

ENS CACHAN 2002

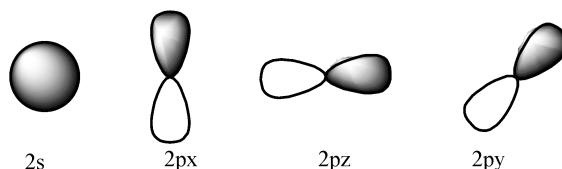
Proust B. (Louis le Grand); Compain JC (Saint-Louis) ; Lalande J. (Saint-Louis)
Épreuve très longue de difficulté moyenne, avec de nombreuses questions de cours,
plus proches du contenu de l'ancien programme de P-P' que de celui de PC-PC*

PARTIE A : ORBITALES MOLÉCULAIRES

Question de cours classique, programme de sup.

A.1 O : $Z = 6$, donc : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

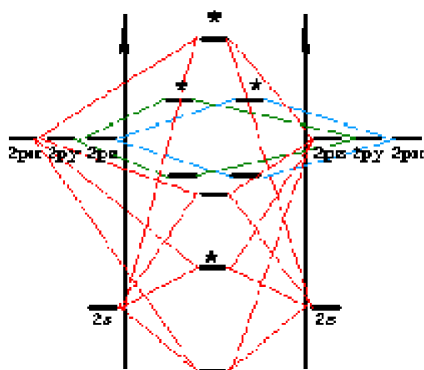
A.2



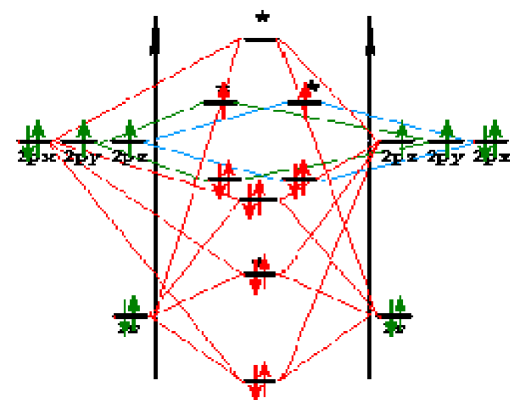
A.3.1 Les O.M. sont des combinaisons linéaires d'O.A. Les coefficients sont choisis de telle sorte qu'elles soient orthonormées et qu'elles extrêmatisent l'énergie. On simplifie le problème en remarquant que :

- 1 deux O.A. de recouvrement strictement nul n'interagissent pas
 - 2 deux O.A. d'énergie très différente interagissent peu.
- Ici, on aura donc trois groupes d'O.A. : les 2px, les 2py, les 2s et 2pz.

A.3.2



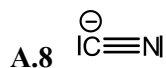
A.4



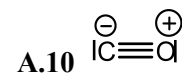
A.5 La molécule est paramagnétique.

A.6 Il y a inversion des niveaux σ et π , c'est le cas de Li_2 , Be_2 , C_2 , N_2 .

A.7 La configuration est donc : $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$

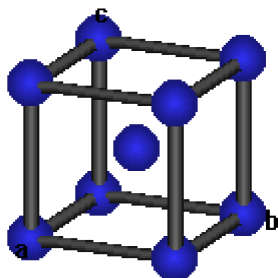


A.9 Les deux structures ont le même nombre d'électrons.



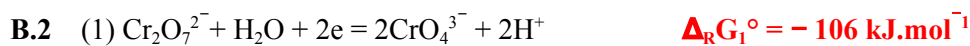
PARTIE B : COMPOSÉS DE COORDINATION

B.1

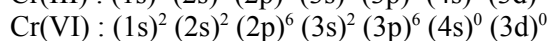
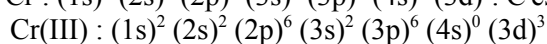
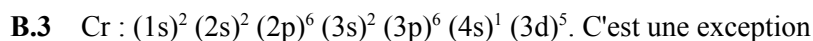


Selon la structure (cubique simple, cfc ou cc) on aura la relation $2r = a$ ou $4r = a\sqrt{2}$ ou $a\sqrt{3}$. C'est la troisième possibilité qui marche.

