CONCOURS COMMUN 1999
DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

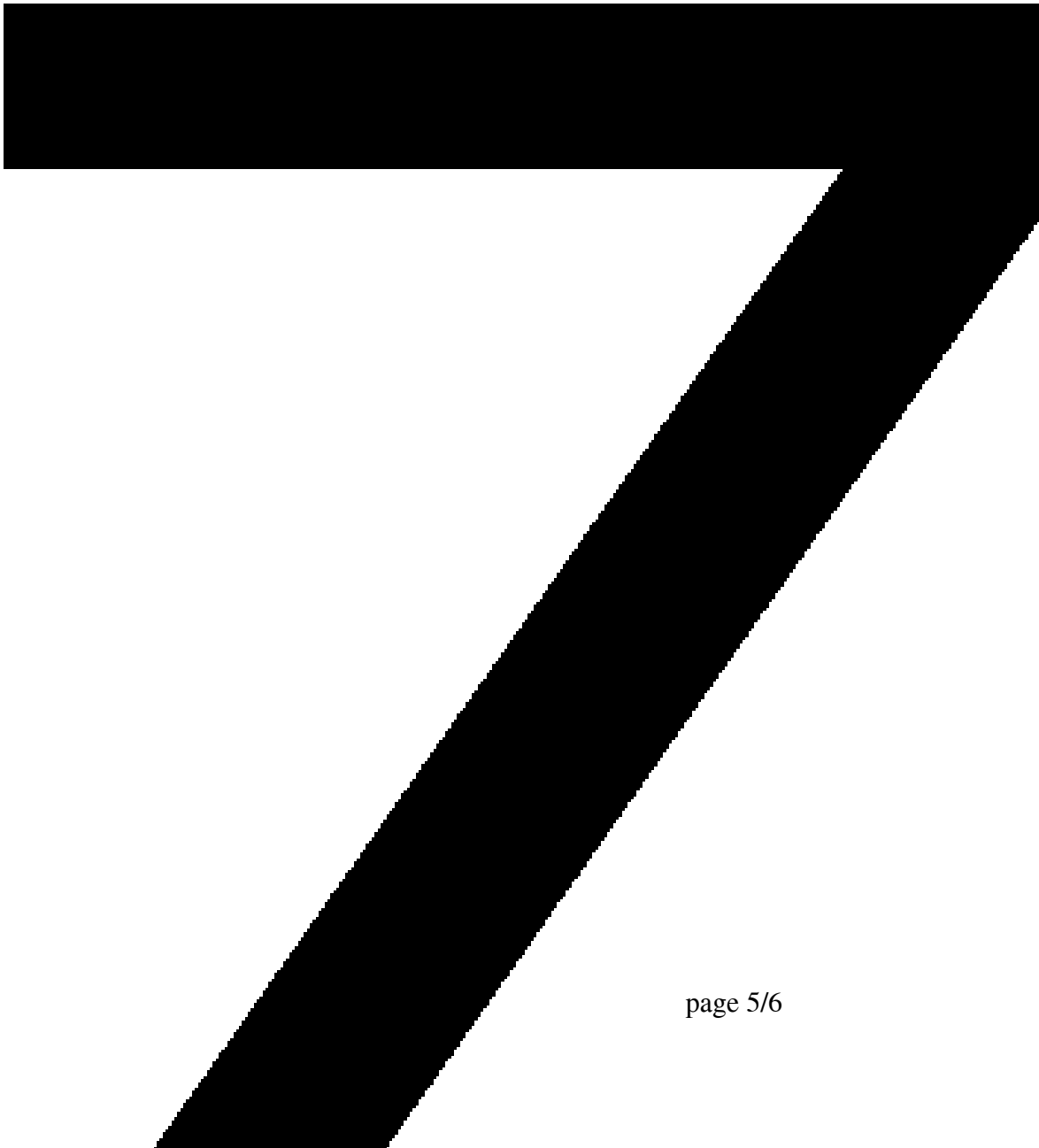
Cette épreuve se compose de deux parties complétement indépendantes.

