CORRIGE Chimie I CCP 2005

1 ETUDE STÉRÉOCHIMIQUE DU KALIHINOL C

1.1 Cette molécule est chirale : son image dans un miroir ne lui est pas superposable

1.2 Cette molécule possède 8 carbones asymétriques

Centre C_1 : configuration S $C_{10}>C_6>C_2>H$

Centre C_4 : configuration R $OH>C_5>C_3>CH_3$

Centre C_5 : configuration S $C_4>CN>C_6>H$

1 DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU PRODUIT DE DÉPART 2

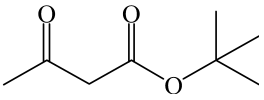
1.3 2 insaturations

1.4 1750 cm^{-1} υ CO ester

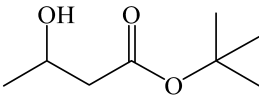
1725 cm^{-1} υ CO cétone

1.5 **1,45 ppm :** 9 H équivalents motif **: -C(CH_3)$_3$** peu déblindé
2,30 ppm : 3 H équivalents motif **: CH_3** déblindé par 1 C=O
3,35 ppm : 2 H équivalents motif **: CH_2** déblindé par 2 C=O
Dans chaque cas, il n'y a pas de couplage car pas de H sur le carbone voisin

1.6



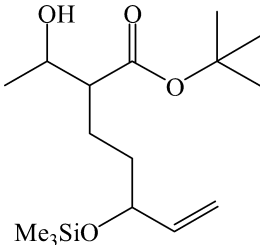
1.7



Réduction chimiosélective de la fonction cétone par rapport à la fonction ester

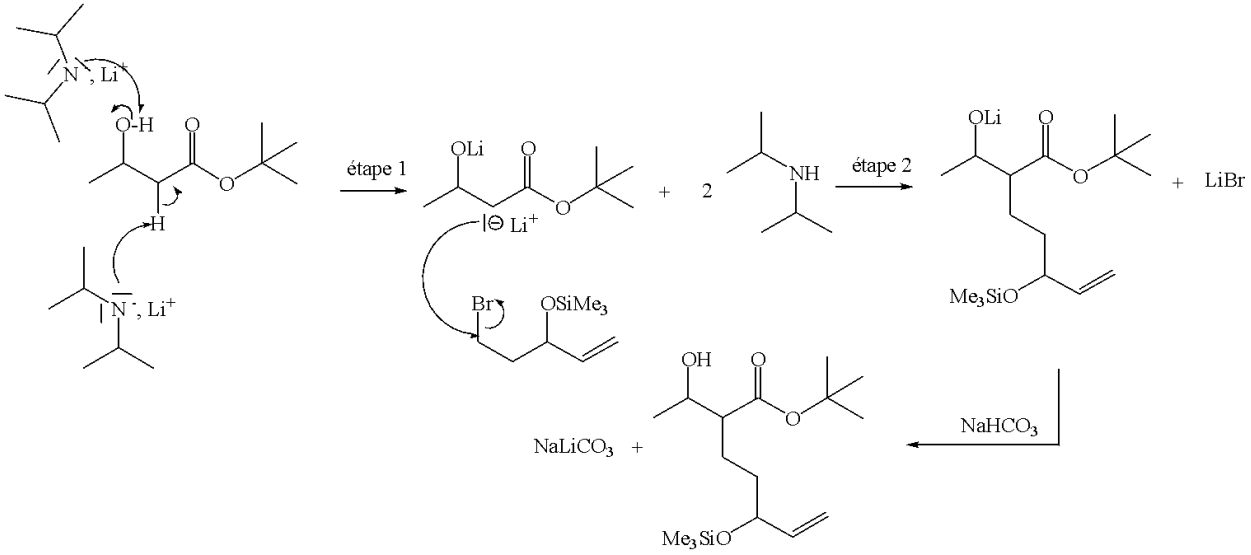
2 ETUDE DE LA SYNTHÈSE DU TRIÈNE 8

1.8 structure de **3**



Le LDA est une base forte ; il y a deux sites acides : la fonction alcool et un H sur le carbone en α de la fonction ester.

