

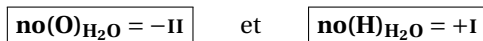
CORRECTION

Problème I : étude du complexe de chrome CrO_5

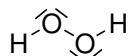
d'après écrits Mines-Ponts PSI 2023

Partie A : études structurales

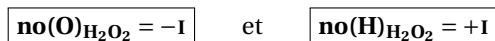
I.A.1. L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène :



I.A.2. Le schéma de LEWIS du peroxyde d'hydrogène fait apparaître une liaison O–O :

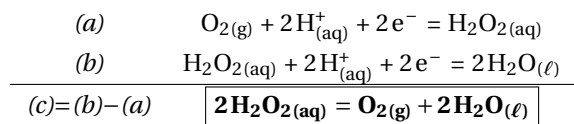


Puisqu'il existe, dans cette structure et de façon tout à fait exceptionnelle, une liaison O–O, le nombre d'oxydation de l'oxygène n'est pas –II...



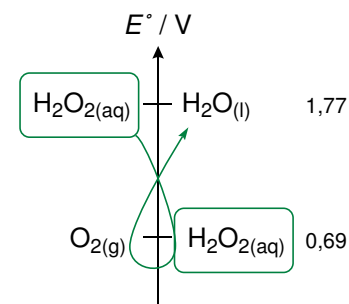
Dans la molécule de dioxygène, la liaison O=O est double, donc plus courte que dans la molécule de peroxyde d'hydrogène où elle est simple.

I.A.3. La dismutation du peroxyde d'hydrogène s'écrit grâce aux couples rédox fournis dans les données de l'énoncé.



Rapport : De façon générale, je conseille fortement d'écrire les demi-équations sur votre copie. Cela permet d'une part de montrer que vous maîtrisez la méthode mais surtout de rapporter des points attribués aux étapes de raisonnement dans le cas où votre équation de réaction est fausse.

I.A.4. En plaçant ces couples sur un axe en potentiel **standard**, il vient :



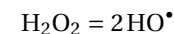
La réaction est favorable thermodynamiquement. Elle s'écrit donc :

$$\boxed{K^\circ = 10^{+\frac{n}{0,06}|\Delta E^\circ|}} \quad \text{avec} \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} - E^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}}$$

$$\text{Application numérique : } K^\circ = 10^{+\frac{2}{0,06}|1,77-0,69|} = 1,0 \cdot 10^{36}$$

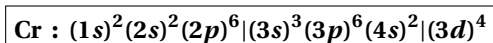
Rapport : Beaucoup d'oublis du facteur n .

I.A.5. Au vu des conseils de conservation, il peut être déduit que la température doit être faible pour des raisons de cinétique. En outre, l'énergie lumineuse peut provoquer la rupture de la liaison O–O par la réaction :



Rapport : Beaucoup de réponses peu précises.

I.A.6. Puisque le chrome se situe sur la quatrième ligne de la CPE cela signifie que $n_{\max} = 4$. Puisqu'il se situe sur la sixième colonne de la CPE (*ie.* la quatrième colonne du bloc d , cela signifie que sa sous-couche en cours de remplissage est de type d^4 . Ainsi, il suffit de remplir sa configuration électronique selon les règles de KLECHKOWSKI et PAULI pour arriver à remplir ces deux conditions :



Ainsi, le chrome compte 6 électrons de valence (électrons situés sur les sous-couches de $n_{\max}$ et de n inférieurs en cours de remplissage).

Son nombre d'oxydation maximal est obtenu par obtention de la configuration du gaz rare le plus proche dans la CPE : c'est donc +VI.

I.A.7. Il s'agit de chrome au nombre d'oxydation +VI. Ce nombre d'oxydation s'obtient en rompant de façon hétérolytique chaque liaison Cr–O (en faveur des atomes d'oxygène).

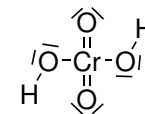
I.A.8. Les liaisons faisant intervenir le chrome sont plus longues que la liaison O–O, ce qui paraît conforme au fait que le chrome soit plus volumineux que l'oxygène. Le calcul des grandeurs proposées donne :

$$\ell_{\text{Cr-O}} - \ell_{\text{Cr=O}} = 16 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \frac{\ell_{\text{O-O}} - \ell_{\text{O=O}}}{2} = 13 \text{ pm}$$

La variation de longueur entre ces deux liaisons n'est due qu'au seul oxygène...