Données :

Approximation de Slater : Energie orbitalaire associée à l'électon i : E_i

avec E_o = 13,6 eV.

où n^* est le nombre quantique principal apparent,



la charge nucléaire effective de l'électron *i* .

n	1	2	3	4
n^*	1	2	3	3,7

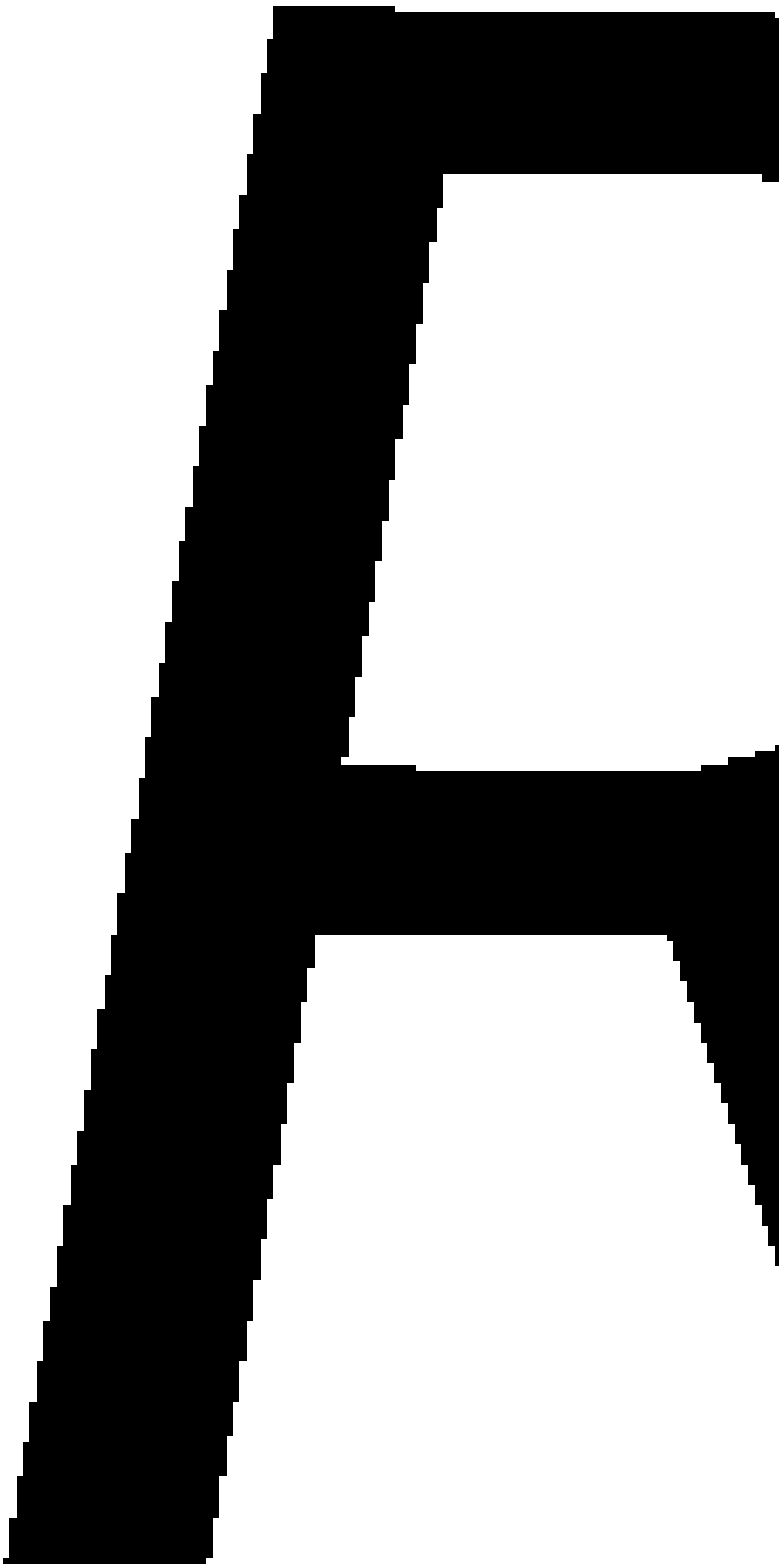
Facteurs d'écran de l'électron j sur l'électron i : $\sigma_{j \to i}$

	Contribution des électrons j (de nombre quantique principal n')					
	n' < n-1	n' = n-1	n' = n			n' > n
électron i			s, p	d	f	
1 s	-	-	0,30	-	-	0
s, p	1,00	0,85	0,35	0	0	0
d	1,00	1,00	1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	0

élément	H	C	N	Cl
numéro atomique	1	6	7	17
masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	35,5

Pression standard : $P° = 10^5$ Pa.
Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées.