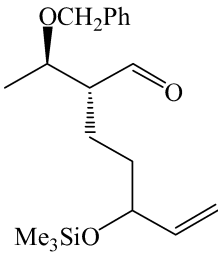
Mécanisme :



étape 1 : type acide base
étape 2 : SN2
étape 3: type acide base, neutralisation

1.9 $LiAlH_4$ (dans un solvant aprotique) , plus actif que $NaBH_4$.

1.10

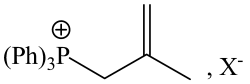


6

υ CO aldéhyde

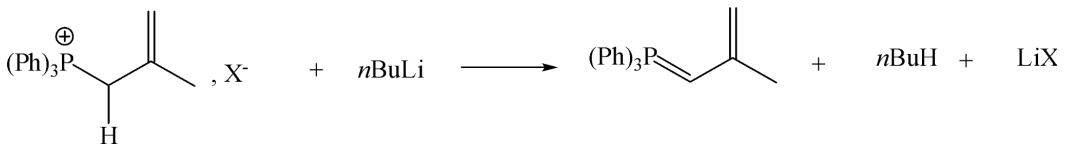
Fonction aldéhyde

1.11 Structure topologique de **7** (sel de phosphomium)



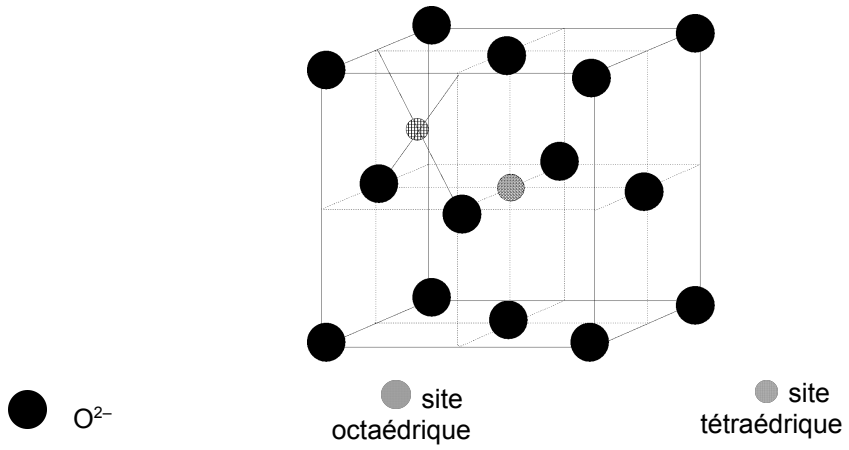
7

La base forte permet d'obtenir l'ylure de phosphore, par action basique sur le H en α du phosphore:



3 STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CHROMITE ; OBTENTION DE CrO3

1.11.1 Les O^{2-} se situent aux sommets et au centre de chaque face; les sites octaédriques se situent au milieu de chaque arête et au centre du cube , les sites tétraédriques se situent au centre des mini-cubes d'arête a/2.



1.11.2 Il y a 8x1/8+6x1/2 = 4 O^{2-} par maille

1.11.3 Il y a 4 sites octaédriques par maille (12x1/4+1), la moitié est occupée par des ions Cr^{t+}, il y a donc 2 Cr^{t+} par maille.

Il y a 8 sites tétraédriques par maille, 1/8 est occupé par des ions Fe^{2+}, il y a donc 1 Fe^{2+} par maille

1.11.4 La formule de la chromite est donc $FeCr_2O_4$. (

$FeCr_2O_4$ est constitué d'un ion Fe^{2+}, quatre ions O^{2-} et pour que l'électroneutralité soit respectée deux ions Cr^{3+}. Le degré d'oxydation du chrome est donc III.

1.11.5 Site octaédrique : la condition de contact est $2.(r_{octa} + r(O^{2-})) = a$

soit $r_{octa} = a / 2 - r(O^{2-})) = 69,5$ pm.

Site tétraédrique : la condition de contact est $r_{tétra} + r(O^{2-}) = a\sqrt{3}/4$

soit $r_{tétra} = a\sqrt{3}/4 - r(O^{2-}) = 41,4$ pm.

