

ENSTIM 1999, épreuve spécifique (PC)

corrigé proposé par Nicolas Clatin, lycée Fénelon, Paris

Sujet honnêtement intéressant. Une partie sur le champ cristallin, désormais hors-programme.

Le cobalt : structure électronique, et stabilité en solution aqueuse. Stéréochimie et étude cinétique d'une SN.

Partie I : autour du cobalt.

I.1.1. Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.

I.1.2. Co^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^7$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^6$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

I.1.3. L'énergie des électrons de cœur (1s à 3p) est la même dans les trois configurations. La différence, en théorie de Slater, entre les trois configurations dépend exclusivement des électrons de valence (4s et 3d).

Configuration 1 ($4s^0 3d^7$) : $E_{e^- \text{ externes}}^1 = 7 E_{3d}$

Pour un $e^- 3d$, $\sigma = 0,35 \times 6 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 20,1$; $Z^* = 6,9$; $E_{3d} = -71,94 \text{ eV}$

$E_{e^- \text{ externes}}^1 = -503,6 \text{ eV}$

Configuration 2 ($4s^1 3d^6$) : $E_{e^- \text{ externes}}^2 = E_{4s} + 6 E_{3d}$

Pour un $e^- 3d$, $\sigma = 0,35 \times 5 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 19,75$; $Z^* = 7,25$; $E_{3d} = -79,43 \text{ eV}$

Pour un $e^- 4s$, $\sigma = 0,85 \times 14 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 21,9$; $Z^* = 5,1$; $E_{4s} = -25,84 \text{ eV}$

$E_{e^- \text{ externes}}^2 = -502,4 \text{ eV}$.

Configuration 3 ($4s^2 3d^5$) : $E_{e^- \text{ externes}}^3 = 2 E_{4s} + 5 E_{3d}$

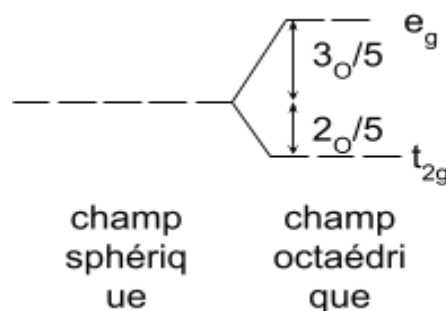
Pour un $e^- 3d$, $\sigma = 0,35 \times 4 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 19,4$; $Z^* = 7,6$; $E_{3d} = -87,28 \text{ eV}$

Pour un $e^- 4s$, $\sigma = 0,35 \times 1 + 0,85 \times 13 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 21,4$; $Z^* = 5,6$; $E_{4s} = -31,15 \text{ eV}$

$E_{e^- \text{ externes}}^3 = -498,7 \text{ eV}$.

La configuration la plus stable est la plus basse en énergie, donc la première ($4s^0 3d^7$).

I.2.1. Les électrons dans les OA d sont d'autant plus déstabilisés en énergie que les lobes des OA sont proches des ligands. En effet, les ligands sont riches en électrons, et il y a répulsion électrostatique entre eux et les électrons d. Dans une géométrie octaédrique, et en choisissant de placer les ligands le long des axes, les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pointent vers les ligands, alors que les OA d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} pointent entre les ligands. En prenant le champ sphérique comme référence, le diagramme énergétique est présenté ci-contre.



I.2.2. Les ligands à champ faible induisent un faible éclatement des niveaux d, donc Δ_o est petit et on peut le supposer plus petit que l'énergie d'appariement. On s'attend à une configuration haut spin. Les ligands à champ fort induisent au contraire un éclatement des niveaux d important, donc plus grand que l'énergie d'appariement. On a alors une configuration bas spin.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, ion d^7 en champ faible : $t_{2g}^5 e_g^2$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, ion d^7 en champ fort : $t_{2g}^6 e_g^1$

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ion d^6 en champ faible : $t_{2g}^4 e_g^2$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ion d^6 en champ fort : $t_{2g}^6 e_g^0$

I.2.3. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ n'a pas d' e^- célibataire, il est diamagnétique.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ont respectivement 3, 1 et 4 e^- célibataires, ils sont paramagnétiques.

