varepsilon') \cdot l \cdot (C - x) \quad \text{donc} \quad [\text{IndH}^+] = C - x = \frac{A - A_{\text{inf}}}{(\varepsilon - \varepsilon') \cdot l}$$

$$34. A_0 - A = (\varepsilon - \varepsilon') \cdot l \cdot x \quad \text{donc} \quad [\text{Ind}] = x = \frac{A_0 - A}{(\varepsilon - \varepsilon') \cdot l}$$

$$35. K_A = \frac{h \cdot [\text{Ind}]}{[\text{IndH}^+]} = \frac{h \cdot (A_0 - A)}{(A - A_{\text{inf}})} \quad \text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{(A_0 - A)}{(A - A_{\text{inf}})}$$

$$\text{donc} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{(A_0 - A)}{(A - A_{\text{inf}})}$$

Si on trace pH en fonction de $\log \frac{(A_0 - A)}{(A - A_{\text{inf}})}$ on aura l'ordonnée à l'origine qui vaudra $\text{p}K_A$.

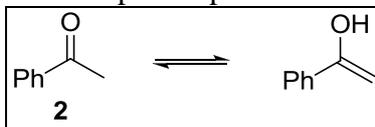
36. Le point isobestique est le point par lequel toutes les courbes passent ; cela suppose qu'il y a une longueur d'onde comprise entre les deux longueurs d'onde des maxima pour lequel le coefficient d'extinction molaire est le même pour les deux formes acide et basique.

Alors pour cette longueur d'onde λ on a $A_\lambda = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot (C-x) + \varepsilon'(\lambda) \cdot l \cdot x = \varepsilon \cdot l \cdot C$, quel que soit x .

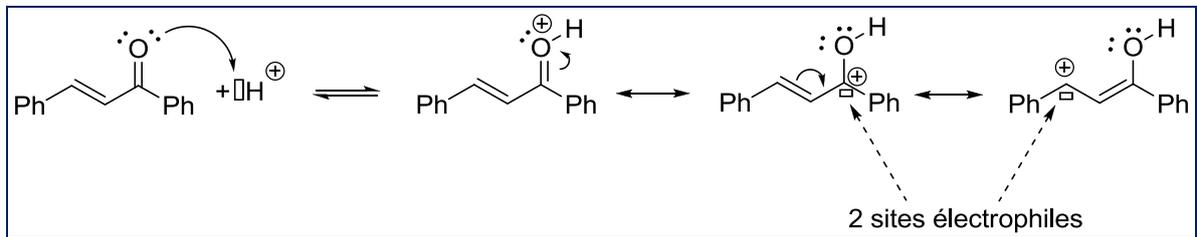
A.5. Solvatochromie

Osterby, B.R.; McKelvey, R.D. *J. Chem. Educ.* **1986**, *103*, 260-261

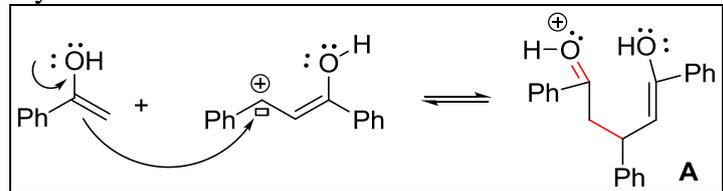
37. La formation d'un énol nécessite la présence en α d'un groupe carbonyle d'atomes d'hydrogène portés par un carbone tétraédrique. Seul le composé **2** possède cette propriété et est énolisable.



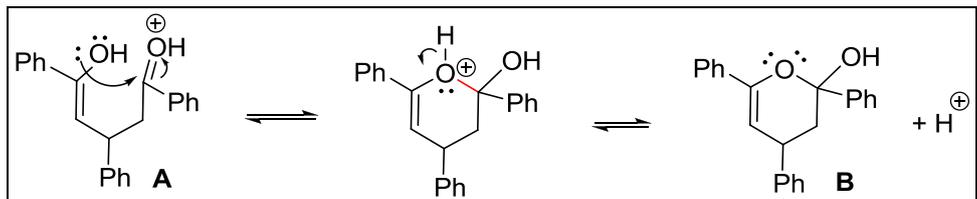
38. Par simplification, on écrira la participation de l'acide sulfurique sous forme de l'ion hydrogène.



39. Le mécanisme fait intervenir une addition nucléophile de l'énol de l'acétophénone sur le carbone électrophile en β du carbonyle du dérivé **1**.



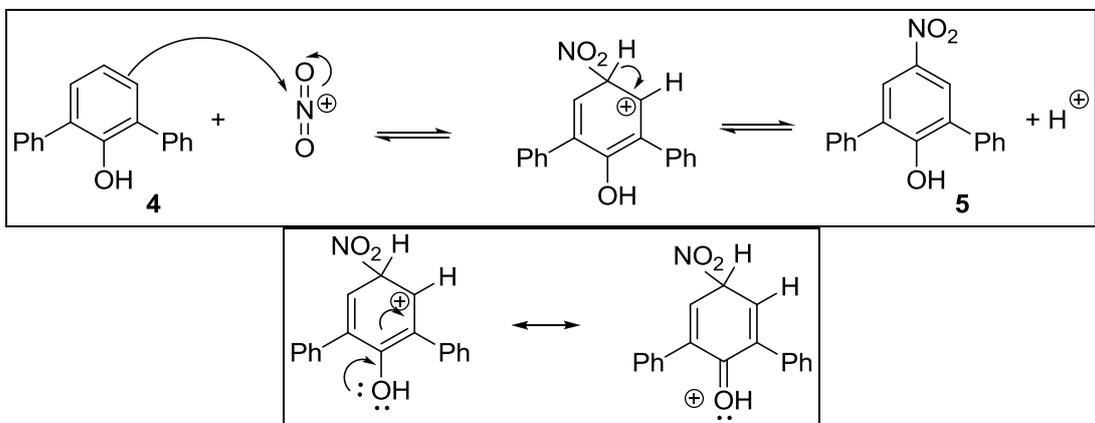
40. L'étape A \rightarrow B correspond d'abord en une addition nucléophile de l'oxygène de l'hydroxyle, suivie d'une étape de déprotonation.