I.A.9. Le cercle chromatique permet de conclure que la solution est de couleur **indigo** (couleur complémentaire de la couleur absorbée).

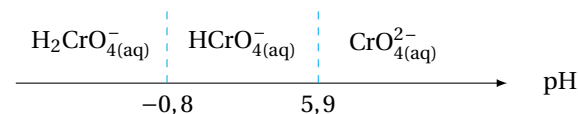
I.A.10. L'énoncé montre que l'acide chromique est un diacide. Il s'agit donc de proposer une structure qui fait intervenir deux liaisons O–H.



Rapport : Sauf mention contraire, il faut éviter les liaisons simples O–O dans un schéma de LEWIS.

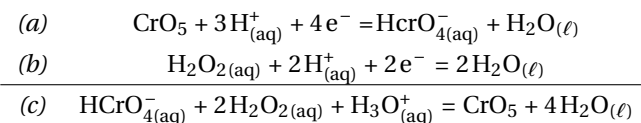
Partie B : constante de formation de CrO_5

I.B.1. Le diagramme de prédominance est le suivant :



À $\text{pH} = 1,5$, HCrO_4^- est prédominant.

I.B.2.



Il y a un échange d'électrons. Il s'agit bien d'une réaction d'**oxydoréduction**.
L'application de la loi d'action de masse donne :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a(\text{CrO}_5(\text{aq}))_{\text{éq}} a(\text{H}_2\text{O}(\ell))_{\text{éq}}}{a(\text{HCrO}_4^-)_{\text{éq}} a(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))_{\text{éq}}^2 a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}}$$

I.B.3. La loi de BEER-LAMBERT s'écrit :

$$A = \varepsilon_\lambda \ell c$$

avec :

- A l'absorbance de la solution ;
- ε_λ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;
- ℓ la longueur de la cuve (en cm) ;
- c la concentration en quantité de matière (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

I.B.4. Le tableau d'avancement est le suivant :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	HCrO_4^-	+	$2\text{H}_2\text{O}_2$	+	H_3O^+	=	CrO_5	+	$4\text{H}_2\text{O}$
EI	c_{Cr}		$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$		h		0		
EF	$c_{\text{Cr}} - x$		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2x$		h		x		

Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a(\text{CrO}_5(\text{aq})) a(\text{H}_2\text{O}(\ell))}{a(\text{HCrO}_4^-(\text{aq})) a(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))^2 a(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))}$$

L'augmentation de la concentration en réactif provoque un déplacement d'équilibre vers les produits puisqu'il provoque $Q_r < K^\circ$ en partant, initialement, d'un état d'équilibre. La réaction est déplacée dans le sens direct ce qui augmente la valeur du taux de conversion $\tau = \frac{x}{c_{\text{Cr}}}$.

I.B.5. En reprenant la loi de BEER-LAMBERT et la définition de l'énoncé, l'absorbance s'écrit :

$$A = \varepsilon^\star \ell c_{\text{Cr}}$$

Ce qui donne :

$$\varepsilon^\star = \varepsilon \tau$$

Le taux de conversion du réactif limitant croît pour atteindre 1 pour une réaction quantitative :

$$\varepsilon_\infty \approx \varepsilon$$

En revenant à la définition du coefficient d'extinction molaire apparent et en utilisant la conservation de matière de l'élément chrome :

$$A = \varepsilon_\infty \ell [\text{CrO}_5] = \varepsilon^\star \ell ([\text{Cr}] + [\text{CrO}_5])$$

ce qui donne bien l'expression demandée.

I.B.6. D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = c_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2x \quad \text{avec} \quad x = \tau c_{\text{Cr}} = \frac{\varepsilon^\star}{\varepsilon_\infty}$$

I.B.7. Le quotient de réaction s'écrit comme :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{CrO}_5]}{c^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{c^\circ}\right) \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)} = \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{HCrO}_4^-]} \cdot \frac{1}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)}$$

L'application de la loi de masse :

$$\log K^\circ = \log \left(\frac{\varepsilon^\star}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^\star} \right) - 2 \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ} \right) + \text{pH}$$

La courbe représentée sur la figure correspond à l'équation :

$$y = 2x + \log K^\circ - \text{pH}$$

Comme précédemment, un abaissement du pH déplace l'équilibre vers les produits ce qui correspond bien à la remontée de la courbe observée.