1.11.6 On remarque que $r(Cr^{t+}) = 61,5$ pm $< r_{octa} = 69,5$ pm

mais que $r(Fe^{2+}) = 76$ pm $> r_{tétra} = 41,4$ pm :

il y a sûrement déformation de la structure et contraction des ions concernés (Fe^{2+} et O^{2-} autour). Ici le plus gros cation va dans le site le plus petit.

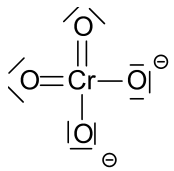
1.11.7 $$\rho = \frac{M(FeCr_2O_4)}{N_A.a^3} = \frac{(55,8 + 2x52,0 + 4x16,0).10^{-3}}{6,022.10^{23}.(419.10^{-12})^3} =$$ 5052 kg.m^{-3}.

1.12

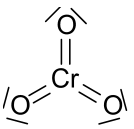
1.12.1 Cr Z = 24 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$ Le degré d'oxydation maximal est 6

1.12.2 Na_2CrO_4 no(Cr) = 0-2+8=6 CrO_3 no(Cr) = 6

1.12.3 et 4.2.4



6+4x6+2=32 e^- à placer
système AX_4 : toutes les liaisons sont équivalentes (formes mésomères) : les angles valent 109°28' (tétraèdre régulier)

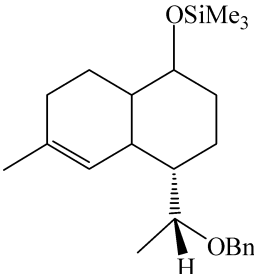


6+3x6=24 e^- à placer
système AX_3 : molécule plane trigonale. Tous les angles valent 120 °

Dans CrO_4^{2-} les liaisons ont à la fois le caractère simple et double : la distance Cr–O sera comprise entre la distance Cr–O et Cr=O : elle est donc plus longue que dans CrO_3.

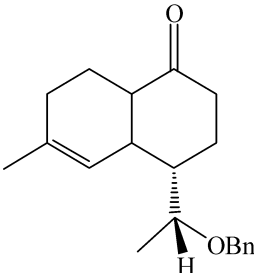
4 LA SYNTHÈSE DE LA LACTONE 19 PRÉCURSEUR DU KALIHINOL C

1.13 Structure du composé **9**

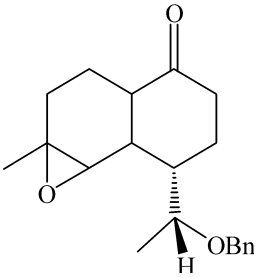


Obtenu par une réaction de Diels-Alder intramoléculaire (le texte ne demande aucun schéma !)

1.14 Structure du composé **11**

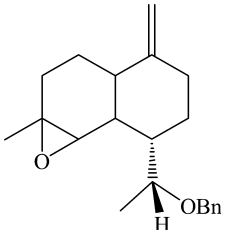


Structure du composé **12**



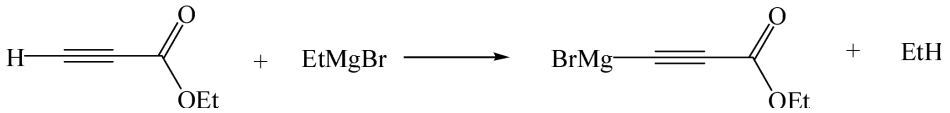
Fonction chimique : époxyde

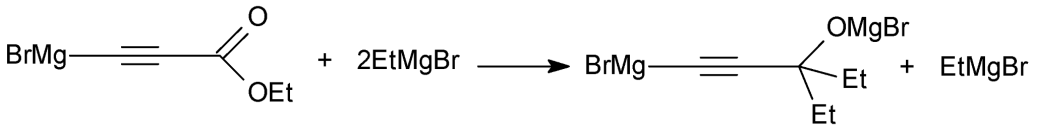
1.15 Structure du composé **13**



Obtenu par une réaction de Wittig avec $CH_2=PPh_3$; Dérivé phosphoré formé $Ph_3P=O$ **(**

