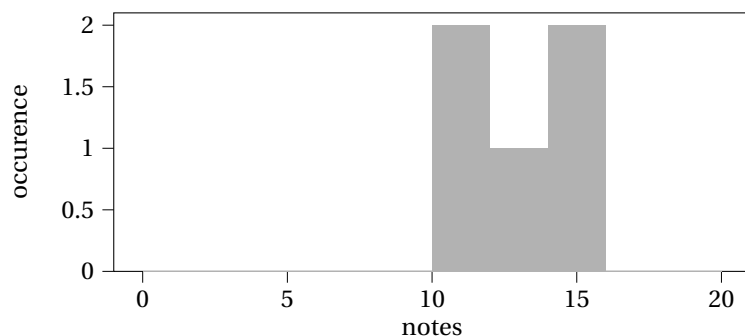


CORRECTION

✍ Remarques générales :

- Sujet traité par 5 personnes. Sujet d'une grande difficulté, tant sur le fond que sur la forme et la manière dont la chimie générale était présentée.
- La rédaction est très bien maîtrisée. La présentation des copies également.
- La plupart des copies montre une bonne stratégie dans la manière d'aborder le sujet : il y avait beaucoup de questions dont inutile de s'engouffrer dans les questions très difficiles et inateignables. La plupart des points gagnés pour l'ensemble du groupe étaient des points de cours, d'application simple : c'est donc possible même dans un sujet difficile.
- La RMN a été bien traitée.
- La partie sur les binaires est traitée de façon correcte. Il faut tout de même préciser qu'un diagramme de miscibilité partielle ne présente aucune zone correspondant à un liquide pur, il s'agit toujours d'une solution d'un soluté dans un solvant.
- La question consistant à dénombrer des carbones stéréogènes suscite beaucoup d'erreurs ce qui semble inquiétant.



Problème I - Étude de quelques complexes du cuivre (II)

d'après écrits Centrale-Supélec MP 2002

✍ **Rapport** : partie très peu abordée à l'exception des premières questions proches du cours et des TP.

Partie A - Détermination de la stoechiométrie du complexe cuivre (II) - EDTA par spectrophotométrie : méthode de Job

I.A.1. La **longueur d'onde de travail** est choisie en enregistrant un spectre d'absorption du **complexe** en solution. Sur ce spectre, la **longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale** ($\lambda_{\max}$) est retenue comme longueur d'onde de travail. En effet, c'est à cette longueur d'onde que **l'absorption est la meilleure** d'une part, mais c'est également celle qui **minimise l'incertitude** sur la valeur de l'absorbance.

✍ **Rapport** : question globalement bien traitée.

I.A.2. Pour que l'absorbance mesurée à 747 nm soit égale à $(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \ell$, il faut :

- qu'il n'y ait **pas d'autres espèces** que $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{CuY}^{2-4n}_{n(\text{aq})}$ qui **absorbent** la lumière à $\lambda = 747 \text{ nm}$;
- que les **concentrations soient suffisamment faibles** pour que la loi de BEER-LAMBERT soit valide.

✍ **Rapport** : la première réponse est clairement la plus importante. La deuxième révèle votre compréhension ou non des derniers TP de chimie générale.

I.A.3. Puisque c est la concentration du cuivre (II) seul, A' est l'absorbance de la solution d'ions Cu^{2+} à $c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ c'est-à-dire celle qui sert de solution mère pour les mélanges. Dans le tableau, elle correspond à la colonne où $x = 0 \text{ cm}^3$ (pas d'ions H_2Y^{2-} ajoutés). On a donc $A' = 0,130$.

Rapport : réussie convenablement lorsqu'abordée.

I.A.4. En partant de la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \ell \quad \text{et} \quad A' = \varepsilon_1 c \ell$$

$$\Rightarrow A - A' \frac{10-x}{10} = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \ell - \varepsilon_1 c \ell \frac{10-x}{10}$$

Par conservation de la matière, on a :

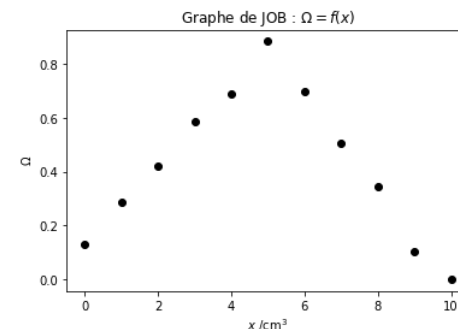
$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{ini}} = n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{CuY}_n^{2-4n}) \quad \text{donc} \quad (10-x)c = 10c_1 + 10c_2 \quad \text{soit} \quad c = (c_1 + c_2) \frac{10}{10-x}$$

$$\text{ainsi :} \quad (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \ell - \varepsilon_1 (c_1 + c_2) \ell = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) c_2 \ell = \Omega$$

Rapport : jamais abouti donc barème modifié.

I.A.5.

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ω	0	0,168	0,315	0,497	0,612	0,819	0,644	0,469	0,32	0,089	0



Rapport : jamais abordée donc barème modifié.

I.A.6. Par définition de la constante thermodynamique d'équilibre de formation d'un complexe :

$$\beta = \frac{[\text{CuY}_n^{2-4n}]_{\text{eq}} (c^\circ)^n}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}^n} = \frac{c_2 (c^\circ)^n}{c_1 c_Y^n}$$

La conservation de la matière en Y^{4-} donne :

$$n(\text{Y}^{4-})_{\text{ini}} = n(\text{Y}^{4-}) + n \times n(\text{CuY}_n^{2-4n}) \quad \text{d'où} \quad xc = 10c_Y + 10nc_2$$

La constante β s'écrit donc :

$$\beta = \frac{c_2 (c^\circ)^n}{\left(\frac{10-x}{10} c - c_2\right) \left(\frac{xc}{10} - nc_2\right)^n}$$

Rapport : jamais abordée donc barème modifié.

I.A.7. Le logarithme de l'expression précédente s'écrit :

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{c_2}{c^\circ}\right) - \ln\left(\frac{\frac{10-x}{10} c - c_2}{c^\circ}\right) - n \ln\left(\frac{\frac{xc}{10} - nc_2}{c^\circ}\right)$$

En dérivant par rapport à x , on a :

$$0 = \frac{dc_2}{dx} + \frac{\frac{c}{10} + \frac{dc_2}{dx}}{\frac{10-x}{10}c - c_2} - n \frac{\frac{c}{10} - n \frac{dc_2}{dx}}{\frac{xc}{10} - nc_2}$$

En $x = x_0$, on a $\frac{dc_2}{dx} = 0$, donc :

$$0 = \frac{\frac{c}{10}}{\frac{10-x_0}{10}c - c_2} - n \frac{\frac{c}{10}}{\frac{x_0c}{10} - nc_2} \quad \text{donc} \quad \frac{x_0c}{10} - nc_2 = \frac{10-x_0}{10}nc - nc_2 \quad \text{soit} \quad x_0c = (10-x_0)nc$$

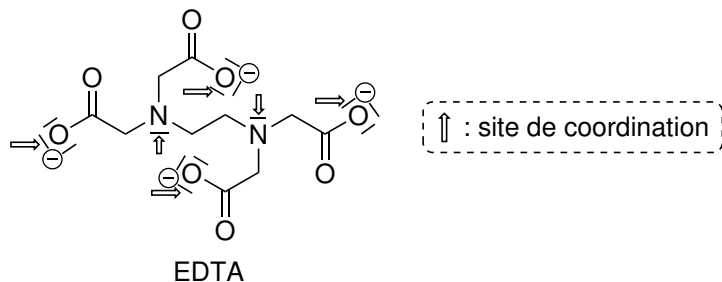
Finalement :

$$n = \frac{x_0}{10-x_0}$$

Graphiquement, on voit que quand $\frac{d\Omega}{dx} = 0$ alors $x = x_0 = 5$. On en déduit que $n = 1$.