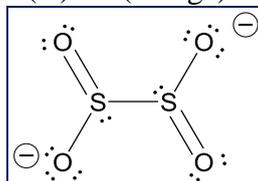
L'étape B \rightarrow C correspond à une β -élimination (ici une déshydratation)

L'étape C \rightarrow **3** correspond à une déprotonation. La force motrice de cette dernière étape est l'obtention d'une structure aromatique.

41. La transformation de **5** en **4** correspond à une nitration, par substitution d'un hydrogène du cycle aromatique de **4** par un groupe nitro. Les substituants phényles et hydroxyle présents sur **4**, active la nucléophilie du cycle. On envisage donc un mécanisme de substitution électrophile aromatique, avec comme réactif le mélange sulfonitrique ($\text{HNO}_3(\text{conc}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$). La régiosélectivité de la réaction s'explique par la stabilisation particulière de Wheland comportant le groupe nitro en para du groupe hydroxyle (par rapport à un intermédiaire où le groupe nitro serait en méta du groupe hydroxyle).

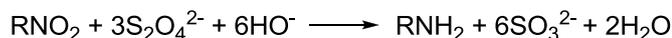
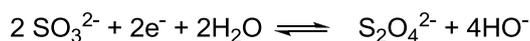


42. L'anion dithionate possède $2 \times 6(\text{S}) + 4 \times 6(\text{O}) + 2(\text{charge}) = 38$ électrons de valence, donc 19 doublets.



En considérant les atomes d'oxygène au degré d'oxydation $-II$, on en déduit que les atomes de soufre sont au degré d'oxydation : $+III$

43.

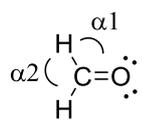


44. La formule brute de la bétaine-30 dihydratée est $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$. Sa masse molaire vaut : $M = 587 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La quantité de matière attendue pour une conversion totale vaut $n_{\text{théo}} = 0,658 \text{ mmol}$.

Le rendement R de la réaction s'exprime selon $\%R = (m_{\text{bétaine}}/M_{\text{bétaine}}) \times 100/n_{\text{théo}}$

AN : $\%R = 60 \%$

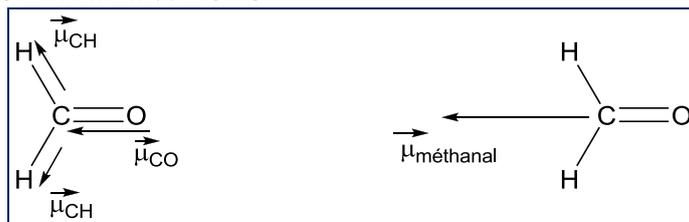
45.



La structure de Lewis du méthanal est la suivante :

Selon la méthode VSEPR, la géométrie de base répond à la formule AX_3 , et est trigonale plane. En première approximation les angles entre les différentes liaisons valent 120° . Par effet de répulsion électronique et effet stérique plus importants entre l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène qu'entre deux atomes d'hydrogène, on en déduit que $\alpha_2 < \alpha_1$.

46. Par l'étude des électronégativités des trois types d'atomes : hydrogène, carbone et oxygène. La différence est plus importante entre C et O, qu'entre H et O, on peut donc attribuer la valeur 0,4 D à la liaison C-H et la valeur 2,3 D à la liaison C=O.

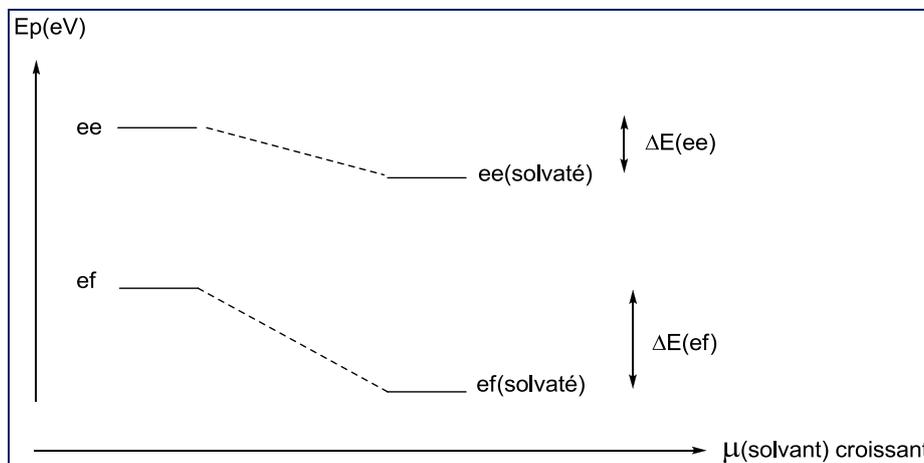


$\vec{\mu}(\text{méthanal}) = \vec{\mu}(\text{CO}) + 2\vec{\mu}(\text{CH})$. En supposant $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = 120^\circ$

$$\|\vec{\mu}(\text{méthanal})\| = \|\vec{\mu}(\text{CO})\| + 2\cos\frac{\alpha}{2}\|\vec{\mu}(\text{CH})\|$$

AN : $\|\vec{\mu}(\text{méthanal})\| = 2,7 \text{ D}$

47. Un composé interagira d'autant plus favorablement avec un solvant polaire que lui-même est polaire. Cette interaction favorable ayant pour conséquence d'abaisser l'énergie potentielle du système.