À 298 K,



= 0,06 V

couple	H_2O / H_2	O_2 / H_2O	$Co_{aq}^{3+} / Co_{aq}^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$
potentiel standard rédox à pH = 0 (en volt)	0,00	1,23	1,80	0,45
Notation	$E_1°$	$E_2°$	$E_3°$	$E_4°$

Les ions Co_{aq}^{3+} et Co_{aq}^{2+} correspondent aux ions complexes $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Constantes de complexation et d'acidité

$Co^{2+} + 6\ NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}$ $\quad \beta = 10^{4,4}$

$Co^{3+} + 6\ NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+}$ $\quad \beta' = 10^{35,1}$

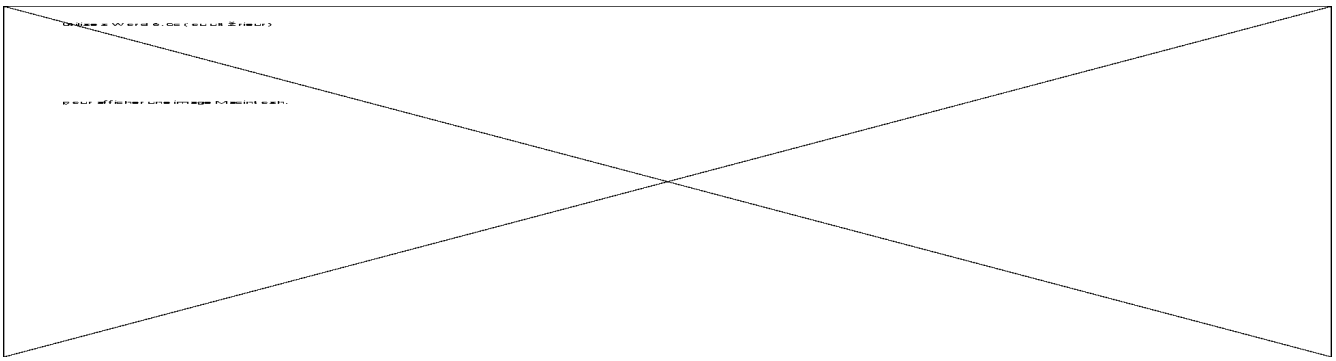
$pK_a\ (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

Énergie molaire d'éclatement du champ cristallin : Δ_o

Energie moyenne d'appariement de deux électrons : P

	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Δ_o (kJ.mol^{-1})	218	274
P (kJ.mol^{-1})	226	226

Formes des OA *d*.



Première partie : Autour du cobalt

1.1. Configurations électroniques du cobalt et de ses ions

Le cobalt (Z=27) peut donner des ions cobalt (II) et cobalt (III) par perte de deux ou trois électrons de valence.

1.1.1. Donner la configuration électronique du cobalt dans son état fondamental.

1.1.2. Donner les trois configurations électroniques envisageables pour l'ion Cobalt (II) selon que le cobalt perd 2 électrons *s*, 1 électron *s* et un électron *d* ou deux électrons *d*.

1.1.3. Comparer les énergies orbitalaires de l'ion cobalt (II) pour chaque configuration électronique envisagée en présentant le résultat sous la forme : E (Co (II)) = E (e- de cœur) + E (e- externes). Le calcul de l'énergie orbitalaire des électrons de cœur E(e- de cœur) n'est pas demandé.
En déduire la configuration électronique la plus stable pour l'ion cobalt (II).

1.2. Théorie du champ cristallin

Les ions cobalt (II) et cobalt (III) donnent en présence de ligands des ions complexes de structure octaédrique.

1.2.1. Préciser, pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales *d* sont séparées en deux groupes d'énergie différente.
Représenter schématiquement, un diagramme traduisant la levée partielle de dégénérescence des OA *d*.

1.2.2. En admettant que dans le cas des ions cobalt (II) et cobalt (III), l'eau est un ligand à champ faible et l'ammoniac un ligand à champ fort, représenter le remplissage des niveaux électroniques 3*d* des ions complexes suivants :
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ion hexaaquacobalt (II),
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ion hexaamminecobalt (II),
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ion hexaaquacobalt (III),
et $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion hexaamminecobalt (III).

