

Correction du CAPES 2009 :
Quelques prix Nobel de Chimie

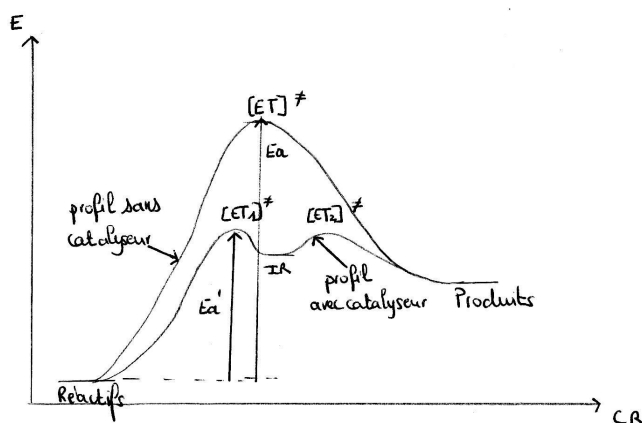
PARTIE I : Prix Nobel et hydrogénation des alcènes

A : Généralités sur les hydrogénations

I.A.1.1. *Catalyseur* : espèce qui accélère la vitesse d'une réaction sans modifier l'équation bilan, qui est régénérée.

I.A.1.2. *CR* : coordonnée de réaction

Profil réactionnel :



I.A.1.3.a. *Catalyse hétérogène* : catalyse dans laquelle le catalyseur est dans une phase distincte de celle des réactifs (diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur, adsorption, réaction, désorption, diffusion des produits).

I.A.1.3.b. Métal possédant une sous couche d ou f incomplète dans au moins un de ses do.

I.A.1.4.a. *Phase unique* : catalyse homogène.

I.A.1.4.b. *Complexe* : édifice polyatomique dans lequel une espèce centrale est coordonnée à des molécules ou anions appelés ligands.

I.A.2.1. Vapocraquage du pétrole.

I.A.2.2.a. Initiation, transfert éventuel, propagation, terminaison.

I.A.2.2.b. Transfert de radical.

I.A.2.3.a. Les ramifications diminuent le nombre et la force des interactions faibles.

I.A.2.3.b. *Isotactique* : les substituants identiques sont tous du même côté du plan.

I.A.3.1.a. *Elément* : symbole de même numéro atomique. *Isotope* : même Z, A différent.

^1_1H : hydrogène, 1 proton ; ^2_1H : deutérium, 1 proton et 1 neutron ; ^3_1H : tritium, 1 proton et 2 neutrons.

Utilisation des isotopes : RMN, datation, marquage, nucléaire...

I.A.3.1.b. $E_0 = 13,6 \text{ eV}$, énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

n : nombre quantique principal, $n > 0$.

I.A.3.2.a. 2 orbitales moléculaires : une liante, σ_s , stabilisée, et une anti-liante, σ_s^* , déstabilisée, qui résultent de la combinaison de 2 OA 1s des atomes d'hydrogène. L'orbitale liante contient les 2 électrons.



I.A.3.2.b. H_2 : interaction stabilisante à 2 électrons ou indice de liaison égal à 1.

He_2 : interaction déstabilisante à 4 électrons ou indice de liaison égal à 0.

B : Le nickel de Sabatier

I.B.1.1. $\Delta_r H^\circ_1 = 47,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ_1 = 134 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\circ_1 = 7.07 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $K^\circ_1 = 5.77.10^{-2}$

I.B.1.2. On suppose qu'il n'y a pas de $\text{CO}_{2(g)}$, $Q = P_{\text{CO}_2}/P_0 = 0 < K^\circ_1$, déplacement dans le sens direct.

I.B.1.3. Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz soit dans le sens indirect.

I.B.1.4. Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique soit dans le sens direct.

I.B.2.1. La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut fixer pour déterminer un état d'équilibre. $v = 4 - 1 + 2 - 3 = 2$

I.B.2.2. $K^\circ_2 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ et $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ d'où $P_{\text{H}_2} = 3,0.10^{-3} \text{ bar}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,497 \text{ bar}$

I.B.3.1. On suppose que CO_3^{2-} prédomine à pH = 12.