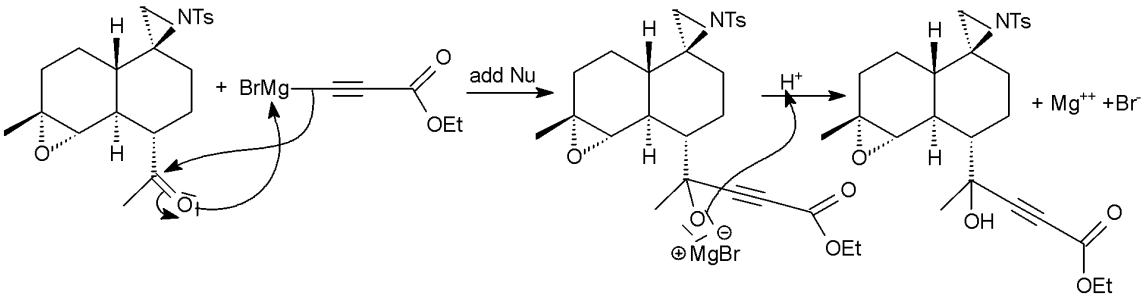
1.16





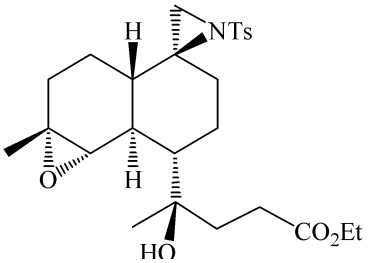
Remarque: la deuxième réaction est peu probable à –78°C…

1.17

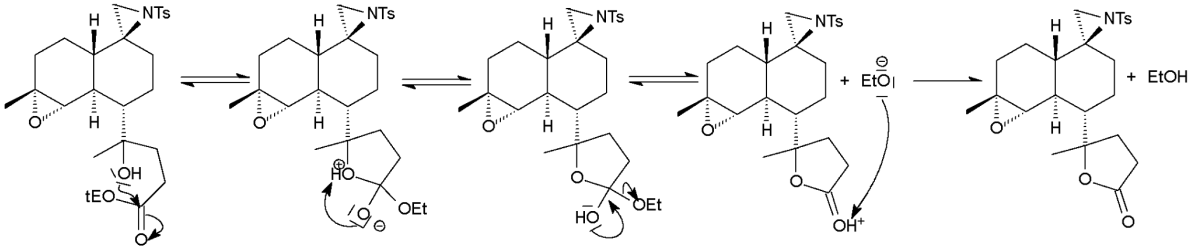


Remarque: l'impunité de la fonction époxyde paraît particulièrement étonnante…

1.18 structure de **<u>18</u>** , après hydrogénation totale de la triple liaison



1.19 Mécanisme de formation de **<u>19</u>** : estérification intramoléculaire par un processus d'addition/élimination. Une catalyse acide serait la bienvenue…non précisée….que faire???



addition prototropie élimination (R) A/B

5 <u>DOSAGES D'UNE SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM $K_2Cr_2O_7$.</u>

1.20

1.20.1

no = VI	$Cr_2O_7^{2-}$	CrO_4^{2-}	zones 1 et 2

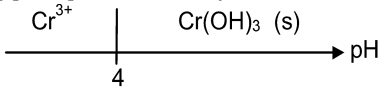
no = III	Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	zones 3 et 4
no = II	Cr^{2+}		zone 5
no = 0	Cr		zone 6

$Cr(OH)_3$ existe en milieu basique donc correspond à la zone 4, Cr^{3+} à la zone 3.

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$: si $[H^+]$ augmente, $[Cr_2O_7^{2-}]$ augmente et $[CrO_4^{2-}]$ diminue donc $Cr_2O_7^{2-}$ prédomine en milieu acide (zone 1) et CrO_4^{2-} en milieu basique (zone 2).

Dans le cas des solides Cr(s) et $Cr(OH)_3$ (s) il s'agit de domaines d'existence. Pour les autres il s'agit de domaines de prédominance.

1.20.2 $Cr(OH)_3$ (s) existe ssi $[Cr^{3+}].[OH^-] \geq 10^{-31}$ soit pH ≥ 4,0.



1.20.3 **Couple Cr(III) / Cr(II)**

pH ≤ 4,0

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1}\log\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]} = E^\circ = -0,41\ V$$

$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ $\qquad E = -0,41\ V$

pH ≥ 4,0 (et pH ≤ 6,9 (voir plus loin)) .

