ministère Éducation nationale

EBE PHC 2
Repère à reporter sur la copie

SESSION 2009

CONCOURS EXTERNE DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS CERTIFIÉS ET CONCOURS D'ACCÈS À LA LISTE D'APTITUDE

Section : PHYSIQUE ET CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE AVEC APPPLICATIONS

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Quelques Prix NOBEL de Chimie.

Cette épreuve est consacrée à l'étude de quelques grands travaux récompensés par l'obtention du Prix NOBEL de chimie.

Elle est constituée de deux grandes parties portant respectivement sur **l'hydrogénation catalytique des alcènes** et sur **la synthèse totale**.

PARTIE I : Prix Nobel et l'hydrogénation catalytique des alcènes :

A. Généralités sur les hydrogénations.
B. Le nickel de SABATIER (Prix NOBEL en 1912).
C. Le catalyseur de WILKINSON (Prix NOBEL en 1973).
D. L'hydrogénation asymétrique (KNOWLES et NOYORI, Prix NOBEL en 2001).

PARTIE II : Synthèse totale et prix Nobel :

A. Étude de l'étape 1 : réaction de DIELS-ALDER (Prix NOBEL en 1950).
B. Étude de l'étape 2 : réaction de WITTIG (Prix NOBEL en 1979).
C. Étude de l'étape 3 : réduction des carbonyles par $NaBH_4$ (BROWN ; Prix NOBEL en 1979).

Les deux parties ainsi que leurs sous-parties sont totalement indépendantes.

Notations et données numériques

Dans toutes les questions, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles.
Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse et les valeurs des activités des espèces en solution seront assimilées aux valeurs des concentrations exprimées en $mol.L^{-1}$.
On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
Pression standard : $p° = 1bar = 10^5\ Pa$
Concentration de référence : $C° = 1\ mol.L^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Constante de PLANCK : $h = 6{,}63.10^{-34}\ J.s$
Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00.10^8\ m.s^{-1}$
Facteur de conversion : $1\ eV = 1{,}6.10^{-19}\ J$
$RT/F.\ln(x) = 0{,}060 \log(x)$

Les autres données numériques sont données, lorsque nécessaire, au début de chaque partie.

PARTIE I : PRIX NOBEL ET HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCÈNES

L'hydrogénation des alcènes est d'une grande importance pour la synthèse organique et ses applications industrielles.

À température ambiante et pression atmosphérique, le dihydrogène ne réagit pas avec les alcènes à une vitesse appréciable. En revanche, divers métaux de transition peuvent catalyser la réaction, qui devient alors très rapide.

Nous étudierons la réduction catalysée par du nickel métallique finement divisé (P. SABATIER, Prix NOBEL de chimie en 1912), puis par des complexes du rhodium (G. WILKINSON, Prix NOBEL de chimie en 1973) et enfin nous verrons que cette hydrogénation catalytique peut parfois être stéréosélective (W. S. KNOWLES et R. NOYORI, Prix NOBEL de chimie en 2001).

A. GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDROGÉNATIONS

1. Les catalyseurs d'hydrogénation.

I.A.1.1. Donner la définition d'un *catalyseur*.

I.A.1.2. Donner le diagramme d'énergie potentielle d'une réaction **A** → **B** (supposée élémentaire et endothermique) non catalysée, et la même réaction catalysée.
Y faire apparaitre le (ou les) état(s) de transition, le (ou les) intermédiaire(s) réactionnel(s) ainsi que les différentes grandeurs énergétiques.
Sur ce type de diagramme, on met souvent en abscisse *CR*, que signifie *CR* ?

I.A.1.3. L'utilisation du Nickel de SABATIER comme catalyseur implique un processus hétérogène.

I.A.1.3.a. Définir la catalyse hétérogène et rappeler les principales étapes d'un mécanisme en catalyse hétérogène.

I.A.1.3.b. Le nickel est un métal de transition, qu'est-ce qu'un *métal de transition* ?

I.A.1.4. Le catalyseur de WILKINSON est un complexe de métal de transition soluble dans le milieu réactionnel.

I.A.1.4.a. Expliquer pourquoi l'utilisation de ce catalyseur implique une catalyse homogène.

I.A.1.4.b. Définir la notion de *complexe*.

2. Les alcènes.

L'éthène (ou éthylène) et le propène sont les alcènes les plus produits industriellement (leurs productions mondiales sont respectivement d'environ 80 et 40 millions de tonnes par an). Ceci s'explique par leur rôle de précurseurs de polymères, matériaux omniprésents et indispensables dans la vie quotidienne moderne.

I.A.2.1. Comment l'éthène et le propène sont-ils obtenus dans l'industrie ?

I.A.2.2. La polymérisation par **voie radicalaire** de l'éthène fournit environ la moitié du tonnage mondial de polyéthylène. Le polyéthylène obtenu par cette méthode n'est pas entièrement linéaire mais légèrement ramifié, il est appelé « polyéthylène basse densité » ou PEBD.

I.A.2.2.a. Quels sont les noms des différentes étapes de ce mode de polymérisation ?
I.A.2.2.b. Comment expliquer l'apparition des ramifications ?

I.A.2.3. L'autre moitié de la production mondiale de polyéthylène est obtenue par polymérisation **par coordination**.
Cette polymérisation s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique sur un catalyseur à base d'aluminium et de titane. Mis au point dans les années 50 par K. ZIEGLER et G. NATTA, ce catalyseur eut un impact scientifique et économique si important qu'il leur a valu l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1963.
Le polyéthylène obtenu est parfaitement linéaire, il est nommé « polyéthylène haute densité » ou (PEHD).

I.A.2.3.a. Dans le cas du PEBD et du PEHD, justifier l'influence de la structure sur la densité.
I.A.2.3.b. Le propène est aussi polymérisé par catalyse de coordination, et le polypropylène obtenu est isotactique. Que signifie le terme *isotactique* ?

3. L'atome d'hydrogène et le dihydrogène.

I.A.3.1 L'atome d'hydrogène.

L'hydrogène est le plus léger des éléments. Il occupe la première case de la classification périodique. À l'état naturel, il est formé de trois isotopes stables.

I.A.3.1.a. Donner la définition des termes *élément* et *isotope*.
Donner les trois isotopes de l'hydrogène, indiquer leurs noms et préciser la composition de leurs noyaux.
Citer une utilisation courante des isotopes en chimie.

I.A.3.1.b. L'énergie de l'atome d'hydrogène est donnée par : $E_n = \frac{-E_0}{n^2}$ (en eV).
Que représente E_0 ? Quelle est sa valeur ?
Comment appelle-t-on le nombre n et quelles valeurs peut-il prendre ?

I.A.3.2. La molécule de dihydrogène.

I.A.3.2.a. Donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule H_2, en indiquant les orbitales atomiques de base, le nom des orbitales moléculaires obtenues, leur représentation, leur position énergétique relative et leur remplissage électronique.
I.A.3.2.b. Justifier l'existence de la molécule de H_2 et la non-existence de la molécule de He_2.

B. LE NICKEL DE SABATIER

Dès 1897, P. SABATIER étudie la réaction entre le dihydrogène et l'éthylène sur le nickel, le cobalt et le fer fraîchement réduits avant emploi et maintenus à 300°C. Il obtient à chaque fois un gaz renfermant une forte proportion d'éthane, et constate que le métal ne s'altère pas et qu'il peut être utilisé indéfiniment.
Puis s'intéressant plus en détail à l'action du nickel, il note son action catalytique, et propose une méthode permettant d'obtenir du nickel pur et finement divisé : le « nickel de SABATIER ».

