

CONCOURS COMMUN 1999

DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Première partie : Autour du cobalt

1.1. Configurations électroniques du cobalt et de ses ions

1.1.1. $_{27}\text{Co} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ou $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

1.1.2. Co (II): $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$ A
 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^1$ B
 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ C

1.1.4. Calcul des énergies orbitales.

$$E(\text{A}) = E(\text{Ar}) + 7 E(3d)$$

■

=

-

13,6

■



$$= - 71,94 \text{ eV}$$

$$\underline{E(A) = E(\text{Ar}) - 503,61 \text{ eV}}$$

$$E(B) = E(\text{Ar}) + 1 E(4s) + 6 E(3d)$$

■

=

-

13,6

■



$$= -25,84 \text{ eV}$$

■

=

-

13,6

■



$$= - 79,43 \text{ eV}$$

$$\underline{E(B) = E(Ar) - 502,41 \text{ eV}}$$

$$E(C) = E(Ar) + 2 E(4s) + 5 E(3d)$$

■

=

-

13,6

■



$$E(4s) = -31,15 \text{ eV}$$

■

=

-

13,6

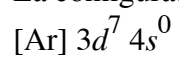
■



$$= - 87,28 \text{ eV}$$

$$\underline{E(\text{C}) = E(\text{Ar}) + - 498,71 \text{ eV}}$$

La configuration électronique la plus stable pour l'ion Co(II) est donc :



1.2. Théorie du champ cristallin

1.2.1. Le modèle du champ cristallin est d'origine électrostatique, les ligands assimilés à des charges ponctuelles approchent de l'ion central assimilé lui aussi à une charge ponctuelle, depuis l'infini suivant les axes, x,y et z.

Lors de cette approche, il se produit une déstabilisation globale des OA d , les cinq niveaux restants dégénérés. L'ion central est dit alors dans environnement sphérique.

D'autre part, nous assistons à une levée partielle de dégénérescence, avec éclatement en deux niveaux :

- Un premier niveau déstabilisé par rapport au précédent, doublement dégénéré, dénommé e_g , issu des OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, pour lesquelles les e- interagissent fortement avec les ligands puisque les directions de forte probabilité de présence correspondent aux directions dans lesquelles se trouvent les ligands.
- Un deuxième niveau stabilisé par rapport au niveau de l'environnement sphérique, triplement dégénéré, dénommé t_{2g} , issu des OA d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} pour lesquelles les ligands se présentent dans des directions où la probabilité de présence de l'e- est particulièrement faible.

L'écart entre les deux niveaux est noté Δ_o .



1.2.2.

1.2.3. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont paramagnétiques et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est diamagnétique.

1.2.4. Dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, il y a un seul e- dans le niveau e_g , il sera plus facilement cédé que dans $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. De plus l'ion obtenu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a une sous couche t_{2g} complète.

1.2.5. ESCC de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $(4 * E(t_{2g}) + 2 * E(e_g) + P) - (P)$

$$\text{ESCC} = 4 * (-2/5 \Delta_o) + 2 * (3/5 \Delta_o) \text{ d'où } \underline{\text{ESCC} = -0,4 \Delta_o}$$

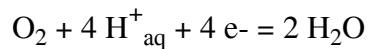
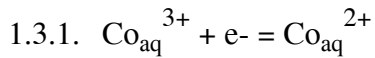
$$\text{AN : } \underline{\text{ESCC} = -87,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

ESCC de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: $(6 * E(t_{2g}) + 3 * P) - (P)$

$$\text{ESCC} = 6 * (-2/5 \Delta_o) + 2 * P \text{ d'où } \underline{\text{ESCC} = -2,4 \Delta_o + 2 * P}$$

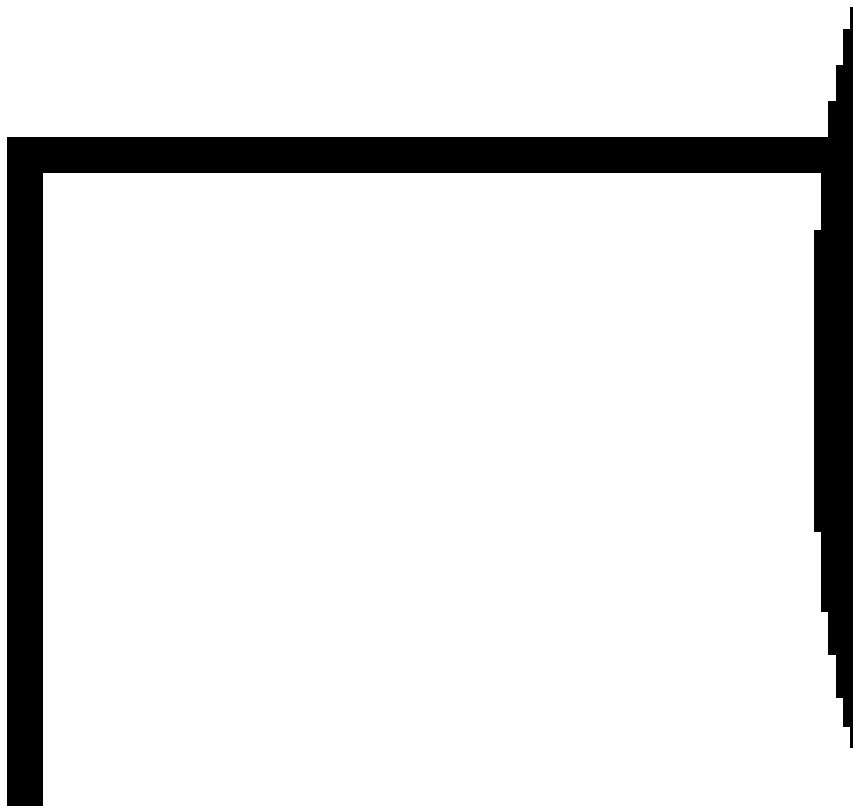
$$\text{AN : } \underline{\text{ESCC} = -205 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

1.3. Stabilité des ions cobalt en milieu aqueux

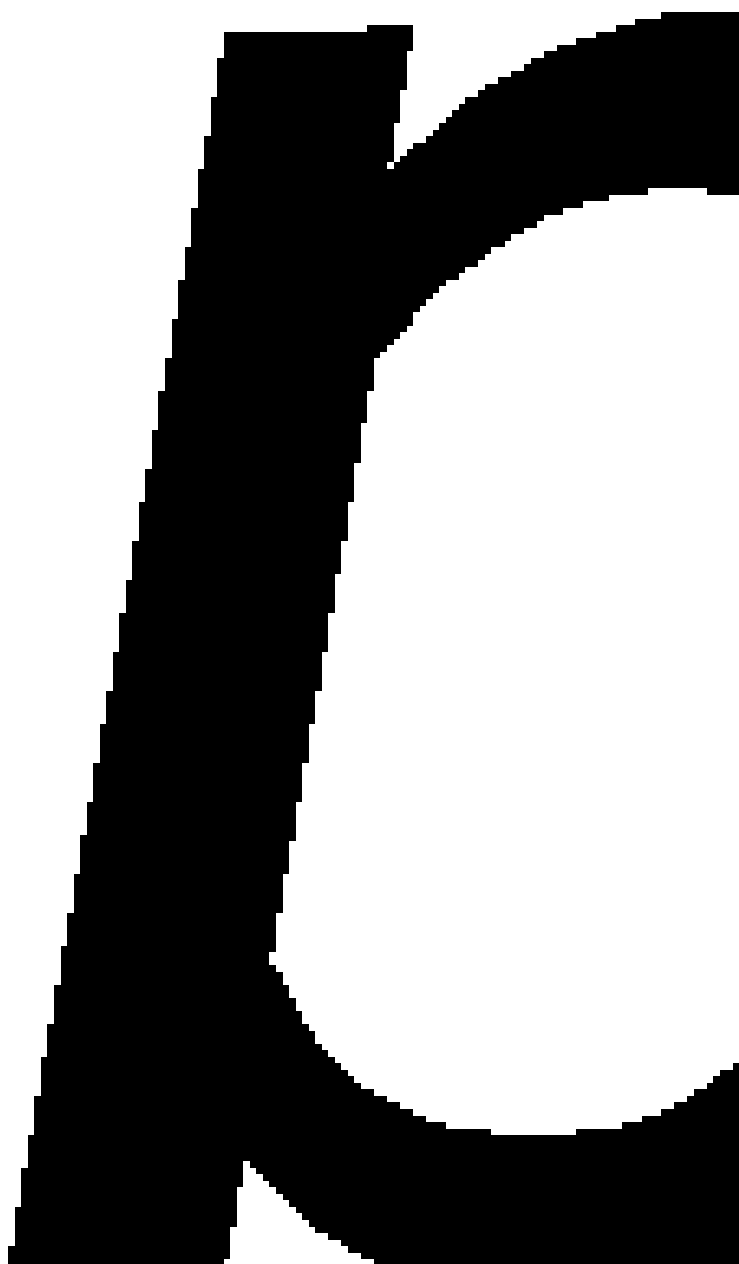


$$E_3 = E_3^{\circ} + 0,06 \log$$

.