$Cr(OH)_3$ (s) + e^- + 3 H^+ ⇌ Cr^{2+} + 3 H_2O

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1}\log\frac{[H^+]^3}{[Cr^{2+}]} = E^\circ - 0,06.\log(10^{-1}) - 0,18.pH = C - 0,18.pH$$

A pH = 4,0, E = –0,41 V d'où C = 0,31 V $\qquad E = 0,31 - 0,18.pH$

Cette droite coupe la droite E = – 0,94 V pour pH = 6,9

1.20.4 **Couple (CrO_4^{2-} /$Cr(OH)_3$ (s))** $\qquad CrO_4^{2-} + 3\ e^- + 5\ H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_3\ (s) + H_2O$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{3}\log\left([CrO_4^{2-}].[H^+]^5\right) = C - 0,10.pH$$

donc pente –0,1

1.20.5 Au point A, par élévation du pH, Cr^{2+} se dismute selon :

$3Cr^{2+} + 6\ OH^- \rightleftharpoons 2\ Cr(OH)_3\ (s) + Cr\ (s)$

ou

$3\ Cr^{2+} + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Cr(OH)_3\ (s) + Cr\ (s) + 6\ H^+$.

1.20.6 Les domaines de Cr (s) et H_2O sont disjoints : Cr ne devrait pas exister dans l'eau . Cependant il se recouvre d'une couche d'oxyde de $Cr(OH)_3$ (s) qui le protège (passivation)

1.20.7 $Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$O_2\ (g) + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$

$2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \rightleftharpoons 4\ Cr^{3+} + 8\ H_2O + 3\ O_2\ (g)$

Les solutions de dichromates sont stables dans l'eau à condition que le pH ne soit pas trop acide (les domaines de $Cr_2O_7^{2-}$ et H_2O sont disjoints si pH < 1,4 ; ils restent néanmoins proches) **.** En pratique, on peut toutefois utiliser des solutions très acidifiées (pH = 0) car la réaction est très lente (solution métastable).

1.21 **Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire**

1.21.1 $Cr_2O_7^{2-} + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ CrO_4^{2-} + H_2O$ $K = 10^{-14,4}.10^{28} = 10^{13,6} = 4.10^{13}$ réaction totale

1.21.2 Au point d'équivalence :

$$(n_{Cr_2O_7 2-})_0 = \frac{(n_{OH-})_{versé}}{2} \quad \text{soit} \quad c_0.v_0 = \frac{c.v_e}{2}$$

avec v_e = 20 mL. D'où $c_0 = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1}

1.21.3 La réaction prépondérante est :

	$Cr_2O_7^{2-}$	+	H_2O	=	$2\ CrO_4^{2-}$	+	$2\ H^+$	$K = 10^{-14,4}$
EI (en mol.L^{-1})	5.10^{-2}							
EF	$5.10^{-2} - h/2$				h		h	

$$K = \frac{h^2.h^2}{5.10^{-2} - h/2} \approx \frac{h^4.}{5.10^{-2}}$$

On a (on suppose la réaction peu avancée).

On obtient h = $1,19.10^{-4}$ mol.L^{-1} soit pH = 3,90 (ce qui est conforme à la courbe). On vérifie que l'acide est peu dissocié ($h << 5.10^{-2}$).

1.21.4 Quand on atteint la demi-équivalence, la composition de la solution est la suivante :

	$Cr_2O_7^{2-}$	+	$2\ OH^-$	=	$2\ CrO_4^{2-}$	+	H_2O	K >>1
qtés apportées (en mol)	$c_0\ v_0$		$c.v_e/2$					
EF	$c_0\ v_0 - c.v_e/4$		ε		$c.v_e/2$			

On a donc un mélange $[Cr_2O_7^{2-}] = 0,5/30 = 1,7.10^{-2}$ mol.L^{-1} et $[CrO_4^{2-}] = 1/30 = 0,033$ mol.L^{-1}.
La réaction qui impose le pH est alors : $Cr_2O_7^{2-} + 2\ CrO_4^{2-} = Cr_2O_7^{2-} + 2\ CrO_4^{2-}$; elle ne modifie pas le pH. On obtient celui-ci en utilisant :

$$K = \frac{h^2.(1/30)^2}{(0,5/30)}$$ d'où h = $2,4.10^{-7}$ soit pH = 6,6.