Si $\mu(\text{ef}) > \mu(\text{ee})$, par augmentation de la polarité du solvant, c'est l'état fondamental qui voit son énergie abaissée. Lors d'un processus d'absorption, plus la polarité du solvant augmente, plus l'énergie du photon absorbé augmente, et donc plus la longueur d'onde correspondante diminue. Ce qui correspond à un effet hypsochrome.

Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, **1988**

48. Par étude des structures de la bétaine-30 dans son état fondamental : diionique (charges opposées) et de son premier état excité : diradical neutre, on en déduit que l'état fondamental possède un moment dipolaire plus important que le premier état excité. D'après la question précédente, on s'attend à un effet de solvatochromie hypsochrome lors de l'augmentation de la polarité du solvant.

Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximum de la bétaine-30 dans différents solvants sont données ci-dessous, ainsi que les valeurs des moments dipolaires correspondants aux solvants.

	MeOH méthanol	EtOH éthanol	MeCOMe propanone	MeCN éthanenitrile
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	515	550	677	622
$\mu / 10^{-30} \text{ C.m}$	5,7	5,8	9	11,8

D'après les résultats l'effet hypsochrome croissant est le suivant : MeCOMe < MeCN < EtOH < MeOH. L'ordre croissant précédent n'est pas en accord avec l'ordre décroissant du moment dipolaire des solvants.

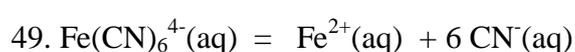
La propanone et l'éthanenitrile sont des solvants polaires aprotiques, pour lesquels la polarité globale résulte majoritairement de la force de leur moment dipolaire.

Le méthanol et l'éthanol sont des solvants polaires et protiques, capables d'engager des liaisons hydrogène avec les solutés. Cette dernière propriété conduit à des interactions électrostatiques qui doivent être prises en compte dans l'évaluation de la polarité globale d'un solvant et ses capacités de solvation.

De façon empirique, on peut donc établir un classement des solvants selon leur polarité globale à partir des résultats expérimentaux de solvatochromie.

Deuxième partie : étude de quelques composés colorés utilisés par les artistes.

B.1. Le bleu de Prusse



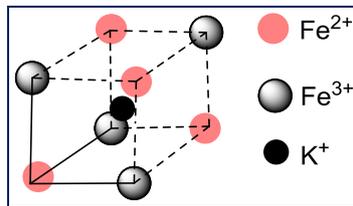
$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^{-}]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] * (\text{C}^{\circ})^6}$$

EI C

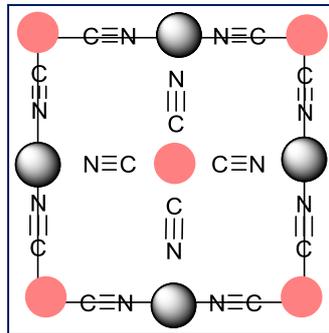
EF C-x x 6x

$$K_D = \frac{x(6x)^6}{C-x} = \frac{6^6 x^7}{C-x} = 10^{-35} \approx \frac{6^6 x^7}{C} \text{ en faisant}$$

l'hypothèse que $C \gg x$, d'après la très faible valeur de K_D .



Représentation d'un cube $1/8^{\text{ème}}$ contenant un ion potassium



Représentation d'une face du cube

58. $n(\text{K}^+) = 4$

$n(\text{Fe}^{2+}) = 6(\text{centres des faces})/2 + 8(\text{sommets du cube})/8 = 4$

$n(\text{Fe}^{3+}) = 12(\text{centres des arêtes})/4 + 1 = 4$

$n(\text{CN}^-) = 6 \cdot 4(\text{centres des faces})/2 + 2 \cdot 12(\text{arêtes})/4 + 6(\text{centres du cube}) = 24$

La formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ correspond donc bien à cette structure, avec quatre motifs par maille.

59. La coordinence des ions fer (III) vis-à-vis des ions cyanure se réalise par exemple selon l'ion Fe(III) au centre du cube. Cette coordinence vaut 6.

La coordinence des ions fer (II) vis-à-vis des ions cyanure se réalise par exemple selon les arêtes. Cette coordinence vaut 6 également.

60. D'après les données, on peut estimer le paramètre de maille selon la diagonale d'un cube $1/8^{\text{ème}}$, où on a la relation :

$$r(\text{Fe}^{2+}) + r(\text{Fe}^{3+}) + 2r_{\text{max}}(\text{tétra}) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{donc } a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_{\text{Fe(II)}} + r_{\text{Fe(III)}} + 2r_{\text{catmax}})$$

AN : $a = 582 \text{ pm}$

Rq : dans un modèle compact, les contacts se calculent entre anions, donc ici le long d'une arête.

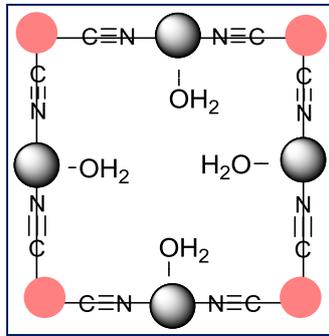
61. On a déterminé quatre motifs $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ par maille de volume a^3 .

En considérant le paramètre de maille déterminé précédemment, la masse volumique ρ s'exprime selon :

$$\rho = 4[\text{M}(\text{K}) + 2\text{M}(\text{Fe}) + 6\text{M}(\text{C}) + 6\text{M}(\text{N})]/(N_a \cdot a^3)$$

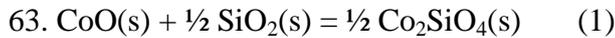
AN : $\rho = 10,34 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (la valeur expérimentale est inférieure).