Ce catalyseur est obtenu en deux étapes, à partir du ***carbonate de nickel*** *:*

Étape 1 : *dissociation thermique du carbonate de nickel :* $NiCO_{3(s)} = NiO_{(s)} + CO_{2(g)}$ **(1)**

Étape 2 : *réduction de l'oxyde de nickel :* $NiO_{(s)} + H_{2(g)} = Ni_{(s)} + H_2O_{(g)}$ **(2)**

1. Étude thermodynamique de l'étape 1.

On donne à 298 K :

Composé	$NiO_{(s)}$	$NiCO_{3(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H°$ / kJ.mol^{-1}	– 240	– 680	– 393
$S°$ / J.mol^{-1}.K^{-1}	38	118	214

I.B.1.1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction **(1)** à 298 K puis en déduire la valeur de la constante de l'équilibre **(1)**, notée K_1, à 298 K.

I.B.1.2. Si on se place dans les conditions standard en présence de $NiCO_{3(s)}$ et $NiO_{(s)}$, quel est le sens d'évolution spontanée du système ?

I.B.1.3. Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre **(1)** est déplacé lors d'une augmentation de pression à température constante, le système étant fermé.

I.B.1.4. Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre **(1)** est déplacé lors d'une élévation de température à pression constante, le système étant fermé.

2. Étude thermodynamique de l'étape 2 (indépendamment de l'étape 1).

I.B.2.1. Définir la variance d'un système physico-chimique. Calculer la variance du système réactionnel **(2)** à l'équilibre.

I.B.2.2. À 573 K, la constante de l'équilibre **(2)** vaut $K_2 = 530$. Déterminer les valeurs des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre, si on maintient la température et la pression totale constantes ($T = 573$ K et $P_{tot} = 1{,}5$ bar).

Tournez la page S.V.P.

3. Étude du précurseur : le carbonate de nickel $NiCO_3(s)$.

On donne à 298 K :

$$pK_{a1}\ (CO_{2(aq)}/HCO_3^-) = 6,3 \qquad pK_{a2}\ (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3.$$

Le précurseur utilisé lors de la préparation du nickel de SABATIER est du carbonate de nickel, $NiCO_{3(s)}$.
C'est un sel peu soluble dont le produit de solubilité est K_s tel que : $pK_s\ (NiCO_{3(s)}) = 8,2$ à 298 K.
On se propose d'étudier l'influence du pH sur sa solubilité ainsi que les propriétés acido-basiques des ions carbonate.
On considérera dans toute cette partie que l'hydroxyde de nickel ne précipite pas.

I.B.3.1. Calculer la solubilité S (en $mol.L^{-1}$) du carbonate de nickel dans une solution dont le pH est fixé à 12.

I.B.3.2. Soit S' la solubilité du carbonate de nickel dans une solution dont le pH est maintenu à 12 et qui contient 0,50 $mol.L^{-1}$ d'ions nickel.

I.B.3.2.a. Comparer qualitativement S et S'. Justifier.

I.B.3.2.b. Calculer S'.

I.B.3.3. On ajoute un acide fort dans une solution de carbonate de nickel.

I.B.3.3.a. Expliquer qualitativement l'évolution de la solubilité de $NiCO_3$ lorsque le pH diminue (on supposera qu'il n'y a pas de dégagement de $CO_{2(g)}$).

I.B.3.3.b. Montrer que la solubilité S du carbonate de nickel en solution aqueuse est donnée par la relation :

$$\boxed{S^2 = K_s\left(1+\frac{h}{K_{a2}}+\frac{h^2}{K_{a2}.K_{a1}}\right)} \text{ en posant } h = [H_3O^+].$$

I.B.3.3.c. La courbe $pS = -\log(S)$ en fonction du pH est représentée en **ANNEXE 1**.
Retrouver les pentes des portions de droites notées **a**, **b** et **c**.

I.B.3.4. La précipitation d'un sel peu soluble contenant des ions carbonate intervient aussi lorsque l'eau de chaux se trouble.

I.B.3.4.a. Comment fabrique-t-on l'eau de chaux ? Quels ions contient-elle ?

I.B.3.4.b. Que met-on en évidence lors du trouble ? Quelle est la formule chimique du précipité ?

I.B.3.5. Dosage pH-métrique des ions carbonate.
On se propose de réaliser le titrage pH-métrique d'une solution contenant les ions carbonate à la concentration C_b inconnue. Le volume de prise d'essai est $V_b = 10,0$ mL, la solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,160\ mol.L^{-1}$.
On donne en **ANNEXE 2** la courbe $pH = f(V)$ où V désigne le volume d'acide chlorhydrique versé ainsi que les courbes de distribution des espèces acido-basiques : $CO_{2(aq)}$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$, $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$.

I.B.3.5.a. Faire un schéma légendé du montage expérimental pour réaliser ce titrage. Préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées.

I.B.3.5.b. Attribuer chaque courbe de distribution (numérotées de 1 à 3) à une espèce acido-basique.
Retrouver les valeurs des pK_a du dioxyde de carbone dissous. Justifier la réponse.

I.B.3.5.c. Écrire les réactions prépondérantes successives lors de l'ajout d'acide chlorhydrique.

I.B.3.5.d. Définir l'équivalence d'un dosage.

I.B.3.5.e. Déterminer graphiquement, en expliquant la démarche, la valeur de chacun des deux volumes équivalents V_1 et V_2 sur l'**ANNEXE 2 (à rendre avec votre copie).**
En utilisant le deuxième volume équivalent V_2, calculer la valeur de C_b.

I.B.3.5.f. Retrouver par le calcul le pH initial de la solution d'ions carbonate de concentration C_b. Préciser les approximations faites et indiquer comment vérifier leur validité.

I.B.3.5.g. Retrouver par le calcul la valeur du pH à la première équivalence du dosage. Préciser les approximations faites ; on ne demande pas de les vérifier.

4. Le nickel de RANEY.

En 1926, M. RANEY développe un nouveau catalyseur à base de nickel : « le nickel de RANEY ». Il s'est vite avéré beaucoup plus efficace que le nickel de SABATIER. Même si l'appellation est courante, c'est une marque déposée, le terme utilisé généralement est « nickel spongieux ».

I.B.4.1. Stéréochimie de l'hydrogénation des alcènes sur le nickel de RANEY®.

Donner la formule du (ou des) produit(s) obtenu(s) lors de l'hydrogénation catalytique sur du nickel de RANEY® du (*E*)-3,4-diméthylhex-3-ène. Justifier la réponse en précisant le déroulement stéréochimique de l'hydrogénation des alcènes avec ce catalyseur.
Préciser les descripteurs stéréochimiques (configurations absolues) des éventuels atomes de carbone asymétriques du (ou des) produit(s) obtenu(s).

I.B.4.2. Hydrogénation catalytique des alcynes.

I.B.4.2.a. Quel est le produit d'hydrogénation des alcynes avec le nickel de RANEY® ?

I.B.4.2.b. Citer un catalyseur permettant l'hydrogénation des alcynes en alcènes et préciser sa composition.

I.B.4.3. Préparation du nickel de RANEY®.

