Banque « AGRO » 1997
CHIMIE : durée 3 h 30

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve

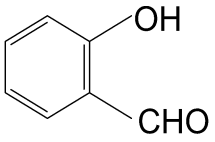
Le sujet se compose de deux parties totalement indépendantes. On indiquera clairement le numéro de la question traitée.

Première partie
ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES DU COBALT

Données

Atome	H	C	N	O	Cl	Co
numéro atomique	1	6	7	8	17	27
masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	58,9

Aldéhyde salicilique :



Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées. L'étude est réalisée à 298 K. $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}060$ V

Couple	H_2O, H_2	O_2, H_2O	Co^{3+}, Co^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$
Potentiel standard d'oxydoréduction à pH = 0 exprimé en Volt	0,00	1,23	1,80	0,45

Constantes de complexations β :

$$Co^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \beta_2 = 10^{4,4}$$

$$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+} \qquad \beta_3 = 10^{35,1}$$

1. Structure électronique des ions du cobalt

1.1. En rappelant brièvement les règles utilisée, donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental puis celle de l'ion cobalt (II).

1.2. L'ion cobalt (II) peut donner en présence de ligands de nombreux ions complexes dont certains ont une structure octaédrique. Proposer, en le justifiant qualitativement, un diagramme traduisant la levée partielle de la dégénérescense des orbitales d.

1.3.a. En admettant que dans le cas de l'ion cobalt (II), l'eau est un ligand à champ faible et l'ammoniac un ligand à champ fort, représenter le remplissage des niveaux électroniques 3d des ions $Co(H_2O)_6^{2+}$ et $Co(NH3)_6^{2+}$.

1.3.b. Ces représentations permettent-elles de justifier qualitativement le caractère plus réducteur de l'ion $Co(NH3)_6^{2+}$ par rapport à celui de l'ion $Co(H_2O)_6^{2+}$?

2. Stéréochimie de complexe de l'ion cobalt (II)

2. 1 . L'éthane-1,2-diamine est un ligand bidentate. Justifier cette affirmation. Représenter les différents stéréoisomères du complexe.

$Co(H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2Cl$, en précisant les relations de stéréoisomérie qui les lient.

2.2.a. L'aldéhyde salicylique peut réagir avec des dérivés du type YNH_2. Rappeler le mécanisme de cette réaction et écrire l'équation-bilan de la réaction.

2.2.b. En faisant réagir une mole d'éthane-1,2-diamine avec deux moles d'aldéhyde salicylique, on obtient une molécule de formule brute $C_{16}H_{16}N_2O_2$, notée salenH_2, de masse molaire égale à 268 $g.mol^{-1}$. Ecrire la formule semi-développée de cette molécule.

2.2.c. Expliquer pourquoi cette molécule peut jouer le rôle d'un ligand tétradentate en milieu basique.

2.3. On mélange sous atmosphère de diazote, une solution aqueuse obtenue en dissolvant 2,17 g d'éthanoate de cobalt hydraté $Co(CH_3COO)_3$, $4H_2O$ et une solution contenant 2,34 g de saenH_2 dans l'éthanol.

Il se forme, de manière totale, un complexe de structure plan carré, selon l'équation-bilan Co^{2+} + $salen^{2-}$ = Co(salen).

Après chauffage, filtration et purification, on isole 2,20 g de complexe.

2.3.a. Pourquoi utilise-t-on une solution d'éthanoate de cobalt ? Pourrait-elle être remplacée par une solution de chlorure de cobalt ?

2.3.b. Représenter le complexe obtenu.

2.3.c. En explicitant la démarche suivie, calculer le rendement de la synthèse du complexe.

3. Stabilité des ions du cobalt en milieu aqueux. Préparation d'une solution.

3.1. Montrer qu'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III), laissée au contact de l'air, n'est pas stable en milieu acide : écrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement possible. (On néglige toute formation d'oxyde ou d'hydroxyde de cobalt).

3.2.a. Calculer le potentiel standard à pH = 0 du couple $Co(NH_3)_6^{3+}$ / $Co(NH_3)_6^{2+}$

3.2.b. Dans la perspective d'un dosage, on envisage d'oxyder une solution aqueuse de cobalt(II) en cobalt(III).

On réalise généralement ce dosage en milieu ammoniacal. Pourquoi ?

3.2.c. La solution utilisée est une solution tampon dont le pH est voisin de 9,5. Pourquoi faut il effectuer le dosage en faisant circuler dans la solution un courant de diazote afin de chasser le dioxygène ?

3.3. Calculer la masse de chlorure d'ammonium solide qu'il faut verser dans un litre de solution d'ammoniac de concentration égale à 1,00 $mol.L^{-1}$ pour obtenir une solution S_1 de pH = 9,5. (On néglige toute variation de volume de la solution). Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?

3.4. Dans 100,0 cm^3 de solution S_1, on dissout 0,010 mole de nitrate de cobalt (II). On obtient la solution S_2.

3.4.a. Faire le bilan des espèces majoritaires présentes dans la solution.

3.4.b. Sous quelle forme se trouve le cobalt (III) après une oxydation réalisée dans les conditions décrites en 3.2 ? Justifier la réponse sans calcul.