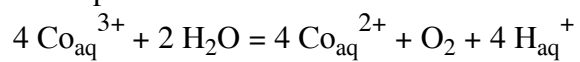


$$E_2 = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log$$

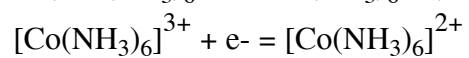


$$= 1,22 \text{ V}$$

L'eau et les ion cobalt (III) n'ont pas de domaine commun d'existence, ils sont donc incompatibles et on observera la réduction des ions Co (III) selon l'équation bilan :



1.3.2. $E^{\circ}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = E_5^{\circ}$.



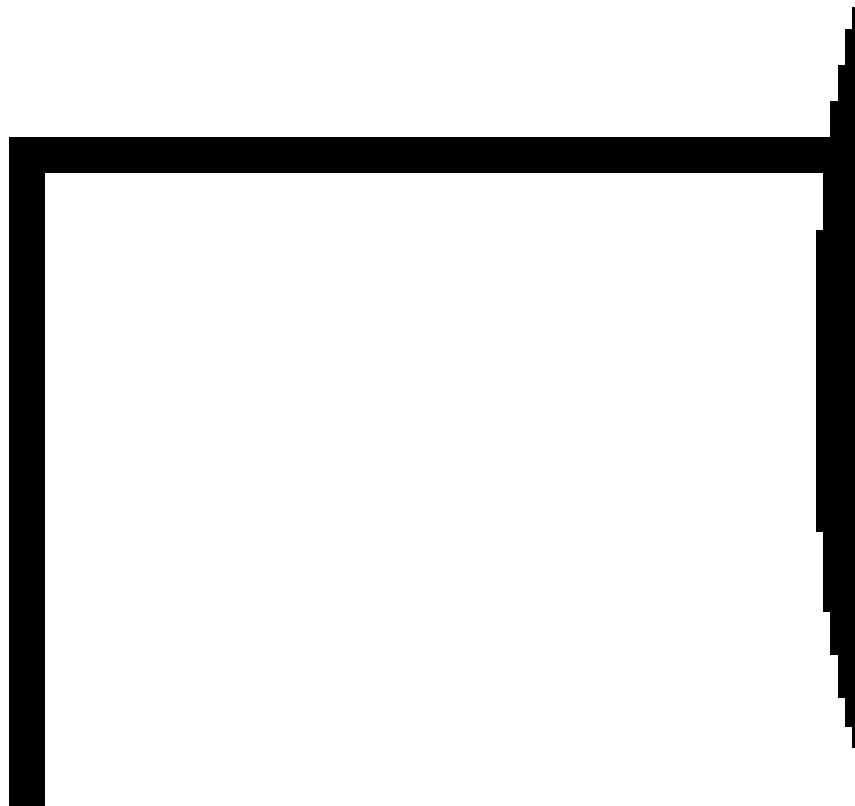
$E_3 =$

$E_3^{\circ} +$

0,06

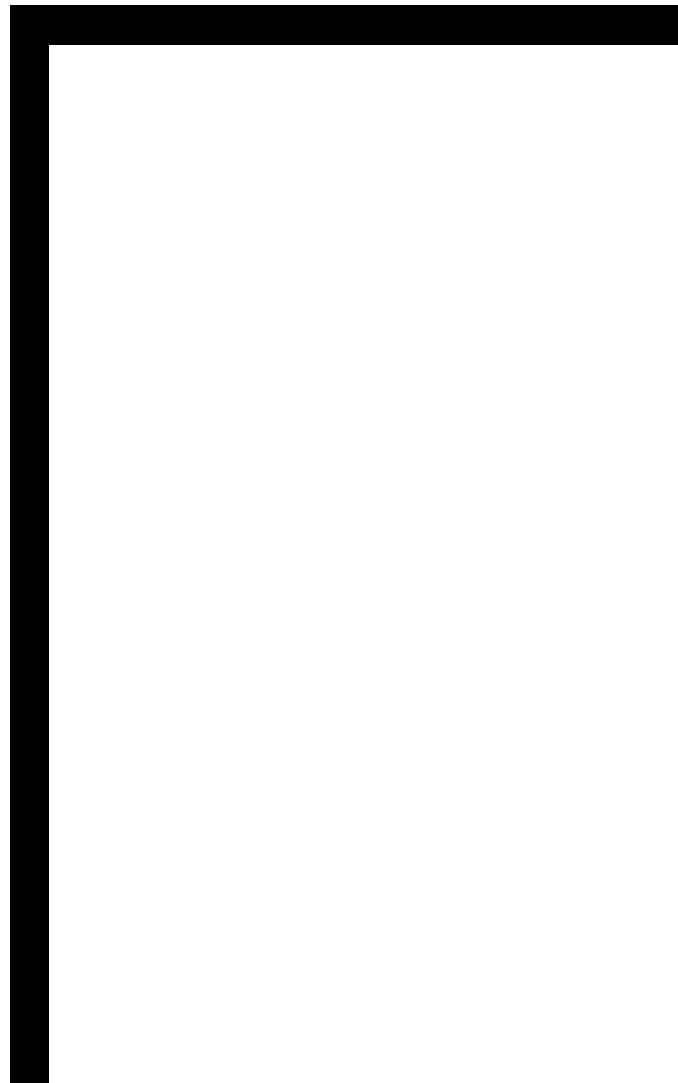
$\log$

.