On donne à 298K :

- potentiels standard : $E°(H^+/H_2) = 0{,}00$ V ; $E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V ; $E°(Al^{3+}/Al) = -1{,}66$ V
- produit de solubilité : $K_s(Al(OH)_3) = 10^{-32,0}$
- réaction de formation globale du complexe $[Al(OH)_4]^-$: $Al^{3+} + 4\ HO^- = [Al(OH)_4]^-$ de constante $\beta_4 = 2.10^{33}$

Le nickel de RANEY® est préparé à partir d'un alliage aluminium / nickel 1 : 1 en poudre. L'aluminium de cet alliage est dissous dans une solution concentrée (jusqu'à 5 $mol.L^{-1}$) d'hydroxyde de potassium (potasse).
Afin de justifier la méthode de préparation, on étudie le diagramme potentiel-pH de l'aluminium limité aux espèces $Al_{(s)}$; $Al^{3+}_{(aq)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$. Il est donné en **ANNEXE 3.**
Ce diagramme est superposé à celui du nickel limité aux espèces $Ni_{(s)}$, $Ni^{2+}_{(aq)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$.
Ces diagrammes (donnés en ANNEXE 3) sont à rendre avec la copie.
La concentration de tracé est $C = 1{,}0.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.

I.B.4.3.a. Hachurer sur ce diagramme le domaine de stabilité de l'eau ; on prendra $p(O_2) = p(H_2) = 1$ bar. Justifier le tracé en précisant les équations de toutes les frontières tracées.

I.B.4.3.b. Retrouver par le calcul l'intervalle de pH pour lequel le précipité $Al(OH)_{3(s)}$ est présent.

I.B.4.3.c. Retrouver l'équation de la frontière $Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}$.

I.B.4.3.d. Retrouver l'équation de la frontière $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}/Al_{(s)}$.

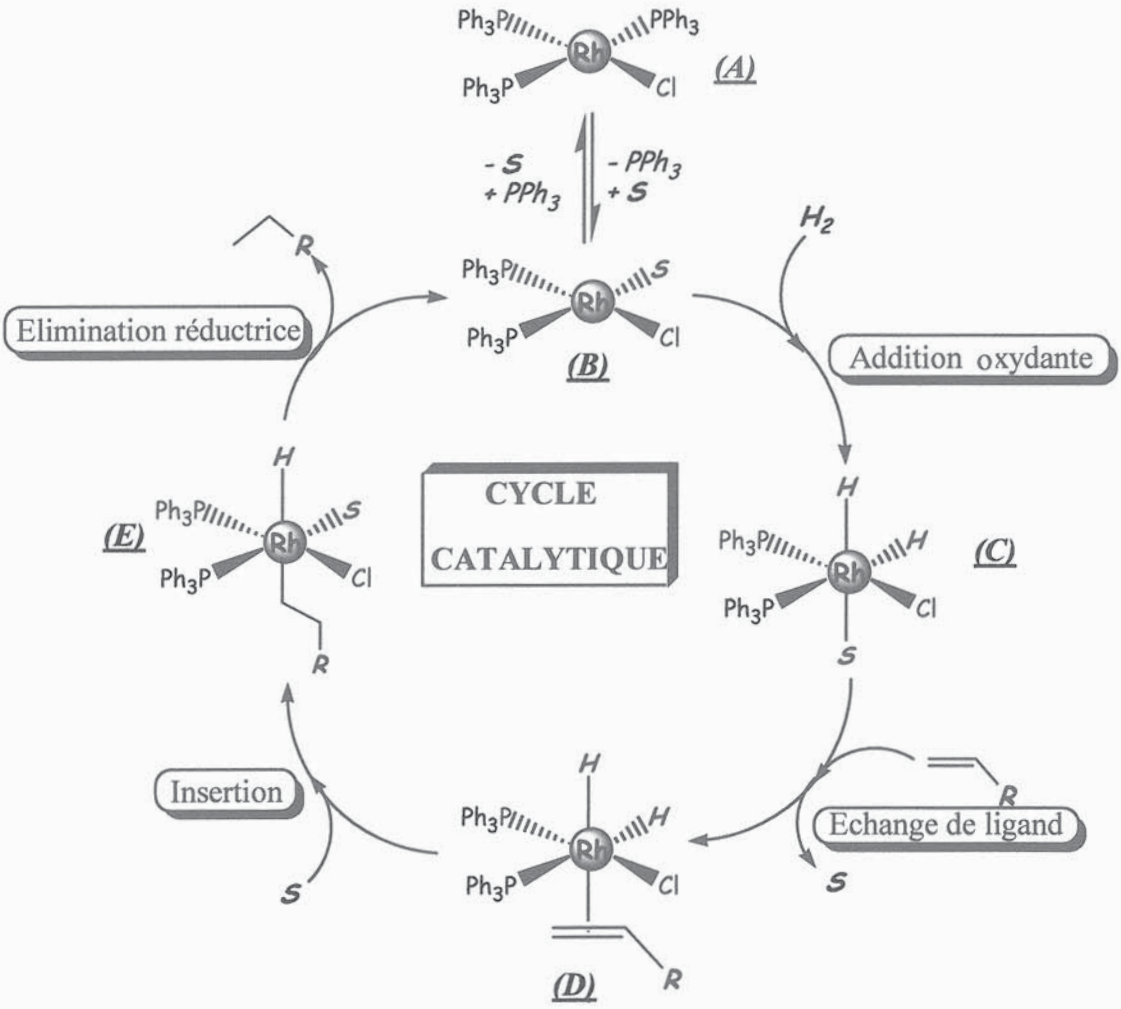
I.B.4.3.e. À l'aide de ces diagrammes, justifier la méthode de préparation.

Tournez la page S.V.P.

C. LE CATALYSEUR DE WILKINSON

Aucune connaissance des cycles catalytiques en chimie organométallique n'est nécessaire pour traiter cette partie du sujet.

Dans les années 60, G. WILKINSON a développé un catalyseur soluble qui permet l'hydrogénation à 25°C et sous 1 bar des alcènes en phase homogène.
C'est un complexe du rhodium (I), avec trois ligands triphénylphosphine (PPh_3) et un ligand chlorure.
*Ce complexe, noté **(A)**, est stable à l'état solide, mais en solution dans l'éthanol, il perd un ligand triphénylphosphine qui est remplacé par une molécule de solvant pour donner **(B)**.*
*C'est le complexe **(B)** qui est ensuite engagé dans le cycle catalytique dont le mécanisme est donné ci-dessous.*
On se propose ici d'étudier deux étapes, ainsi que certaines propriétés des complexes des métaux de transition et du rhodium.



1. Réaction d'addition oxydante.

I.C.1.1. La synthèse d'un organomagnésien est aussi une réaction d'addition oxydante : d'un dérivé halogéné sur le métal magnésium ($Z = 12$).

I.C.1.1.a. Quel scientifique a obtenu le Prix NOBEL pour la découverte des organomagnésiens ? En quelle année ?

I.C.1.1.b. Écrire l'équation-bilan de la synthèse du bromure d'éthylmagnésium.
Classer (en justifiant) par ordre de réactivité croissante les dérivés chlorés, bromés et iodés.

I.C.1.1.c. Proposer une justification de ce terme d'*addition oxydante*.

I.C.1.1.d. On peut utiliser un étheroxyde comme solvant lors des synthèses magnésiennes. Donner la représentation de LEWIS d'un organomagnésien du type $RMgX$, ainsi que celle de l'éthoxyéthane, appelé aussi diéthyléther (on fera figurer tous les doublets libres et les éventuelles lacunes électroniques).
Représenter alors l'interaction possible entre l'organomagnésien et les molécules d'éthoxyéthane et justifier le choix de cet étheroxyde comme solvant.

I.C.1.1.e. Pourquoi lors de la mise en œuvre expérimentale, dispose-t-on de bains d'eau froide et tiède ainsi que de diiode ?
Sur quels faits expérimentaux se base-t-on pour conclure quant au démarrage de la réaction ?

I.C.1.2. Quel nom donne-t-on à la géométrie du complexe ***(B)*** ?