I.A.8.

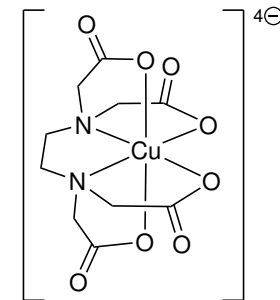
- Structure topologique du complexe :



- Le ligand EDTA comporte six sites de coordination : il est donc dit **hexadenté** (ou encore « hexadentate »).

Rapport : jamais abordée, question difficile puisqu'il s'agissait d'appliquer des règles de nomenclature inhabituelles. Barème modifié en conséquence.

I.A.9. Le complexe a donc pour structure :



Rapport : idem.

Partie B - Comportement du cuivre en milieu ammoniacal

I.B.1. La réaction entre la solution d'ions cuivre (II) et le cuivre solide s'écrit :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	=	$2\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}$
EI	$[\text{Cu}^{2+}]_0$		excès		0
EF	$[\text{Cu}^{2+}]_0 - x_{\text{éq}}$		excès		$2x_{\text{éq}}$

Or, d'après l'énoncé, à l'équilibre :

$$\frac{\sqrt{c^{\circ} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}}{[\text{Cu}^{+}]} = \frac{\sqrt{c^{\circ} ([\text{Cu}^{2+}]_0 - x_{\text{éq}})}}{2x_{\text{éq}}} = 1,09 \cdot 10^{-3}$$

À l'aide de la calculatrice, on trouve $x_{\text{éq}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc :

$$[\text{Cu}^{+}]_{\text{éq}} \approx 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque : autre méthode.

Par conservation de la charge positive :

$$2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^{+}] = 2[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow 2(1,09 \cdot 10^{-3} [\text{Cu}^{+}])^2 + [\text{Cu}^{+}] = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^+] = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

I.B.2. La relation de NERNST appliquée aux différents couples donne :

$$E_{(1)} = E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} \right) \quad (1)$$

$$E_{(2)} = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}} \right) \quad (2)$$

$$E_{(3)} = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) \quad (3)$$

Par unicité du potentiel rédox à l'équilibre :

$$E_{(1),\text{éq}} = E_{(2),\text{éq}}$$

$$E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{c^\circ}} \right)$$

Ainsi :

$$E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{c^\circ [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}} \right)$$

Application numérique : $E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ = 0,345 + 0,06 \times \log(1,09 \cdot 10^3) = 0,527 \text{ V}$

De même, toujours par unicité du potentiel rédox à l'équilibre :

$$E_{(3),\text{éq}} = E_{(2),\text{éq}}$$

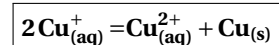
$$E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{c^\circ}} \right)$$

Ainsi :

$$E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{c^\circ [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}} \right)$$

Application numérique : $E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ = 0,345 + 0,06 \times \log(1,09 \cdot 10^3) = 0,163 \text{ V}$

I.B.3. La réaction de dismutation s'écrit comme :



Au vu des potentiels rédox standard (cf. question précédente, cette réaction a pour constante thermodynamique d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{+\frac{n}{0,06} E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ}$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{\frac{0,527-0,163}{0,06}} = 1,17 \cdot 10^6$

Les ions $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ ne sont donc **pas stables** en solution aqueuse.

I.B.4. Par application de la relation de GULDBERG et WAAGE, les constantes globales de formation des deux complexes s'écrivent :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} (c^\circ)^2}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2} \quad \text{et} \quad \beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{éq}} (c^\circ)^4}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^4}$$

Les potentiels rédox des deux demi-équations présentées s'écrivent d'après la relation de NERNST comme :

$$E_{(1)} = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{éq}} (c^\circ)^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2} \right) \quad (1)$$

$$E_{(2)} = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} c^\circ}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2} \right) \quad (2)$$

$$E_{(3)} = E_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) \quad (3)$$

$$E_{(4)} = E_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} \right) \quad (4)$$

Par unicité du potentiel à l'équilibre :

$$E_{(3),\text{éq}} = E_{(1),\text{éq}}$$

$$E_{\text{Cu(aq)}^{2+}/\text{Cu(aq)}^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}} \right) = E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]_{\text{éq}} (c^{\circ})^2}{[\text{Cu(NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]^2} \right)$$

Ainsi :

$$E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} = E_{\text{Cu(aq)}^{2+}/\text{Cu(aq)}^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{Cu(NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}} [\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]_{\text{éq}} (c^{\circ})^2} \right)$$

$$E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} = E_{\text{Cu(aq)}^{2+}/\text{Cu(aq)}^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right)$$

Application numérique : $E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} = 0,163 + 0,06 \times \log \left(\frac{10^{10,9}}{10^{12,7}} \right)$

Par unicité du potentiel à l'équilibre toujours :

$$E_{(4),\text{éq}} = E_{(2),\text{éq}}$$

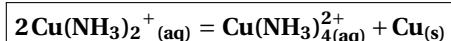
$$E_{\text{Cu(aq)}^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}}{c^{\circ}} \right) = E_{\text{Cu(NH}_3)_2^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu(NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} c^{\circ}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2} \right)$$

$$E_{\text{Cu(NH}_3)_2^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} = E_{\text{Cu(aq)}^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu(NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} (c^{\circ})^2} \right)$$

$$E_{\text{Cu(NH}_3)_2^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} = E_{\text{Cu(aq)}^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} - 0,06 \log (\beta_1)$$

Application numérique : $E_{\text{Cu(NH}_3)_2^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} = 0,527 - 0,06 \times 10,9 = -1,27 \cdot 10^{-1} \text{ V}$

I.B.5. La réaction de dismutation du cuivre (I) en milieu ammoniacal s'écrit :



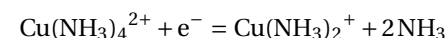
Sa constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K^{\circ} = 10^{\frac{n}{0,06} \left| *E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} - E_{\text{Cu(NH}_3)_2^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} \right|}$$

Application numérique : $K^{\circ} = 10^{\frac{1}{0,06} \times |-1,19 \cdot 10^{-1} - 5,96 \cdot 10^{-2}|} = 9,26 \cdot 10^{-4}$

Le cuivre (I) est donc stable en solution aqueuse ammoniacale.

I.B.6. La demi-équation du couple concerné s'écrit :



La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}] (c^{\circ})^2}{[\text{Cu(NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2} \right)$$

À la frontière, $[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]_{\text{front}} = [\text{Cu(NH}_3)_2^+]_{\text{front}}$:

$$E = E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{c^{\circ}}{[\text{NH}_3]} \right)^2 = E_{\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3)_2^+}^{\circ} + 0,12 \text{pNH}_3$$

$$\text{pente} = +0,12 \text{ V / unité de pH}$$

Problème II - Binaires

Partie A - Unité de purification du méthacrylate de méthyle

II.A.1. Extraction de l'eau et du méthanol dans la colonne C₁

II.A.1.a. L'extraction liquide-liquide est une méthode de **transfert de phase d'une espèce chimique**. En effet, lorsqu'une espèce chimique est plus soluble dans un solvant B qu'un solvant A (les deux étant **non miscibles**), le contact des deux solvants va faire passer l'espèce de l'un vers l'autre. Une fois le système à l'équilibre, les deux phases se séparent et peuvent être extraites. L'évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif permet alors de récupérer l'espèce chimique voulue.