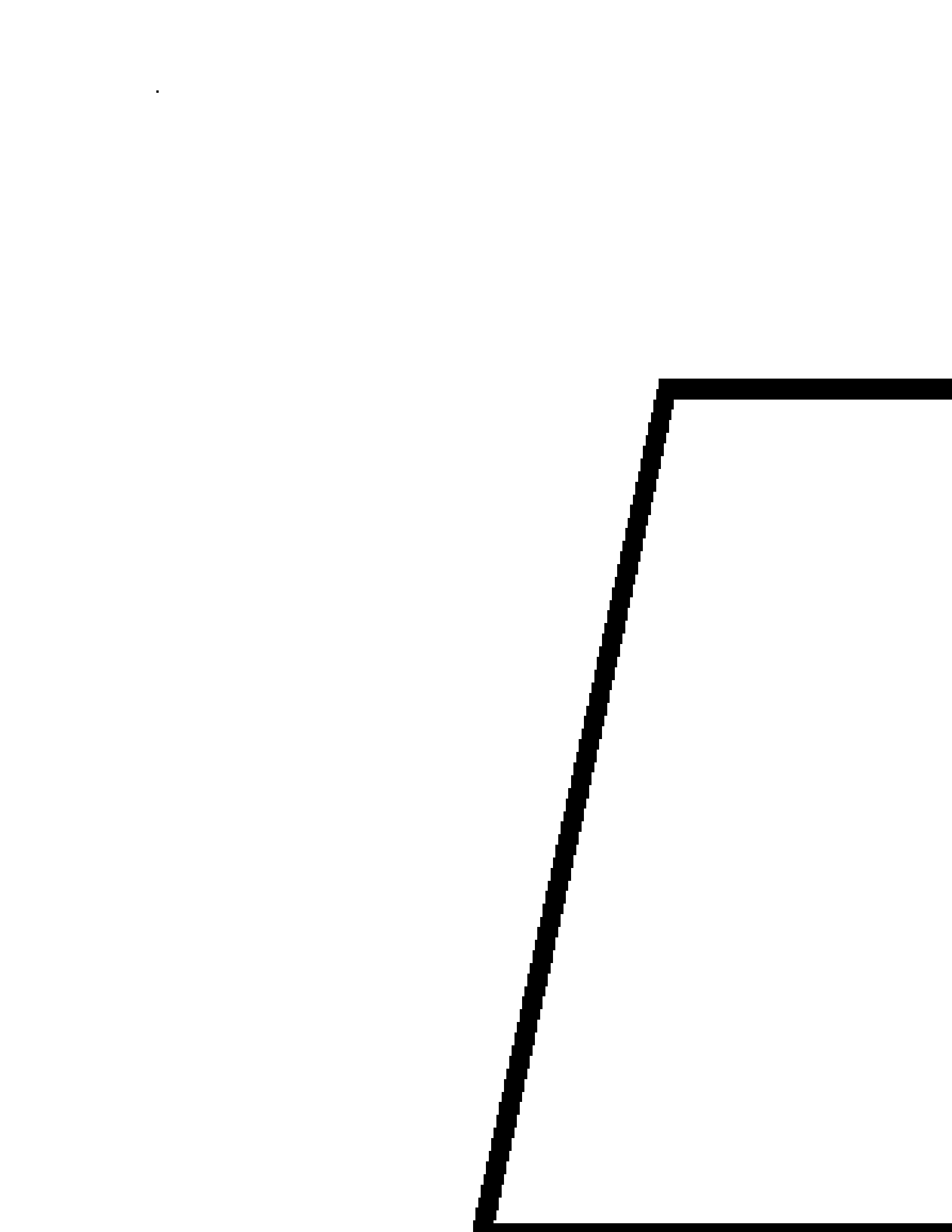


$$E_3 = E_5 = E_5^{\circ} + 0,06 \log$$

■



$$E_5 = E_5^{\circ} + 0,06 \log$$

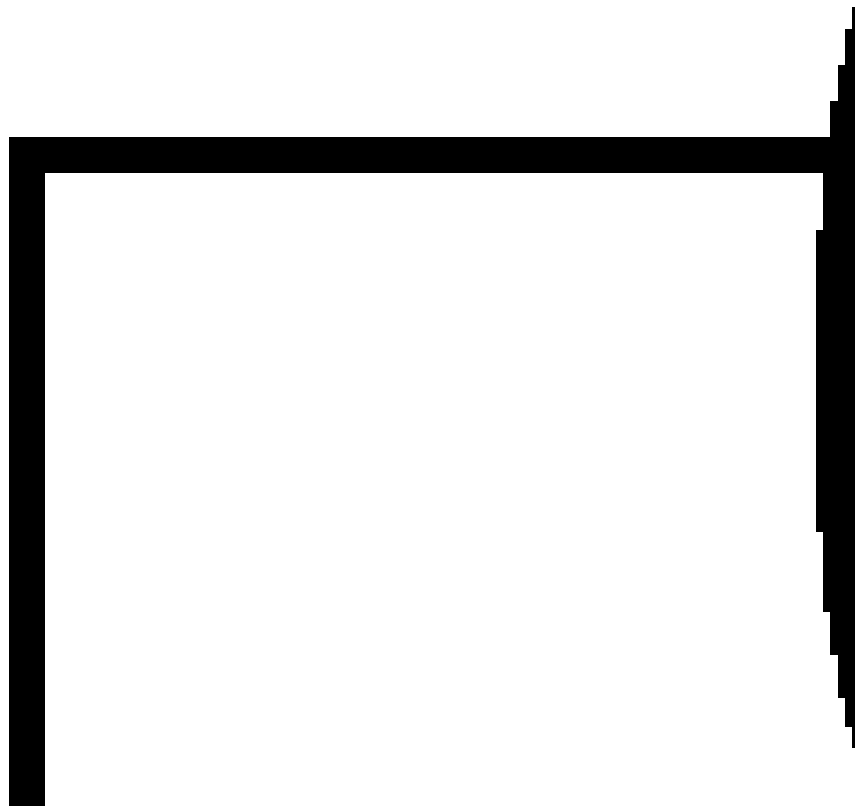


+

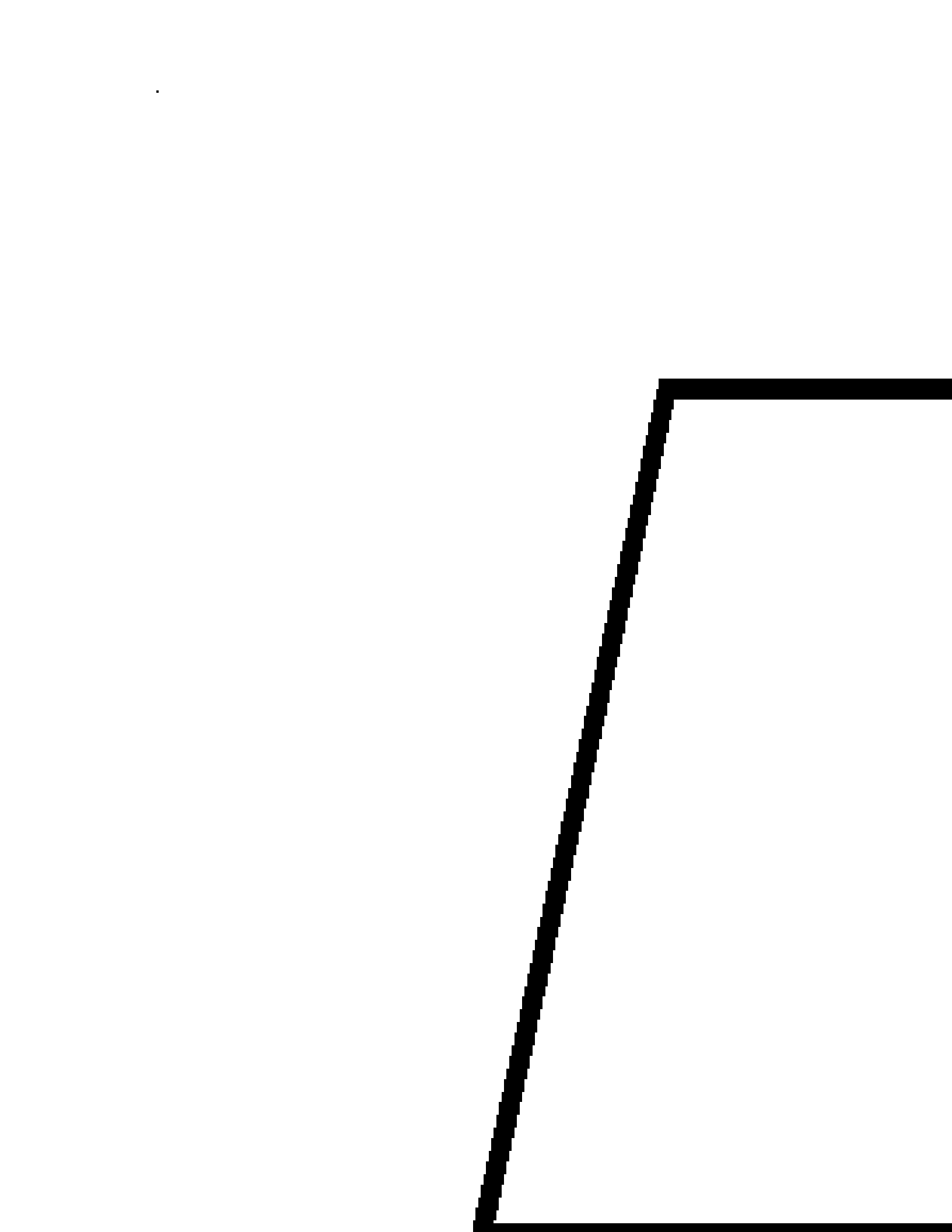
0,06

log

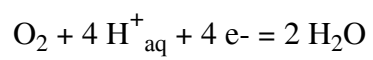
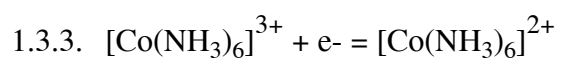
.



$$E_5^\circ = E_3^\circ - 0,06 \log$$

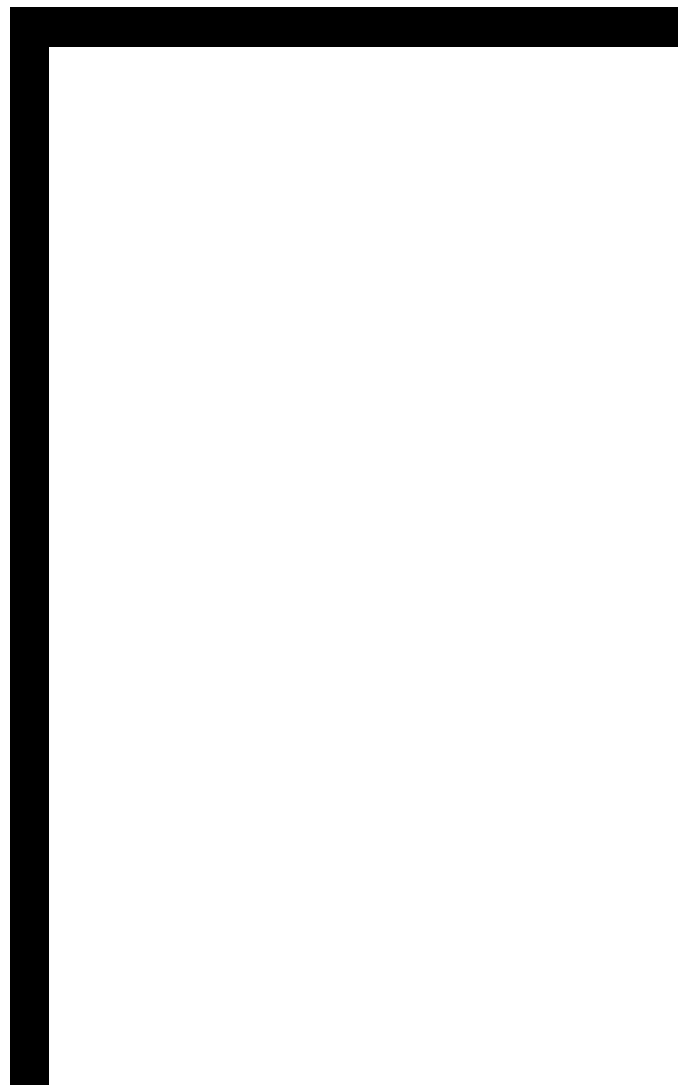


$$\text{AN : } \underline{E_5^\circ = - 0,042 \text{ V} \approx - 0,04 \text{ V}}$$

