

Corrigé de la composition de chimie du CAPES de sciences physiques année 2011

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez une erreur, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un `@` à la place du `#`. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

Je tiens à remercier Claire Roux, pour m'avoir signalé une coquille à la question C.II.2.1.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

Autour de la molécule de camphre

A. Extraction et synthèse du camphre

A.I. Extraction et purification du bois de camphrier

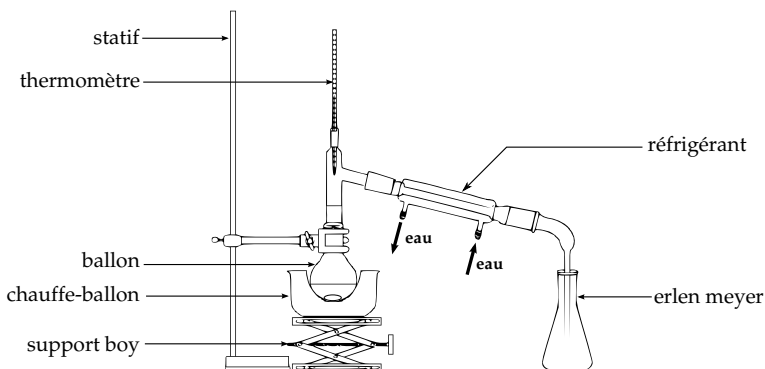
A.I.1. Généralités

A.I.1.1. Il s'agit de l'alambic.

A.I.1.2. Pour une décoction, on porte à ébullition, on maintient l'ébullition puis on filtre. On cherche à dissoudre à chaud.

Pour une infusion, on porte l'eau à ébullition puis on coupe le chauffage. On reste à ébullition uniquement un très court instant.

A.I.1.3.

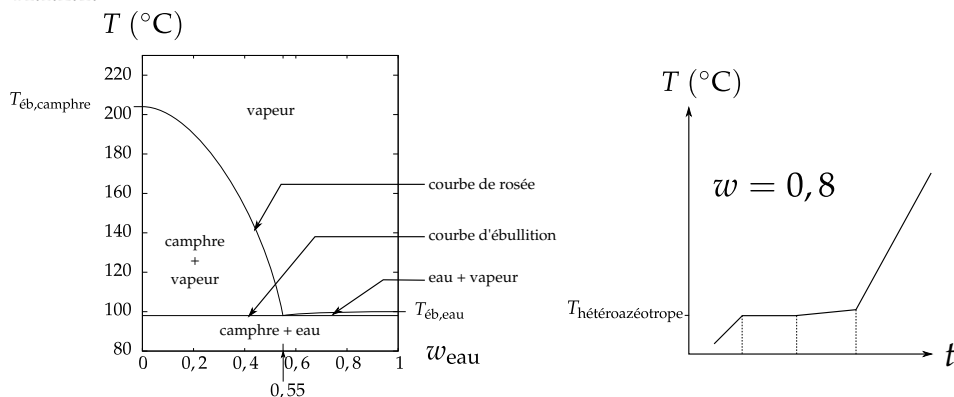


A.I.1.4. Dans un montage d'entraînement à la vapeur, la vapeur est produite dans un récipient différent de celui qui contient la substance à extraire.

A.I.1.5. On préfère l'entraînement à la vapeur lorsque l'huile essentielle à extraire se décompose facilement avec la température. Cela permet de réduire la durée pendant laquelle l'huile essentielle est chauffée.

A.I.1.6. On les voyait en seconde dans les anciens programmes.

A.I.2. Étude du diagramme binaire eau-camphre

A.I.2.1.

A.I.2.2. Voir ci-dessus.

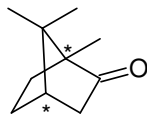
A.I.2.3. Si on voit que la température augmente rapidement, c'est que l'on quitte la zone correspondant à l'hétéroazéotrope, il faut donc rajouter de l'eau pour éviter de vaporiser l'ensemble du mélange, ce qui abaisserait le rendement et risquerait de dégrader les composés organiques.

A.I.3. Purification du camphre extrait par sublimation

A.I.3.1. On chauffe le camphre de manière à ce qu'il passe en phase vapeur (éventuellement en travaillant sous pression réduite). Les vapeurs de camphre vont ensuite se solidifier sur le doigt de glace. À la fin, il suffit de gratter le doigt pour récupérer le camphre purifié.

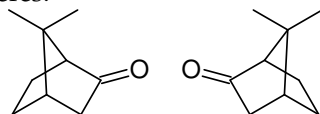
A.I.3.2. La sublimation est le changement d'état correspondant au passage de la phase solide à la phase vapeur.

A.I.3.3. En général, elle est endothermique car il faut rompre les liaisons au sein du cristal.