$\text{NiCO}_{3(s)} = \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $K_s = s^2$ donc $s = 7,9.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

I.B.3.2.a. Effet d'ions communs : $s' < s$ car $K_s = s' \cdot (s' + 0,50)$

I.B.3.2.b. $K_s = s' \cdot (s' + 0,50)$ d'où $s' = 1,26.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

I.B.3.3.a. Si le pH diminue, la concentration en ion carbonate diminue donc la solubilité augmente.

I.B.3.3.b. $s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ et $[\text{CO}_3^{2-}] = K_s/[\text{Ni}^{2+}] = K_s/s$

Or $[\text{H}_2\text{CO}_3] = h \cdot [\text{HCO}_3^-]/K_{a1}$ et $[\text{HCO}_3^-] = h \cdot [\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2}$ d'où $s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)$

I.B.3.3.c. pente (a) : pH < 5,3, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ prédomine d'où $s^2 = K_s \cdot \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ d'où ps = pH + cte : **pente=1**

pente (b) : 7,3 < pH < 9,3, $[\text{HCO}_3^-]$ prédomine d'où $s^2 = K_s \cdot \frac{h}{K_{a2}}$ d'où ps = $\frac{1}{2}$.pH + cte : **pente= $\frac{1}{2}$**

pente (c) : pH > 11,3, $[\text{CO}_3^{2-}]$ prédomine d'où $s^2 = K_s$ d'où ps = cte : **pente nulle**

I.B.3.4.a. Eau de chaux : solution saturée de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$, elle contient les ions Ca^{2+} et HO^- .

I.B.3.4.b. Dégagement de $\text{CO}_{2(g)}$: trouble de l'eau de chaux : formation de $\text{CaCO}_{3(s)}$

I.B.3.5.a. Agitateur + turbulent + bécher + burette + pH mètre + électrode de verre (mesure) + ECS (référence)

I.B.3.5.b. 1 : % CO_3^{2-} ; 2 : % HCO_3^- ; 3 : % CO_2

On détermine pK_{a1} à l'intersection des courbes 2 et 3 et pK_{a2} à l'intersection des courbes 1 et 2.

I.B.3.5.c. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

I.B.3.5.d. Equivalence : avancement du titrage où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

I.B.3.5.e. On obtient avec la méthode des tangentes : $V_{E1} = 6,25 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 12,5 \text{ mL}$

$C_b = C_a \cdot V_{E2}/2V_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

I.B.3.5.f. Base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_{a2} + \log C_b) = 11,7$ (pH > 7,5 ; pH > $pK_{a2} + 1$)

I.B.3.5.g. Amphotère : $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,3$ (acidité et basicité de HCO_3^- négligées)

I.B.4.1. Addition syn. On forme les deux énantiomères (R,R) et (S,S) du 3,4-diméthylhexane.

I.B.4.2.a. Alcane.

I.B.4.2.b. Catalyseur de Lindlar: Pd, Pb(OAc)₂, quinoléine.

I.B.4.3.a. Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: E = 1,23 - 0,06.pH Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: E = - 0,06.pH

I.B.4.3.b. Début de précipitation : $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 = K_s$, $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où **pH = 5**

Fin de précipitation : $\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{HO}^- = [\text{Al(OH)}_4]^-$ $K = K_s \cdot \beta_4 = 20 = [[\text{Al(OH)}_4]^-]/[\text{HO}^-]$ d'où **pH = 7,7**

I.B.4.3.c. E = - 1,46 - 0,06.pH

I.B.4.3.d. E = -1,31 - 0,08.pH

I.B.4.3.e. En milieu très basique : $\text{Ni}_{(s)}$ est stable dans l'eau (DP commun avec celui de l'eau) mais pas l'aluminium.