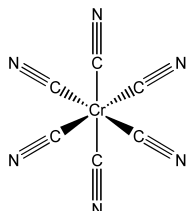
$$\rho = 2M/Na^3 \Rightarrow \quad \mathbf{M = 51.6 \text{ g.mol}^{-1}} \text{ (tabulé 51.99)}$$



L'ion CrO_4^{3-} se dismute selon l'équation:

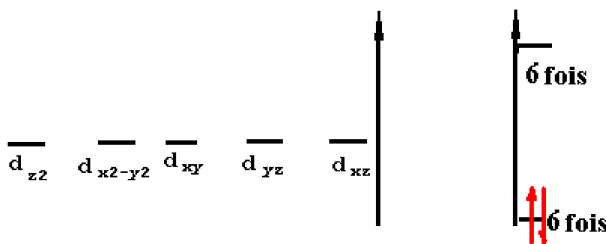


B.4

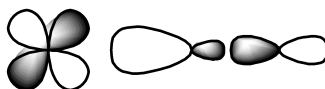


L'orbitale 3σ (H.O.) est principalement localisée sur le carbone, qui est donc l'atome lié au métal. Le complexe sera de formule $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, hexacyanochomate(III).

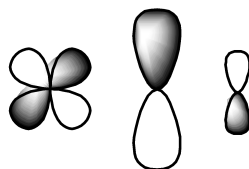
B.5.1



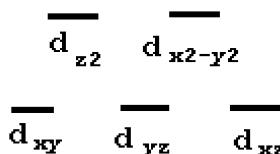
B.5.2 Les O.A $3d_{xy}$ (et analogues) du métal et 3σ (pleines) du ligand n'interagissent pas ($S=0$) :



Les O.A $3d_{xy}$ (et analogues) du métal et 2π (vides) du ligand interagissent : elles sont abaissées.



Le schéma est inverse pour la $d_{x^2-y^2}$ et la d_{z^2} (équivalentes, mais impossible à montrer ici). Il y a levée partielle de dégénérescence



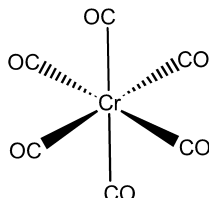
B.6 On aura la configuration : $(3d_{xy})^1 (3d_{xz})^1 (3d_{yz})^1$.

B.7 Le niveau moléculaire établi à la question 6 est principalement centré sur le métal. Il comporte toutefois une petite contribution du niveau π des ligands, qui est antiliant. Ce niveau étant partiellement rempli, la liaison entre carbone et azote est plus faible; d'où l'abaissement, modeste, de 2250 à 2150 cm^{-1} observé en I.R. On reste dans le domaine des liaisons triples.

B.8 La transition électronique la plus économique est une transition d-d. Elle s'effectue sans couplage de spin et peut être attribuée à Δ . Le complexe jaune absorbe dans le bleu, le complexe vert absorbe dans le rouge, ce qui est moins énergétique. $\Delta(\text{H}_2\text{O}) < \Delta(\text{CN}^-)$, le champ créé par le cyanure est plus fort.

B.9 Selon la règle des dix-huit électrons, les complexes sont particulièrement stables quand le nombre total d'électrons portés sur l'atome central par les sous-couches 4s, 4p et 3d est de 18.

Cr : $(4s)^1 (3p)^0 (3d)^5$: 6 électrons, CO : 2 électrons, on aura donc $\text{Cr}(\text{CO})_6$.