1.21.5 La valeur de pH lue sur la courbe à la demi-équivalence donne le pK_a du monoacide faible correspondant soit pK_a = 6,5. Cette valeur est conforme à la valeur précédente. (NB : il faudrait considérer une solution de concentration $2.c_0$).

1.22

1.22.1

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$	$K = 10^{-14,4}$
$2\ Ba^{2+} + 2\ CrO_4^{2-} \rightleftharpoons 2\ BaCrO_4$ (s)	$K = 10^{9,9*2} = 10^{19,8}$
$Cr_2O_7^{2-} + 2\ Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons 2\ BaCrO_4$ (s) $+ 2\ H^+$	

1.22.2 $K = 10^{19,8-14,4} = 10^{5,4} = 2,5.10^5$

	$Cr_2O_7^{2-}$	+	$2\ Ba^{2+}$	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	$2\ BaCrO_4$ (s)	+	$2\ H^+$	K >>1
qttés apportées (en mol)	$c_0\ v_0 = 1.10^{-3}$		$c_1\ v_1 = 5.10^{-3}$						
EF	ε		$c_1\ v_1 - 2.c_0\ v_0 = 3.10^{-3}$			existe		$2.c_0\ v_0$	

K>>1 : la réaction est supposée totale et donc, Ba^{2+} étant en excès, la solution de dichromate de potassium de concentration c_0 se comporte comme une solution d'acide fort de concentration $c'_0 = 2c_0.v_0/25.10^{-3} = 2*5.10^{-2}*20/25 = 8.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

1.22.3 La réaction de dosage est $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$.

A l'équivalence : $(n_{H_3O^+})_0=(n_{OH^-})_{versé}$ soit $2.c_0.v_0=c.v_e$

On retrouve la condition de la partie précédente : v_e n'est pas modifié et vaut 20 mL

1.22.4 Pour v = 0 mL, on a une solution d'acide fort à la concentration

$c'_0 = 2.c_0.v_0 / 25.10^{-3} = 8.10^{-2}$ mol.L^{-1} d'où pH = - log (c'_0) =1,1

(la réaction qui impose le pH est $H_3O^+ + H_2O$ ⟶ $H_3O^+ + H_2O$;

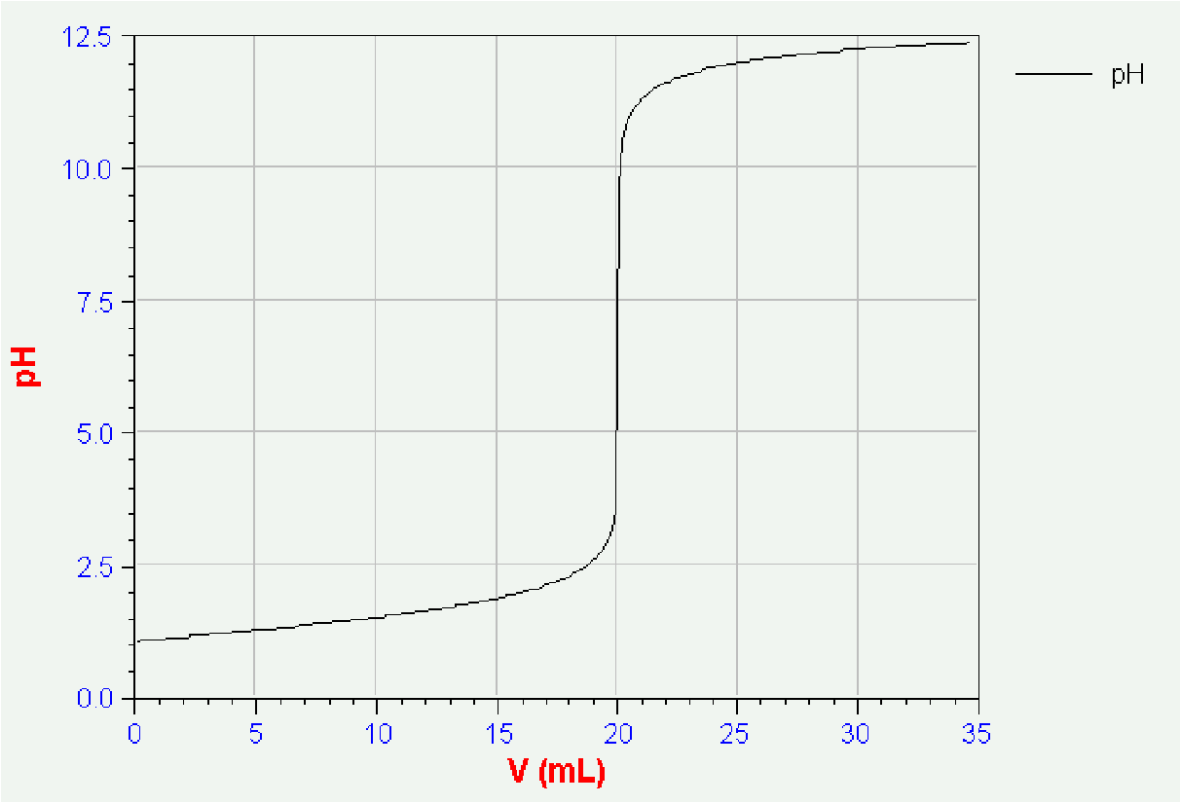
elle est sans effet sur les concentrations).