C : Le catalyseur de Wilkinson

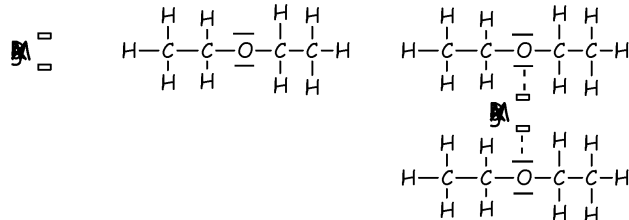
I.C.1.1.a. Grignard en 1912

I.C.1.1.b. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{Mg} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Mg-Br}$

$\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ (augmentation de la réactivité avec la polarisabilité de l'halogène)

I.C.1.1.c. Mg s'additionne sur RX et son do passe de 0 à II.

I.C.1.1.d. L'éther diéthylique est un solvant aprotique, base de Lewis qui stabilise l'organomagnésien.



I.C.1.1.e. Réaction exothermique : bain d'eau froide ; I_2 pour augmenter la réactivité ;

Apparition d'un trouble et d'une légère ébullition lors du démarrage de la réaction.

I.C.1.2. Plan carré

I.C.1.3.a. Présence d'un doublet non liant : IH^- et IPPh_3

I.C.1.3.b. Remplissage des sous couches s, p et d.

I.C.2.1.a. Ion thiocyanato fer (III)

$$\beta_1 = \frac{[\text{FeSCN}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} = \frac{x}{(0,10 - x)^2} \quad \text{soit } x = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'où}$$

$$[\text{FeSCN}]_{\text{éq}}^2 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{SCN}^-]_{\text{éq}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

I.C.2.2.a. $\text{FeSCN}^{2+} + \text{F}^- = \text{FeF}^{2+} + \text{SCN}^-$

I.C.2.2.b. $\text{FeSCN}^{2+} + \text{F}^- = \text{FeF}^{2+} + \text{SCN}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- = [\text{FeF}]^{2+}$

$t = 0$ 0,08 1 0 0,02 0,02 0,92 0,08

$t_{\text{éq}}$ ϵ 0,92 0,08 0,10 ϵ' 0,90 0,10

$\beta'_1 = 0,10/(0,90 \cdot \epsilon')$ d'où $\epsilon' = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K = (0,1)^2/(0,90 \cdot \epsilon)$ d'où $\epsilon = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

I.C.3.1. Orbitales d : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

I.C.3.2. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pointent vers les ligands d'où une déstabilisation. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} pointent entre les ligands d'où une stabilisation.

I.C.3.3.a. $Z = 22$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ d'où Ti^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$

I.C.3.3.b. $(t_{2g})^1 (eg)^0$

I.C.3.3.c. Transition électronique entre les orbitales eg et t_{2g} . $\Delta_0 = h \cdot c / \lambda = 2,52 \text{ eV}$

$\lambda = 493 \text{ nm}$ (vert) : la couleur complémentaire est le pourpre.

I.C.4.1. Or

I.C.4.2. Sulfure (ZnS), Oxyde (Al_2O_3)

I.C.4.3. Bijouterie, automobile, catalyse

I.C.4.4.a. CFC : atomes au sommet du cube et au centre des faces. Coordination de 12.

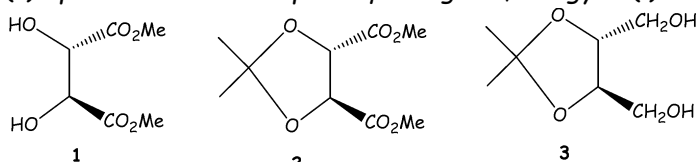
$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} = 12,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{I.C.4.4.c. Site octaédrique : } 2a = 4r + 4r_{\text{max}} = a\sqrt{2} + 4r_{\text{max}} \text{ d'où } r_{\text{max}} = \frac{a}{2} - \frac{a}{2\sqrt{2}} = 55,6 \text{ pm}$$

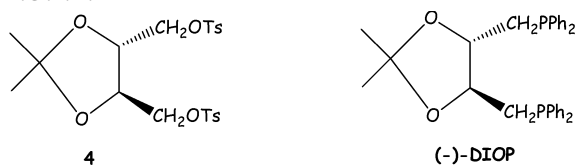
D. L'hydrogénation asymétrique

I.D.1.1. L'acide tartrique est le (S,S). non !