I.C.1.3. Dans le complexe ***(C)***, le rhodium a une structure stable avec une couche externe à 18 électrons avec, entre autres, deux ligands hydrure et un ligand triphénylphosphine (PPh_3).

I.C.1.3.a. Justifier en donnant une formule de LEWIS que la triphénylphosphine puisse bien jouer le rôle de ligand, de même pour le ligand hydrure.

I.C.1.3.b. Justifier la stabilité des structures à 18 électrons pour les complexes des métaux de transition.

2. Réaction d'échange de ligands en solution aqueuse.

Les réactions d'échange de ligands sont aussi très courantes avec les complexes inorganiques en solution aqueuse.
On s'intéresse à la réaction d'échange de ligands en solution aqueuse sur un complexe du fer.

I.C.2.1. Dans un bécher contenant 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} à la concentration initiale C_0 = 0,10 mol.L^{-1}, on ajoute 0,010 mol de thiocyanate de potassium solide $KSCN_{(s)}$. La variation de volume est négligeable par rapport au volume initial.
Il se forme alors le complexe $Fe(SCN)^{2+}$, d'après l'équilibre :

$Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} = Fe(SCN)^{2+}_{(aq)}$ pour lequel on donne la constante de formation $\beta_1 = 10^{+2,3}$.

I.C.2.1.a. Quel est le nom du complexe formé ?

I.C.2.1.b. Calculer, à l'équilibre, les concentrations en ions Fe^{3+}, en ions SCN^-, et en complexe.

I.C.2.2. On ajoute dans la solution précédente (sans variation de volume) 0,100 mol d'ions fluorure F^-.
Les ions fluorure peuvent former avec les ions Fe^{3+}, un complexe FeF^{2+} de constante de formation $\beta_1' = 10^{+5,1}$.

Tournez la page S.V.P.

I.C.2.2.a. Écrire la réaction d'échange de ligands et calculer sa constante.

I.C.2.2.b. En faisant l'hypothèse que cette réaction d'échange de ligands est totale, calculer les concentrations de tous les ions présents en solution.
L'hypothèse est-elle vérifiée ? Justifier.
Pourquoi pouvait-on faire cette hypothèse ?

3. Les complexes dans le modèle du champ cristallin.

I.C.3.1. Donner la représentation habituelle et le nom des orbitales *d*.

I.C.3.2. Expliquer pourquoi pour un complexe octaédrique, dans la théorie du champ cristallin, les orbitales *d* sont séparées en deux groupes (notés e_g et t_{2g}) d'énergies différentes.

I.C.3.3. On s'intéresse au titane, élément de numéro atomique $Z = 22$.

I.C.3.3.a. Quelles sont les configurations électroniques de l'atome de titane et de l'ion Ti^{3+} dans l'état fondamental ?

I.C.3.3.b. Préciser l'occupation des orbitales e_g et t_{2g} de l'ion métallique Ti^{3+} dans le complexe octaédrique hexaaquatitane (III) dans l'état fondamental.

I.C.3.3.c. Le spectre d'absorption de ce complexe présente une bande large avec un maximum vers 493 nm.
Expliquer pourquoi l'ion Ti^{3+} est pourpre en solution aqueuse.
Quel est le phénomène responsable de l'absorption de la radiation ?
En déduire l'écart énergétique (en électrons-volts, eV) entre les orbitales e_g et t_{2g}.

4. Le rhodium.

Le rhodium appartient à la famille des platinoïdes (on dit aussi « métaux du groupe platine », MGP). Elle comprend six métaux étroitement apparentés qui se trouvent généralement ensemble : le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et l'osmium. Au début du XIXe siècle, le platine et, plus tard, le palladium et le rhodium ont pu être séparés de leurs minerais respectifs dans lesquels ils se trouvent à l'état natif.

I.C.4.1. Citer un métal n'appartenant pas à la famille des platinoïdes se trouvant lui aussi à l'état natif dans le minerai.

I.C.4.2. Citer deux types de minerai dans lesquels se trouvent en général les éléments métalliques ainsi qu'un exemple de minerai pour chacun de ces types.

I.C.4.3. Citer une application industrielle du rhodium.

I.C.4.4. Le rhodium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille noté a_{Rh}, égal à 380 pm. On donne la masse molaire atomique $M_{Rh} = 102{,}9\ g.mol^{-1}$.

I.C.4.4.a. Dessiner la maille et indiquer la coordinence du rhodium.

I.C.4.4.b. Calculer la masse volumique du rhodium.

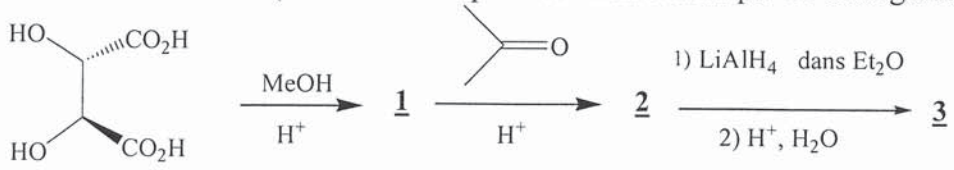
I.C.4.4.c. Calculer le rayon maximum r_{max} que peut avoir un atome qui occupe les sites octaédriques du réseau sans le déformer.

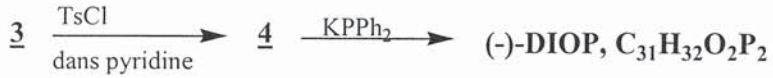
D. L'HYDROGÉNATION ASYMÉTRIQUE

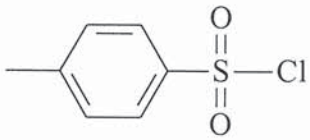
En 1968, W. S. KNOWLES puis R. NOYORI découvrent qu'il est possible d'exploiter des dérivés du catalyseur de WILKINSON pour réaliser des hydrogénations énantiosélectives : l'addition n'est plus symétrique (elle est donc asymétrique). On favorise ainsi la production de l'un des deux énantiomères. Les métaux utilisés sont du rhodium(I) ou du ruthénium(II) mais les deux ligands triphénylphosphine sont remplacés par une ***diphosphine chirale****.*
Leurs recherches ont rapidement été appliquées à des processus industriels. Elles ont permis par exemple de produire industriellement, dès 1974, la (L)-dopamine (produit pharmaceutique utilisé dans le traitement de la maladie de PARKINSON) et, à partir de 1983, le (-)-menthol.

1. Synthèse d'un ligand diphosphine chiral.

Le premier ligand diphosphine chiral a été synthétisé par le français H. KAGAN en 1971, il est désigné par le sigle **(-)-DIOP**.
Sa synthèse est décrite ci-dessous (le réactif de départ est l'acide tartrique de configuration (*R*, *R*)):





TsCl est le chlorure de paratoluènesulfonyle ou chlorure de tosyle 

I.D.1.1. La molécule d'acide tartrique représentée dans l'équation chimique est-elle de configuration (*R*, *R*) ? Justifier la réponse.
I.D.1.2. Quelle est la signification du "(-)" dans **(-)-DIOP** ? Quelle autre notation remplace parfois le signe (-) ?
I.D.1.3. Donner les structures des composés **1**, **2**, **3**, **4** et du **(-)-DIOP.**

I.D.1.4. Quel est le nom de la réaction qui permet de passer de l'acide tartrique à **1** ?

I.D.1.5. Quel est généralement l'intérêt en synthèse de la réaction **1** → **2** ? Détailler le mécanisme.

I.D.1.6. Pourquoi passe-t-on par le tosylate **4** et pas directement de **3** au **(-)-DIOP** ?