La pente de 2 correspond bien au coefficient stœchiométrique du peroxyde d'hydrogène.

Numériquement, on obtient :

$$\log K^\circ = 5,74 - \log(0,02) \Rightarrow K^\circ = 10^{7,4}$$

$$\log K^\circ = 5,56 - \log(0,01) \Rightarrow K^\circ = 10^{7,56}$$

Les valeurs semblent bien cohérentes.

I.B.8. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

En identifiant avec les valeurs de l'énoncé :

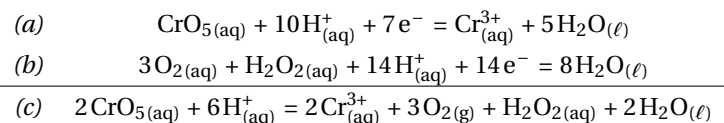
$$\Delta_r H^\circ = -Ra \quad \text{donc} \quad \Delta_r H^\circ = -63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = Rb \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta_r S^\circ = -72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction est **exothermique**.

Partie C : solutions acides aqueuses de CrO_5

I.C.1. L'équation s'écrit :



I.C.2. La vitesse de la réaction, notée r , s'écrit :

$$r = k_d [\text{CrO}_5]_{\text{tot}} = k_d ([\text{CrO}_5\text{H}^+] + [\text{CrO}_5])$$

Et par ailleurs :

$$r = k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5] + k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCrO}_5^+]$$

L'expression de la constante k_d s'en déduit :

$$\boxed{k_d = \frac{k_1 K_a + k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}}$$

I.C.3. On peut, comme cela a été présenté précédemment, vérifier cette loi par régression linéaire. Si la loi est bien vérifiée, le tracé de $k_d \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) = f([\text{H}_3\text{O}^+])$ donne une droite dont la pente vaut $k_1 K_a$ et d'ordonnée à l'origine k_2 .

I.C.4. Pour une réaction d'ordre 1, de constante de vitesse k_d , le temps de demi-réaction τ s'exprime comme :

$$\boxed{\tau = \frac{\ln 2}{k_d}}$$

En prenant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il vient :

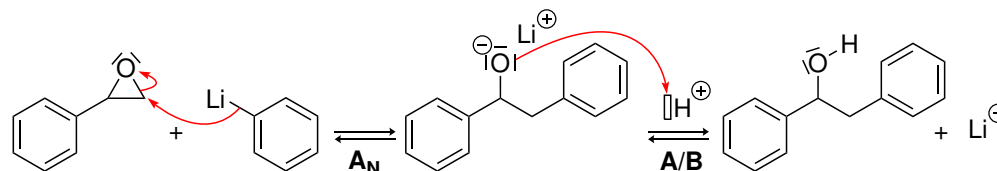
$$k_d = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \tau = 540 \text{ s}$$

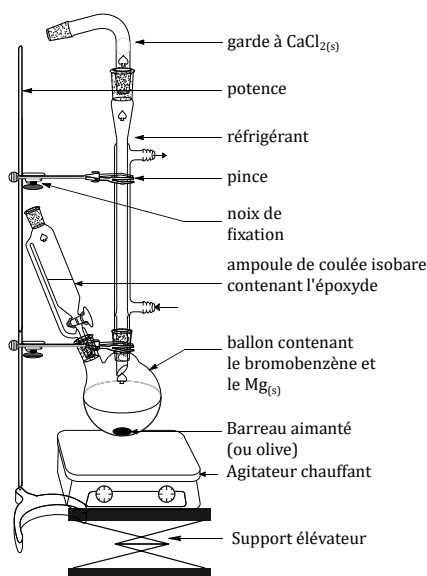
Problème II : synthèse organique

d'après écrits e3a PC 2021

Partie A : réaction d'un organométallique sur un époxyde

II.A.1. Le mécanisme de la réaction décrite par le *protocole a* est :





Rapport : Vos schémas sont souvent en lévitation : si le support n'est pas représenté, avec les pinces et noix de fixation, le schéma est faux et cela a été sanctionné. L'ampoule de coulée isobare est indiquée systématiquement mais pas toujours son contenu... dommage.