II.A.1.b. Au laboratoire, il est possible de réaliser une extraction liquide-liquide à l'aide d'une **ampoule à décanter**. Celle-ci permet l'introduction des solvants, l'**agitation** puis la **décantation**. Une fois les phases **décantées**, un robinet permet de séparer les deux phases, la moins plus dense, située en bas, s'évacuant en premier.

II.A.1.c. Les interactions peuvent être déduites des informations de polarité/proticité.

	polaire	protique
eau	oui	oui
méthanol	oui	oui
MMA	non	peu

L'eau et le méthanol sont donc clairement miscibles. Le MMA et l'eau sont donc sans doute peu miscibles.

II.A.2. Processus de distillation

II.A.2.a.

domaine	attribution
1	1 phase liquide solution de MMA dans l'eau (saturée) 1 phase liquide solution d'eau dans MMA (saturée)
2	1 phase liquide solution de MMA dans l'eau
3	1 phase liquide solution de MMA dans l'eau 1 phase vapeur de {eau ^(vap) + MMA ^(vap) }
4	1 phase vapeur de {eau ^(vap) + MMA ^(vap) }
5	1 phase liquide solution d'eau dans MMA 1 phase vapeur de {eau ^(vap) + MMA ^(vap) }
6	1 phase liquide solution d'eau dans MMA

Rapport : il faut penser à bien préciser la nature de la phase vapeur. Attention, dans un diagramme de miscibilité partielle, il n'y a aucune phase pure.

II.A.2.b. La grandeur recherchée est le rapport de la masse de MMA dans la phase MdE

par la masse de MMA totale du système :

$$\frac{m_{\text{MMA}}^{\text{MdE}}}{m_{\text{MMA}}^{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{MMA}}^{\text{MdE}}}{m_{\text{MMA}}^{\text{MdE}} + m_{\text{MMA}}^{\text{EdM}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{MMA}}^{\text{EdM}}}{m_{\text{MMA}}^{\text{MdE}}}} = \frac{1}{1 + \frac{w_{\text{MMA}}^{\text{EdM}} m_{\text{tot}}^{\text{EdM}}}{w_{\text{MMA}}^{\text{MdE}} m_{\text{tot}}^{\text{MdE}}}}$$

L'application du théorème de l'horizontale à $T = 27^\circ\text{C} = 300\text{ K}$ donne :

$$w_{\text{MMA}}^{\text{MdE}} \approx 0,02 \quad \text{et} \quad w_{\text{MMA}}^{\text{EdM}} \approx 0,96$$

L'application du théorème des moments chimiques à cette même température donne :

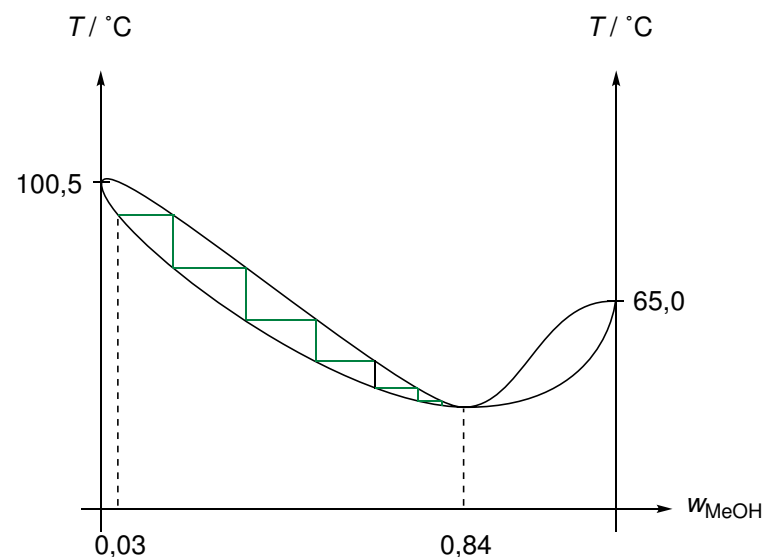
$$\frac{m_{\text{tot}}^{\text{MdE}}}{m_{\text{tot}}^{\text{EdM}}} = \frac{0,96 - 0,2}{0,2 - 0,02} \approx 4,2$$

Application numérique : $\frac{m_{\text{MMA}}^{\text{MdE}}}{m_{\text{MMA}}^{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + \frac{0,96}{0,02} \times \frac{1}{4,2}} = 8,0\%$

Il y a donc **plus de 1 %** de MMA dans la phase aqueuse.

II.A.2.c. La distillation d'un mélange binaire eau-MMA conduirait à un distillat de composition hétéroazéotrope. Ainsi, le distillat contiendrait $w_{\text{MMA}} = 0,5$ ce qui est très riche en MMA.

II.A.2.d. Le diagramme binaire a l'allure suivante :



Rapport : certaines réponses présentent un diagramme avec homoazéotrope à maximum de température. L'énoncé n'était pas très clair sur ce point.

II.A.2.e. Le distillat contient $w_{\text{MeOH}} = 0,84$ (composition de l'homoazéotrope) et le résidu contient du MMA pur.

Partie B - Diagramme binaire isobare liquide-solide plomb (Pb) - antimoine (Sb)

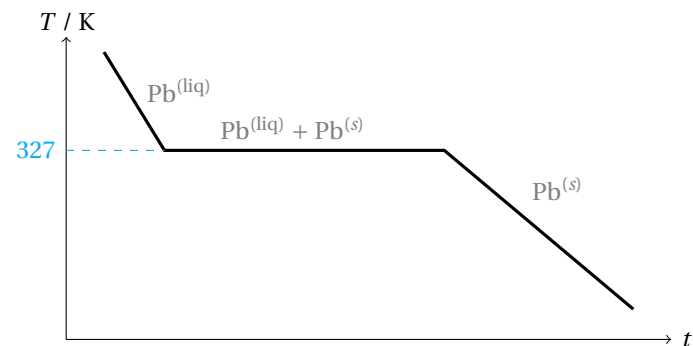
II.B.1. Par analogie avec les diagrammes binaires liquide-vapeur :

domaine	attribution
I	1 phase liquide { $\text{Pb}^{(\text{liq})} + \text{Sb}^{(\text{liq})}$ }
II	1 phase solide { $\text{Pb}_{(\text{s})}$ } 1 phase liquide { $\text{Pb}^{(\text{liq})} + \text{Sb}^{(\text{liq})}$ }
III	1 phase solide { $\text{Sb}_{(\text{s})}$ } 1 phase liquide { $\text{Pb}^{(\text{liq})} + \text{Sb}^{(\text{liq})}$ }
IV	1 phase solide { $\text{Sb}_{(\text{s})}$ }
II	1 phase solide { $\text{Pb}_{(\text{s})}$ }