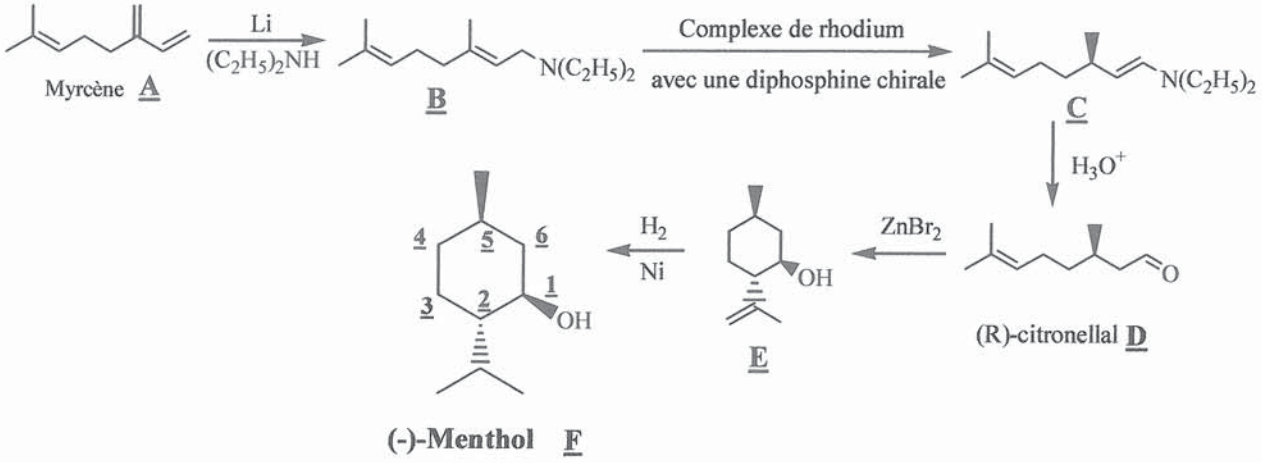
2. Étude cinétique de l'étape énantiosélective dans la synthèse du (-)-menthol.

Le (-)-menthol (noté **F**) est le seul des stéréoisomères du menthol à posséder des propriétés olfactives et gustatives appréciées, il est ajouté aux chewing-gums, friandises, dentifrices …
Sa production industrielle mondiale, de l'ordre de 5.000 t/an, est principalement d'origine naturelle, par extraction de *Mentha arvensis*.

Tournez la page S.V.P.

Cependant, depuis 1983, une firme japonaise le produit de manière stéréosélective à partir du myrcène **A**, composé peu coûteux. Ce procédé fournit actuellement environ 30 % du marché mondial du (-)-menthol.

La chiralité est introduite dans la deuxième étape (**B** → **C**) qui est l'étape clé de cette synthèse. Cette étape utilise, comme catalyseur, un complexe de rhodium possédant un ligand diphosphine chiral.
Nous étudierons le déroulement cinétique de cette étape.



I.D.2.1. Donner le nom du menthol en nomenclature officielle.

I.D.2.2. Stéréochimie du menthol.

I.D.2.2.a. Combien de stéréoisomères de configuration le menthol compte-t-il ? Justifier la réponse.

I.D.2.2.b. Préciser le descripteur stéréochimique (ou configuration absolue) de chaque atome de carbone asymétrique du (-)-menthol ? Justifier la réponse.

I.D.2.2.c. Représenter en perspective le conformère le plus stable du (-)-menthol. Justifier la réponse.

I.D.2.2.d. Représenter ce conformère en projection de NEWMAN de façon à ce que l'axe joignant les atomes de carbone 1 et 2 soit perpendiculaire à la feuille, l'atome de carbone C2 étant en avant de la feuille.

I.D.2.3. Étude cinétique de l'étape-clé.

L'étape-clé est schématisée ci-dessous :

$$\mathbf{B} \xrightarrow[\text{noté } \mathbf{K}]{\text{catalyseur}} \mathbf{C}$$

On suppose que la cinétique de cette réaction est analogue à celle d'une catalyse enzymatique dans le modèle de MICHAELIS et MENTEN. On peut ainsi expliquer cette cinétique par le schéma suivant, dans lequel **{BK}** représente le complexe formé entre le catalyseur **K** et le substrat **B** :

$$\mathbf{B} + \mathbf{K} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \{\mathbf{BK}\}$$

$$\{\mathbf{BK}\} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C} + \mathbf{K}$$

L'étape 2 est plus facile que l'étape 1.

I.D.2.3.a. Expliquer pourquoi on peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.) au complexe {**B**K}.

I.D.2.3.b. Écrire l'équation de conservation de la matière pour le catalyseur **K**. On note $[\mathbf{K}]_0$ la concentration initiale en catalyseur.

I.D.2.3.c. En utilisant l'équation de conservation de la matière et en appliquant l'A.E.Q.S. au complexe {**B**K}, donner l'expression de la concentration en complexe {**B**K} en fonction de k_1, k_{-1}, k_2, [**B**] et $[\mathbf{K}]_0$, concentration initiale en catalyseur.

I.D.2.3.d. Montrer alors que la vitesse v de formation du produit **C** peut se mettre sous la forme : $v = \dfrac{V_m \cdot [\mathbf{B}]}{K_m + [\mathbf{B}]}$.

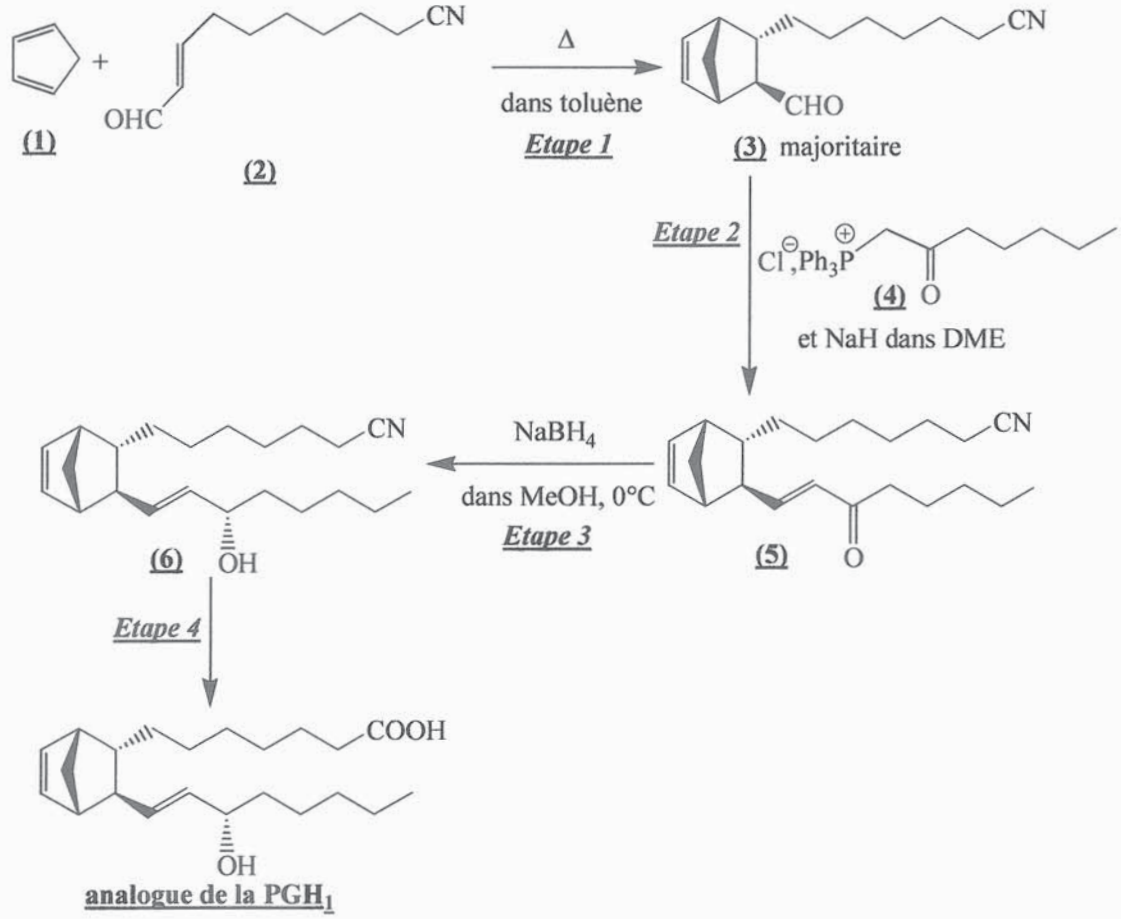
En pratique, il n'est pas aisé de connaître avec précision la concentration en substrat libre [**B**]. Afin de déterminer expérimentalement V_m et K_m, on effectue alors une série de mesures de la vitesse initiale de formation du produit **C** notée v_0 pour différentes concentrations initiales en substrat **B**.
Pour une concentration initiale en catalyseur $[\mathbf{K}]_0 = 3{,}8.10^{-3}$ mol.L^{-1}, on donne les vitesses initiales mesurées à 15°C dans le solvant acétone pour différentes concentrations initiales en **B**, notées $[\mathbf{B}]_0$ (mmol = millimole).