II.A.3. Le solvant Et_2O (éther diéthylique) est aprotique, polaire et base de LEWIS. Le caractère aprotique est indispensable pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acido-basique. Le caractère polaire permet de solubiliser correctement le magnésien, polaire également. Enfin, la basicité de LEWIS permet de stabiliser l'organomagnésien acide de LEWIS au niveau du magnésium.

Le rôle de l'acide sulfurique est de **protonner l'alcoolate** obtenu en fin d'addition, afin d'obtenir l'**alcool** désiré.

Rapport : Question de cours assez malmenée : rares sont les copies qui citent à la fois le caractère base de LEWIS, fondamental pour stabiliser un organomagnésien, ET le caractère aprotique apolaire. Par ailleurs, toutes les affirmations doivent être justifiées, même succinctement.

Le rôle de l'acide sulfurique n'était pas de catalyser la réaction comme beaucoup d'entre vous l'indiquent : c'est un réactif.

II.A.4. Pour déterminer le rendement de la réaction, il faut calculer le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue sur la quantité de matière de produit espérée.

- Quantité de produit obtenue :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{exp}}}{M_{\text{produit}}} = \frac{646 \cdot 10^{-3}}{198} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantité de produit espérée : il s'agit de la quantité de matière du réactif limitant.

- * Quantité introduite en époxyde : $n_{\text{epo}}^{\text{intro}} = \frac{m_{\text{epo}}^{\text{intro}}}{M_{\text{epo}}} = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- * Quantité introduite en bromobenzène : $n_{\text{bromo}}^{\text{intro}} = \frac{m_{\text{bromo}}^{\text{intro}}}{M_{\text{bromo}}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- * Quantité introduite en magnésium : $n_{\text{Mg}}^{\text{intro}} = \frac{m_{\text{Mg}}^{\text{intro}}}{M_{\text{bromo}}} = 8,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le réactif limitant est donc l'époxyde.

Le rendement vaut donc :

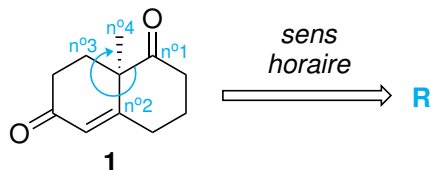
$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{epo}}^{\text{intro}}}$$

Application numérique : $\rho = \frac{3,26}{4,16} = 78 \%$

Rapport : Excellent taux de réponse. C'est encourageant.

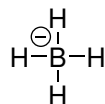
Partie B : synthèse de la ($\pm$) seychellène

II.B.1. Les substituants sont classés selon les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG :



Rapport : Question bien réussie. *Proud of you.*

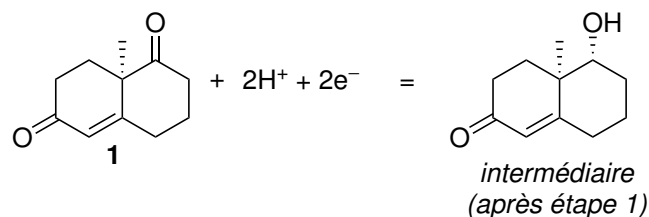
II.B.2. Le schéma de LEWIS de l'ion BH_4^- s'écrit :



Sachant que le bore est moins électronégatif que l'hydrogène, la liaison B–H est polarisée en faveur de l'hydrogène. Cela équivaut à assimiler la réactivité de cet ion à celle de l'ion hydrure H^- . Il s'agit donc d'un bon nucléophile, également d'une bonne base.

Rapport : Bien réussie. Inutile de prendre 1 page entière pour répondre à cette question. N'hésitez pas à simplifier pour être plus efficaces.

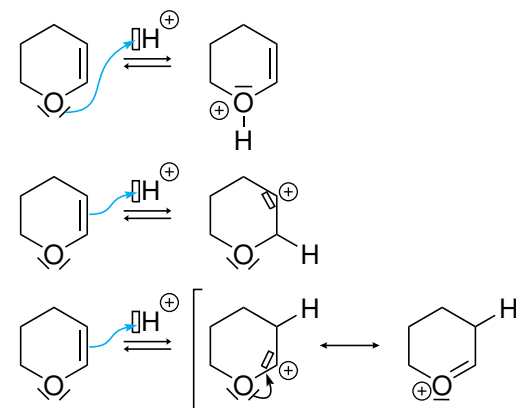
II.B.3. Pour calculer la variation du nombre d'oxydation du carbone, le plus simple est de décrire la demi équation rédox.