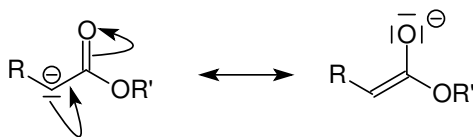
A.II. Synthèse organique du camphre racémique**A.II.1. Étude de la stéréochimie de la molécule de camphre****A.II.1.1.**

A.II.1.2. En théorie, il devrait y avoir $2^2 = 4$ stéréoisomères, cependant, la géométrie d'un des atomes de carbone fixe celle de l'autre carbone, en pratique, on aura donc uniquement deux énantiomères.

A.II.1.3. Ce sont des énantiomères.

**A.II.2. Étude de la première étape de la synthèse**

A.II.2.1. La base est stabilisée par mésomérie donc le proton est plus acide.



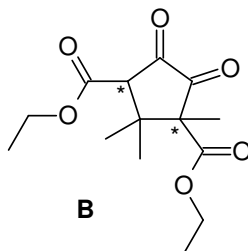
A.II.2.2. L'ion éthanolate joue le rôle de base suffisamment forte pour arracher le proton en α de l'ester.

A.II.2.3. L'éthanol joue le rôle de solvant polaire protique. De plus son utilisation en tant que solvant déplace l'équilibre acido-basique en faveur de la formation de la base.

A.II.2.4. Cf ci-dessus.

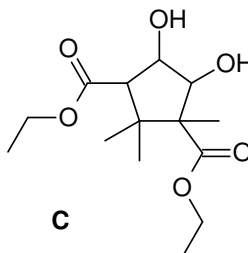
A.II.3. Étude de la deuxième étape de la synthèse

A.II.3.1. L'iodure de méthyle subit une substitution nucléophile. On déprotone préférentiellement un proton sur un des carbones marqués par une astérisque : la base est stabilisée par les deux groupements électro-attracteurs en α .



A.II.3.2. NaBH_4 est un donneur d'hydrure. On va réduire les deux cétones.

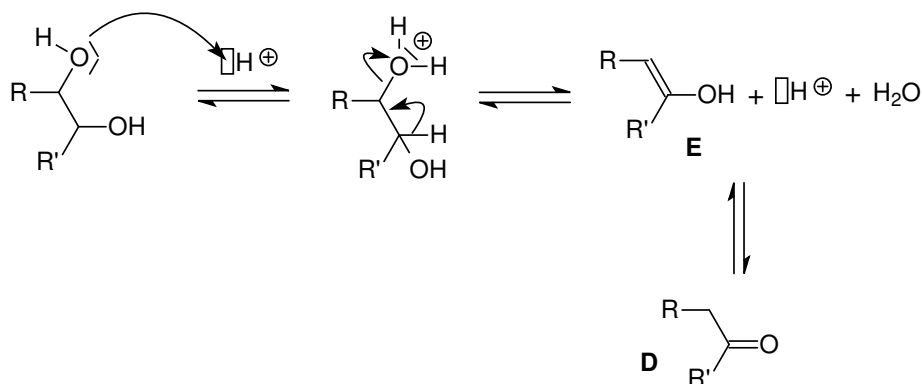
A.II.3.3.



A.II.3.4. L'acide paratoluène sulfonique car il est stabilisé par mésomérie par les deux oxygènes en α ainsi que le cycle benzénique. Il y a trois groupements électro-attracteurs pour stabiliser la base alors qu'il n'y en a aucun pour l'éthanol.

A.II.3.5. Composé E : la large bande correspond au proton porté par le groupe alcool qui peut former des liaisons hydrogènes. Pour la molécule D, le pic à 1700 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{O}$.

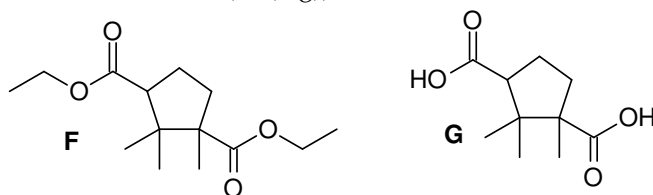
A.II.3.6.



A.II.3.7. Il s'agit d'un équilibre céto-énolique.

A.II.4. Étude de la troisième étape de la synthèse

A.II.4.1. On effectue une réduction de Wolff-Kishner (hydrazine et soude) ou une réduction de Clemmensen (Zn(Hg)) :



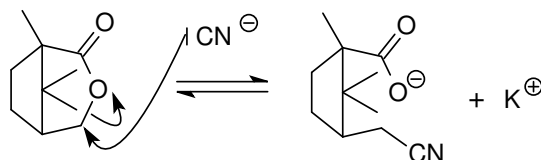
A.II.4.2. La première étape de $\text{F} \rightarrow \text{G}$ est une saponification.