I.2.4. L'ion $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ peut facilement perdre un électron pour donner $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dans lequel le niveau t_{2g} est entièrement rempli et le niveau e_g vide, ce qui est une configuration beaucoup plus stable, tous les électrons étant dans le niveau le plus bas. C'est donc un bon réducteur.

Lors de la perte d'un électron, l'ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ continue d'avoir des électrons dans le niveau le plus haut en énergie ; la stabilisation est donc moins grande. C'est un moins bon réducteur.

I.2.5. Pour $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, il y a 6 électrons dans les orbitales d en champ sphérique, donc une paire. L'éclatement des niveaux d ne modifie pas le nombre de paire, donc

$$\text{ESCC} = \left(-4 \frac{2}{5} \Delta_O + 2 \frac{3}{5} \Delta_O + P \right) - P = -\frac{2}{5} \Delta_O = -87,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

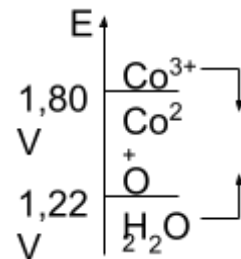
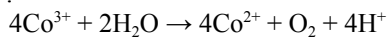
Pour $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, il y a une paire d'électrons en champ sphérique, et trois paires en champ octaédrique, donc

$$\text{ESCC} = \left(-6 \frac{2}{5} \Delta_O + 3P \right) - P = -\frac{12}{5} \Delta_O + 2P = -205,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I.3.1. Pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$) :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E_2^0 - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log 0,2 = 1,22 \text{ V}$$

Qualitativement, on constate que les domaines de prédominance de l'eau et de Co^{3+} sont disjoints : ils ne peuvent pas exister simultanément dans la solution. Les ions Co^{3+} dissous dans l'eau ne sont donc pas stables ; ils sont réduits par celle-ci selon la réaction :



I.3.2. En présence d'ammoniac, les ions du couple $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ sont complexés, et le potentiel correspondant est :

$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

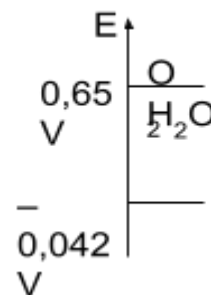
$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{NH}_3]^6 \beta'} \frac{[\text{NH}_3]^6 \beta}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = E_3^0 + 0,06 \log \frac{\beta}{\beta'} + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

En réalité, la vraie équation rédox est $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, de potentiel :

$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

Par identification

$$E_5^0 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{\beta}{\beta'} = -0,042 \text{ V}$$



I.3.3. $E'_2 = 0,65 \text{ V}$

Le diagramme de prédominance montre que, en milieu ammoniacal, le cobalt (III) est stable dans l'eau. Or les complexes ammoniacaux des ions du cobalt ne peuvent se faire qu'en présence d'ammoniac, c'est-à-dire dans le domaine de prédominance de NH_3 , soit à $\text{pH} > 9,2$.

Le dosage de Co (II) en Co (III) devient possible. En effet, en milieu acide, les Co (III) formés lors du dosage sont immédiatement réduits par l'eau en Co (II), ce qui signifie que les ions qu'on dose sont en permanence régénérés. On ne peut donc jamais observer d'équivalence. En milieu ammoniacal, le Co (III) est stable et on n'a plus de problème.

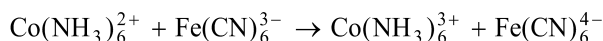
I.3.4. A pH = 9,5

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

donc si $[\text{NH}_3] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans un litre, il faut introduire 0,5 mole de NH_4Cl soit 26,8 g. La solution obtenue est une solution tampon.