$[\mathbf{B}]_0$ / mmol.L^{-1}	600	500	400	300	200	150	100	67	50
v_0 / mmol.L^{-1}.min^{-1}	4,44	4,12	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,54	1,24

I.D.2.3.e. Déterminer graphiquement V_m et K_m.

PARTIE II : SYNTHÈSE TOTALE ET PRIX NOBEL

En 1990, E. J. COREY reçoit le Prix NOBEL de chimie pour son apport au développement de la théorie et de la méthodologie en synthèse organique.
Grâce à ses méthodes originales, il a pu synthétiser plus d'une centaine de produits naturels importants. Les synthèses totales les plus intéressantes concernent des produits d'intérêts médicaux comme par exemple les prostaglandines et leurs analogues.
Nous nous intéressons ici à la synthèse d'un analogue de la prostaglandine PGH_1 publiée en 1971.
On se propose d'étudier les trois premières étapes (dont les réactions ont permis à leurs auteurs de recevoir le Prix NOBEL de chimie).
La synthèse (légèrement simplifiée) se déroule de la façon suivante :



A. ÉTUDE DE L'ÉTAPE 1 : RÉACTION DE DIELS-ALDER

La première étape met en jeu une réaction de DIELS-ALDER.
Cette réaction entre un diène et un alcène fut découverte en 1928 par O. DIELS et K. ALDER. L'importance de cette réaction en synthèse fut saluée par l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1950 à ces deux chercheurs.

II.A.1. Quel est le produit obtenu si l'on chauffe un mélange gazeux équimolaire de buta-1,3-diène et d'éthène (ou éthylène) ?
Donner le mécanisme de cette réaction montrant le déplacement des électrons.
Dans les conditions expérimentales, le produit obtenu est gazeux. Quelle est l'influence de la pression à température constante ? Justifier.

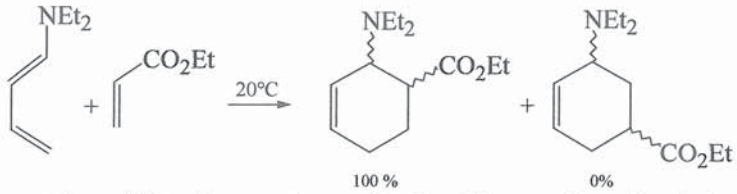
II.A.2. On s'intéresse aux produits obtenus lors de l'addition de deux alcènes isomères de configuration sur le buta-1,3-diène.

II.A.2.a. Lorsque l'on fait réagir le buta-1,3-diène sur le (*E*)-pent-2-ène, on obtient un mélange racémique. Quels sont les produits obtenus ?

II.A.2.b. Quel(s) produit(s) obtient-on si l'on part du (*Z*)-pent-2-ène ?

II.A.2.c. Quelle relation de stéréoisomérie y a-t-il entre les produits obtenus aux deux questions précédentes ? Comment qualifie-t-on ce type de réaction ?

II.A.3. Cette réaction est aussi fortement **régiosélective**.
Même si ce n'est pas une réaction ionique, on peut, dans certains cas, prévoir la formation préférentielle d'un isomère en examinant les charges présentes dans la forme mésomère chargée la plus représentative du diène et de l'alcène.
On veut justifier la régiosélectivité observée dans la réaction suivante (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie) :



II.A.3.a. Quels sont les effets électroniques (inductifs et mésomères) des groupements $-NEt_2$ et $-CO_2Et$?

II.A.3.b. Quelle est pour chaque réactif la forme mésomère chargée la plus représentative ? Expliquer alors la régiosélectivité observée.

B. ÉTUDE DE L'ÉTAPE 2 : RÉACTION DE WITTIG

La deuxième étape de cette synthèse est une réaction de WITTIG.
Découverte en 1954 par G. WITTIG, elle permet la préparation régiosélective d'alcènes par action de composés phosphorés sur les aldéhydes ou les cétones. Pour ses travaux importants pour la synthèse organique, il s'est vu décerner le Prix NOBEL de chimie en 1979.

1.Étude de la triphénylphosphine.

II.B.1.1. Le dérivé **(4)** est obtenu par une réaction de substitution nucléophile. Préciser les deux réactifs nécessaires à cette synthèse.

II.B.1.2. La triphénylphosphine est un solide blanc. L'étiquette du produit commercial comporte le pictogramme de sécurité présenté ci-dessous ainsi que les indications *R* : 22-43 et *S* : 26-36-61.

II.B.1.2.a. Quel est le risque symbolisé par le pictogramme ?

II.B.1.2.b. Quelle est la signification des lettres *R* et *S* ?

II.B.1.2.c. Quelles précautions doit-on respecter au cours de la manipulation de la triphénylphosphine ?

Tournez la page S.V.P.

II.B.1.3. Même si elle n'est pas chère, la triphénylphosphine peut être préparée en laboratoire par traitement du trichlorure de phosphore avec le bromure de phénylmagnésium.
Donner l'équation-bilan de la réaction.

II.B.1.4. La triphénylphosphine obtenue peut être recristallisée soit dans l'éthanol chaud soit dans l'isopropanol chaud. Quels sont l'intérêt et le principe de la recristallisation ?

2. Passage aux alcènes.

II.B.2.1. Lors de *l'étape 2*, de l'hydrure de sodium NaH est ajouté au milieu réactionnel contenant le dérivé **(4)**. Une réaction acido-basique a lieu. Quel est le produit organique obtenu ? Justifier en écrivant le bilan équilibré de cette réaction.

II.B.2.2. Un des produits obtenus à la question précédente **II.B.2.1.** est mis à réagir avec le dérivé **(3)**, le mélange étant chauffé à reflux. Généralement, quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ? Dessiner un montage légendé d'un tel dispositif.