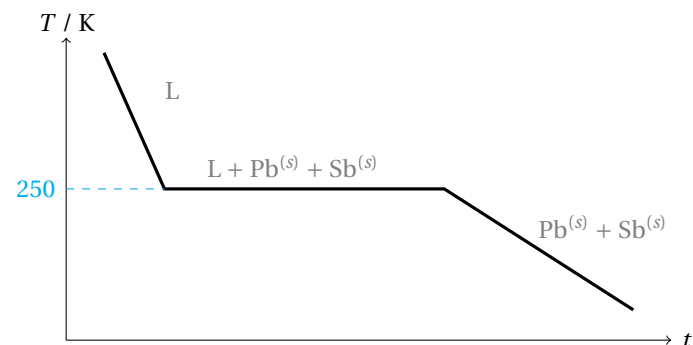
II.B.2. Le point E a pour coordonnée : (0, 12, 250 °C). Par analogie avec le point hétéroazéotrope d'un diagramme liquide-vapeur, un mélange ayant la composition du point d'eutexie change d'état à température constante tel un corps pur. En effet, le calcul du nombre de degrés de liberté à ce point vaut :

φ	3	1 phase solide { $\text{Pb}_{(\text{s})}$ } ; 1 phase solide { $\text{Sb}_{(\text{s})}$ } ; 1 phase liquide { $\text{Pb}^{(\text{liq})} + \text{Sb}^{(\text{liq})}$ }
PI	6	$p; T; x_{\text{Pb}}^{(\text{sol})}; x_{\text{Pb}}^{(\text{liq})}; x_{\text{Sb}}^{(\text{sol})}; x_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}$
R	5	$2\text{LAM}; x_{\text{Pb}}^{(\text{sol})} = 1; x_{\text{Sb}}^{(\text{sol})} = 1; x_{\text{Pb}}^{(\text{liq})} + x_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} = 1$
C	1	La pression est fixée à 1 bar.
DL	0	CSQ : la température est constante.

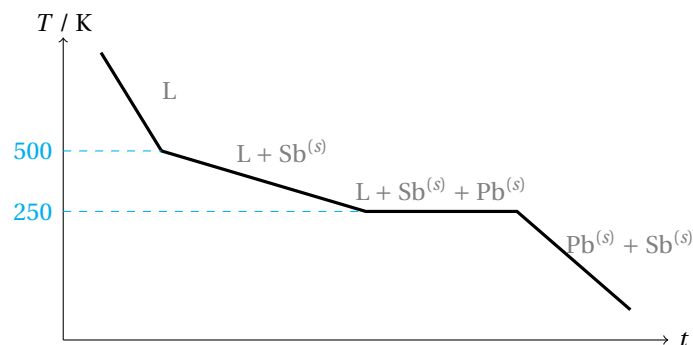
II.B.3. Lors du refroidissement du mélange M_1 (corps pur), la courbe d'analyse thermique a l'allure suivante :



Lors du refroidissement du mélange M_3 (qui se comporte donc comme un corps pur lors du changement d'état), la courbe d'analyse thermique a l'allure suivante :



Lors du refroidissement du mélange M_4 , la courbe d'analyse thermique a l'allure suivante :



Rapport : rares sont les copies où les trois allures de courbe sont représentées.

II.B.4. Par définition de la fraction massique :

$$w_{\text{Sb}} = \frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{Sb}} + m_{\text{Pb}}}$$

Application numérique : $w_{\text{Sb}} = \frac{12,0}{12,0+8,0} = 0,60$

Rapport : bien traitée lorsqu'abordée.

II.B.5. À l'aide du diagramme, lorsque la verticale $w_{\text{Sb}} = 0,60$ rencontre le *liquidus* (équivalent de la courbe de rosée pour les diagrammes solide-liquide, HP) on lit $\theta_{\text{sol}} = 525^\circ\text{C}$

II.B.6. D'après le théorème de l'horizontale à 400°C :

$$w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} = 0,345 \quad \text{et} \quad w_{\text{Sb}}^{(\text{s})} = 1$$

D'après le théorème des moments chimiques :

$$\begin{cases} \frac{m_{\text{tot}}^{(\text{s})}}{m_{\text{tot}}^{(\text{liq})}} = \frac{w_{\text{Sb}} - w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}}{w_{\text{Sb}}^{(\text{s})} - w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}} = \frac{0,6 - 0,345}{1 - 0,6} = 0,64 \\ m_{\text{tot}}^{(\text{liq})} + m_{\text{tot}}^{(\text{s})} = 20 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m_{\text{tot}}^{(\text{s})} = 7,80 \text{ g} \\ m_{\text{tot}}^{(\text{liq})} = 12,2 \text{ g} \end{cases}$$

II.B.7. Le début de la cristallisation d'un tel mélange a lieu au point B donc pour $w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} = 0,655$.

Or :

$$w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} = \frac{m_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}}{m_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} + m_{\text{Pb}}^{(\text{liq})}} = \frac{m_{\text{Sb,ini}}^{(\text{liq})} + m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})}}{m_{\text{Sb,ini}}^{(\text{liq})} + m_{\text{Pb,ini}}^{(\text{liq})} + m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})}} = \frac{w_{\text{M}_4} m_{\text{tot,ini}} + m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})}}{m_{\text{tot,ini}} + m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})}}$$

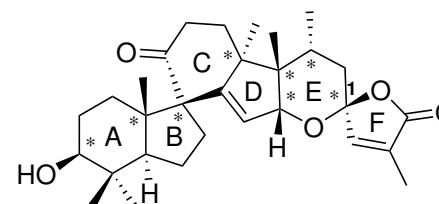
$$m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})} (w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} - 1) = m_{\text{tot,ini}} (w_{\text{M}_4} - w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}) \quad \text{donc} \quad m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})} = m_{\text{tot,ini}} \cdot \frac{w_{\text{M}_4} - w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})}}{w_{\text{Sb}}^{(\text{liq})} - 1}$$

Application numérique : $m_{\text{Sb,ajoutées}}^{(\text{liq})} = 60,0 \times \frac{0,5 - 0,655}{0,655 - 1} = 27,0 \text{ g}$

Rapport : très rarement abordée.

Problème III - Synthèse totale asymétrique de la (-)-Spirochensilide

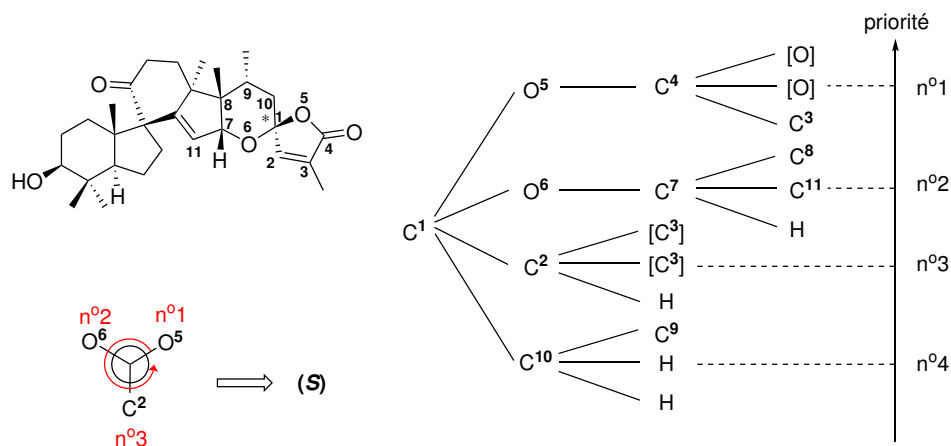
III.1. La Spirochensilide A possède **9 carbones stéréogènes**, marqués d'une astérisque ci-après.



Ainsi, il y a *a priori* $2^9 = 512$ stéréoisomères de puisque les deux doubles liaisons C=C intracycliques sont non stéréogènes et qu'il n'y a aucun élément de symétrie dans cette molécule.

Rapport : piège facile avec le carbone représenté tétraédrique mais non stéréogène dans lequel plusieurs personnes sont tombées...