A.II.4.3. L'étape a lieu en milieu basique car on déplace l'équilibre en faveur du carboxylate.

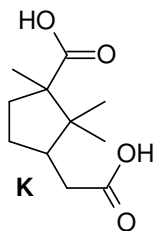
A.II.5. Étude de la quatrième étape de la synthèse

A.II.5.1. La molécule **H** est un anhydride d'acide.

A.II.5.2.

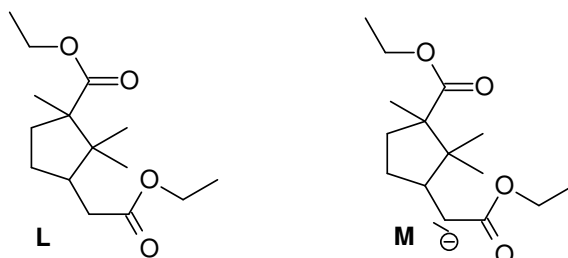
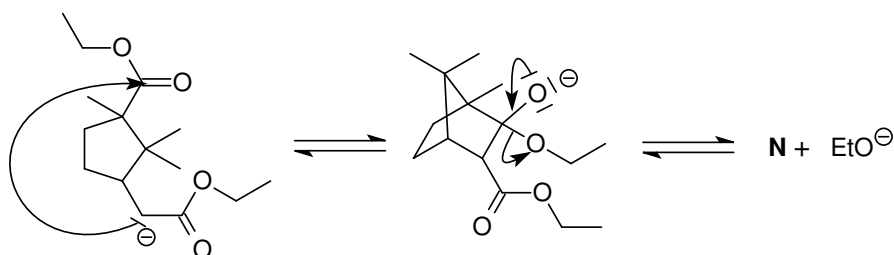


A.II.5.3.

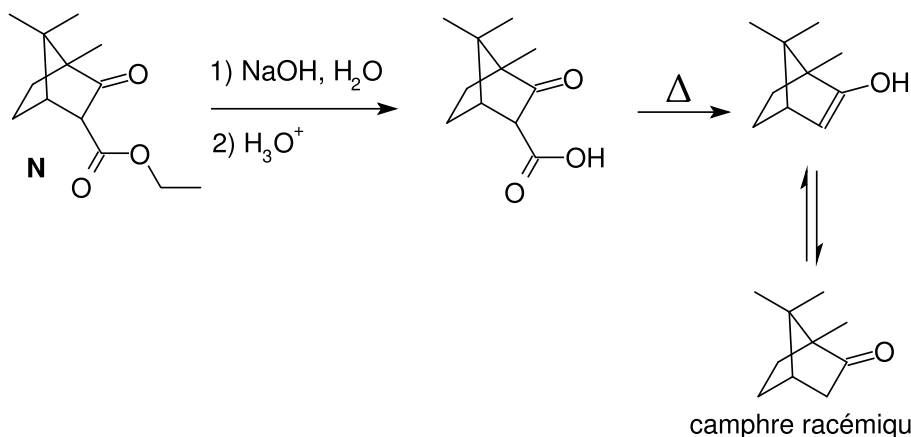


A.II.6. Étude de la cinquième étape de la synthèse

A.II.6.1.

**A.II.6.2.**

A.II.6.3. On fait une saponification suivi d'une décarboxylation qui est rendue possible par la présence de la cétone en β .



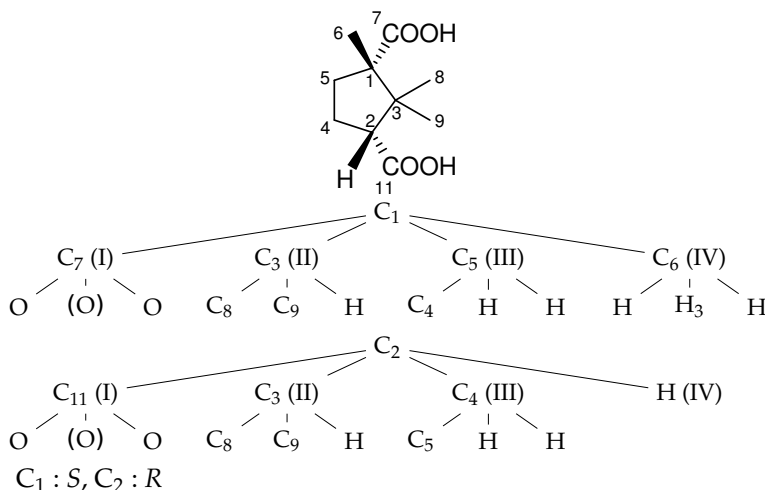
A.II.6.4. En faisant réagir le camphre racémique avec une molécule chirale (provenant du *pool* chiral par exemple) on peut former des cristaux ayant des propriétés différentes car les interactions faibles seront différentes. (L'idéal est de former un conglomerat.) On peut alors séparer les deux composés.