La variation du nombre d'oxydation est donc de -2 . Il s'agit d'une réduction, donc NaBH_4 a donc joué le rôle de **réducteur**.

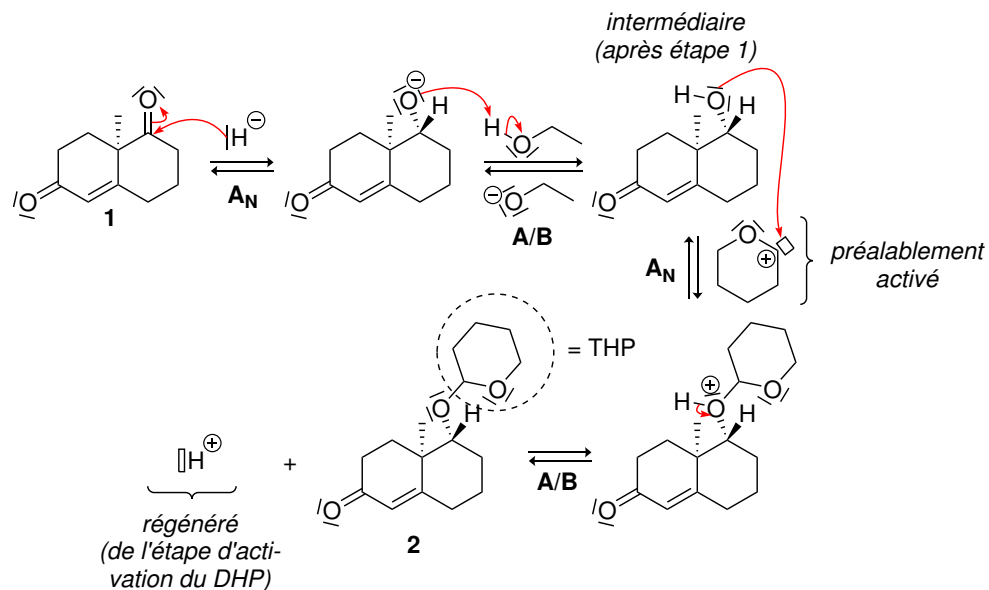
Rapport : Le plus simple était de passer par la demi-équation rédox. Vous avez préféré tenter une détermination du degré d'oxydation « à la main » qui vous a tous et toutes fait faire fausse route.

II.B.4. Plusieurs sites de protonation sont possibles mais l'un d'entre eux est favorable car il y a possibilité d'écrire des formes mésomères sur le produit obtenu : ce dernier est donc plus stable que les autres.

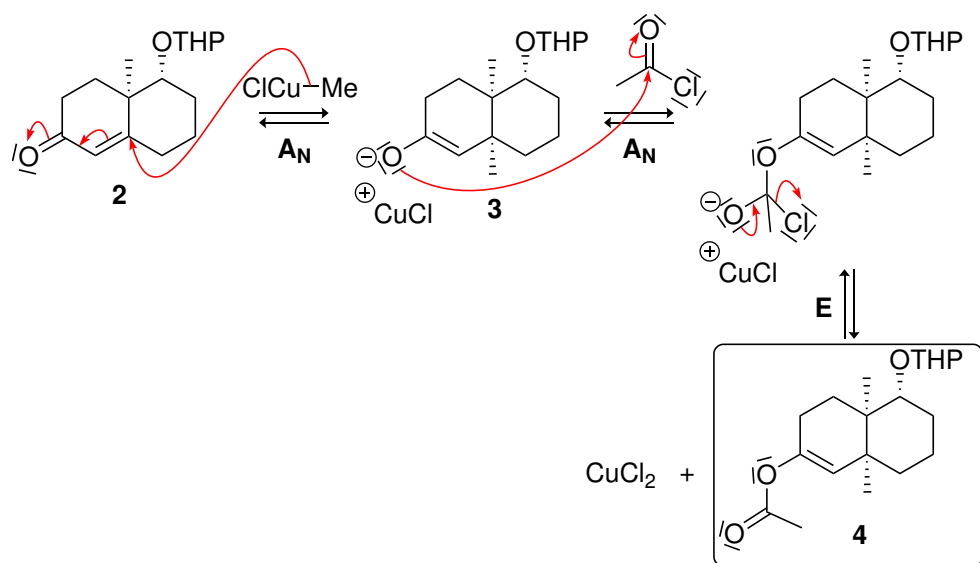


Rapport : Bien réussie dans l'ensemble. Question très classique. Attention à bien raisonner sur le **produit de la protonation** et non le réactif seul !