B.10 Selon la même règle on aura : $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Quand le nombre d'électrons est impair, il y a dimérisation, avec une liaison Me-Me apportant un électron, exemple : $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

B.11 C^{A} a 15 électrons alors que C^{B} en a 18. La règle de Sidgwick est une règle qui s'applique aux systèmes "covalents" avec "mise en commun" des électrons. Ce sera le cas de l'édifice comportant un métal neutre, avec des ligands non chargés (CO). En termes H.S.A.B., l'écart H.O.-B.V. dans le ligand est petit, les O.M. comportent des contributions partagées des orbitales du métal et du ligand.

remarque : Le retour π décrit au B7 est alors important ce qui allège de beaucoup la charge formelle portée par le métal central qui serait de $-VI$ si le seul caractère donneur était pris en compte pour CO, lequel porterait alors une charge $+I$ sur l'oxygène ce qui n'est pas fameux.

Dans le cas de l'édifice comportant un ion métallique chargé et des ligands négatifs, le caractère ionique est plus important. En termes H.S.A.B. l'écart H.O.-B.V. est grand. Il n'y a pas mise en commun des électrons car les O.M. sont assez proches des O.A. de chaque partenaire, d'où de très nombreux complexes octaédriques des métaux de transition.

PARTIE C : RÉACTIVITÉ DE $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ET COMPLEXE BIMÉTALLIQUE

Problème facile, on peut regretter que le symbole utilisé pour la vitesse soit v et non r ; rédaction presque trop détaillée, qui nuit à la compréhension des questions.

C.1 Le nombre impair de CO incite à proposer des molécules en tête liées à un seul atome et une molécule en pont. (on aurait pu donner des valeurs de nombres d'onde en IR ~ 2000 et 1830 cm^{-1} comme l'énéacarbonyldifé ?)

Bilan électronique pour un atome de chrome : 5×2 (CO en tête) + 1 (CO en pont) + 1×1 (autre Co) = 12

C.2 La vitesse de la réaction peut être définie comme la vitesse de formation du complexe bimétallique, soit r_2 .

Le pentacarbonyl chrome est un intermédiaire auquel on peut appliquer l'A.E.Q.S, on obtiendra donc une solution approchée écrivant que sa vitesse de formation est égale à sa vitesse de disparition :

$$r_1 = r_{-1} + r_2$$

d'où la relation :

$$[\text{Cr}(\text{CO})_5] = \frac{k_1 [\text{Cr}(\text{CO})_6]}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{Cr}(\text{CO})_6]}$$

et :

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{Cr}(\text{CO})_6]^2}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{Cr}(\text{CO})_6]}$$

La réaction n'admet pas d'ordre.

C.3 À ses débuts, la réaction est peu avancée, il y a peu de CO, on peut négliger le premier terme du dénominateur devant le second, ce qui revient à négliger r_{-1} devant r_2 ; alors $r = r_1$, la réaction est d'ordre un par rapport au réactif.

C.4 La réaction (1) n'est plus possible :

$$r_d = - \frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5]}{dt} = r_{-1} + r_2 = [k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{Cr}(\text{CO})_6]] [\text{Cr}(\text{CO})_5]$$

C.5.1 Pour que la réaction soit de pseudo premier ordre par rapport à $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, il faut que le premier facteur soit constant. À $t=0$ ce facteur vaut $k_{-1} c_0 x_0 + k_2 c_0 (1-x_0)$. Les constantes étant du même ordre de grandeur, ce facteur est peu différent de $k_2 c_0$, pour qu'il le demeure il faut que x_0 soit négligeable devant un.

$$5.2 \quad r_d = k_2 c_0 [\text{Cr}(\text{CO})_5] = k' [\text{Cr}(\text{CO})_5]$$

5.3 Par régression linéaire $k' = f(c_0)$, on obtient $k_2 = 3.63.10^9 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$r' = \ln 2 / k' ; \text{ à } 0,3.10^{-2} \quad k' = 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad r' = 6,93.10^{-8} \text{ s}.$$

C.6.1 $r_d = (1,2.10^{-2} k_{-1} + 0,3.10^{-2} k_2) [\text{Cr}(\text{CO})_5]$ d'où la constante de pseudo premier ordre $k'' = 1,2.10^{-2} k_{-1} + 10^7$

6.2 $k'' = \ln 2 / r'' ; k'' = 5,3.10^7 \text{ s}^{-1}$ et $k_{-1} = 3,58.10^9 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ valeur très voisine de k_2 , on peut même considérer qu'elles sont égales aux erreurs d'expériences près.