A.III. Utilisation du (+)-camphre comme source d'auxiliaire chiral

A.III.1. Étude de la synthèse de l'acide (-)-camphorique

A.III.1.1. C'est Louis Pasteur en 1848 qui dédouble des sels de tartrates. Il a pu constater une hémiedrie pour les cristaux de tartrates qui forment des conglomerats. Il a ensuite montré que les solutions issues de chacun des types de cristaux avait un pouvoir rotatoire spécifique opposé.

A.III.1.4.



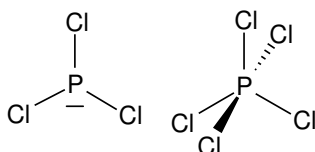
A.III.2. Étude de la chloration de l'acide (-)-camphorique

A.III.2.2. P : $\underbrace{(1s)^2(2s)^2(2p)^6}_{\text{électrons de cœur}} \underbrace{(3s)^2(3p)^3}_{\text{électrons de valence}}$

A.III.2.4. Il est sur la troisième ligne (la dernière couche occupée est la troisième). Il est dans la colonne des pnictogènes (colonne 15). Il est également dans le bloc p car il a des électrons p dans sa couche de valence.

A.III.2.5. Dans PCl_3 oui, dans PCl_5 : non, il a alors 10 électrons qui l'entoure. Cela est dû au fait que ses orbitales p soient plus diffuses, on peut donc mettre plus d'atomes.

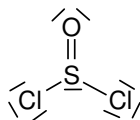
Remarque : On dit souvent que cela est possible grâce aux orbitales d plus proches en énergie, mais des calculs poussés montrent que celles-ci ne sont pas beaucoup mises à contribution.



A.III.3. Étude du chlorure de (+)-(1*R*,4*S*)-camphanoyle

A.III.3.1. SOCl_2 est le chlorure de thionyle.

A.III.3.2. L'atome de soufre central a une géométrie de pyramide trigonale (AX_3E en VSEPR).



A.III.3.3. On forme un chlorure d'acide.

A.III.3.4. On obtient de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de soufre.

A.III.3.5. Non, ce n'est pas contradictoire car le pouvoir rotatoire peut changer de signe si on change les substituants.

B. Le camphre comme intermédiaire de synthèse**B.I. Étude de la synthèse organique**

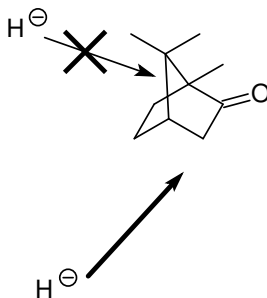
B.I.1. Des isomères sont des composés ayant la même formule brute mais une topologie différente.

B.I.2. Ce sont des diastéréoisomères car un seul des carbones asymétriques change de configuration.

B.I.3. NaBH_4 est le borohydrure de sodium (ou tétrahydruroborate de sodium).

B.I.4. La première réaction est une oxydation. Le carbone est au degré I dans le bornéol et au degré II dans le camphre.

B.I.5. L'hydrogénation a lieu selon l'angle de Bürgi-Dunitz (environ 105°). Dans le cas du camphre, la face *exo* est encombrée, c'est donc le produit issu de l'attaque en *endo* qui est majoritaire.



B.I.6. La transmittance est définie comme suit : $\mathcal{T} = \frac{I}{I_0}$ avec I_0 est l'intensité de la radiation incidente.

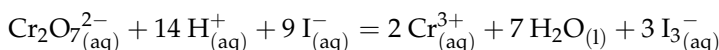
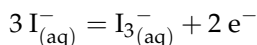
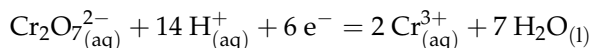
B.I.7. On voit que sur pastille de KBr le massif correspondant à la vibration de la liaison OH est beaucoup plus large, ce qui indique qu'il y a plus de liaisons hydrogène que dans le tétrachlorométhane.

B.II. Étude du dichromate de potassium comme étalon primaire

B.II.1.

$$C_0 = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V} = \frac{m_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \frac{1}{V} = \frac{0,2207}{294,2} \frac{1}{50,00 \cdot 10^{-3}} = 1,500 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

B.II.2.



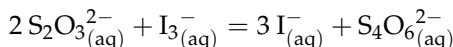
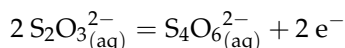
B.II.3.