I.3.5. L'ammoniac est en large excès (1 mole) par rapport au Co^{2+} (10^{-2} mole). En outre, la constante de l'équilibre de complexation est assez grande ($\beta > 10^4$), donc tout Co^{2+} est sous forme de complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Après oxydation en Co (III), celui-ci est également sous forme de complexe. En effet, le complexe est extrêmement stable (β' est très grande), et l'ammoniac est toujours en excès.

I.4.1. C'est une oxydation du Co (II) en Co (III) par Fe (III), toutes les espèces étant complexées :



A l'équilibre, les potentiels sont égaux, donc

$$E_5^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \Rightarrow \log K = \frac{E_4^0 - E_5^0}{0,06} \Rightarrow K = 10^{8,2}$$

La réaction est totale.

I.4.2. On utilise une électrode de platine, dont le potentiel est imposé par l'oxydant et le réducteur d'un couple : Co(III) / Co(II) avant l'équivalence, et Fe(III) / Fe(II) après l'équivalence, ainsi qu'une électrode de référence, par exemple l'électrode au calomel saturé.

I.4.3. Les réactifs réagissant mole à mole, l'équivalence a lieu quand le nombre de mole de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ versé est égal au nombre de mole de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ initialement présent, soit

$$c_0 v_0 = c_e v_e \Rightarrow c_0 = 0,092 \text{ mol.L}^{-1}$$

I.4.4. Initialement, il y a $c_0 v_0 = 9,2 \cdot 10^{-4}$ mole de Co (II).

Quand on a versé 3 mL Fe (III), on a versé $3 \cdot 10^{-4}$ mole de Fe (III) donc on a fait réagir $3 \cdot 10^{-4}$ mole de Co (II). Il reste $6,2 \cdot 10^{-4}$ mole de Co (II) et on a formé $3 \cdot 10^{-4}$ mole de Co (III). Alors

$$E = E_5^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = -0,061 \text{ V}$$

A l'équivalence, on a introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques ; or ils réagissent mole à mole, donc

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

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$$

$$2E = E_5^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} + E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = E_5^0 + E_4^0 \Rightarrow E = 0,204 \text{ V}$$

Quand on a versé $14 \cdot 10^{-4}$ mole de Fe (III), il en a réagi $9,2 \cdot 10^{-4}$ mole sur le Co (II). Il en reste donc $4,8 \cdot 10^{-4}$ mole, et il s'est formé $9,2 \cdot 10^{-4}$ mole de Fe (II). Alors

$$E = E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 0,433 \text{ V}$$

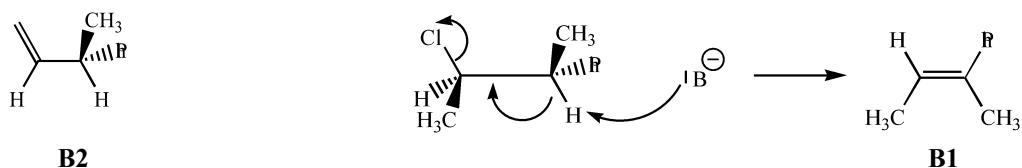
Partie II : chimie organique.

II.1.1. Sur C_2 , l'ordre de priorité est $\text{Cl} > \text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$. Sur C_3 , il est $\text{CHClCH}_3 > \text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$.

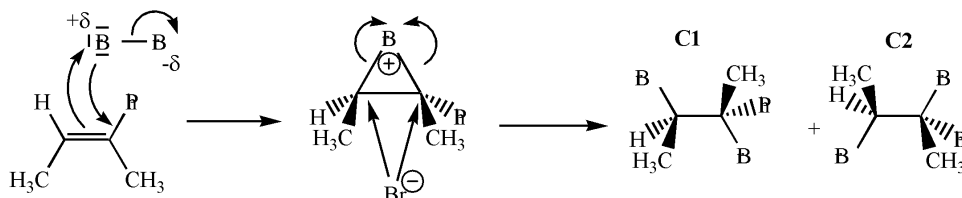
I est (2R, 3S), **II** est (2S, 3R), **III** est (2R, 3R), **IV** est (2S, 3S). **I** et **II** sont deux énantiomères, **III** et **IV** sont deux énantiomères ; toutes les autres couples sont des couples de diastéréoisomères.