C.7 On suppose que, comme précédemment, la quantité d'hexacarbonyle consommée par la photolyse est négligeable devant celle consommée par les deux réactions concurrentes (2) et (4) :

$$\frac{r_2}{r_4} = \frac{d[Cr_2(CO)_{11}]}{d[Cr(CO)_5(C_6H_{12})]} = \frac{k_2[Cr(CO)_6][Cr(CO)_5]}{k_3[C_6H_{12}][Cr(CO)_5]} = \frac{k_2[Cr(CO)_6]}{k_3[C_6H_{12}]}$$

Soient y et z les quantités de complexes formées :

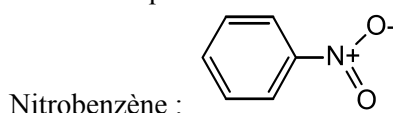
$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_2(c_0 - y)}{k_3(c_0 - z)} \quad \text{soit:} \quad \int \frac{dy}{k_2(c_0 - y)} = \int \frac{dz}{k_3(c_0 - z)} \quad \text{d'où:} \quad \ln(c_0 - y) = \frac{k_2}{k_3} \ln(c_0 - z)$$

Le calcul du rapport y/z n'est donc pas simple, sauf si l'on considère que les concentrations des réactifs demeurent égales pendant toute la durée de la réaction ce qui ne semble pas raisonnable car les deux constantes de vitesse sont quand même différentes ($3,6 \cdot 10^9$ et $2 \cdot 10^9$).

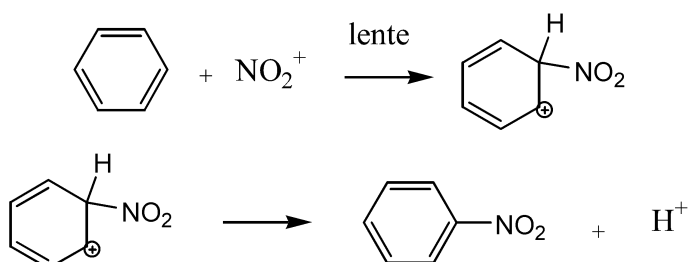
PARTIE D

D1) C'est le 2-chloro-4-nitrobenzamide.

D2) C'est un mélange acide sulfurique-acide nitrique.

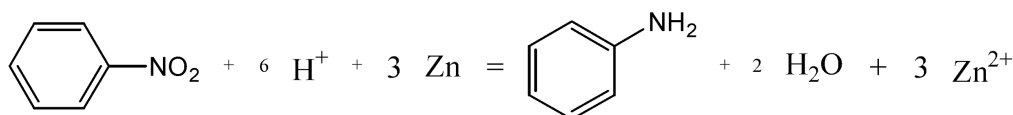
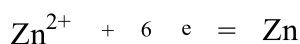
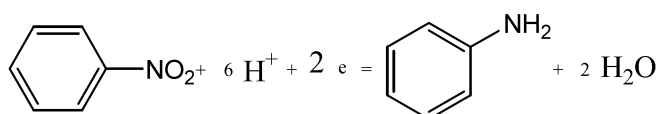


D3) C'est une S.E.A.



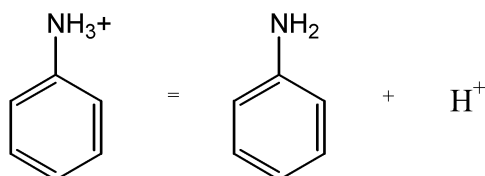
D4) L'aniline formée est une base, protonable en milieu acide.