62. Pour respecter la stœchiométrie, il faut ôter $1/4$ d'ions Fe(II), sous forme $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Par exemple deux ions situés au centre de 2 des 8 faces, avec les ligands CN^- correspondants, ceux-ci étant remplacés par des molécules d'eau



Représentation d'une face où un ion Fe(II) et ses ligands CN^- ont été ôtés.

B.2. Le bleu de cobalt



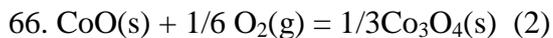
$$\Delta_r H_1^\circ = \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{(s)}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2\text{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CoO(s)})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = \frac{1}{2} S^\circ(\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{(s)}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{SiO}_2\text{(s)}) - S^\circ(\text{CoO(s)})$$

AN : $\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = -45,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S_1^\circ(298\text{K}) = 5,550 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

65. $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \times \Delta_r S^\circ(T)$

AN : $\Delta_r G_1^\circ(298\text{K}) = -46,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$\Delta_r H_2^\circ = \frac{1}{3} \Delta_f H^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CoO(s)})$$

$$\Delta_r S_2^\circ = \frac{1}{3} S^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)}) - \frac{1}{6} S^\circ(\text{O}_2\text{(g)}) - S^\circ(\text{CoO(s)})$$

AN : $\Delta_r H_2^\circ = -59,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_2^\circ = -53,03 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ < 0$ puisque la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz.

67. A 1300°C soit 1573 K , on calcule pour les deux réactions en appliquant l'approximation (dite d'Ellingham) : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants avec T .

(1) $\Delta_r G_1^\circ(1573 \text{ K}) = \Delta_r H_1^\circ - 1573 \times \Delta_r S_1^\circ = -53,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $\Delta_r G_2^\circ(1573 \text{ K}) = \Delta_r H_2^\circ - T \times \Delta_r S_2^\circ = 24,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_1(1573 \text{ K}) = \Delta_r G_1^\circ(1573 \text{ K})$ et $\Delta_r G_2(1573 \text{ K}) = \Delta_r G_2^\circ(1573 \text{ K}) - RT \ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)^{1/6} = \Delta_r G_2^\circ(1573 \text{ K})$
pour $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$.

La réaction 1 est exergonique alors que la réaction 2 est endergonique. La réaction 2 n'a donc pas lieu à 1300°C .

68. Soit A_1 et A_2 , les affinités des deux réactions :

$$A_1 = -\Delta_r G_1^\circ - RT \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ$$

$$A_2 = -\Delta_r G_2^\circ - RT \ln Q_2 = -\Delta_r G_2^\circ - RT \ln(P^\circ/P(\text{O}_2))^{1/6} = -\Delta_r G_2^\circ + RT \ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)^{1/6}$$

Pour n'obtenir que l'olivine il faut que A_2 reste négative.

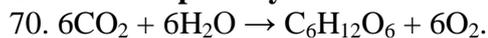
A la limite $A_2 = 0$ pour $RT \ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)^{1/6} = \Delta_r G_2^\circ$

C'est-à-dire : $P(\text{O}_2) = P^\circ \exp(6\Delta_r G_2^\circ/RT)$ AN : $P(\text{O}_2) = 70,5 \cdot 10^3 \text{ bar}$

69. Diminuer le volume à T constante entraîne une augmentation de pression, ce qui augmente l'affinité donc favorise la réaction (2).

Troisième partie : conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

C.1. Vers la photosynthèse artificielle.



Le glucose est un des carburants des systèmes vivants. Sa décomposition conduit à la formation de molécules d'ATP (adénosinetriphosphate), réservoir en énergie pour tous les processus biochimiques. Dans les végétaux, le glucose est également un élément constitutif des molécules de structure (amidon, lignine, etc.)

71. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$. Il s'agit de la réaction de dissociation de l'eau, donc l'enthalpie standard de la réaction peut être exprimée en fonction des potentiels standards des couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta_r G^\circ = -nF(E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})), \text{ avec } n = 2 \text{ (nombre d'électrons échangés)}$$

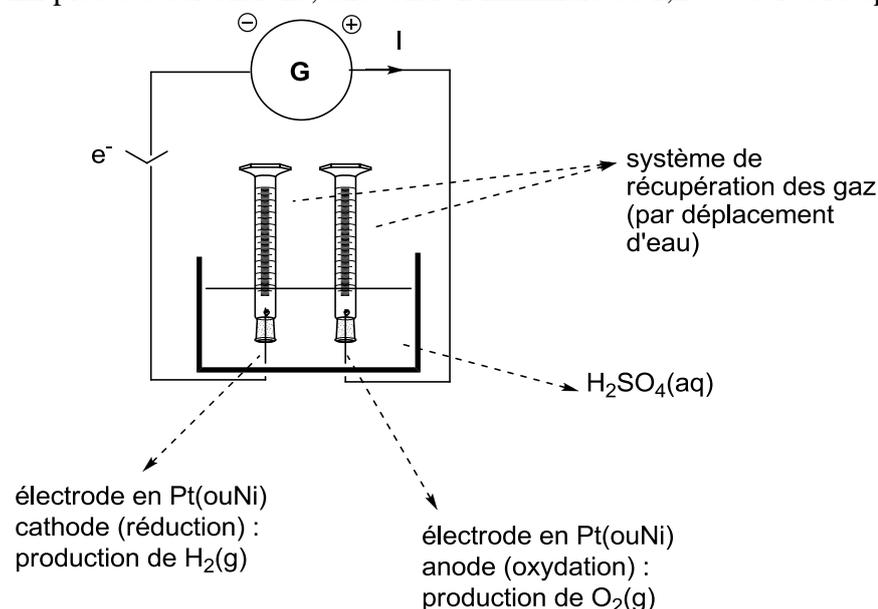
$$\text{AN : } \Delta_r G^\circ = 237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

72. On peut citer les problèmes liés au stockage du dihydrogène : problème de sécurité (risque d'explosion) et problème d'étanchéité des contenants.