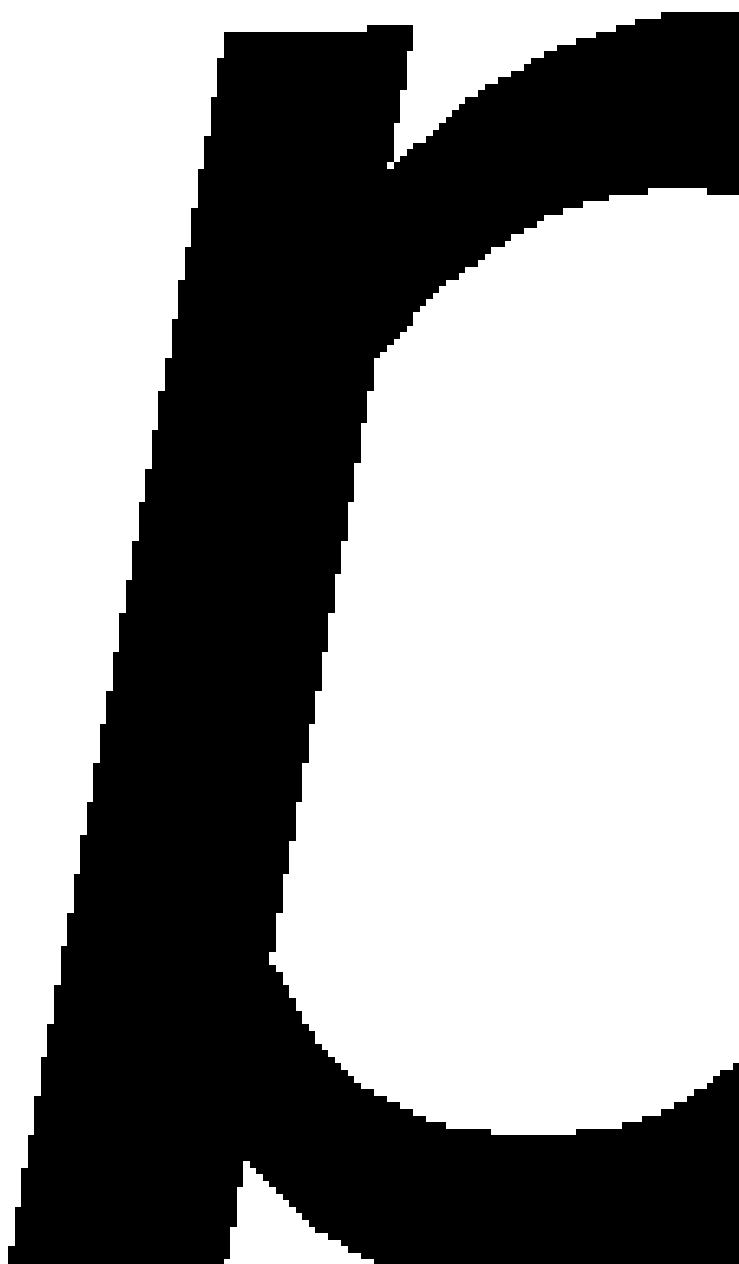


$$E_5 = E_5^{\circ} + 0,06 \log$$

■



$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_2' = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log$$



$$= 0,65 \text{ V}$$

On réalise le dosage en milieu ammoniacal car les ions $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ sont stables en milieu aqueux.

1.3.4. K_a

=

■



$$\text{soit} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log$$

■



Or $\text{pH} = 9,5$, $\text{pK}_a = 9,2$ d'où

■



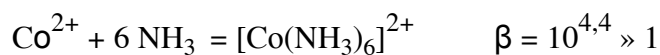
$$= 10^{0,3} = 2$$

$$\text{D'où } [\text{NH}_4^+] = 0,5 * [\text{NH}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

et la masse de NH_4Cl est de $26,75 \text{ g} \approx 26,8 \text{ g}$

La solution obtenue est une solution tampon c'est à dire que le pH de cette solution varie peu par ajout de quantité modérée d'acide ou de base et par dilution.

1.3.5. La RP est la réaction de complexation :



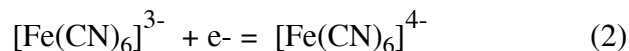
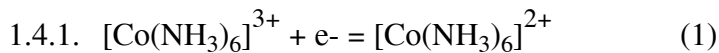
Le Co(II) majoritaire est l'ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Après oxydation, les ions Co(III) se trouvent sous forme $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

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

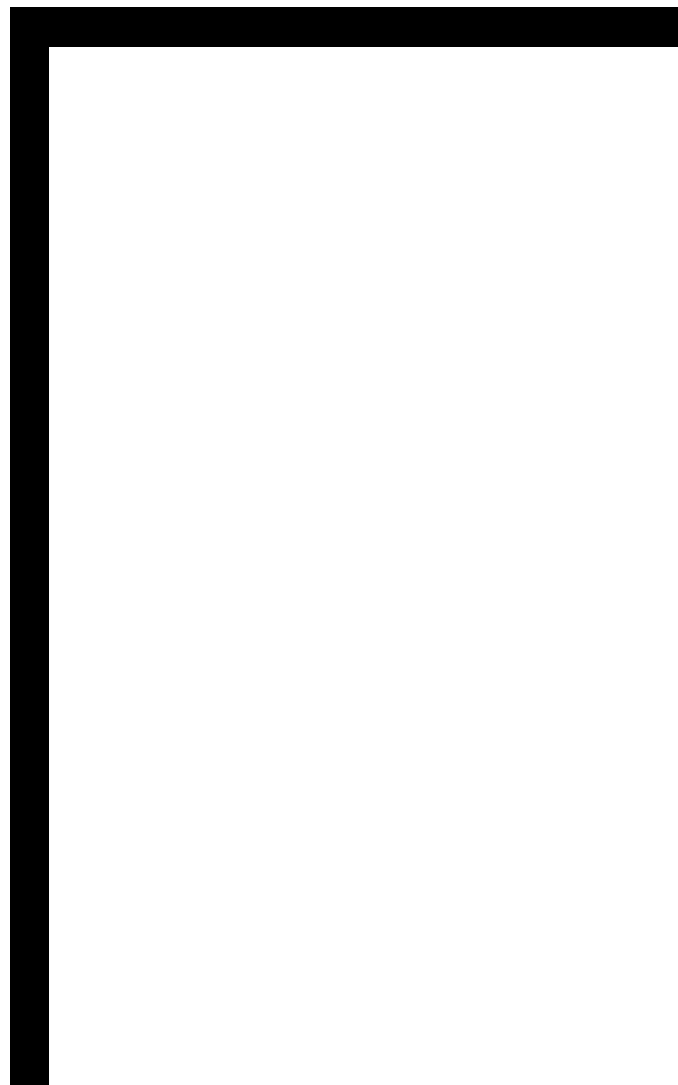
$$v_o = 10,0 \text{ mL} \quad c_o ?$$

$$c_e = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \quad v_e$$



$$E_5 = E_5^\circ + 0,06 \log$$

■



$$E_4 = E_4^{\circ} + 0,06 \log$$

■

A l'équilibre, $E_4 = E_5$, d'où $E_5 - E_4 = 0 = E_5^\circ - E_4^\circ + 0,06 \log K$