1.2.3. Ces ions sont ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

1.2.4. Justifier le caractère plus réducteur de l'ion $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ par rapport à l'ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

1.2.5. On appelle énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) la différence entre l'énergie molaire de la configuration et l'énergie molaire des électrons dans l'environnement sphérique.

Calculer l'ESCC pour les ions $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Les valeurs numériques nécessaires sont rassemblées en début de problème.

1.3. Stabilité des ions cobalt en milieu aqueux

1.3.1. On étudie une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III) en milieu acide afin de s'affranchir de toute formation d'oyde ou d'hydroxyde de cobalt.

Calculer le potentiel E_2 du couple O_2/H_2O pour une activité en ion H_3O^+ égale à 1 et pour une pression en dioxygène égale à 2.10^4 Pa.

En déduire qu'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III) laissée au contact de l'air, n'est pas stable en milieu acide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement possible. Le calcul de la constante d'équilibre n'est pas demandé. On pourra éventuellement tracer le diagramme de prédominance des ions cobalt (II), (III), du dioxygène et de l'eau.

1.3.2. Calculer le potentiel standard $E_5°$ du couple $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ / $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

1.3.3. Calculer le potentiel E_2' du couple O_2/H_2O à pH = 9,5 et pour une pression en dioxygène égale à 2.10^4 Pa.

Justifier le fait que lors d'un dosage d'une solution d'ion cobalt (II) par oxydation en ion cobalt (III), on réalise celui-ci en milieu ammoniacal.

On pourra éventuellement tracer le diagramme de prédominance des ions $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, du dioxygène et de l'eau.

1.3.4. Pour obtenir la solution tampon de pH = 9,5, on dispose d'un litre de solution d'ammoniac à 1,0 $mol.L^{-1}$ et de chlorure d'ammonium solide. En négligeant toute variation de volume de la solution, quelle masse de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à la solution ammoniacale pour obtenir un litre de solution tampon à pH = 9,5. Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?

1.3.5. Dans 100 mL de la solution tampon précédente, on introduit 0,010 mol de nitrate de cobalt (II).
Sous quelle forme se trouve le cobalt (II) dans la solution ?
Sous quelle forme se trouve le cobalt (III) obtenu après oxydation de la solution précédente.
Justifier la réponse sans calcul.

1.4. Dosage d'une solution de cobalt (II)

Une solution S a une composition voisine de la solution précédente. On prélève un volume v_o = 10,0 mL de la solution S et on dose par une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$, composé totalement soluble, de concentration c_e = 0,100 $mol.L^{-1}$. Le dosage suivi par potentiométrie, est effectué en présence d'un courant de diazote afin d'éviter toute réaction d'oxydation par le dioxygène de l'air..

1.4.1. Sachant que les ions du fer restent complexés par les ions cyanure, écrire la l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer sa constante thermodynamique. Conclure.

1.4.2. Quelles sont les électrodes utilisées pour un tel dosage, préciser leur rôle (la description détaillée des électrodes n'est pas demandée).

1.4.3. Un saut de potentiel est observé pour un volume versé de solution d'ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ égal à $v_e = 9,2$ mL. Déterminer la concentration c_o en ions cobalt (II) de la solution S.

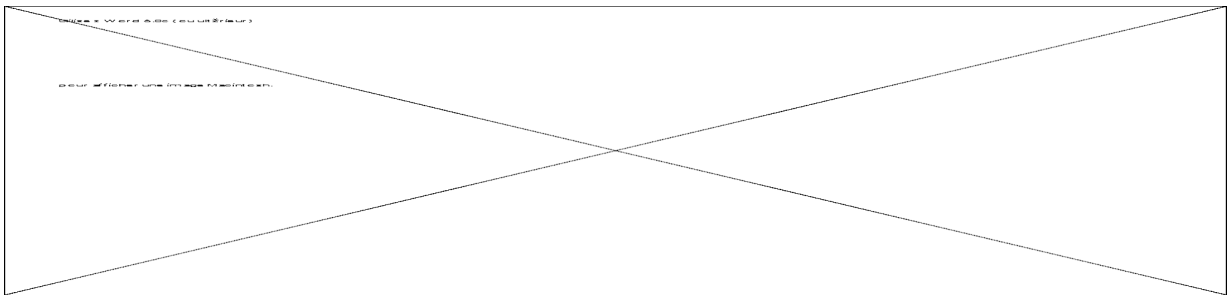
1.4.4. Déterminer les valeurs du potentiel de la solution quand on a versé des volumes d'hexacyanoferrate (III) de potassium égaux à :

$v_1 = 3,0$ mL $\qquad$ $v_e = 9,2$ mL $\qquad$ $v_2 = 14,0$ mL.