73. Au lycée, la conversion de l'eau est classiquement mise en œuvre selon une technique d'électrolyse. Les électrodes choisies sont soit en nickel, ou mieux en platine, ces métaux sont choisis pour leur caractère inerte et pour imposer une faible surtension des couples redox considérés.

Afin de réduire les phénomènes de transport et diminuer la résistance interne, une solution aqueuse contenant un acide fort est préférée à de l'eau permutée. Il convient alors de choisir un acide dont la base conjuguée ne présente pas de propriétés rédox ou sinon des surtensions plus importantes que celle de l'ion H^+ ou de l'eau. Des solutions aqueuses d'acide sulfurique sont ainsi classiquement utilisées.

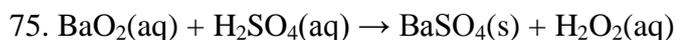
En plus des surtensions, une tension minimale de 1,23 V doit être appliquée



C.2. Traitements des effluents et des polluants par réaction photochimique.

74. L'eau de Javel (fraîche) est une solution équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium (obtenue par addition de soude à une eau de dichlore).

Un des inconvénients de l'utilisation de l'eau de Javel pour le traitement des eaux est la quantité importante de déchets chlorés générés, qu'il convient ensuite d'éliminer.

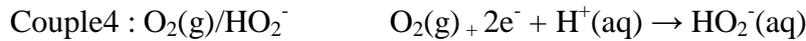


D'après la relation de Nernst :

$$E_3(V) = E^\circ(\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HO}_2^-]h^3}{C^{\circ 4}} = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]h^2}{C^{\circ 3}}$$

$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-]h}{[\text{H}_2\text{O}_2]C^\circ} \quad E_3(V) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HO}_2^-]h^3}{K_a C^{\circ 4}}$$

Par identification: $E^\circ(\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03\text{p}K_a$; AN : $E^\circ(\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}) = 2,13\text{V}$



D'après la relation de Nernst :

$$E_4(V) = E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) + 0,03 \log \frac{P_{\text{O}_2}h}{P^\circ[\text{HO}_2^-]} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log \frac{P_{\text{O}_2}h^2}{P^\circ C^\circ [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$E_4(V) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log \frac{P_{\text{O}_2}hK_a}{P^\circ C^\circ [\text{HO}_2^-]}$$

Par identification : $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) - 0,03\text{p}K_a$; AN : $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 0,346\text{V}$

78. A 298 K, en considérant les coefficients d'activité et de fugacité égaux à l'unité :

D'après la relation de Nernst appliquée au couple 1 :

$$E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{H}^+]^2}{(C^\circ)^3} = E_1^\circ - 0,06\text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{C^\circ}$$

$$\text{Avec } \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{C^\circ} = 0,1$$

$$E_1 = 1,75 - 0,06\text{pH}$$

Par continuité à $\text{pH} = 11,7$ ($\text{p}K_a$) : $E_3 = a - \text{pH}$ avec $b = 0,09 \text{ V}$.

D'après la relation de Nernst appliquée au couple 2 :

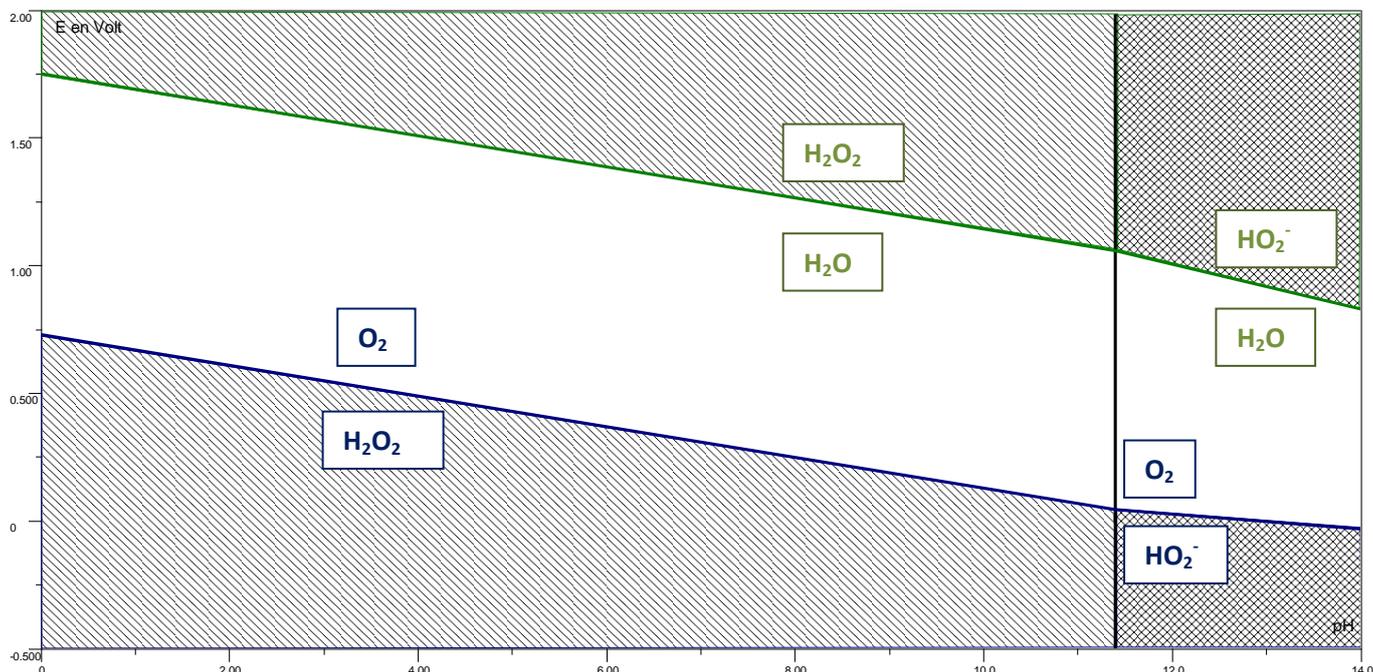
$$E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{P(\text{O}_2) * [\text{H}^+]^2}{P^\circ * [\text{H}_2\text{O}_2] * C^\circ} = E_2^\circ - 0,06\text{pH} + 0,03 \log \frac{P(\text{O}_2)C^\circ}{P^\circ [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$\text{Avec } \frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} = 1 \text{ et } C^\circ/[\text{H}_2\text{O}_2] = 10$$