C. ÉTUDE DE L'ÉTAPE 3 : RÉDUCTION DES CARBONYLES PAR $NaBH_4$

La troisième étape de cette synthèse utilise un réducteur, le borohydrure de sodium ou tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$), réactif découvert en 1953 par H. C. BROWN.
Il a reçu le Prix NOBEL de chimie en 1979 pour le développement des composés borés (dont le borohydrure de sodium) et leur utilisation importante en synthèse organique.
Dans cette partie, on s'intéresse aux composés borés, au dosage du borohydrure de sodium ainsi qu'à la réduction de l'acétone.

1. Le bore et les composés borés.

II.C.1.1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de bore (Z = 5). Sur cet exemple, définir les électrons de cœur et les électrons de valence.

II.C.1.2. Préciser la position de l'atome de bore dans la classification périodique des éléments (numéros de ligne et colonne). De quand date approximativement la classification périodique de MENDELEIEV ?

II.C.1.3. On considère les espèces BH_3 et BH_4^-.
Préciser la formule de LEWIS de chacune de ces espèces.
Indiquer leur géométrie d'après la méthode VSEPR.

2. Dosage de $NaBH_4$ par oxydo-réduction.

On donne :

- masses molaires atomiques (exprimées en $g.mol^{-1}$) :
  KIO_3 : 214,01 $NaBH_4$: 37,82 KI : 166,01
- potentiels standard (exprimés en V) :
  $E°(IO_3^-/I_2) = 1,19$ $E°(I_2/I^-) = 0,62$ $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09$

On souhaite déterminer le degré de pureté du borohydrure de sodium commercial avant de l'utiliser comme agent réducteur. On se propose d'effectuer ce contrôle par dosage volumétrique.

Dans un premier temps, les ions borohydrure réagissent quantitativement en milieu basique avec un excès d'ions iodates IO_3^- suivant la réaction :

$$3\,BH_4^- + 4\,IO_3^- = 4\,I^- + 3\,H_2BO_3^- + 3\,H_2O \qquad \textbf{(réaction 1)}$$

Pour doser les ions iodate en excès, on les fait réagir en milieu acide avec un excès d'ions iodure **(réaction 2)** ; le diiode ainsi formé est dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ **(réaction 3)**.

II.C.2.1. Comment appelle-t-on ce type de dosage ?

Mode opératoire :

- *Dans un bécher, verser une masse m_1 d'iodate de potassium de 2,14 g. Ajouter environ 60 mL de soude (solution d'hydroxyde de sodium) à 0,2 $mol.L^{-1}$ et mettre la solution sous agitation.*
- *Peser une masse m_2 de borohydrure de sodium de 0,200 g et l'ajouter par petites portions à la solution précédente.*
- *Transvaser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de soude. Soit S cette solution.*
- *Homogénéiser la solution S obtenue, puis en prélever un volume V_S=10,0 mL.*
- *Ajouter 1,0 g d'iodure de potassium solide et acidifier lentement avec de l'acide chlorhydrique à 2 $mol.L^{-1}$ jusqu'à obtenir un pH voisin de 1. La couleur brune du diiode doit alors apparaître.*
- *Doser la solution obtenue avec une solution de thiosulfate de sodium à C_{thio}= 0,100 $mol.L^{-1}$.*

L'équivalence est obtenue pour un volume de solution de thiosulfate de sodium versé égal à V_E = 17,9 mL.

II.C.2.2. Quel indicateur de fin de réaction peut-on utiliser pour repérer l'équivalence de manière plus précise ? Préciser dans ce cas les changements de couleur.

II.C.2.3. Écrire les équations des réactions d'oxydo-réduction **(2)** et **(3)** et montrer qu'elles sont totales en calculant la valeur de leur constante d'équilibre.

II.C.2.4. Déduire des réactions **(2)** et **(3)** la relation entre la quantité de matière totale d'ions iodate restant dans la solution S après la réaction **(1)** et le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé.

II.C.2.5. En déduire la quantité de matière d'ions borohydrure présents initialement dans la solution *S*. Quel est le degré de pureté, exprimé en pourcentage, du borohydrure de sodium commercial ?

Tournez la page S.V.P.

3. Réduction de l'acétone par $NaBH_4$.

II.C.3.1. Propriétés spectroscopiques de l'acétone.

II.C.3.1.a. Schématiser le spectre RMN ^1H de l'acétone (ou propanone).
Justifier la multiplicité du (des) signal(aux).
Comparer la valeur du déplacement chimique à celle des atomes d'hydrogène d'un alcane. Justifier.

II.C.3.1.b. Sur le spectre infra-rouge de l'acétone, on observe une bande d'absorption à 1700 cm^{-1}, à quelle liaison est-elle due ? De quel type de vibration s'agit-il ?

II.C.3.2. Réduction de l'acétone.

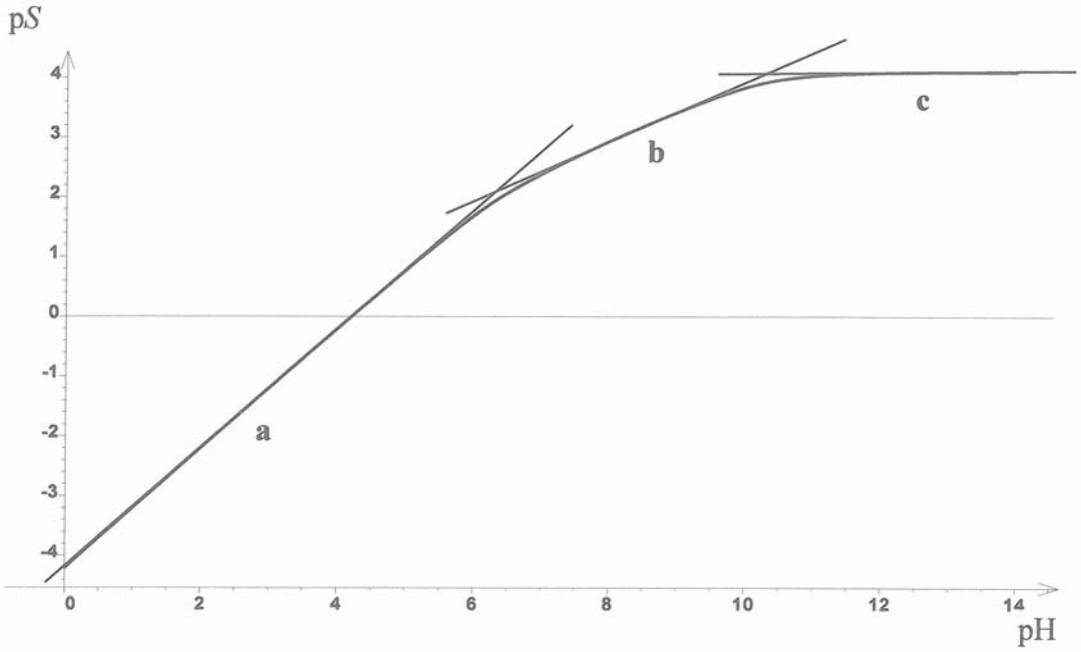
II.C.3.2.a . Donner le mécanisme de cette réduction dans un solvant protique mixte $EtOH/H_2O$ (on considérera que $NaBH_4$ est un donneur d'hydrure).

II.C.3.2.b. On donne en **ANNEXE 4** le spectre infra-rouge du propan-2-ol obtenu. Montrer que ce spectre est compatible avec le résultat attendu.