II.1.2. **B2** est issu de l'arrachement d'un H sur le CH₃ en bout de chaîne. D'après la règle de Zaytsev, cet isomère est moins abondant que **B1** issu de l'arrachement du H sur C₃. La réaction de formation de **B1** a lieu en conformation anticoplanaire, d'où l'obtention de l'isomère (E) exclusivement.

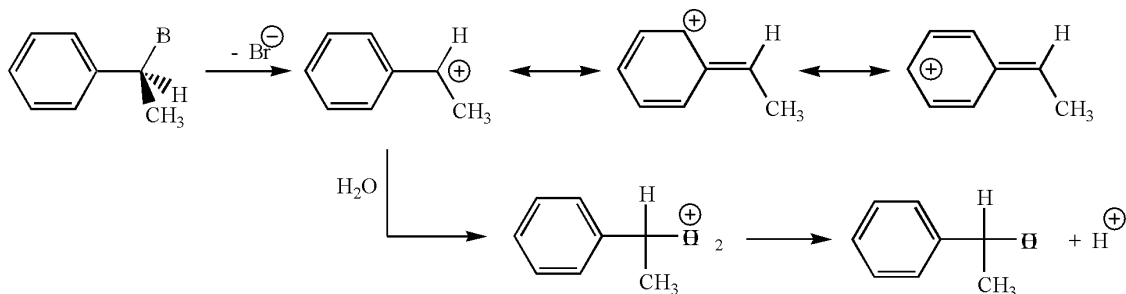
B1 est le (E)-2-phénylbut-2-ène. **B1** est le (3R)-3-phénylbut-1-ène (la configuration du carbone n°3 n'a pas été modifiée).



II.1.3. Il y a passage par un ion ponté, puis attaque possible de Br⁻ sur les deux carbones du pont, ce qui conduit à deux énantiomères. Dans l'hypothèse où l'attaque sur chacun des 2 C serait équiprobable (ce qui n'est certainement pas le cas), on obtiendrait le mélange racémique. On obtient donc un mélange de (2S, 3R)-2,3-dibromo-2-phénylbutane (**C1**) et de (2R, 3S)-2,3-dibromo-2-phénylbutane (**C2**). On n'obtient que deux isomères parmi les 4 possibles ; la réaction est stéréosélective. Elle est aussi diastéréospécifique, car partant de l'alcène (E), on obtient les diastéréoisomères (2R, 3S) et (2S, 3R), alors qu'en partant de l'alcène (Z), on obtiendrait les diastéréoisomères (2R, 3R) et (2S, 3S).

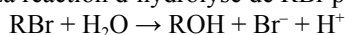


II.2.1. Le composé **D** est un halogénoalcane secondaire ; il peut donc subir *a priori* une SN1 ou une SN2. La SN1 est favorisée, car le carbocation intermédiaire est stabilisé par mésomérie. De plus le solvant est polaire, et le carbone portant le brome encombré. Tous ces facteurs jouent en faveur de la SN1.



Le carbocation étant plan, l'attaque de la molécule de H₂O se fait d'un côté ou de l'autre de façon équiprobable, ce qui conduit au mélange racémique du (1R)-1-phényléthan-1-ol et du (1S)-1-phényléthan-1-ol. Au fur et à mesure que le composé **D** optiquement actif est consommé, l'activité optique de la solution diminue.