II.B.5.



II.B.6. La fonction créée lors de la formation de **4** est un **ester**.



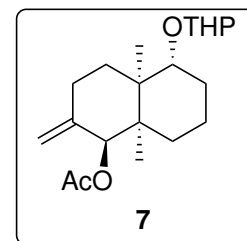
Rapport : Bien traitée malgré une faible proximité avec le cours pour le début de la question.

II.B.7. Il s'agit de montrer que l'addition de l'organocuprate s'effectue en 1,4 et non en 1,2. Au regard des valeurs des énergies, on déduit que la BV (celle que l'on doit regarder puisque la cétone joue le rôle d'électrophile) est l'orbitale Ψ_4 (puisque les coefficients α et β sont négatifs). Dans cette orbitale, c'est le carbone 4 qui possède le plus gros coefficient : c'est donc le site le plus électrophile, d'où le fait que le nucléophile s'additionne sur ce carbone et non sur le carbone 2.

Rapport : Question très classique. À revoir pour celles et ceux qui s'y sont frotté souvent sans succès.

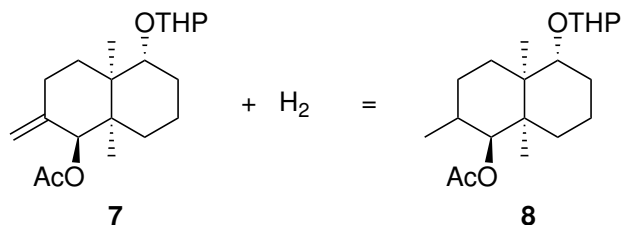
II.B.8. La fonction créée dans la molécule **5** est un époxyde. Pour passer de **4** à **5**, il est possible d'utiliser un équivalent de *m*-CPBA (acide métachloroperbenzoïque).

II.B.9. D'après le document explicatif de la réaction de WITTIG, on déduit que la fonction cétone est transformée en alcène terminal lors de l'étape **6** $\rightarrow$ **7**.



Rapport : Question qui n'était initialement pas dans le sujet mais que j'ai rajoutée pour vous montrer la mode des « réactiothèques ».

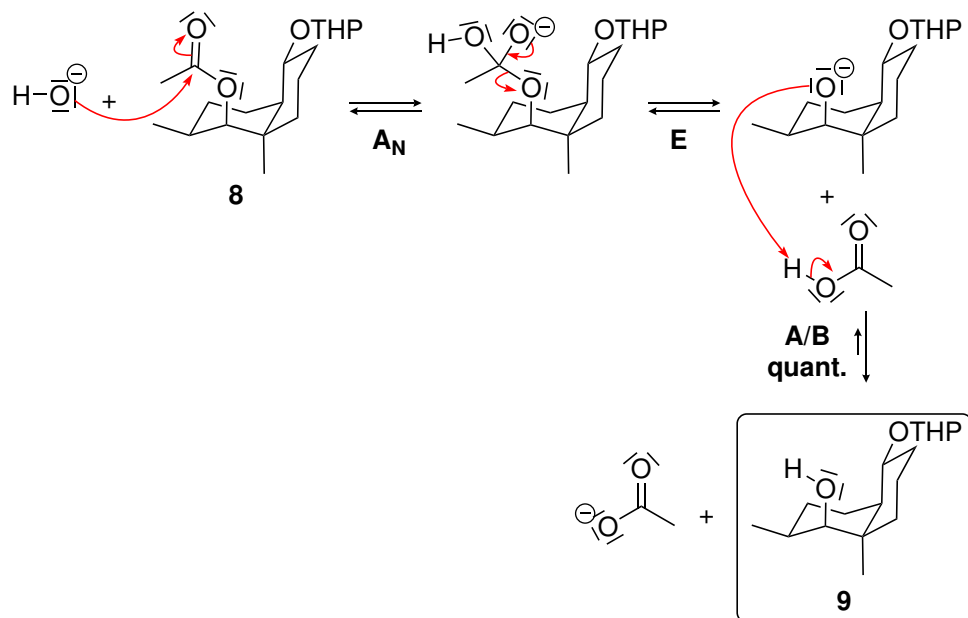
II.B.10. Il s'agit d'une réaction d'**hydrogénation**, ici catalysée par le catalyseur de WILLKINSON donc en **catalyse homogène** (le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase).