B.II.3.1. On en déduit qu'il faut une molécule de dichromate pour former 3 molécules de diiode.

B.II.3.2. Non car elle est apolaire aprotique. En pratique on forme l'ion I_3^- .

B.II.4.

B.II.4.1.



B.II.4.2. La réaction doit être quantitative et rapide à l'échelle de la technique qui sert à suivre le dosage.

B.II.4.3.

$$K = \exp \left(\frac{2\mathcal{F} \left(E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ \right)}{RT} \right) = \exp \left(\frac{2 \times 96500 (0,80 - 0,62)}{8,314 \times 298} \right) \\ = 1,23 \cdot 10^6$$

La constante d'équilibre est très grande.

B.II.5. À l'équivalence, la quantité de réactif titrant introduite est égale à celle du réactif présent initialement. Ils sont introduits en quantité stœchiométrique.

B.II.6.

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \Longleftrightarrow 3C_0V = \frac{CV_E}{2}$$

B.II.7.

B.II.7.1. Les espèces au degré d'oxydation le plus élevé sont en haut du diagramme et les espèces les plus basiques sont à droite. Il faut placer I^- , I_2 , IO_3^- . Le domaine I correspond à I^- , le domaine II correspond à I_2 , le domaine III correspond à IO_3^- .

B.II.7.2. Segment AB : $2 \text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

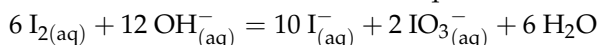
$$E = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) = 0,62 + 0,03 = 0,65 \text{ V}$$

Segment BC : $6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{I}_{2(\text{aq})} = 2 \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} + 10 \text{e}^- + 12 \text{H}^+_{(\text{aq})}$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) \\ &= 1,19 + \frac{0,06}{10} \times -1 - 0,06 \times \frac{6}{5} \text{pH} \\ &= 1,184 - 0,06 \times \frac{6}{5} \text{pH} \end{aligned}$$

B.II.7.3. On cherche l'intersection des deux droites : $\frac{0,65 - 1,184}{-0,072} = 7,4$ Le point B a donc pour coordonnées : (0,65,7,4).

B.II.7.4. Le diiode se dismuté en milieu basique :



B.II.7.5. On ajoute de l'acide sulfurique pour éviter la dismutation du diiode.

B.II.8. Nocif pour l'environnement, comburant, toxique.

B.II.9. R : risques, S : sécurité.

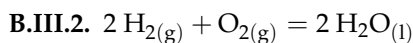
B.II.10. Erreur systématique : mauvais étalonnage des appareils de mesure.

Erreur aléatoire : Erreurs dues à l'expérimentateur, pesées, lecture etc..

B.II.11. ATTENTION

B.III. Étude de la pile à combustible

B.III.1. Il s'agit de Volta en 1800 avec un empilement de disques zinc/cuivre séparés par de la saumure.

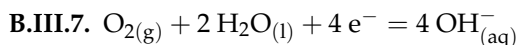


B.III.3. Les conditions standard sont celles où la pression est égale à 1 bar, la température n'étant pas forcément fixée. Les conditions normales correspondent en plus à $T = 0^\circ \text{C}$ et les conditions ordinaires à $T = 25^\circ \text{C}$.

B.III.4. La force électromotrice est égale à la différence des potentiels des deux couples : 1,23 V.

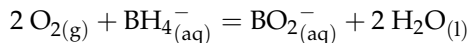
B.III.5. Une liaison covalente est une liaison dans laquelle il y a un partage des densités électroniques contribuant à la liaison.

B.III.6. La principale forme du bore dans la nature est le borax (une forme de borate).



B.III.8. Il y a oxydation du borohydrure à l'anode (pôle négatif) et réduction du dioxygène à la cathode (pôle positif). (On peut comparer qualitativement les potentiels standard en cas de doute)

B.III.9.



B.III.10. ATTENTION

B.III.11. ATTENTION

B.III.12. ATTENTION

C. Utilisation du camphre

C.I. Détermination de la masse molaire de molécules par cryoscopie

C.I.1. $x_c^s = 1$

$$\text{C.I.2. } x_c^l = \frac{n_c}{n_c + n_n} = \frac{\frac{m_c}{M_c}}{\frac{m_c}{M_c} + \frac{m_n}{M_n}}$$

$$\text{C.I.3. } \mu_l = \mu_l^\circ + RT \ln(x_c^l) \\ \mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln(x_c^s)$$

C.I.4. Pour le corps pur, ils sont égaux.

$$\text{C.I.5. } \mu_l^\circ - \mu_s^\circ = \Delta_r G_{\text{fusion}}^\circ$$

$$\text{C.I.6. } \mu_s = \mu_l \Leftrightarrow -RT \ln(x_c^l) = \Delta_r G_{\text{fusion}}^\circ$$