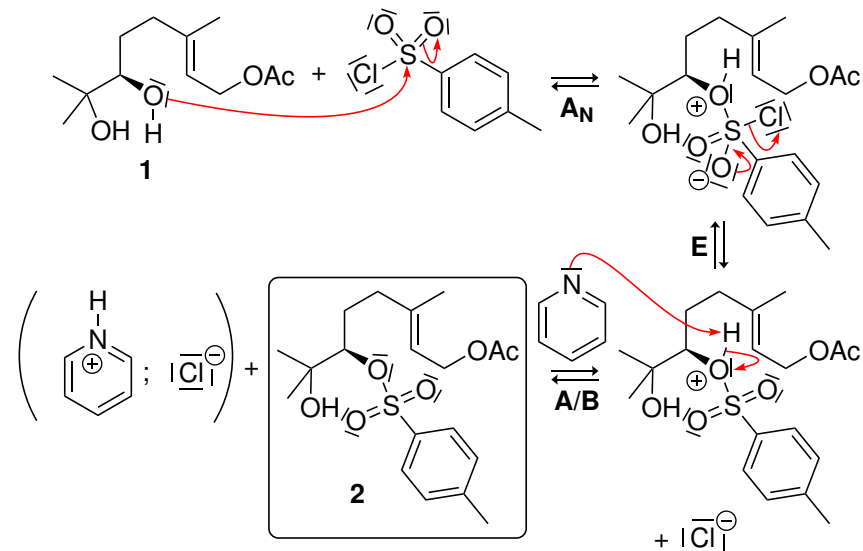
III.2. L'atome de carbone n° 1 et de stéréodescripteur (S).



Rapport : très bien traitée.

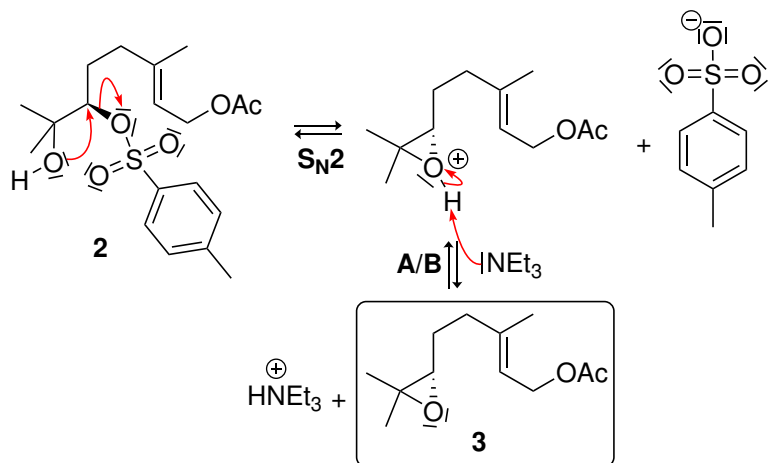
Partie A - Préparation d'un époxyde fonctionnalisé pour l'obtention des cycles A et B

III.A.1. Par analogie avec la réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle, le mécanisme suit une étape d'addition suivie d'une étape d'élimination.



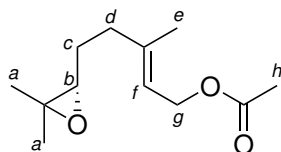
Rapport : la régiosélectivité n'a pas toujours été bien intuitée. En effet, le carbone le plus dégagé est celui de l'alcool secondaire... même si cela n'a pas d'impact sur la suite des questions.

III.A.2. La formation de 3 est due à la **substitution nucléophile** sur le carbone dont l'électrophilie a été activée par la formation de l'ester sulfonique 2.



Rapport : des points ont évidemment été accordés pour un mécanisme correct avec un réactif incorrect au départ.

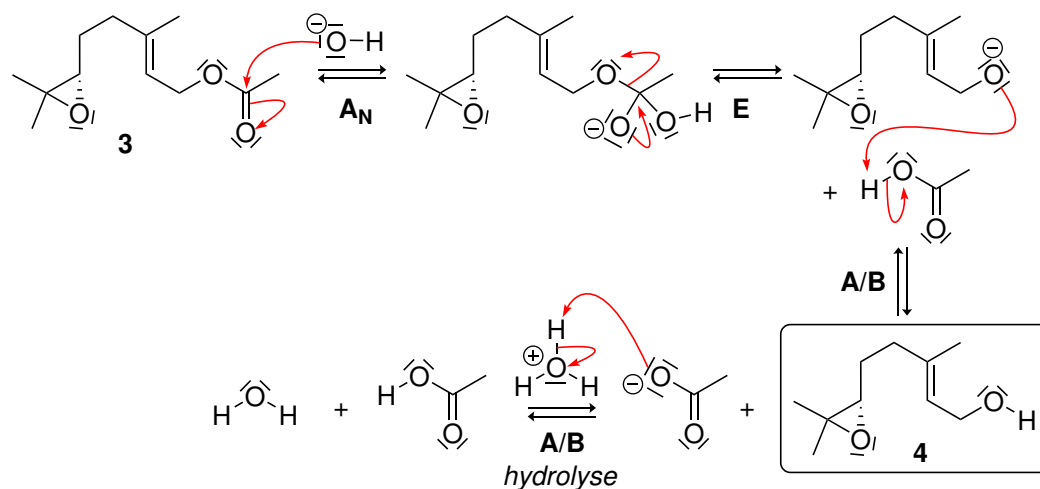
III.A.3. L'analyse du spectre RMN ^1H donne lieu à l'attribution suivante :



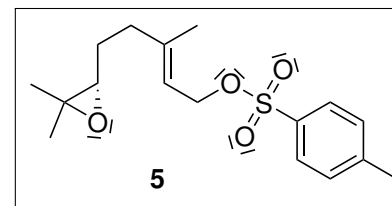
δ / ppm	mult.	intégration	proposition/attribution
1,34 – 1,44	s	6H	a : seul groupe de 6H sans voisins
1,69	s	3H	e : aucun voisin, moins déblindé que h
1,81	td	2H	c : couple avec d et avec b
2,00	t	2H	d : seul groupe de 2H avec 2 voisins, couple avec c
2,05	s	3H	h : aucun voisin, plus déblindé que e
2,81	t	1H	b : couple avec c
4,61	d	2H	g : couple avec f
5,29	t	1H	f : couple avec g

Rapport : toute question de RMN mérite une petite justification par signal, bien que succincte. Par exemple, lorsqu'il faut départager deux signaux semblables à tout point de vue excepté du déplacement chimique.

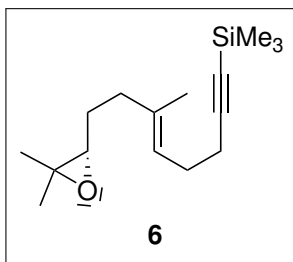
III.A.4. Le composé 4 est obtenu par réaction de **saponification**. Il s'agit donc d'un mécanisme d'addition suivie d'élimination.



III.A.5. Le composé 5 est obtenu par transformation de l'alcool 4 en **ester sulfonique**.



Le composé 6 est obtenu par substitution nucléophile sur 5. En effet, l'ester sulfonique de 5 était un bon groupement nucléofuge, donc apte à subir une substitution.



L'utilisation de l'organolithien est préférée à celle de l'organomagnésien car ce dernier aurait pu conduire à l'ouverture de la fonction époxyde.

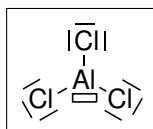
Rapport : la dernière partie de la question est assez douteuse, je l'ai laissée mais je ne suis pas 100 % sûr de ce qui était attendu dans le sujet original...