$$E_2 = 0,73 - 0,06\text{pH}$$

Par continuité à $\text{pH} = 11,7$, $E_4 = a' - b'\text{pH}$ avec $b' = 0,03 \text{ V}$.

Ces expressions conduisent au diagramme suivant :



A la lecture de ce diagramme, on constate que, quel que soit le pH, il existe des domaines de prédominance disjoints pour H_2O_2 ou sa base conjuguée. Quel que soit le pH, le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable en milieu aqueux et se dismute selon : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Le diagramme $E=f(\text{pH})$ n'a donc pas réellement de sens thermodynamique, c'est pourquoi Pourbaix ne l'intègre pas dans son atlas. Des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène existent toutefois du fait du blocage cinétique de la réaction de dismutation.

79. $\Delta A = 0,01 = \varepsilon_\lambda \times \Delta C$; ici les valeurs de C sont données à $0,01 \cdot 10^{-4}$ il faut donc que $\varepsilon_\lambda = \Delta A / \Delta C = 10^4$. ε_λ doit avoir un ordre de grandeur de 10^4 .

80. $v = -d[\text{Azo}]/dt = k [\text{Azo}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}_2]^\beta$

81. Avec $\alpha = 1$ et H_2O_2 en excès ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 20[\text{Azo}]$ donc on peut effectuer une dégénérescence de l'ordre, la vitesse s'exprime selon : $-d[\text{Azo}]/dt = k_{\text{app}}[\text{Azo}]$
ce qui donne $\ln[\text{Azo}]_t / [\text{Azo}]_0 = -k_{\text{app}}t = \ln(A_t(\text{Azo})/A_0(\text{Azo}))$

t/min	0	20	40	60	80	100	120
$\ln(A_t(\text{Azo})/A_0(\text{Azo}))$	0	-0,280	-0,562	-0,839	-1,12	-1,40	-1,67

Le tracé de $\ln(A_t(\text{Azo})/A_0(\text{Azo}))=f(t)$ conduit à une droite (fonction linéaire) avec $R^2 = 0,99997$ ce qui permet de valider l'hypothèse.

82. D'après la question précédente, la pente en valeur absolue vaut $k_{\text{app}} = 0,014 \text{ min}^{-1}$.
Pour un ordre 1, $t_{1/2} = \ln 2/k$, donc ici : $t_{1/2} = 49,5 \text{ min}$.

83. Si la vitesse de la réaction diminue en milieu basique cela peut vouloir dire que la réaction est moins rapide quand l'espèce majoritaire est HO_2^- . La connaissance du mécanisme est alors nécessaire, pour déterminer le rôle exact de H_2O_2 . Une étape cinétiquement déterminante au cours du mécanisme réactionnel peut faire intervenir la réaction du composé Azo avec le peroxyde, étape défavorisée par la présence de la charge moins. On peut également envisager un rôle inhibiteur de HO_2^- .

84. Pour une réaction photochimique, le rendement quantique peut se définir comme le rapport entre le nombre de molécules consommées et le nombre de photons absorbés.

C.3. L'utilisation d'irradiations dans la gamme UV-Visible permet également de convertir l'énergie de ces photons pour mener des synthèses en chimie organique.

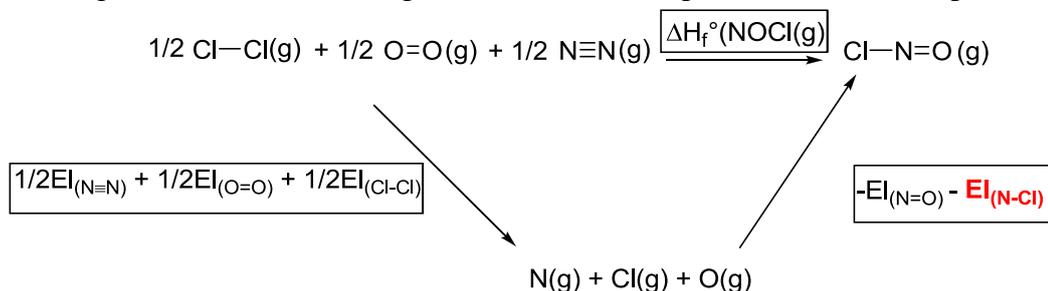
85. Le chlorure de nitrosyle comporte : $5+6+7 = 18$ électrons de valence, donc 9 doublets.

La structure de Lewis est la suivante : $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$

La formule VSEPR correspondante est AX_2E , la géométrie résultante est donc de type coudée.