$$\text{Soit } \log K =$$

■



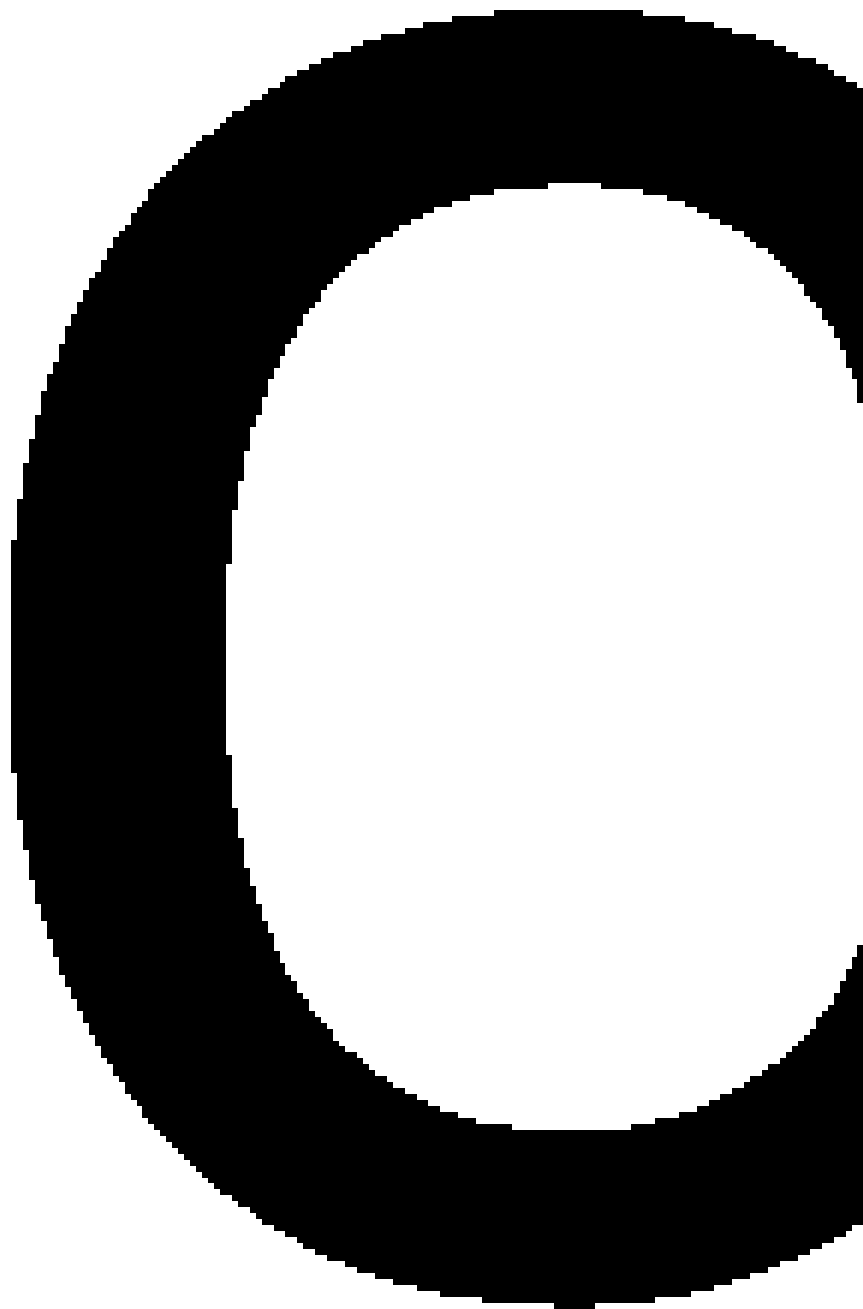
$$= 8,2 \quad \text{soit } K = 10^{8,2} = 1,6 \cdot 10^8$$

La réaction est quasi-totale, elle peut servir de réaction de dosage à condition toutefois que la cinétique de cette dernière ne soit pas trop faible.

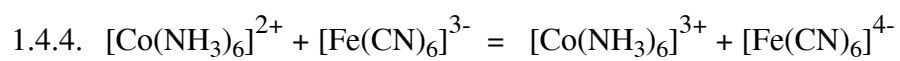
1.4.2. Électrode de référence : calomel saturé par exemple
Électrode indicatrice : électrode de platine.

1.4.3. À l'équivalence, $c_o \cdot v_o = c_e v_e$

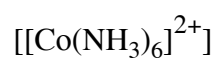
La concentration c_0 en ions cobalt (II) de la solution S est donc $c_0 =$