C.I.7. On intègre la relation :

$$\frac{d \frac{\Delta_r G_{\text{fusion}}^\circ}{T}}{dT} = -R \frac{d \ln(x_c^l)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{T^2}$$

$$R \int_{x=1}^{x=x_c^l} \ln x' dx' = \int_{T=T_{\text{fus}}}^T \frac{dT'}{T'^2}$$

$$\ln(x_c^l) = -\frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) \quad (1)$$

$$x_c^l = \exp \left(-\frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) \right) = \exp \left(-\frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T \times T_{\text{fus}}} \right)$$

C.I.8. On suppose $x_n^l \ll 1$ dans la relation (1), en faisant un développement limité à l'ordre 1 :

$$\ln(1 - x_n^l) \approx -x_n^l = -\frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}^2}$$

$$\Delta T = x_n^l \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ} \approx \frac{\frac{m_n}{M_N}}{\frac{m_c}{M_c}} \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}$$

On a la forme souhaitée avec K qui est une grandeur qui ne dépend que du solvant :

$$K = \frac{M_c RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}$$

C.I.9. A.N. :

$$M_n = \frac{K m_n}{m_c \Delta T} = \frac{37,7 \cdot 10^3 \times 1,00}{100 \times 2,945} = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : On est très proche de la valeur tabulée qui est de 128,1705 g.mol⁻¹.

C.II. Le camphre : un adjuvant chimique

C.II.1. Synthèse de la nitroglycérine

C.II.1.1. On qualifie l'acide nitrique avec une concentration supérieure à 86% de fumant car il y a alors dégagement de dioxyde d'azote qui est roux.

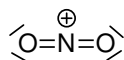
C.II.1.2.

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{d \times \%(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V} = \frac{1,83 \times 0,94}{98 \times 10^{-3}} = 17,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C.II.1.3.



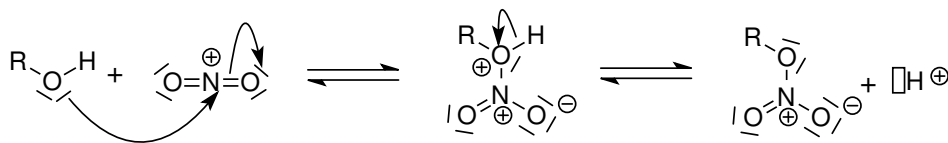
C.II.1.4.



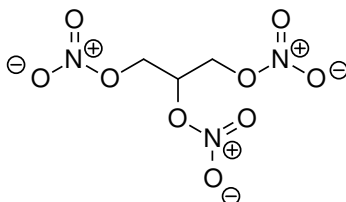
C.II.1.5. L'ion nitronium est de type AX₂ linéaire.

C.II.1.6. Le dioxyde de carbone est isoélectronique de l'ion nitronium.

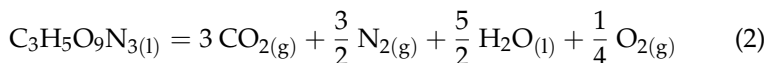
C.II.1.7.



C.II.1.8.



C.II.2. Décomposition de la balistite et de la nitroglycérine stabilisée par le camphre

C.II.2.1.**C.II.2.2.**

$$\begin{aligned} \Delta_r H_2^\circ &= -\Delta_f H^\circ \left(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_{3(l)} \right) + 3\Delta_f H^\circ \left(\text{CO}_{2(g)} \right) + \frac{5}{2} \Delta_f H^\circ \left(\text{H}_2\text{O}_{(l)} \right) \\ &= 370,9 - 3 \times 393,5 - \frac{5}{2} \times 285,8 = -1524 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

C.II.2.3.

$$\begin{aligned} \Delta_r S_2^\circ &= 3S^\circ \left(\text{CO}_{2(g)} \right) + \frac{3}{2} S^\circ \left(\text{N}_{2(g)} \right) + \\ &\quad \frac{5}{2} S^\circ \left(\text{H}_2\text{O}_{(l)} \right) + \frac{1}{4} S^\circ \left(\text{O}_{2(g)} \right) - S^\circ \left(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_{3(l)} \right) \\ &= 3 \times 213,8 + \frac{3}{2} \times 191,6 + \frac{5}{2} \times 69,95 + \frac{1}{4} \times 205,2 - 545,9 \\ &= 609,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

C.II.2.4.

$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ = -1524 - 609,0 \cdot 10^{-3} \times 298 = -1705,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C.II.2.5.

$$K_2^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{1705,5 \cdot 10^3}{8,31 \times 298} \right) = 10^{299} \gg 1$$

C.II.2.6. L'équilibre est très largement favorisé en faveur des produits car on produit énormément de moles de gaz à partir de très peu de matière.