$\text{NOCl} \rightarrow \text{ON}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$

86. D'après les données, l'énergie de la liaison N-Cl peut se déterminer à partir du cycle suivant :



$$E_{l(\text{N-Cl})} = -\Delta H_f^\circ(\text{NOCl(g)}) + \frac{1}{2} E_{l(\text{N}\equiv\text{N})} + \frac{1}{2} E_{l(\text{O}=\text{O})} + \frac{1}{2} E_{l(\text{Cl-Cl})} - E_{l(\text{N}=\text{O})}$$

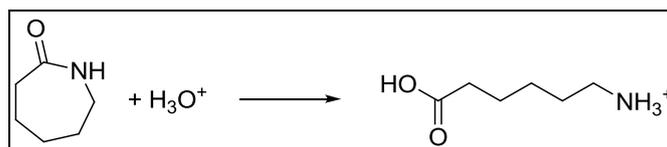
$$\text{AN : } E_{l(\text{N-Cl})} = 181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Afin de réaliser la transformation photochimique: $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}$, l'irradiation doit permettre la rupture de la liaison N-Cl. La longueur d'onde utilisée doit donc correspondre à celle de l'énergie de la liaison.

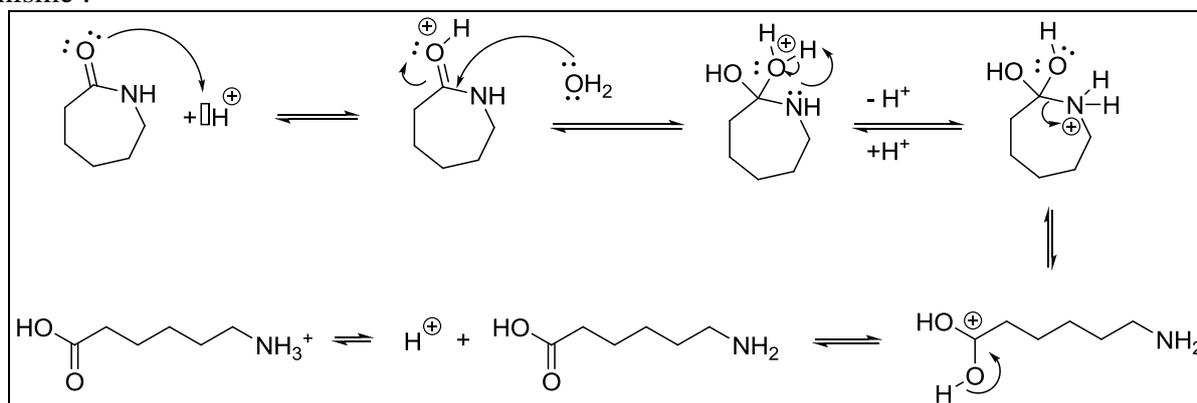
$$N_A h c / \lambda = E_{l(\text{N-Cl})}, \lambda = N_A h c / E_{l(\text{N-Cl})}, \text{AN : } \lambda = 661,9 \text{ nm}$$

87. Le caprolactame est un lactame, la fonction chimique est un amide (cyclique)

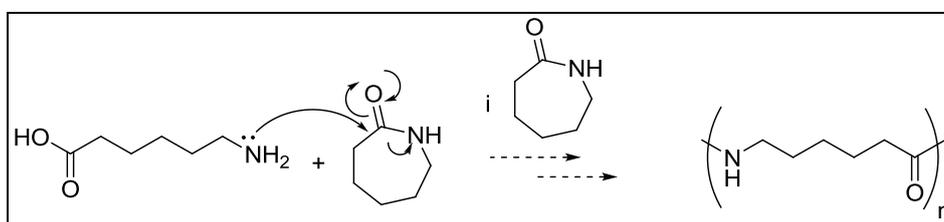
88.



Mécanisme :

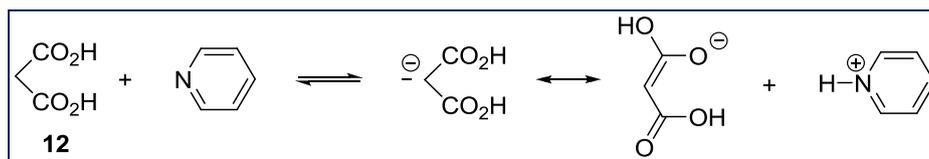


89. Le nylon-6 est obtenu par polymérisation par étape, l'acide aminé obtenu par hydrolyse d'une faible quantité de caprolactame (faible quantité d'eau introduite) réagissant par addition nucléophile de l'amine sur un autre monomère caprolactame.