Pour $v = v_e / 2$ = 10 mL, on a une solution d'acide fort à la concentration
$c''_0 = (2.c_0.v_0 – c.v_e /2) / 35.10^{-3} = 2{,}8.10^{-2}$ mol.L^{-1} d'où pH = - log (c''_0) =1,5

Pour $v = v_e$ = 20 mL, on a ajouté autant de base forte que d'acide fort : la réaction qui impose le pH est $2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$; on en déduit que pH = 7,0

Pour $v = 1{,}5.v_e$ = 30 mL, on a une solution de base forte à la concentration $0{,}5.c.v_e / v_{total}$
soit 0.5x0.1x20/55 = 0,018 mol.L^{-1}. (la réaction qui impose le pH est $OH^- + H_2O$ ⟶ $OH^- + H_2O$
elle est sans effet sur les concentrations). pH = 14+ log (0,018) = 12,3.

1.22.5



La précision du titrage est améliorée car le saut de pH est plus grand

1.22.6 $Ba(OH)_2$ (s) existe ssi $[Ba^{2+}][OH^-]^2 \geq 10^{-2,3}$ soit $[OH^-]^2 \geq 10^{-2,3}/[Ba^{2+}]$.

Si v = 30 mL, $[Ba^{2+}] = 3.10^{-3}/55.10^{-3} = 5{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1}. $Ba(OH)_2$ (s) existe ssi $[OH^-] \geq 0{,}303$ mol.L^{-1} soit pH ≥13,5 ; ce qui est faux car pour v = 30, pH = 12,3.

2 OBTENTION DU NICKEL DE SABATIER

2.1.1 La variance est le nombre de paramètres intensifs et indépendants. v= c+2-φ-r = 3+2-3-1=1.

L'expérimentateur peut choisir la pression ou la température (mais pas les deux à la fois : en effet $P(CO_2)$ dépend de T)

2.1.2 $\Delta_rH° = \Delta_fH°(CO_2) + \Delta_fH°(NiO) - \Delta_fH°(NiCO_3) = -393{,}5 - 239{,}7 + 680 = 46{,}8$ kJ.mol^{-1}.

$\Delta_rS° = S°(CO_2) + S°(NiO) - S°(NiCO_3) = 213 + 38 - 118 = 133$ J.mol^{-1}.K^{-1}

$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T.\Delta_rS° = 46{,}8 - 298 \times 133.10^{-3} = 7{,}17$ kJ.mol^{-1}.