Rapport :

La classique « trois questions en une » : vous oubliez souvent de répondre aux trois, dont la notation était équitablement répartie.

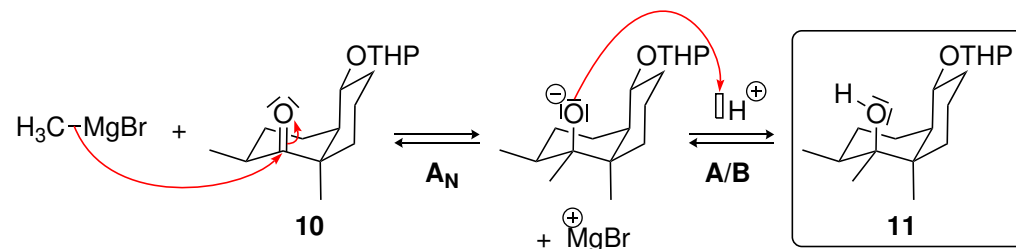
II.B.11. Il s'agit d'une **saponification** (hydrolyse basique des esters).



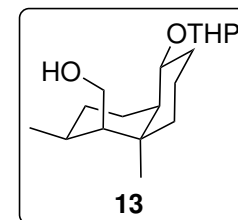
Rapport : Question de cours, purement et simplement.

II.B.12. L'étape **9** → **10** est une **oxydation** : l'alcool secondaire est transformé en cétone, fonction davantage oxydée (*cf.* avant où il a été montré que le passage alcool-carbonyl était une réduction).

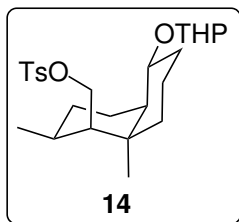
II.B.13. La molécule **11** est obtenue par addition nucléophile de l'organomagnésien sur la fonction cétone.



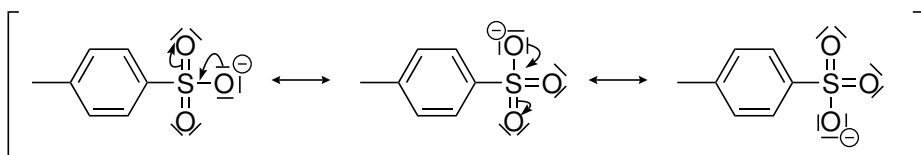
II.B.14. Le composé **13** est obtenu par séquence d'hydroboration-oxydation. La fonction alcène est donc transformée en alcool sur le carbone le moins encombré.



La composé **14** est obtenu par formation d'un ester sulfonique.

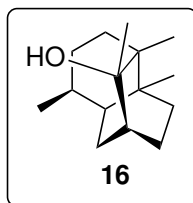


Le chlorure de tosylo permet de former des ester sulfonique. Ainsi, le carbone portant la fonction alcool voit son électrophilie activée car le groupement TsO^- , stabilisé par mésomérie, présente un caractère nucléofuge bien meilleur à celui de HO^- .



La pyridine permet d'éviter la formation de $\text{HCl}_{(g)}$ (toxique) en formant un chlorure de pyridinium qui est insoluble dans le solvant organique, donc facilement récupéré par filtration.

II.B.15. La molécule **16** est obtenue par action d'un organomagnésien sur la cétone de **15**.



II.B.16. Un racémique est un **mélange équimolaire** de deux molécules énantiomères. Pour dédoubler un racémique, on utilise un réactif qui réagit avec les deux énantiomères (achiral donc) formant alors un couple de diastéréoisomère. Ce couple de diastéréoisomère est facilement séparable car les deux molécules n'ont pas les mêmes propriétés physiques (température de changement d'état, solubilité, etc.). Une fois séparés, on effectue une réaction « inverse » permettant de retrouver la molécule de départ et les énantiomères séparés.

Rapport : Si la première partie de la question est très bien réussie, il n'en est pas de même pour la deuxième partie qui ne rencontre pas un franc succès. Petite ligne dans le programme de PCSI, il faudrait revoir cette question.

Fin du corrigé