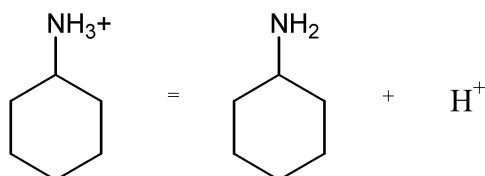
D5)



d'où :

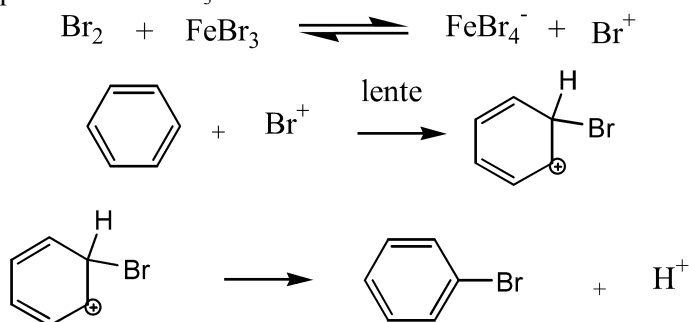
D6)





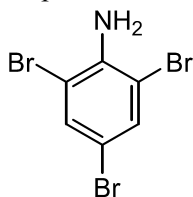
Le doublet de l'azote est conjugué avec le cycle aromatique dans l'aniline, la base est donc plus faible. L'amine primaire alicyclique est plus forte.

D7) Le réactif est Br_2 en présence de FeBr_3 .



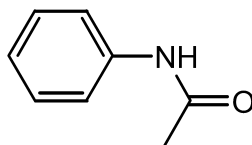
D8) L'aniline est oxydable et le brome est fortement oxydant. Par ailleurs, le groupement $-\text{NH}_2$ active fortement la S.E.A. ce qui conduira à une poly-bromation. Le catalyseur, acide de Lewis, peut former un adduit avec l'amine.

D9) Le groupement $-\text{NH}_2$ est un orienteur o, p, le produit tribromé sera alors :



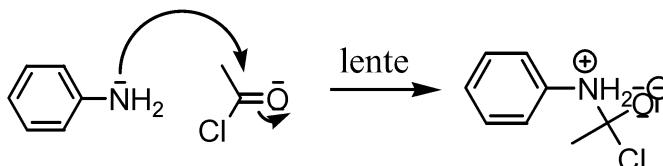
Le groupement $-\text{NH}_2$ étant beaucoup plus activant que le brome, la réactivité du produit de départ et des produits d'arrivée sont comparables, d'où une faible sélectivité.

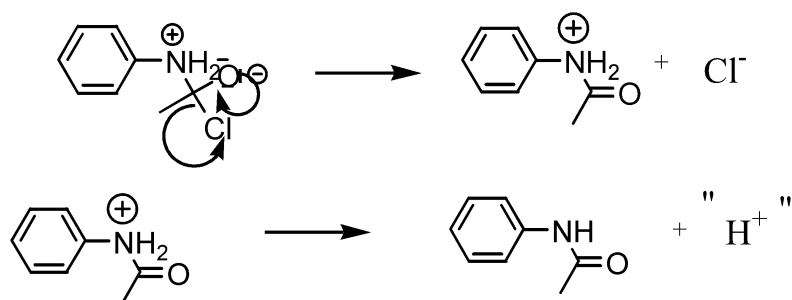
D10)



C'est une amide. Le doublet de l'azote, conjugué avec le carbonyle, est difficilement protonable, l'amide est peu basique.

D11) C'est un mécanisme d'addition-élimination :





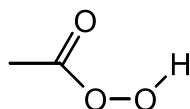
La triéthylamine capte le proton libéré dans la dernière étape.

D12) Le doublet de l'azote n'est pas plus disponible pour la S.E.A. que pour la réaction basique. L'amide est sensiblement moins activé que l'amine pour cette réaction. On pourra s'arrêter la monobromation. Le groupe orienteur étant assez volumineux, le régio-isomère majoritaire est para.

D13) La soude : Na^+_{aq} , OH^-_{aq} . Il y a une réaction d'addition-élimination apparentée au D11.