I.D.1.2. (-) : pouvoir rotatoire spécifique négatif, lévogyre (l)

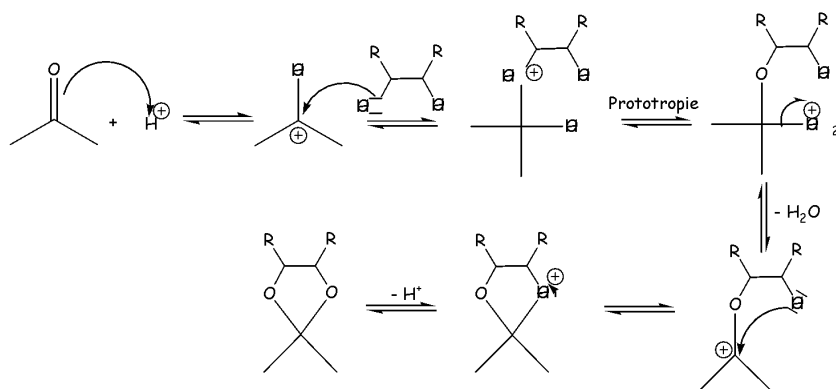


I.D.1.3.



I.D.1.4. Réaction d'estérification.

I.D.1.5. Protection de fonctions carbonyles ou de diols vicinaux : réaction d'acétalisation.



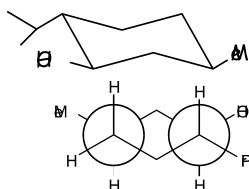
I.D.1.6. Ce groupement est meilleur groupe partant que -OH car plus polarisable.

I.D.2.1. 2-isopropyl-5-méthylcyclohexanol

I.D.2.2.a. 3 atomes de carbones asymétriques différemment substitués donc 8 stéréoisomères de configuration.

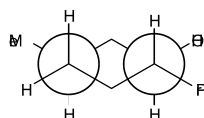
I.D.2.2.b. C_1 : R C_2 : S C_5 : R

I.D.2.2.c.



Les substituants sont préférentiellement en position équatoriale.

I.D.2.2.d.



I.D.2.3.a. $k_2 \gg k_1, k_{-1}$ donc BK ne s'accumule pas, on peut lui appliquer l'AEQS.

I.D.2.3.b. $[K]_0 = [K] + [BK]$, conservation de la matière

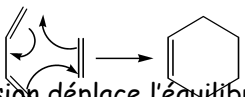
I.D.2.3.c. AEQS à BK : $\frac{d[BK]}{dt} = 0 = k_1[B][K] - k_{-1}[BK] - k_2[BK]$ d'où $[BK] = \frac{k_1[B][K]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[B]}$

I.D.2.3.d. $v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[BK] = \frac{V_m[B]}{K_m + [B]}$ avec $V_m = k_2 \cdot [K]_0$ et $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

I.D.2.3.e. On trace $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[B]_0}\right)$. Pente : $\frac{K_m}{V_m}$; Ordonnée à l'origine : $\frac{1}{V_m}$
 Coefficient de corrélation : $r = 0,9998$ $V_m = 5,56 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $K_m = 174,25 \text{ mmol.L}^{-1}$

PARTIE II : Synthèse totale et prix Nobel

A : Etude de l'étape 1 : Réaction de Diels-Alder

II.A.1. Cyclohexène : 

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz, soit dans le sens direct.

II.A.2.a. On forme les deux énantiomères (**S,S**) et (**R,R**) du 4-éthyl-5-méthylcyclohexène.

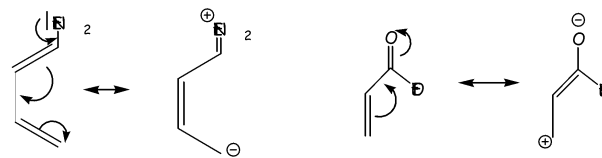
II.A.2.b. L'alcène Z donne les énantiomères (**R,S**) et (**S,R**).

II.A.2.c. Les produits obtenus sont **diastéréoisomères**. La réaction est **diastéréospécifique**.