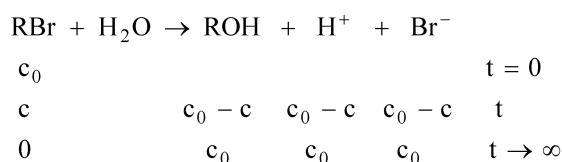
II.2.2. La réaction d'hydrolyse de RBr produit des ions H⁺ et Br⁻ :



La vitesse de la réaction est

$$v = \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = k [\text{RBr}]$$

II.2.3. Faisons un bilan de matière :



Seuls les ions contribuent à la conductivité de la solution, donc :

$$\sigma_\infty = (\lambda_{\text{Br}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0) c_0 \Rightarrow c_0 = \frac{\sigma_\infty}{\lambda_{\text{Br}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0}$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{Br}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0) (c_0 - c) \Rightarrow c = c_0 - \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Br}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0} = \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\lambda_{\text{Br}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0}$$

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = k[\text{RBr}] \Leftrightarrow \frac{dc}{dt} = -kc \Leftrightarrow \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

En remplaçant les concentrations par leurs expressions :

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma} = -kt$$

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma}$$

Si la cinétique est bien d'ordre 1, la fonction $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma}$ est une droite de pente $-k$ en fonction de t . Si ceci n'est pas vérifié, alors la cinétique n'est pas d'ordre 1.

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma}$$

II.2.4. On suit la conductance de la solution et on trace $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma}$ en fonction de t . Si on obtient une droite, on peut postuler que la cinétique est d'ordre 1. Cependant, on ne peut rien conclure sur le mécanisme de la réaction. En effet, si la réaction est bimoléculaire, on a une loi de vitesse :

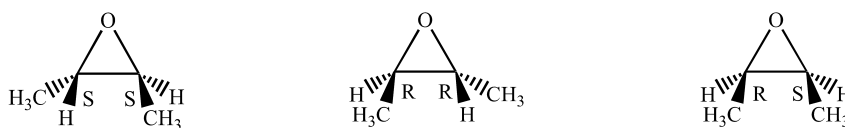
$$v = k[\text{RBr}][\text{H}_2\text{O}]$$

L'eau, étant le solvant, est en large excès et sa concentration est constante ; il y a dégénérescence de l'ordre ;

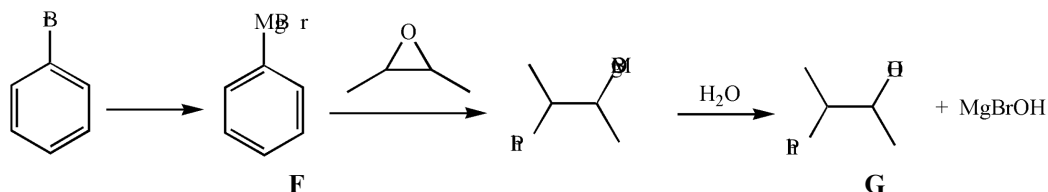
$$v = k'[\text{RBr}]$$

La cinétique est aussi d'ordre 1. Il n'est donc pas possible de trancher entre les deux mécanismes possibles.

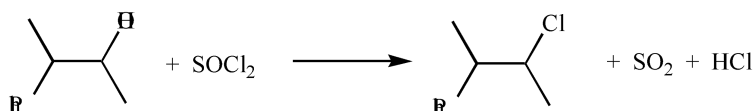
II.3.1. Il y a trois stéréoisomères : deux énantiomères trans, de configuration (RR) et (SS), et l'isomère cis qui est le composé méso.



II.3.2.



II.3.3.



S'il y a rétention de configuration, c'est que les carbones asymétriques ont la même configuration dans **G** que dans le produit final, l'ordre de priorité des substituants étant inchangée. L'énantiomère de **A** est le (2*S*, 3*S*) donc **G** est le (2*S*, 3*S*)-3-phénylbutan-2-ol.

Il faut reprendre la synthèse à l'envers pour voir quelle est la configuration des carbones de départ. On constate qu'il faut partir du composé méso (cette dernière question me paraît hors-programme) :