Deuxième partie : Chimie organique

2.1. Le 2-chloro-3-phénylbutane

2.1.1. On s'intéresse au 2-chloro-3-phénylbutane. Ce composé possède 4 stéréoisomères de configuration. On donne pour les quatre stéréoisomères, notés I, II, III et IV, une projection de Newman suivant l'axe C_2-C_3.



Préciser les configurations absolues de chaque carbone asymétrique en donnant l'ordre des substituants suivants les règles de Cahn, Ingold et Prélog.
Quelles sont les relations d'énantiomérie et de diastéréoisomérie entre les différents stéréoisomères ?

2.1.2. On traite le stéréoisomère de configuration (2R,3R) noté **A** par la soude dans un mélange eau-éthanol. En admettant que l'on se trouve dans des conditions d'élimination E2, on obtient deux alcènes **B1** et **B2**, **B1** majoritaire devant **B2**.
Préciser le mécanisme réactionnel pour l'obtention de **B1**.
Donner les noms de **B1** et **B2** en précisant si nécessaire l'isomérie géométrique Z/E.

2.1.3. L'addition de dibrome en solution dans le tétrachlorométhane sur **B1** conduit à l'obtention de deux composés **C1** et **C2**. Donner le mécanisme de la réaction et le nom des produits obtenus.
Préciser la particularité stéréochimique de la réaction.

2.2. Etude cinétique de l'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane

On envisage l'étude d'une réaction de substitution nucléophile : l'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane noté **D**. La cinétique de la réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductance G de la solution en fonction du temps.

La conductivité σ de la solution est directement proportionnelle à la conductance : $\sigma = G.K$ où K est la constante de cellule (exprimée en m^{-1}).

Par ailleurs la conductivité de la solution a pour expression : σ =

λ°_i représente la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion *i* exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$

c_i représente la concentration molaire de l'ion *i* exprimée en $mol.L^{-1}$.

On plonge une cellule de conductimétrie dans 100 mL d'eau distillée. On introduit 0,010 mole de composé **D** en déclenchant le chronomètre et on suit l'évolution de la conductance de la solution en fonction du temps.

2.2.1. La réction est une substitution nucléophile de type S_N1.
Justifier le mécanisme S_N1 par la structure du composé **D**. Ecrire le mécanisme de la réaction.
La solution obtenue au bout d'un temps infini présente-elle une activité optique ?

2.2.2. Écrire l'équation bilan de la réaction en représentant l'halogénoalcane par RBr.
Exprimer la vitesse de la réaction en désignant par k la constante de vitesse.

2.2.3. On désigne par : σ la conductivité de la solution à l'instant t,

σ_∞ la conductivité de la solution au bout d'un temps suffisamment long pour considérer la réaction totale,
c_o la concentration initiale en **D** et
c la concentration de la solution à l'instant t

Exprimer σ et σ_∞ en fonction de c_o, c, λ° (H^+_{aq}) et λ° (Br^-_{aq}).

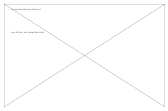
Montrer que le tracé de

en fonction du temps permet de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec un ordre 1 par rapport à **D**.

2.2.4. Dans les conditions de l'expérience peut-on différencier une réaction S_N1 d'une réaction S_N2 ?

2.3. Synthèse de l'énantiomère de A

2.3.1. Soit **E**, le 2,3 époxybutane de formule développée plane :



Combien de stéréoisomères peut-on dénombrer pour **E** ?

2.3.2. On fait réagir le bromobenzène dans l'éthoxyéthane (éther) en présence de magnésium. On obtient **F**. On fait ensuite réagir **E** sur **F** et après hydrolyse acide, on obtient **G**.
Écrire les équations bilans des réactions.

2.3.3. Pour terminer la synthèse, on fait réagir **G** sur le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) dans l'éther.
Quelle est l'équation bilan de la réaction ?
Sachant que lors de cette dernière réaction, il y a rétention de configuration, sur quel stéréoisomère de **E** faut-il effectuer la suite de réactions pour obtenir un énantiomère de **A** (la configuration de **A** est précisée question 2.1.2.)?