D14) La réaction peut être effectuée en milieu acide, avec un mécanisme différent. Elle est plus favorable, mais le produit de réaction est alors soluble en phase aqueuse.

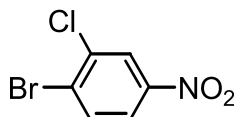
D15)



L'acide peroxybenzoïque est utilisé dans l'oxydation ménagée des alcènes en diols par trans-dihydroxylation.

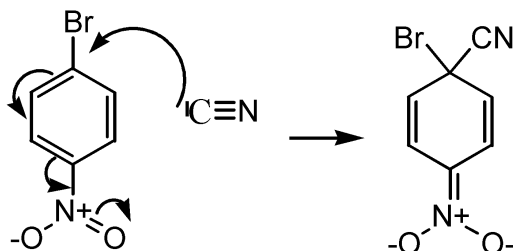
D16) C'est une oxydation.

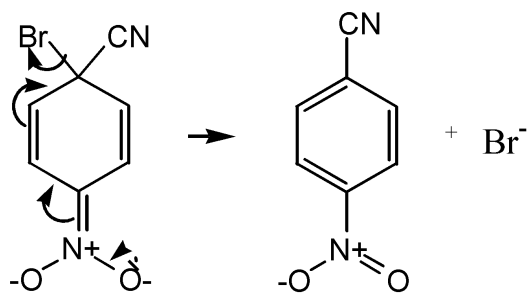
D18)



D19) Le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ est une interaction H.O.-B.V. qui conduit à une attaque dorsale du dérivé halogéné avec destruction simultanée de la liaison carbone-nucléofuge. C'est exclu ici car la B.V. appartient au système π , orthogonal à l'O.M. carbone-groupe partant. Le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ conduirait à un carbone linéaire cationique, très surprenant dans un cycle à 6 atomes.

D20)

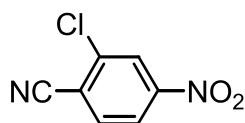




L'effet attracteur du groupement nitro est indispensable pour abaisser le niveau énergétique de l'intermédiaire de réaction qui a perdu son aromaticité.

D21) Il faut que les groupements nitro soient en ortho-para du brome pour exercer leur effet mésomère. Le dérivé ortho-ortho' est probablement défavorisé pour des raisons stériques.

D22)

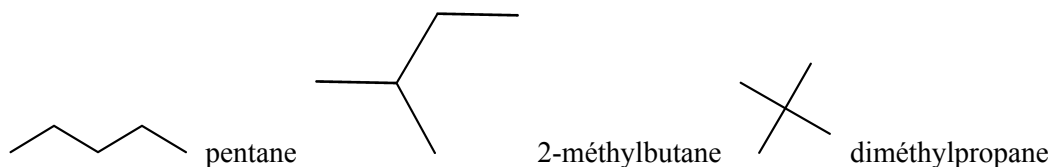


Le chlore ayant un effet mésomère donneur défavorable; l'ordre sera : $H > \text{paranitrobromobenzène} > I$.

D23) C'est une hydratation. En milieu fortement acide, il peut y avoir hydrolyse de l'amide formé.

PARTIE E

E1)