2.1.3 Si T augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique et donc dans le sens (1) ($\Delta_rH°>0$)

2.1.4 Si P augmente, l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses et donc dans le sens (2).

2.1.5 à 298 K, si P = 5 bars, $A = A° - RT.\ln Q = -\Delta_rG° - RT.\ln(P(CO_2)/P°)$

$= -7{,}17 - 8{,}314.10^{-3} \times 298 \times \ln(5/1) = -11{,}16$ kJ.mol^{-1} ;

A<0 le système évolue dans le sens (2)

à 298 K, si P = 10^{-2} bars, $A = A° - RT.\ln Q = -\Delta_rG° - RT.\ln(P(CO_2)/P°)$

$= -7{,}17 - 8{,}314.10^{-3} \times 298 \times \ln(10^{-2}/1) = +4{,}24$ kJ.mol^{-1} ,

A>0 le système évolue dans le sens (1)

2.2

2.2.1 Approximation d'Ellingham : on suppose que dans l'expression de l'enthalpie libre de réaction les termes enthalpiques et entropiques sont quasiment indépendants de la température.

2.2.2 La réaction de formation d'un corps pur composé est la réaction de formation de ce corps pur à partir de ses éléments, pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

2.2.3 2 Ni (s) + O_2 (g) = 2 NiO (s)

2.2.4 courbe (a) : couple NiO / Ni
courbe (b) : couple H_2 / H_2O

2.2.5 Le changement de pente observé correspond à la fusion du nickel (T_{fus} = 1708 K). La pente augmente légèrement : il s'agit de la fusion d'un réactif. L'état liquide est plus désordonné que l'état solide, la diminution du désordre est donc plus importante quand Ni est liquide et $|\Delta_rS°|$ (pente de la courbe) augmente.

2.2.6 Pour $T < T_{fus} = 1708$ K
2 Ni (s) + O_2 (g) = 2 NiO (s) (3)

$\Delta_rH_3° = 2x - 239{,}7 = -479{,}4$ kJ.mol^{-1}.

$\Delta_rS_3° = 2x38 - 2x29{,}9 - 205{,}2 = -189$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

$\Delta_rG_3° = -479{,}4 + 0{,}189\ T$ (en kJ.mol^{-1}).

A T= T_{fus}=1708 K, Ni(s) = Ni(l) (4)

$\Delta_r G_4^\circ = 0$

$\Delta_r H_4^\circ = .\Delta_{fus} H^\circ(Ni) = 17,5$ kJ.mol^{-1}.

$\Delta_r S_4^\circ = \Delta_r H_4^\circ / T_{fus} = 10,2$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

Pour T> T_{fus}
2 Ni (l) + O_2 (g) = 2 NiO (s) (5)
(5) = (3) – 2x(4)

$\Delta_r H_5^\circ = \Delta_r H_3^\circ - 2x\Delta_r H_4^\circ = -514,4$ kJ.mol^{-1}.

$\Delta_r S_5^\circ = \Delta_r S_3^\circ - 2x\ \Delta_r S_4^\circ = -209,4$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

$\Delta_r G_5^\circ = -514,4 + 0,209\ T$ (en kJ.mol^{-1}). (la pente a bien augmenté)

2.3

2.3.1 On a : 2 H_2 (g) + O_2 (g) ⟶ 2 H_2O (g). $\Delta_r G_6^\circ = -492 + 0,111\ T$

2 Ni (s) + O_2 (g) ⟶ 2 NiO (s) (3) $\Delta_r G_3^\circ = -479,4 + 0,189\ T$

$\Delta_r G_6^\circ < \Delta_r G_3^\circ$ quelque soit la température (voir diagramme) : la réduction est donc envisageable à n'importe quelle température.

2.3.2 NiO (s) + H_2(g) ⟶ Ni (s) + H_2O (g), $\Delta_r G^\circ = (-492+479,4 + (0,111-0,189)\ T) / 2$

$= -6,3-0,039T.$

A 900 K, $\Delta_r G^\circ = -41,4$ kJ.mol^{-1}.

A l'équilibre A = 0 = $-\Delta_r G^\circ - RT.\ln Q = -\Delta_r G^\circ - RT.\ln(P(H_2O)/P(H_2))$

d'où $\ln(P(H_2O)/P(H_2)) = 41,4.10^3 / (8,314x900) = 5,5$ et $P(H_2O)/P(H_2) = 252,86$.

On a donc $P(H_2O) = 2$ bars et $P(H_2) = 7,9.10^{-3}$ bar.

FIN