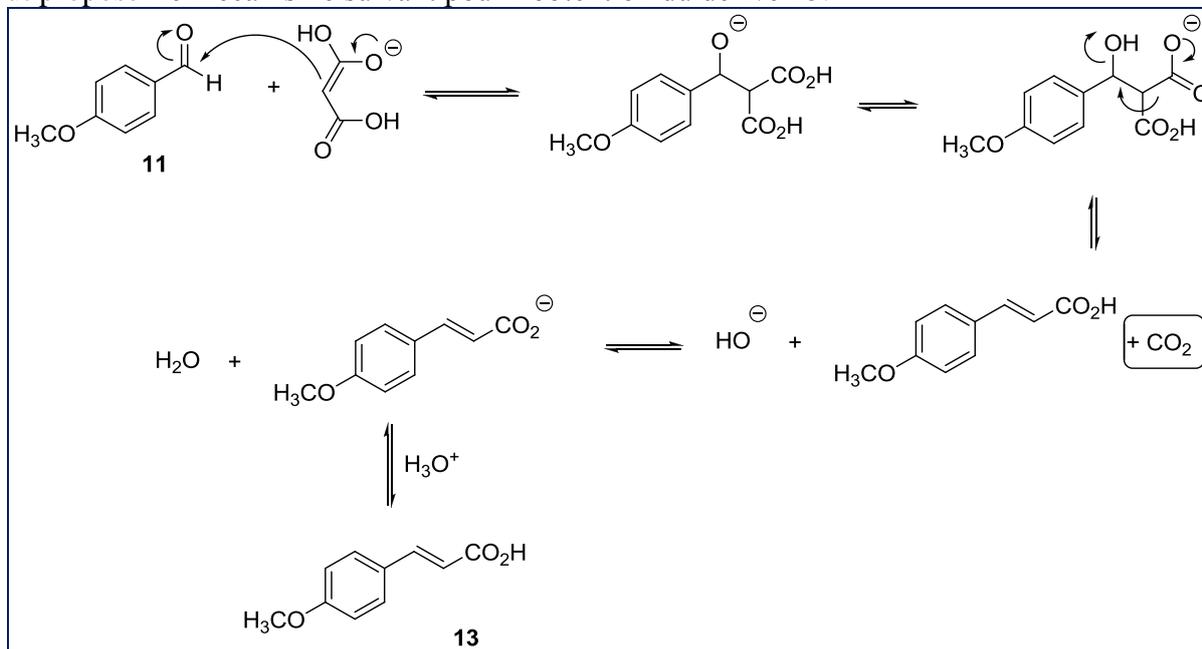


C.4. Préparation d'un analogue de composé actif présent dans les protections solaires cutanées.

90. La pyridine est une base et un nucléophile. En tant que base, elle permet de réaliser la première étape de déprotonation du diacide **12** pour former l'énolate correspondant.

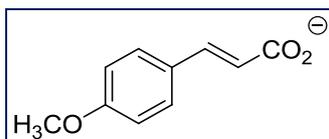


On peut proposer le mécanisme suivant pour l'obtention du dérivé **13**.



Le gaz formé au cours du mécanisme est du dioxyde de carbone.

91.

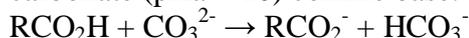


92. Le traitement acide permet d'obtenir le dérivé **13**, qui, sous forme neutre, n'est pas soluble en milieu majoritairement aqueux et sera isolé facilement par filtration du précipité correspondant.

93. La conversion **13** → **14** est une méthode de préparation d'ester.

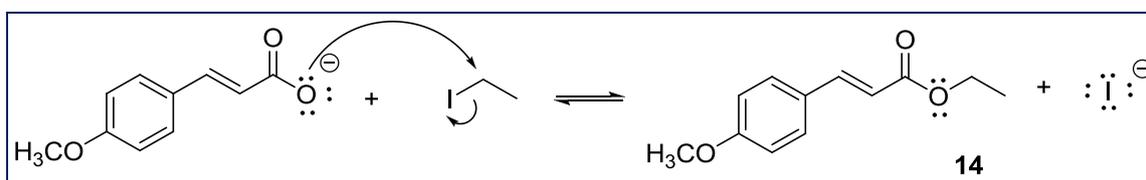
Cette synthèse d'ester utilise un dérivé halogéné en milieu basique. La synthèse plus classique d'un ester consiste à faire réagir un acide carboxylique ou un dérivé d'acide (chlorure d'alcanoyle ou anhydride d'acide) avec un alcool, en présence du catalyseur convenable.

94. L'acide carboxylique est converti en carboxylate par réaction acido-basique, qui utilise ici l'ion carbonate (pKa = 10) comme base.



95. Le DMF est un solvant polaire aprotique, qui solvate fortement les cations par interaction dipôle-dipôle avec l'atome d'oxygène, il s'agit ici de la solvation des ions césium (Cs⁺). Par contre les anions sont peu ou pas solvatés par ce type de solvant. En particulier, le carboxylate formé intermédiairement, peu solvaté voit sa nucléophilie exacerbée dans ce type de solvant, accélérant (facilitant) la réaction sur l'iodoéthane.

96. Il s'agit d'un mécanisme de type S_N2.



97. Les sels de césium étant en excès, on ne peut totalement négliger la formation de paire d'ions : carboxylate, X^+ . Le cation césium étant plus volumineux que le cation sodium, la paire d'ions avec le césium est plus « lâche » que celle formée avec le cation sodium beaucoup plus petit. La nucléophilie du carboxylate avec le contre-ion césium est ainsi plus importante ; les doublets non liants du carboxylate sont plus disponibles car peu engagés dans une interaction dipôle-dipôle avec le cation césium.

Il est également à noter que le carbonate de césium est largement plus soluble dans le DMF que le carbonate de sodium, pour lequel la réaction a donc lieu en milieu hétérogène, et donc plus lentement.

98. Le carbonate de césium est introduit en excès, l'hydrolyse acide permet de neutraliser cet excès, stoppant la réaction. $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$

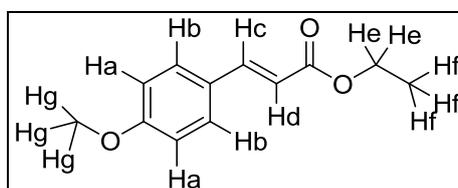
Le sel de césium obtenu est de l'iodure de césium.

99. Une recristallisation du solide obtenu dans un minimum de solvant.

100.

Déplacement chimique / ppm	Multiplicité et couplages	Attribution	Couplé(s) avec
7,66	(d, $J - 16,0$ Hz)	c (ou d)	d (ou c)
7,49	(d, $J - 8,8$ Hz)	(a ou) b	(b ou) a
6,91	(d, $J - 8,6$ Hz)	a (ou) b	b (ou) a
6,31	(d, $J - 16,0$ Hz)	(c ou) d	(d ou) c
4,26	(q, $J - 7,2$ Hz)	e	f
3,84	s	g	-
1,35	(t, $J - 7,2$ Hz)	f	e

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet



D'après la structure de **14** indiquée, la double liaison C=C est de configuration *E*, par l'application des règles de Cahn-Ingold-Prelog : $H < Ar$ et $H < CO_2Et$.

La spectroscopie RMN du proton confirme cette stéréochimie car la constante de couplage scalaire entre les deux protons éthyléniques vaut 16 Hz, ordre de grandeur dans la gamme de deux atomes d'hydrogène éthyléniques placés en position *trans*.