$$\text{AN} : \underline{c_0 = 0,092 \text{ mol.L}^{-1}}$$

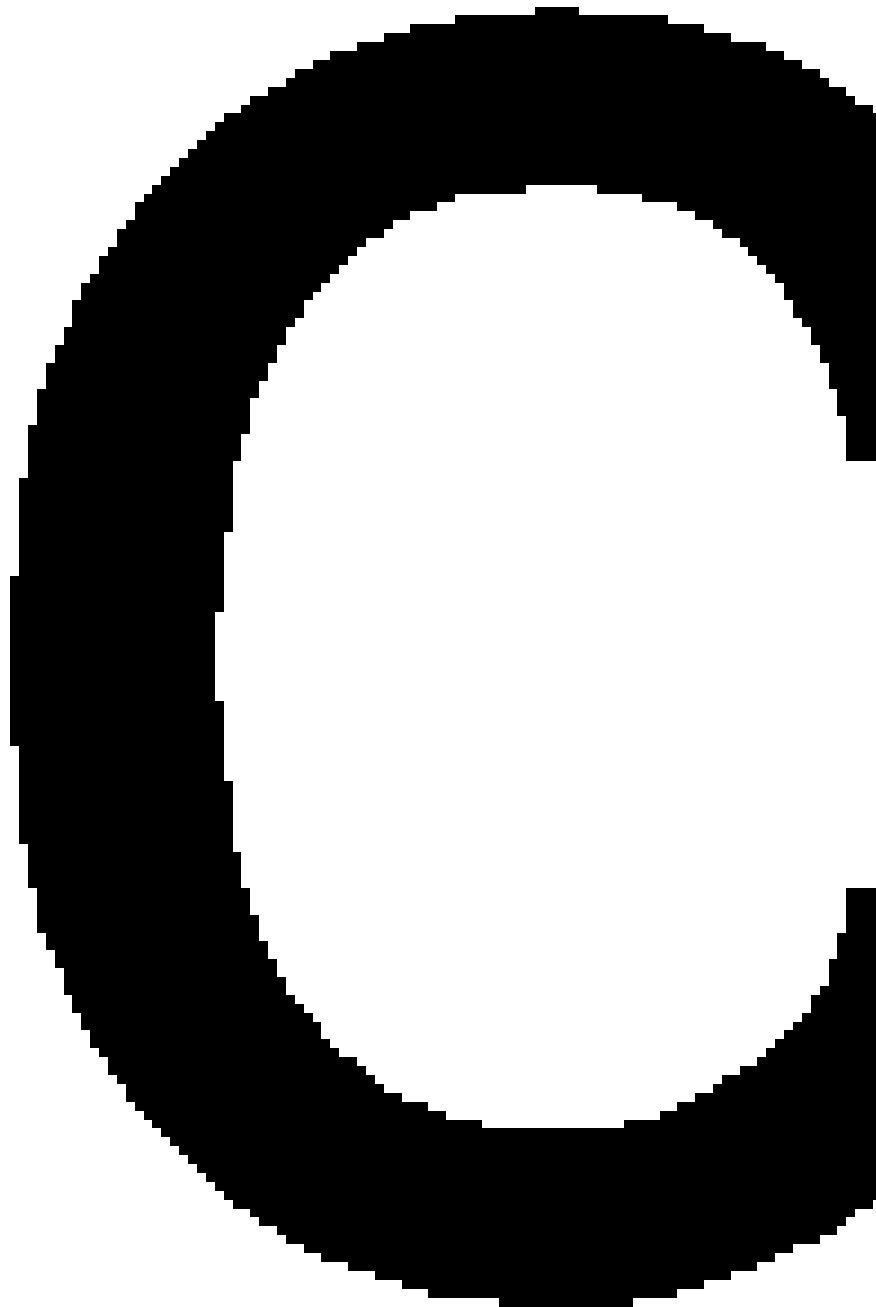


Avant l'équivalence : $v_1 = 3,0 \text{ mL}$

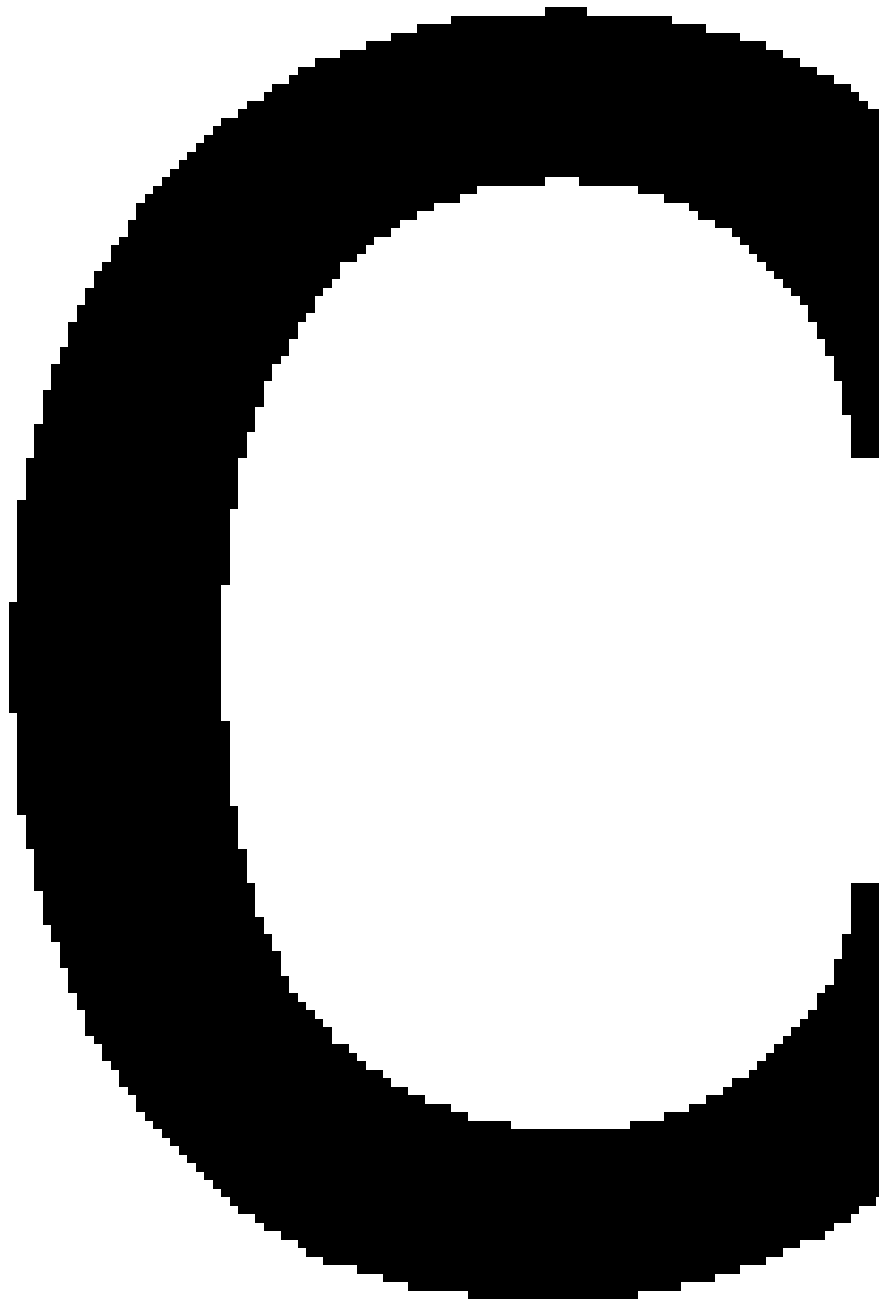


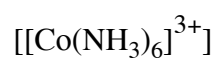
=

•



•





=

$$E_{\text{sol}} = E_5 = E_5^{\circ} + 0,06 \log$$

$$\text{AN : } \underline{E_{\text{sol}} = -0,06 \text{ V}}$$

A l'équivalence : $v_e = 9,2 \text{ mL}$



$$[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}] = \epsilon$$

$$E_{\text{sol}} = E_4 = E_4^{\circ} + 0,06 \log$$



$$E_{\text{sol}} = E_5 = E_5^{\circ} + 0,06 \log$$

.

V

.ε

$$\text{D'où } E_{\text{sol}} = (E_4^\circ + E_5^\circ)/2$$

$$\text{AN : } \underline{E_{\text{sol}} = + 0,204 \text{ V} \approx + 0,20 \text{ V}}$$

Après l'équivalence : $v_2 = 14,0 \text{ mL}$.