C.II.2.7. Hausse de température : la réaction est très exothermique, on va favoriser le sens endothermique, donc le sens inverse.

Hausse de pression : On produit énormément de moles de gaz à partir d'une mole de liquide, d'après le Loi de Le chatelier, on va favoriser le sens indirect.

C.II.2.8. Dans l'approximation d'Ellingham on considère que : $\int \Delta_r C_p^\circ dT$ est négligeable devant $\Delta_r H^\circ$ et que $\int \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$ est négligeable devant $\Delta_r S^\circ$. On a alors $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.

C.II.2.9. En augmentant la température, d'après le principe de Le Chatelier, on déplace la réaction dans le sens endothermique, donc on diminue la valeur de K .

C.II.2.10.

$$\frac{d \ln (K_2)}{dT} = \frac{\Delta_r H_2^\circ}{RT^2}$$

$$\ln \left(\frac{K_2(T_2)}{K_2(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H_2^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{-1524 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{320} \right) = -42,3$$

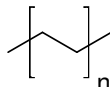
$$K_2(T_2) = 2,81 \cdot 10^{283}$$

C.II.3. Utilisation de camphre comme adjuvant dans la nitrocellulose

C.II.3.1. Définition générales sur les polymères

C.II.3.1.a. Une macromolécule est une molécule ayant une masse molaire très élevée (au moins de l'ordre du kg.mol^{-1}).

C.II.3.1.b. Le motif est l'unité répétitive la plus simple issue du monomère se répétant au sein du polymère. Il est représenté entre crochets.



Le monomère est la molécule qui permet de constituer le polymère ; ici, c'est l'éthylène C_2H_4 . Le polymère est la macromolécule complète représentée schématiquement ci-dessus.

C.II.3.1.c. C'est un polymère semi-naturel car il est dérivé de la cellulose qui est un polymère naturel.

C.II.3.1.d. Un polymère thermoplastique est un polymère qui se ramollit de manière réversible quand on le chauffe (il redurcit après refroidissement)

Un polymère thermodurcissable est un polymère qui devient plus dur sous l'action de la chaleur, en général parce qu'on augmente sa réticulation.

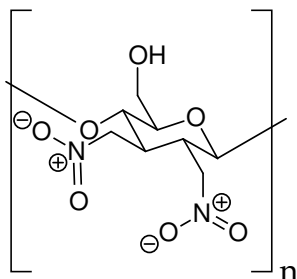
C.II.3.1.e. La température de transition vitreuse est la température (où la zone de température) à laquelle le matériau passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux.

C.II.3.2. Synthèse de la nitrocellulose

C.II.3.2.a. La notation β fait référence à la position de l'oxygène entre les deux motifs sur le carbone anomérique. Ici, l'oxygène qui forme la liaison est au dessus du plan moyen du cycle (en position équatoriale) c'est pourquoi la liaison est β . La notation D fait référence au fait que la molécule soit dextrogyre.

C.II.3.2.b. n correspond à l'indice de polymérisation (le nombre de fois où le motif est répété).

C.II.3.2.c.



C.II.3.2.d. Le motif de la nitrocellulose a pour formule : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_2$ on donc au plus :

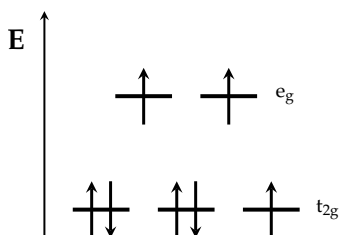
$$w_{N,\max} = \frac{2M_N}{6M_C + 8M_H + 9M_O + 2M_N} = \frac{2 \times 14}{6 \times 12 + 8 + 9 \times 16 + 2 \times 14} = 11,1\%$$

Si toute la cellulose est doublement nitré, on a au plus 11,1% en masse d'azote.

C.III. Étude de la vitamine B12, produit dérivé du (+)-camphre

C.III.1. Étude de quelques complexes de cobalt

- C.III.1.1.** Complexe : Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux. On peut aussi utiliser comme définition plus restrictive que c'est une association acide-base de Lewis.
- C.III.1.2.** Pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, on a un complexe de géométrie octaédrique. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ peut avoir une géométrie tétraédrique ou plan carré.
- C.III.1.3.** Le complexe hexaaquacobalt(II) absorbe dans le vert, il apparaîtra donc dans sa couleur complémentaire : le rouge/rose.
Le complexe tétrachlorocobaltate(II) absorbe dans le rouge, il apparaîtra donc bleu/violet.
- C.III.1.4.** $E = \frac{hc}{\lambda}$. Plus λ est faible, plus la transition est énergétique. C'est donc le complexe A qui a la transition la plus énergétique dans le domaine du visible.
- C.III.1.5.** $\text{Co} : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$
 $\text{Co}^{2+} : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7$
- C.III.1.6.** Les électrons placés dans les orbitales d vont plus ou moins ressentir les charges ponctuelles en fonction de la topologie de l'orbitale considérée.
- C.III.1.7.**



- C.III.1.8.** Δ_O est l'écart énergétique entre les orbitales t_{2g} et e_g .
- C.III.1.9.** On peut supposer que la transition électronique correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g et que cette transition a un coût énergétique égal à Δ_O .