III.A.6. Par lecture du document II.3, on déduit que pour la transformation **6** → **7**, il faut utiliser K_2CO_3 , MeOH.

Rapport : bien traitée.

Partie B - Cyclisation et réarrangement pour l'obtention des cycles A et B

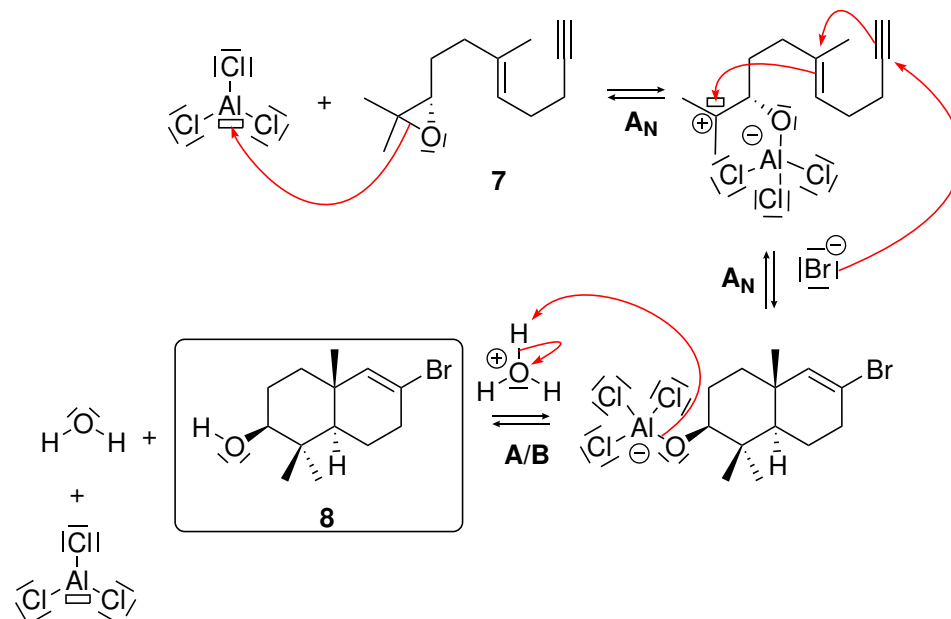
III.B.1. Le schéma de LEWIS du trichlorure d'aluminium est le suivant.



Il s'agit d'un **acide de LEWIS** car le trichlorure d'aluminium possède une **lacune électronique**.

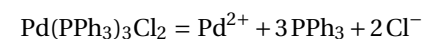
Rapport : l'acidité de LEWIS est rarement mentionnée, dommage.

III.B.2. Grâce aux indications de l'énoncé, le mécanisme suivant peut être proposé :



Ce mécanisme propose en première étape la formation majoritaire d'un **carbocation tertiaire stabilisé par trois effets inductifs** donneurs des groupements alkyles. Cela explique la **régiosélectivité** de l'étape.

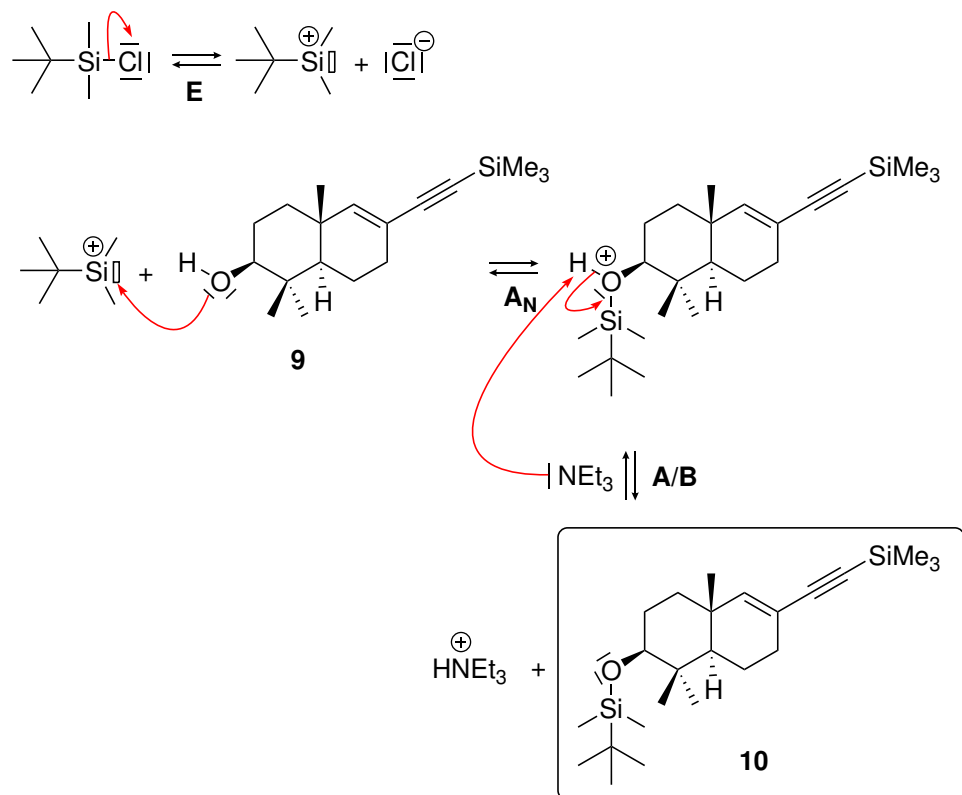
III.B.3. Le complexe $Pd(PPh_3)_3Cl_2$ joue un rôle de catalyseur. L'équation suivante permet de déterminer le nombre d'oxydation du palladium au sein de l'entité :



Le palladium est donc au **nombre d'oxydation +II**.

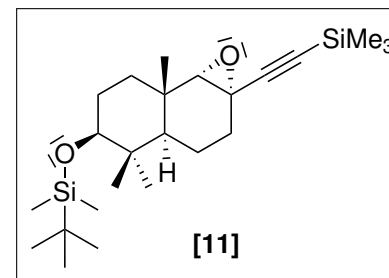
III.B.4. Le composé **10** est issu de la formation d'un éther silylé à partir de **9**. En supposant, comme l'énoncé le suggère, la réactivité du silicium analogue à celle du carbone, le

mécanisme suivant peut être proposé :



Rapport : question proche du cours que tout le monde a su identifier et traiter correctement.

III.B.5. Le composé **11** est obtenu après époxydation de la fonction alcène de **10**.



Rapport : question proche du cours que tout le monde a su identifier et traiter correctement.