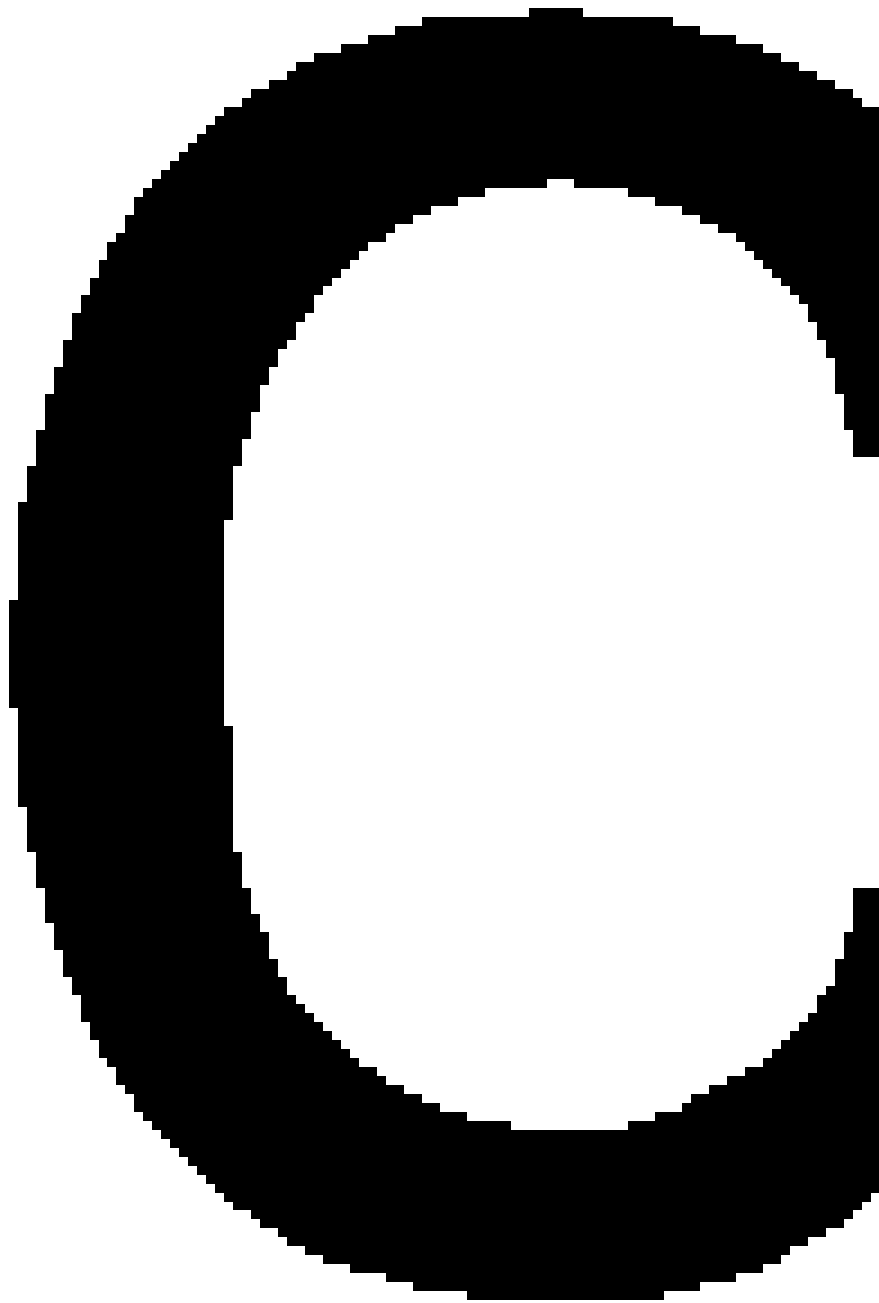


=

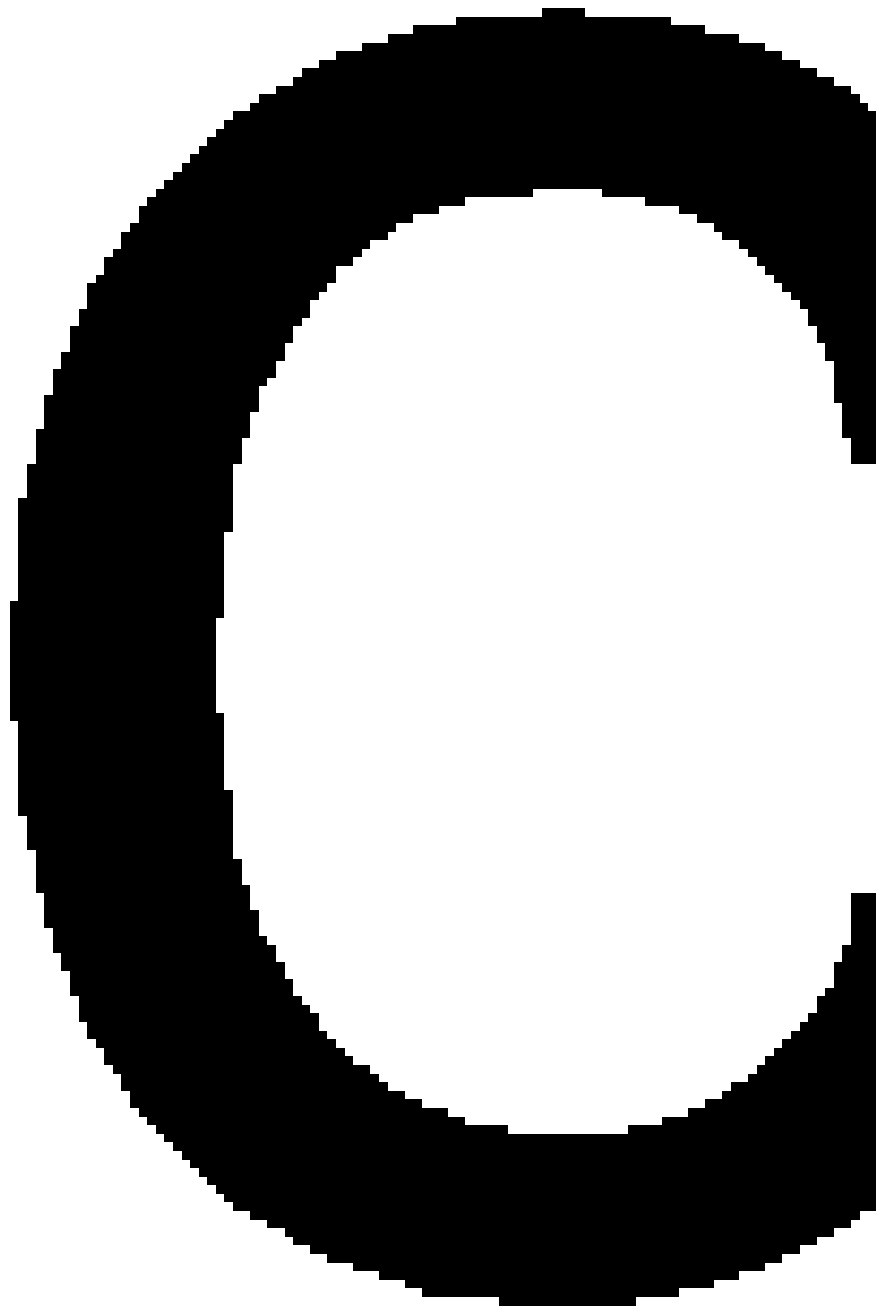


=

•



•



$$E_{\text{sol}} = E_4 = E_4^{\circ} + 0,06 \log$$

.

V

$$\text{AN : } \underline{E_{\text{sol}} = + 0,433 \text{ V} \approx + 0,43 \text{ V}}$$

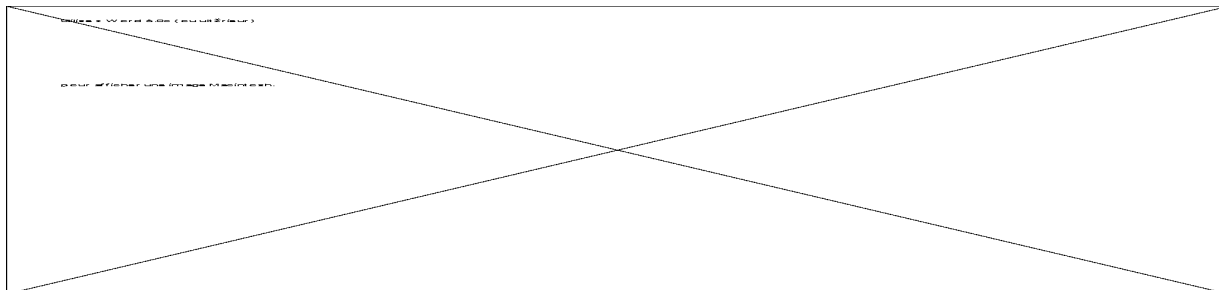
Deuxième partie : Chimie organique

2.1. Le 2-chloro-3-phénylbutane

2.1.1. Ordre des substituants selon C.I.P. :

Pour C_2 : $Cl > C_3 > C_1 > H$

Pour C_3 : $C_2 > Ph > C_4 > H$



(I) est le 2R, 3S

(II) est le 2S, 3R

(III) est le 2R, 3R

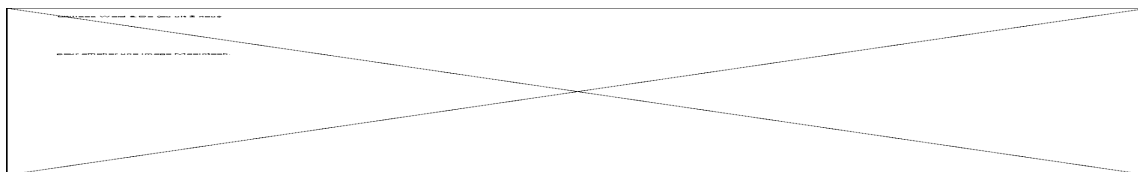
(IV) est le 2S, 3S

(I) et (II) ainsi que (III) et (IV) sont des couples d'énantiomères,

(I) et (III), (I) et (IV), (II) et (III) ainsi que (II) et (IV) sont des couples de diastéréoisomères.

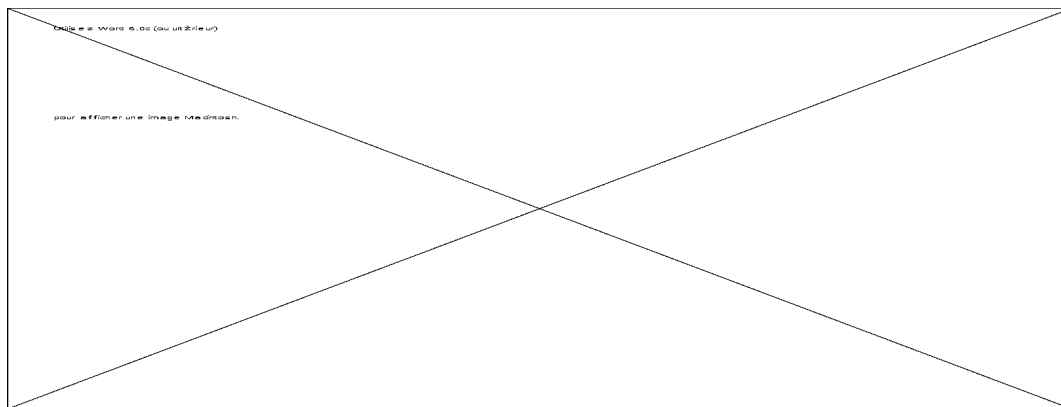
2.1.2. On traite le stéréoisomère de configuration (2R,3R) noté **A** par la soude alcoolique.

Élimination E2 : caractère stéréospécifique ANTI.



B1 est le (E) 2-phénylbut-2-ène et **B2** le 3-phényl-but-1-ène.

2.1.3. L'addition de dibrome en solution dans le tétrachlorométhane sur **B1**



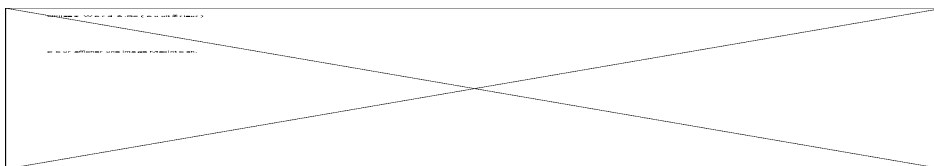
C1 est le (2S,3R) 2,3-dibromo-2-phényl-butane

C2 est le (2R,3S) 2,3-dibromo-2-phényl-butane.

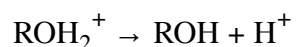
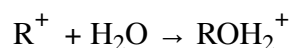
La réaction est une addition stéréospécifique ANTI.

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

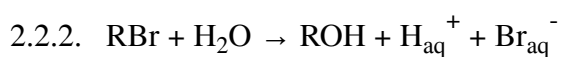
2.2.1. La réaction est une substitution nucléophile de type S_N1 . On envisage donc la formation d'un carbocation, stabilisé par délocalisation électronique (existence de plusieurs formes mésomères).



Mécanisme : $R-Br = R^+ + Br^-$



R^+ est un carbocation plan, l'attaque du nucléophile peut avoir lieu de part et d'autre du plan du carbocation. On observera donc une racémisation du mélange réactionnel, (on obtient 50 % de (R) 1-phényléthan-1-ol et 50 % de (S) 1-phényléthan-1-ol) et donc une activité optique nulle.