Remarque : C'est faux en toute rigueur, il faudrait considérer également la répulsion électronique.

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{540 \cdot 10^{-9} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,3 \text{ eV}$$

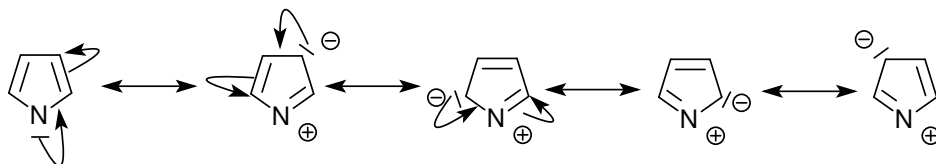
C.III.1.10. La force du champ des ligands dépend de la géométrie et de la nature du ligand, qui sont toutes deux différentes ici. Les niveaux électroniques sont donc à des énergies différentes ce qui change la couleur des complexes.

C.III.2. Étude de la corrine : molécule complexant l'élément cobalt dans la vitamine B12

C.III.2.1. Un système est aromatique s'il a $4n + 2$ électrons π .

C.III.2.2. Ici, le doublet libre de l'azote contribue à l'aromaticité du système, il y a donc $4 + 2$ électrons π , le système est aromatique.

C.III.2.3.



C.III.2.4. Le doublet du pyrrole contribuant à l'aromaticité, il est peu nucléophile.

C.III.2.5. Il y a 14 électrons π dans la corrine. Elle est donc aromatique, mais beaucoup moins qu'une porphyrine car l'aromaticité est coupée au niveau de la jonction ou il manque la jonction méthylène.

C.III.3. Étude des propriétés complexantes du cobalt vis-à-vis d'un gaz : le dioxygène

C.III.3.1. Conditions CNTP : pression égale à 1 atm (1,013 bar) et température égale à 0 °C.

C.III.3.2. $v = k[\text{Co(salen)}]^\alpha [\text{DMF}]^\beta [\text{O}_2]^\gamma$

C.III.3.3. Ici, on travaille en excès de DMF et de dioxygène, il y a **dégénérescence d'ordre**.

$$v = k_{\text{app}}[\text{Co(salen)}]^\alpha$$

C.III.3.4.

C.III.3.4.a.

$$n(0) = \frac{m}{M(\text{Co(salen)})} = \frac{0,070}{325} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

C.III.3.4.b.

$$n(t) = n(0) - 2 \underbrace{\frac{V(0) - V(t)}{V_m}}_{\xi}$$

C.III.3.5. On trace $\ln(V(0) - V(t'))$ en fonction de $t' = t - 6 \text{ min}$.

C.III.3.6. **ATTENTION**

C.III.3.7.

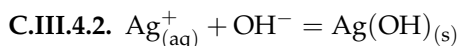
$$n_{\text{O}_2, \text{abs}} = \frac{V(0) - V(11 \text{ min})}{V_m} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$x = \frac{n_{\text{O}_2, \text{abs}}}{n(0)} = \frac{0,89}{2,15} = 0,41$$

C.III.3.8. La valeur théorique est de 0,5, l'absorption du dioxygène n'est pas complète.

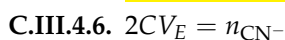
C.III.3.9. La différence peut venir de l'équilibre entre la forme active et la forme inactive du dimère de Co(salen).

C.III.4. Application de l'hydroxocobalamine ou vitamine B12a, lorsque $R = OH$, pour la détoxification des ions cyanures



C.III.4.4. C'est le complexe AgI qui coloré jaune qui se forme à l'équivalence car il y a complexation compétitive.

C.III.4.5. **ATTENTION**



Il y a donc $m_{CN^-} = n_{CN^-} \times M(CN^-) = 2CV_E M(CN^-) = 2 \times 6,0 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-2} \times 26 = 780 \cdot 10^{-5}$ g de cyanure dans 50 g de manioc.

Cela correspond à 156 mg de cyanure par kilogramme de manioc.

FIN DE L'ÉPREUVE