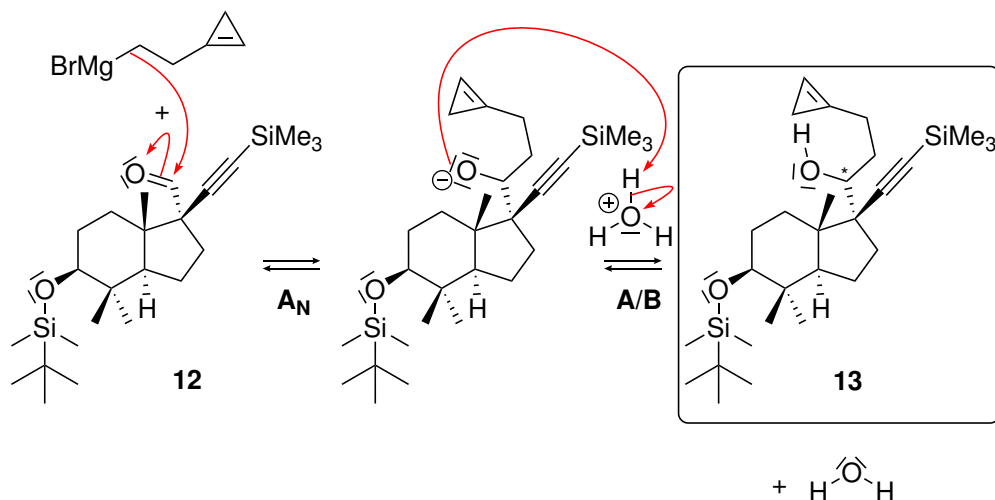
Partie C - Construction des cycles C et D à travers l'une des deux étapes clés de la synthèse

III.C.1. Pour obtenir l'organomagnésien, il faut faire réagir le bromoalcane avec du **magnésium métallique**. Pour cette synthèse, il faut :

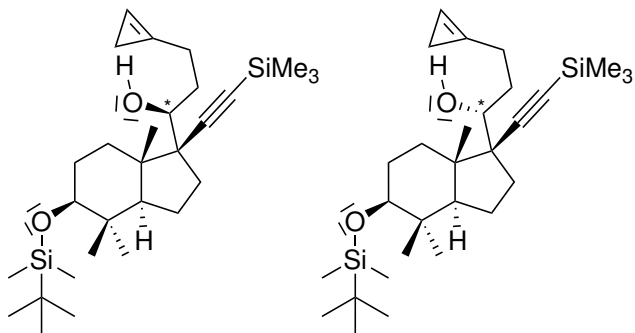
- **Prendre garde à l'introduction de traces d'eau** dans le milieu réactionnel qui détruirait l'organomagnésien (excellente base) par réaction acido-basique.
 - sécher la verrerie à l'étuve avant la réaction ;
 - disposer au dessus du réfrigérant une garde à CaCl_2 afin d'empêcher l'humidité de l'air d'entrer dans le dispositif ;
 - utiliser un solvant anhydre au préalablement distillé ou séché.
- **Prendre garde au couplage de WÜRTZ** ($\text{R-Br} + \text{R-MgBr} = \text{R}_2 + \text{Mg}^{2+} + \text{Br}^-$) qui détruit l'organomagnésien.
 - utiliser une ampoule de coulée isobare par laquelle verser le dérivé bromé pour s'assurer qu'il soit toujours en défaut dans le ballon.

Rapport : question proche du cours que tout le monde a su identifier. Je rappelle que mentionner un seul « couplage de WÜRTZ » n'est pas suffisant, tout comme mentionner un milieu anhydre sans préciser que l'organomagnésien est une excellente base qui réagirait avec l'eau.

III.C.2. Le composé **13** est obtenu par addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'aldéhyde de **12**.



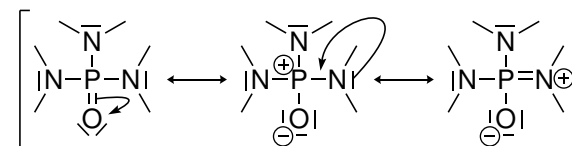
Les deux diastéréoisomères possiblement formés lors de l'étape **12** → **13** sont les suivants :



III.C.3. Pour former l'espèce **14**, il faut déprotéger l'alcyne terminal puis protéger la fonction alcool. En se référant en document : la protection s'effectue à l'aide de SiEt₃Cl (TESCl) et K₂CO₃ ; la déprotection s'effectue **ensuite** à l'aide de K₂CO₃ et MeOH.

III.C.4. Dans la molécule HMPA, l'atome de phosphore est de type AX₄E₀. La géométrie

autour de cet atome est donc **tétraédrique**. Les formes mésomères suivantes peuvent être représentées.



Le phosphore est moins électronégatif que l'azote et l'oxygène. Les formes mésomères montrent que les charges peuvent donc être attirées vers ces atomes. Cela renforce le caractère polaire de la molécule.

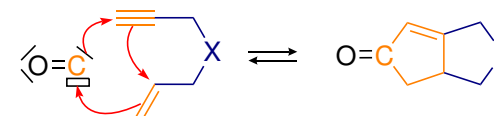
Rapport : globalement bien traitée.

III.C.5. Nom des étapes :

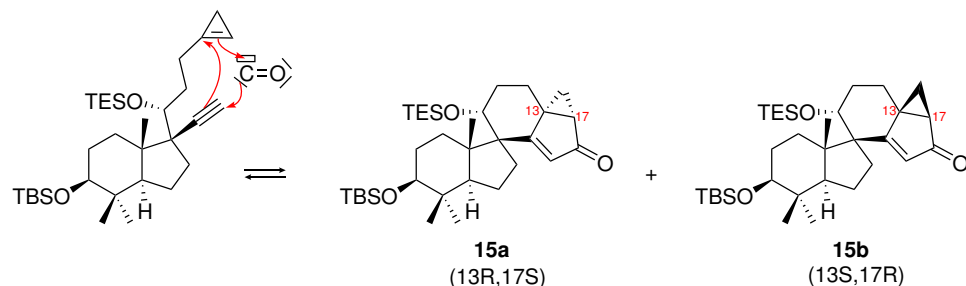
étape	nom
1	substitution de ligand
2	substitution de ligand
3	<i>couplage oxydant</i>
4	insertion 1,1
5	association de ligand
6	association de ligand et élimination réductrice
7	substitution de ligand

Rapport : quelques confusions.

III.C.6. Schéma de base de la réaction de PAUSON-KHAND :



Dans l'exemple de la réaction **14** → **15** :



Rapport : question difficile jamais réussie.

III.C.7. Le monoxyde de carbone est **un des réactifs** de la réaction de PAUSON-KHAND. Se placer sous atmosphère inerte de monoxyde de carbone permet de **saturer l'atmosphère en dioxyde de carbone** et donc de maintenir constante sa concentration et en **large excès**. Cela permet donc de favoriser le sens direct de la réaction.

Rapport : question jamais réussie et qui a été retirée du barème.

III.C.8. Compte tenu de la formule de **17** donnée un peu plus loin dans l'énoncé, le groupe méthylène CH_2 du cyclopropane de **15** se transforme en groupe méthyle en arrière du plan. C'est donc le composé **15a** qui est utilisé par la suite (ce qui est confirmé par l'énoncé). Les rendements sont les suivants :

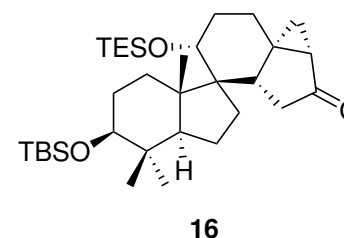
- catalyseur tungstène : $61\% \times \frac{1}{2} = 30,5\%$;
- catalyseur nickel : $84\% \times \frac{1}{5} = 16,8\%$;
- catalyseur molybdène : $70\% \times \frac{1}{3} = 23,3\%$.

Il faut donc choisir le **catalyseur au tungstène**.

Rapport : question difficile retirée du barème car jamais abordée.

Partie D - Aménagement fonctionnel et nouveaux allongements asymétriques de chaîne carbonée

III.D.1. Le composé **16** est obtenu par réduction de la fonction alcène.