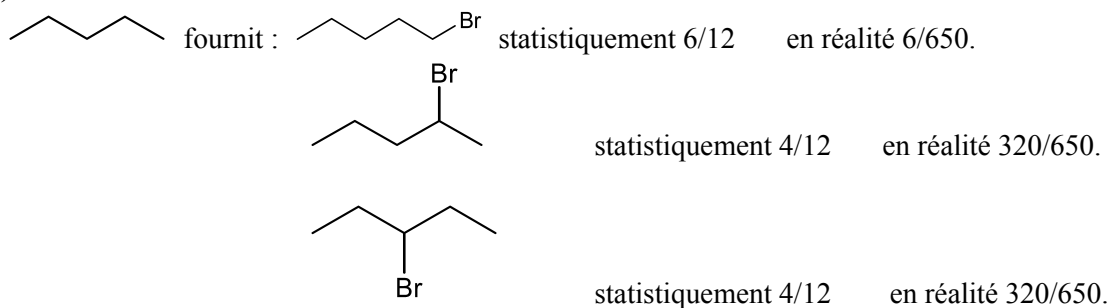


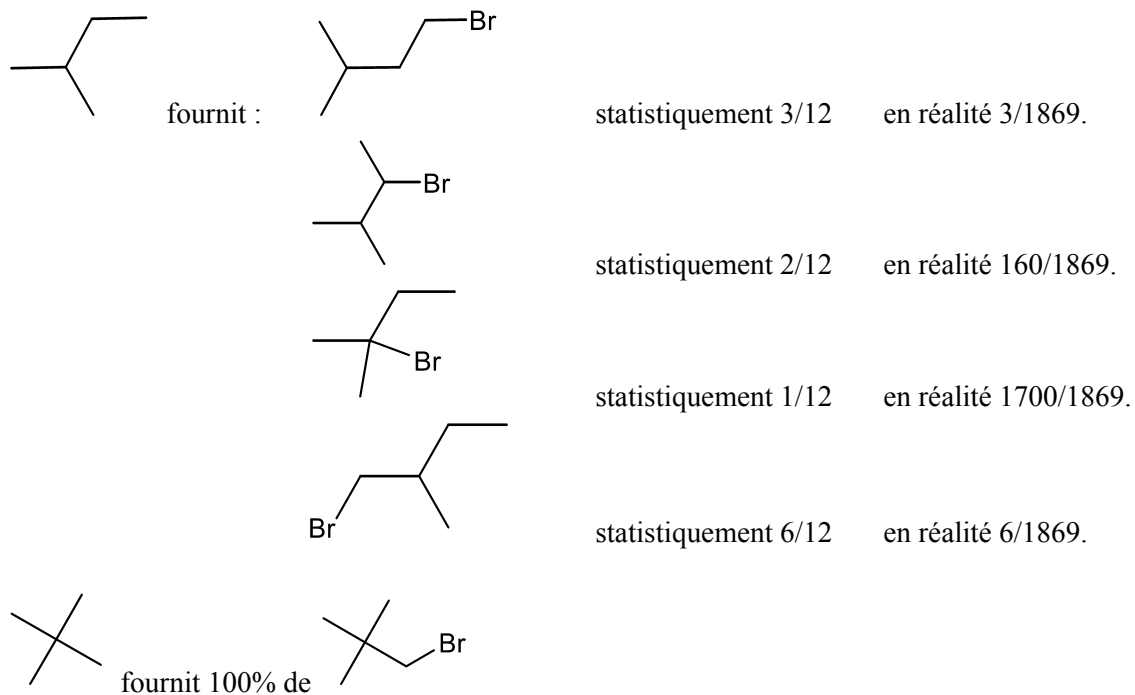
E2) C'est une substitution radicalaire.

E3) (2) : amorçage ;
(3) et (4) : propagation de la chaîne ;
(5) ou (6) : terminaison.

Le sous-produit de la réaction est un alcane en C_{10} , négligeable si la chaîne est longue.