4. Dosage d'une solution S_3 d'ions cobalt (II) en milieu ammoniacal.

La solution S_3 a une composition voisine de celle de la solution S_2. On oxyde 10,0 cm^3 de la solution S_3 par une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$, composé totalement soluble, de concentration égale à 0,01 $mol.L^{-1}$. Le dosage est effectué en présence d'un courant de diazote. Le dosage est suivi par potentiométrie.

4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage sachant que les ions du fer restent complexés.

Calculer sa constante thermodynamique.

4.2. Citer les électrodes utilisées, en précisant leur rôle. (La description détaillée des électrodes n'est pas demandée).

4.3. Pourquoi les ions du fer sont-ils introduits sous une forme complexée ?

4.4. Un brusque saut de potentiel est observé quand on a versé un volume V_e égal à 9,5 cm^3 de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium. Déterminer la concentration de la solution S_3.

4.5. Déterminer (en détaillant les calculs) les valeurs du potentiel de l'électrode de mesure quand on a versé des volumes d'hexacyanoferrate (III) de potassium égaux à :

V_1 = 3,0 cm^3 V_e = 9,5 cm^3 V_3 = 14,0 cm^3

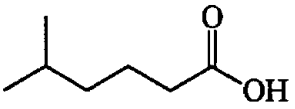
Seconde partie

CHIMIE ORGANIQUE

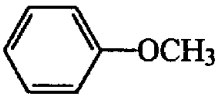
Données

Formule semi-développée de quelques molécules

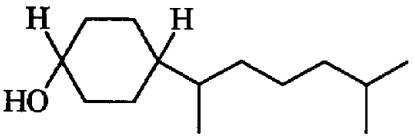
acide 5-méthylhexanoïque



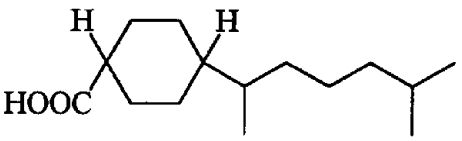
méthoxybenzène



4-(1,5-diméthylhexyl)cyclohexanol **D**



acide 4-(1,5diméthylhexyl)cyclohexanecarboxylique



Le problème présente la synthèse de l'acide 4-(1,5-diméthylhexyl)cyclohexanecarboxylique, réalisé dans le cadre de l'étude d'une hormone juvénile d'insecte.

1. Ecrire l'équation-bilan d'une réaction qui permet d'obtenir le chlorure de 5-méthylhexanoyle à partir de l'acide correspondant.

2. Comment obtenir le méthoxybenzène à partir du phénol ?

3. On fait réagir du méthoxybenzène avec du chlorure de 5-méthylhexanoyle en présence de chlorure d'aluminium. On se limite à la monosubstitution en ne considérant que le produit (noté A) où la gêne stérique est la plus faible. Proposer un mécanisme pour la réaction en justifiant l'orientation de 1a réaction. (Utiliser une formule simplifiée pour écrire le mécanisme de la réaction.)

4. La réaction entre une mole de **A** et une mole de bromure de méthylmagnésium conduit après hydrolyse acide au composé **B**. Donner la formule semi-développée de **B**.

5. Le chauffage en milieu acide de **B** peut conduire à plusieurs composés. Ecrire les formules semi-développées de ces composés en précisant les relations d'isomérie qui les lient.

6. Une hydrogénation catalytique, à pression ordinaire, des composés obtenus en 5 permet d'obtenir le composé C de formule brute $C_{15}H_{24}O$. Ecrire la formule semi-développée de **C**. Expliquer pourquoi on obtient un racémique.

7. Une suite de réactions permet d'obtenir à partir du racémique **C** le 4-(1,5-diméthylhexyl)cyclohexanol noté **D** (représenté dans les données).

Combien de stéréoisomères de configuration peut-on proposer pour la molécule **D** ? (Justifier rapidement la réponse sans représenter tous les stéréoisomères).

8. Dissous dans un solvant approprié, **D** est versé dans un dicol placé dans un bain d'eau glacée. Le dicol est surmonté d'un reflux et équipé d'une ampoule de coulée contenant une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. Cette solution est versée peu à peu dans **D** qui est transformé en **E**.

8.1. Faire un schéma du montage.

8.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction en précisant la couleur de la solution dans le ballon quand une quantité stœchiométrique de dichromate de potassium a réagi.

9. Après extraction de **E**, on ajoute ce composé à une solution aqueuse de cyanure de potassium. Le mélange est acidifié lentement. On isole après réaction le composé **F** de formule brute $C_{15}H_{27}ON$.

9.1. Ecrire une formule semi-développée de la molécule F.

9.2. Pourquoi l'ajout doit-il être réalisé lentement ?

10. La déshydratation à chaud de **F** conduit à **G** qui est hydrolysé en milieu acide en **H** de formule brute $C_{15}H_{26}O_2$. Par hydrogénation catalytique **H** est transformé en acide 4-(1,5-diméthylhexyl)-cyclohexanecarboxylique.

10.1. Ecrire une formule semi-développée de la molécule **G**.

10.2. En adoptant pour **G** une écriture simplifiée, proposer un mécanisme pour l'hydrolyse acide de **G** en **H**.

11. Les sesquiterpènes sont des composés en C_{15} dont le squelette carboné est un enchaînement de trois squelettes identiques à celui de l'isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène. Faire apparaître sur une formule semi-dévelopée de **H** l'enchaînement des trois unités d'isoprène qui classe le composé **H** dans la famille des sesquiterpènes.