II.A.3.a. $-\text{Net}_2$: effet **+M**, **-I** ; $-\text{COOEt}$: effet **-M**, **-I**

II.A.3.b. On obtient les formes mésomères suivantes :

Les atomes de charges opposées vont s'attirer.



B : Etude de l'étape 2 : Réaction de Wittig

II.B.1.1. $\text{PPh}_3 + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$

II.B.1.2.a. **Nocif**

II.B.1.2.b. **R** : phrases de risques ; **S** : phrases de sécurité

II.B.1.2.c. Gants, lunettes, blouse, hotte

II.B.1.3. $3 \text{ PhMgBr} + \text{PCl}_3 = \text{PPh}_3 + 3 \text{ Cl}^- + 3 \text{ Br}^- + 3 \text{ Mg}^{2+}$

II.B.1.4. **Recristallisation** : purification par différence des solubilités à chaud et à froid du produit et de ses impuretés.

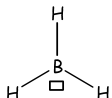
II.B.2.1. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^- + \text{NaH} = \text{H}_{2(g)} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{PPh}_3$

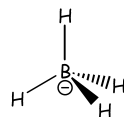
II.B.2.2. Le chauffage au reflux permet une réaction à T et P constantes, d'accélérer la réaction, de dissoudre les réactifs, sans perte de matière.

C : Etude de l'étape 3 : Réduction par NaBH_4

II.C.1.1. $Z = 5(1s^2)$: électrons de cœur ($2s^2 2p^1$) : électrons de valence

II.C.1.2. 13^{ème} colonne, 2^{ème} ligne

II.C.1.3.  AX_3 : trigonale plane



AX_4 : tétraédrique

II.C.2.1. Dosage en retour, indirect, en excès.

II.C.2.2. Empois d'amidon ou thiodène. Bleu $\Rightarrow$ Incolore

II.C.2.3. $(2) \text{ IO}_3^- + 5 \text{ I}^- + 6 \text{ H}^+ = 3 \text{ I}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K^\circ_2 = (5/0.06).(1,19-0.62) = 47,5$

$(3) \text{ I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{ I}^-$ $\log K^\circ_3 = (2/0.06).(0.62-0.09) = 17,7$

II.C.2.4.
$$n_{\text{IO}_3^- (\text{restant})} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6} = \frac{C_{\text{thio}} \cdot V_E}{6} \cdot 10$$

II.C.2.5.
$$n_{\text{IO}_3^- (\text{restant})} = n_{\text{IO}_3^- (\text{initial})} - n_{\text{IO}_3^- (\text{réagit})} = \frac{m_1}{M_{\text{KIO}_3}} - \frac{4}{3} \cdot (n_{\text{BH}_4^- (\text{introduit})})$$

$$(n_{\text{BH}_4^-}(\text{introduit})) = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{m_1}{M_{\text{KIO}_3}} - \frac{10}{6} \cdot C_{\text{thio}} \cdot V_E \right) = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où

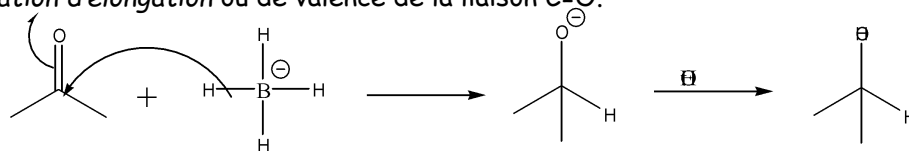
$$p = \frac{n_{\text{BH}_4^-}(\text{introduit})}{m_2 / M_{\text{NaBH}_4}} \cdot 100 = 99,5\%$$

Degré de pureté :

II.C.3.1.a. 6 H équivalents : singlet déblindé par l'effet -I de l'atome d'oxygène, vers 2 ppm.

II.C.3.1.b. Vibration d'élongation ou de valence de la liaison C=O.

II.C.3.2.a.



II.C.3.2.b. Disparition de la bande (C=O) et apparition d'une bande large (OH) vers 3400 cm^{-1} .