FIN DE L'ÉPREUVE

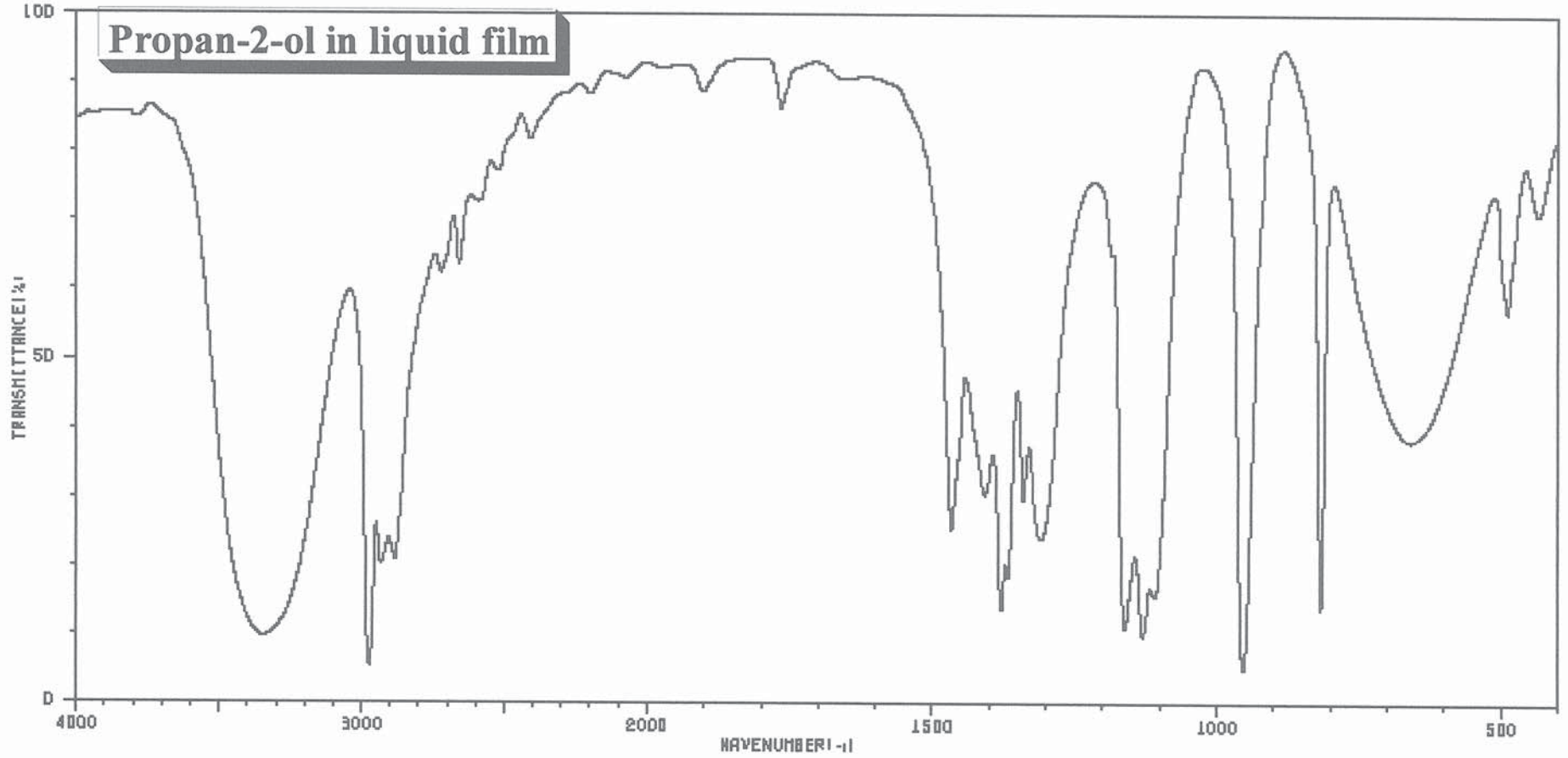
ANNEXE 1

Évolution de la solubilité du carbonate de nickel $NiCO_3$ en fonction du pH



ANNEXE 4

Spectre Infra-rouge du propan-2-ol



NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

Académie : Session :

Concours :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Intitulé de l'épreuve :

NOM :
(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : N° du candidat

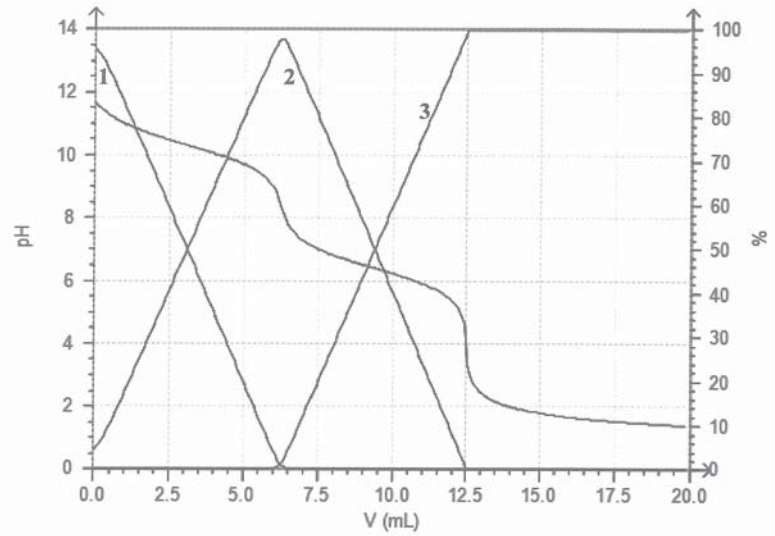
(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

EBE PHC 2

Document à rendre avec la copie.

ANNEXE 2

Titrage de 10,0 mL d'ions carbonate par une solution d'acide chlorhydrique à $C_a = 0{,}160\ mol.L^{-1}$



C

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

Académie : Session :

Concours :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Intitulé de l'épreuve :

NOM :
(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

EBE PHC 2

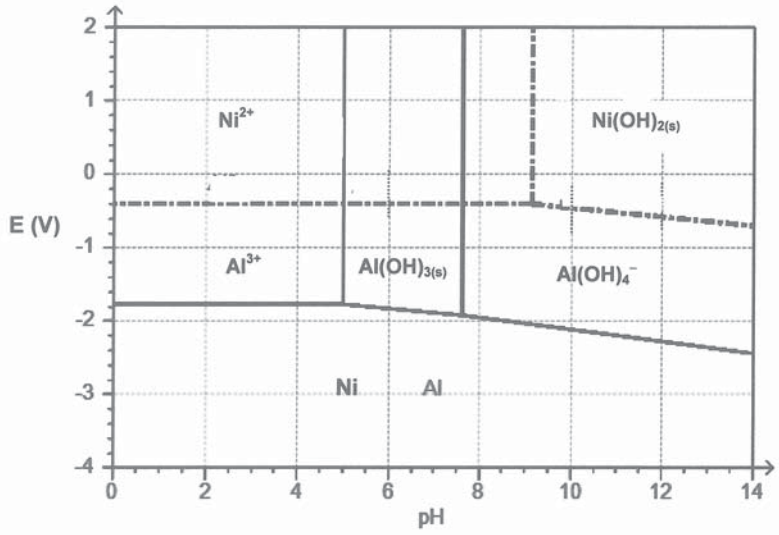
Document à rendre avec la copie.

ANNEXE 3

Diagrammes potentiel – pH de l'aluminium et du nickel.

Conventions de tracé :

- concentration de tracé $C = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
- à la frontière des domaines de prédominance de deux espèces en solution, on considère que les concentrations atomiques de l'élément sous chacune des deux formes sont égales.
- à la frontière du domaine d'existence entre une espèce solide et une espèce en solution, la concentration atomique de l'élément en solution est égale à C.



Al

Ni

746 C-D bat 200109.indd 3 21/01/2009 11:01:56