La première étape du mécanisme (formation du carbocation) est l'étape limitante, elle impose sa vitesse à la réaction d'où :

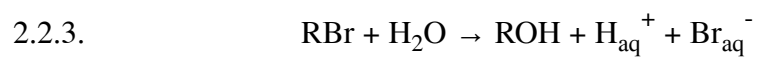
v

=

-

Q

$$= k [\text{RBr}]$$



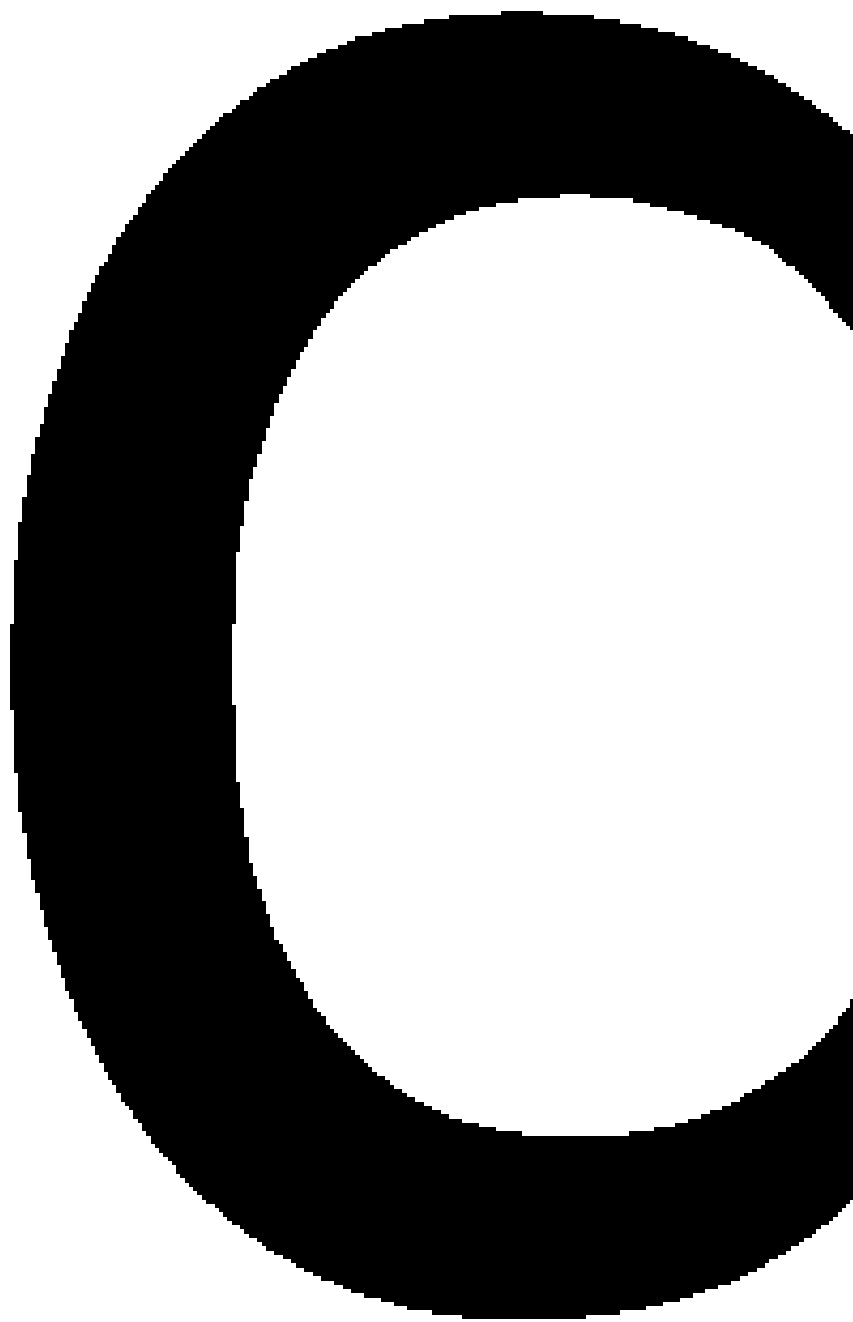
$$\begin{array}{cc} t=0 & c_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} t & c_0 - x & x & x & x \end{array} \quad \text{avec } c = c_0 - x$$

v

=

-



= k.c soit après intégration ln



$$= -kt$$

La conduction de la solution est uniquement assurée par les ions H_{aq}^{+} et $\text{Br}_{\text{aq}}^{-}$.

La conductivité de la solution s'écrit :

$$\text{À } t, \sigma = (c_0 - c) (\lambda_{\text{H}^{+}} + \lambda_{\text{Br}^{-}})$$

$$\text{À } t \rightarrow \infty, \sigma_{\infty} = (c_0) (\lambda_{\text{H}^{+}} + \lambda_{\text{Br}^{-}})$$

=

ln



Si

le

tracé

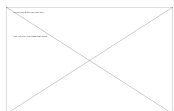
de

en fonction du temps est une droite passant par l'origine, la réaction peut être d'ordre 1 par rapport à RBr et le coefficient directeur de la droite est alors égal à $-k$.

- 2.2.4. Une réaction S_N2 a pour vitesse $v = k'[RBr][H_2O]$ or l'eau est le solvant, on est donc dans des conditions de dégénérescence d'ordre et $v = k'_{app}[RBr]$. Dans ces conditions on ne peut pas différencier une réaction S_N1 d'une réaction S_N2 .

2.3. Synthèse de l'énantiomère de A

2.3.1.



E présente 2 carbones asymétriques avec 4 substituants identiques, il possède donc 3 stéréoisomères (R,S), (R,R), (S,S).

2.3.2. Ph-Br

+

Mg

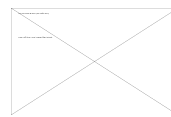
.



Ph-Mg-Br

Ph-Mg-Br

+



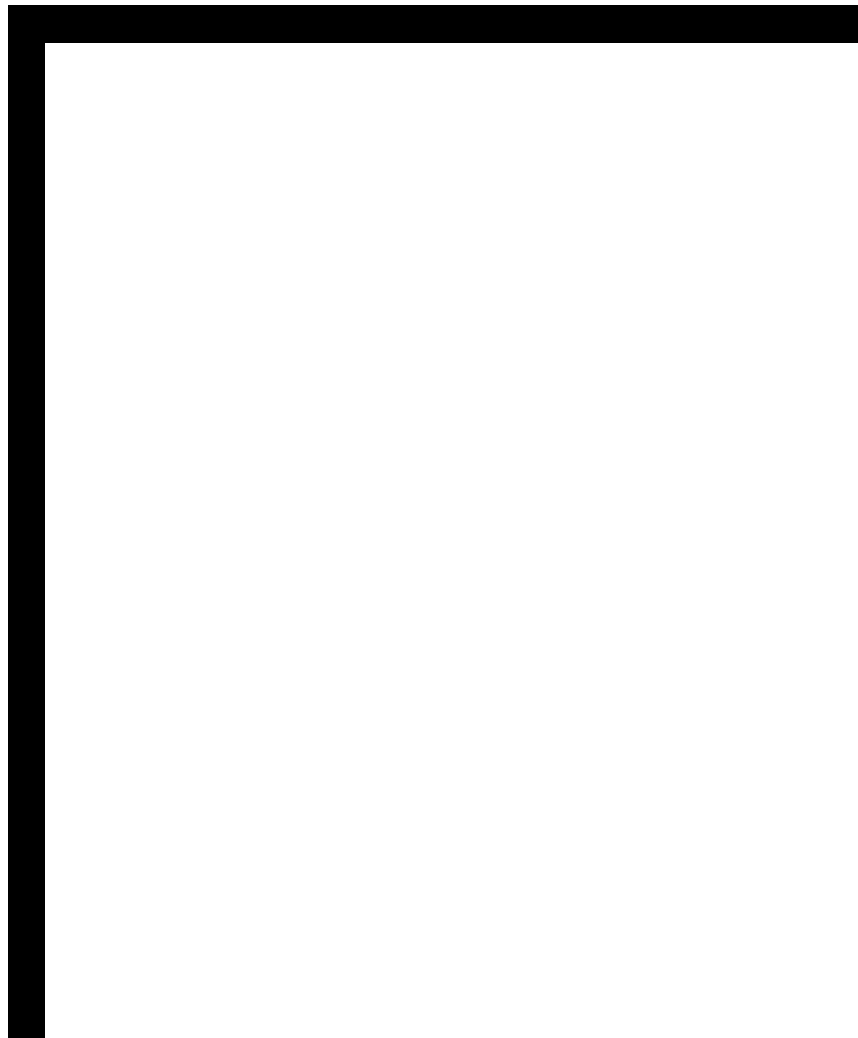
.

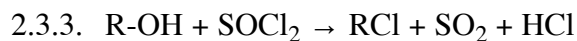






.





Sachant que lors de cette dernière réaction, il y a rétention de configuration, et que l'on veut obtenir le (2S,3S) 2-chloro-3-phényléthane énantiomère de **A**), il faut que les carbones 2 et 3 soient avant cette dernière réaction déjà de configuration (2S,3S). Il faut donc que le carbone fonctionnel soit de configuration sinistère.

En remarquant, que lors de la réaction avec l'organomagnésien, il y a eu inversion relative de configuration mais que l'ordre des substituants a changé :

Dans **E** : $\text{O} > \text{C}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$

Dans **G** : $\text{C}_2 > \Phi > \text{CH}_3 > \text{H}$

Le carbone C_3 qui subit l'attaque de l'organomagnésien est donc de configuration absolue S dans **G** et dans **E**.

Le carbone C_2 doit être de configuration S également dans **G** et donc dans **E**.

Le stéréoisomère de **E** à utiliser dans cette suite de réactions pour obtenir l'énantiomère (2S,3S) de **A** est donc le (2S,3S) 2,3-époxybutane.