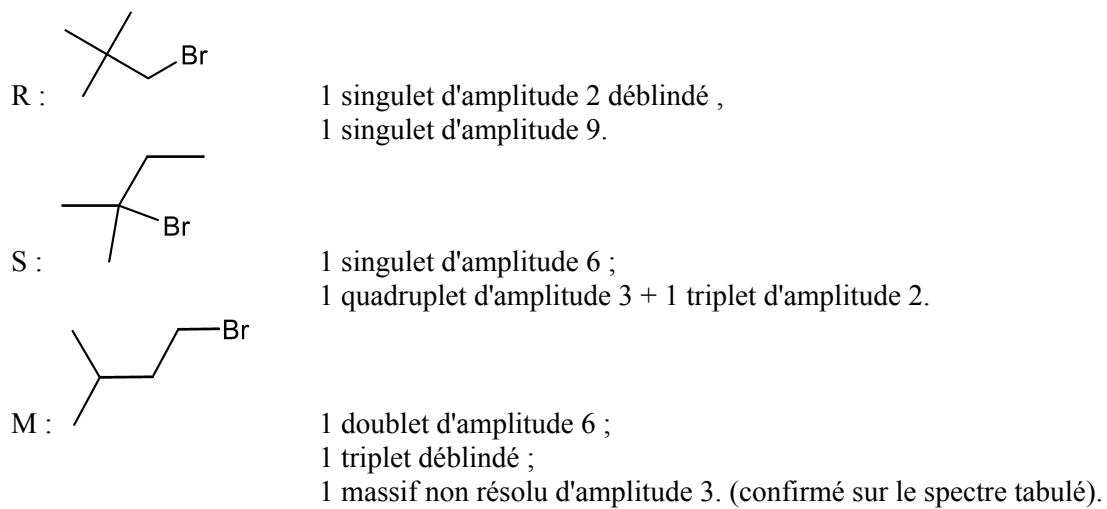
E4et 6)



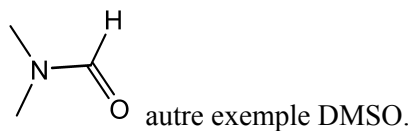


E5) Le carbo-radical est d'autant plus stable qu'il est plus substitué.

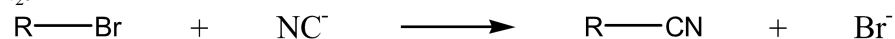
E7)

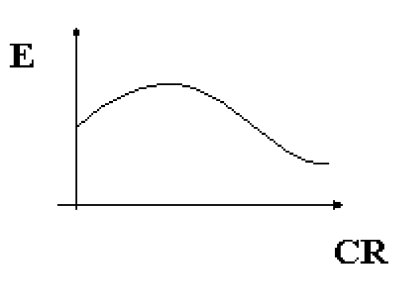


E8)



E9) C'est une SN_2 .

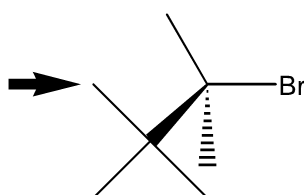




E10) Les produits portent une fonction nitrile.

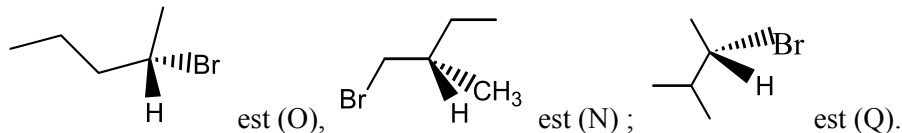
E11) La S_N2 est plus lente sur un C tertiaire.

E12) La S_N2 est plus rapide sur un C primaire. Toutefois, la direction d'attaque (dorsale) est encombrée dans le cas présent :



E13) CCCCCBr est (L), CCCC(Br)C est (P).

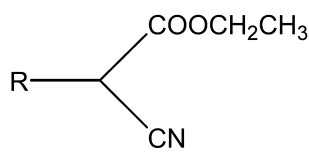
E14)



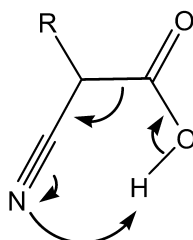
La configuration de N ne change pas lors de la réaction car l'ordre de priorité est inchangé sur le C*.

E15) La base conjuguée est stabilisée par mésomérie de chaque côté, d'où un pKa relativement faible. Il faut une base qui ne saponifie pas l'ester, par exemple l'éthanolate de sodium.

E16)



Il y a hydrolyse de l'ester donnant l'acide.
L'étape clé est alors :



Elle est suivie d'une prototropie.
Il y a décarboxylation à chaud.
On obtient alors $R-CH_2-CN$.