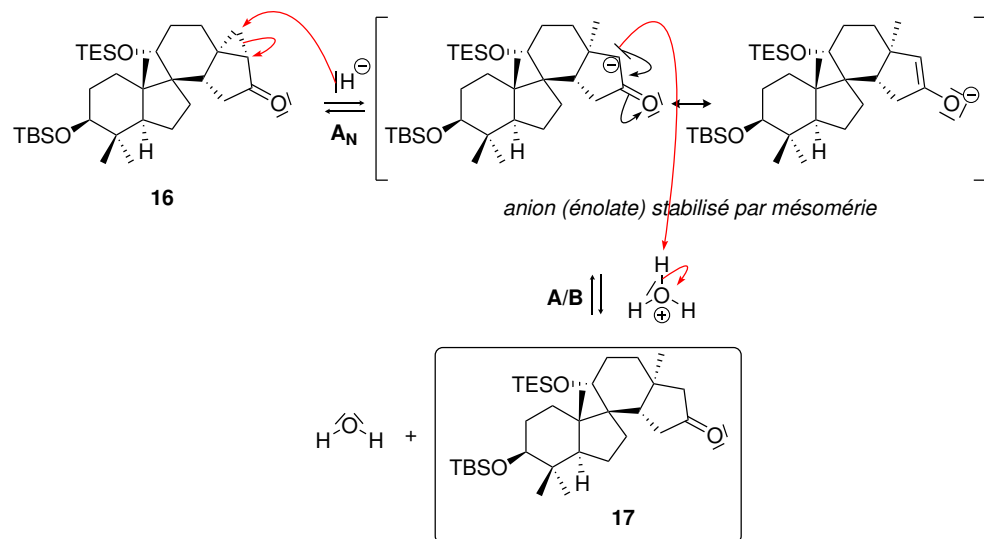


La stéréosélectivité observée provient du fait que les deux faces de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ ne sont pas équivalentes : l'une est davantage encombrée par la présence du cyclopropane (cycle à trois centres).

Rapport : question rarement abordée alors que plutôt proche du cours.

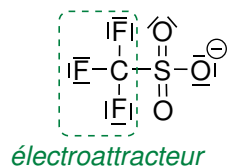
III.D.2. Les carbones des cyclopropanes sont, d'après la théorie VSEPR, de type **AX_4E_0** . Cela correspond à une **géométrie tétraédrique** autour d'eux. Théoriquement, cela correspond à des angles d'environ $109,5^\circ$. Or, dans les cyclopropanes, les angles valentiels sont bien plus faibles ce qui déstabilise la structure : on parle de **tension de cycle**.

III.D.3. L'hydruure de potassium KH permet d'apporter des **ions hydrures** H^- . Après une addition nucléophile, l'édifice formé est **stabilisé par mésomérie** : c'est un **énolate**.



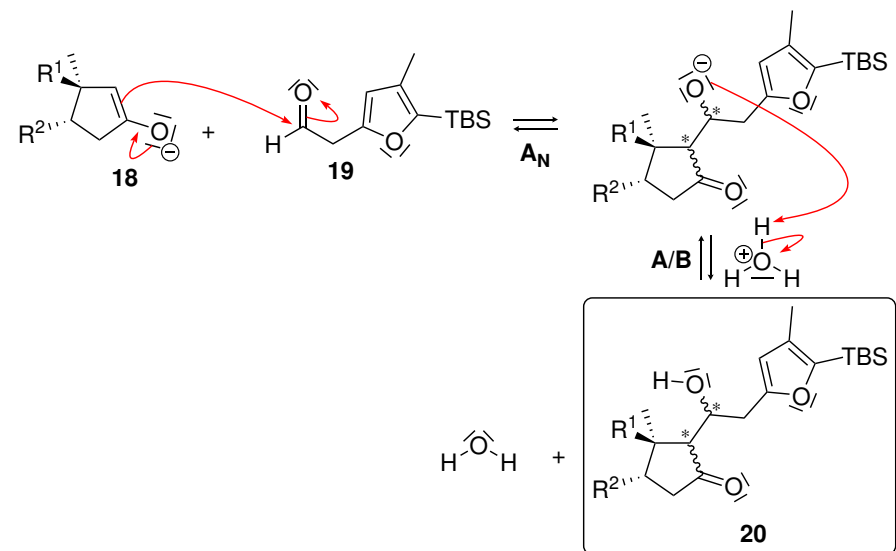
📌 **Rapport** : question jamais abordée et retirée du barème.

III.D.4. L'ion triflate est non seulement **effet inductif attracteur** tout comme le sont les tosylates, mais en plus de cela, l'**effet inductif attracteur** puissante du groupe $-\text{CF}_3$ stabilise encore davantage la structure : c'est la raison pour laquelle il s'agit d'un **excellent nucléofuge**.

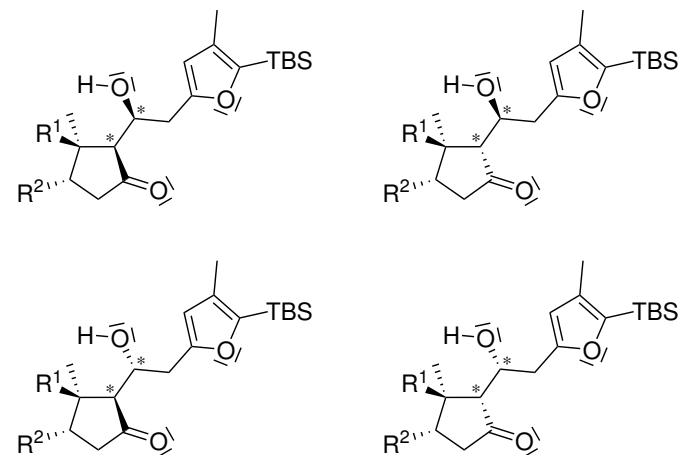


La diisopropyléthylamine est une **base** peu nucléophile permettant la déprotonation de la cétone (en position α). L'énolate est alors formé.

III.D.5. L'étape $18 \rightarrow 20$ est une aldolisation.



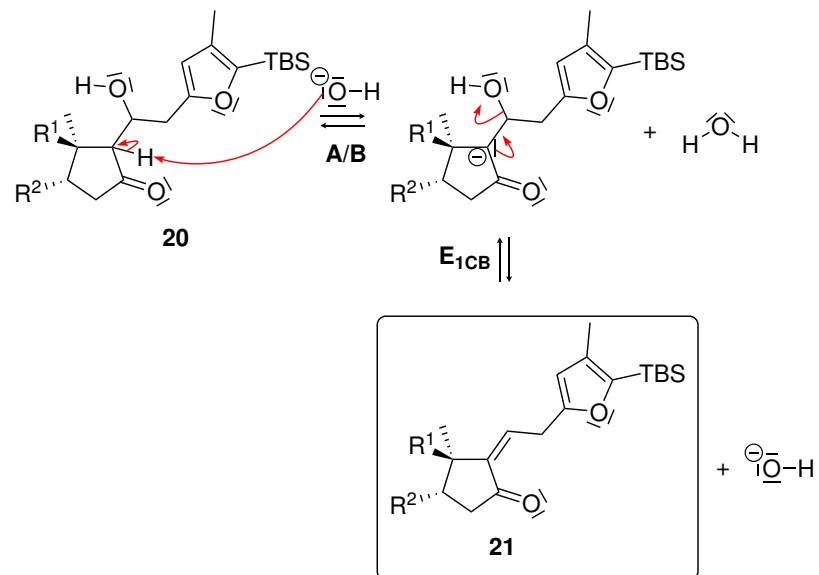
Puisque deux carbones stéréogènes ont été créés lors de cette étape, les quatre produits possibles sont les suivants :



📌 **Rapport** : rarement abordée bien que proche du cours.

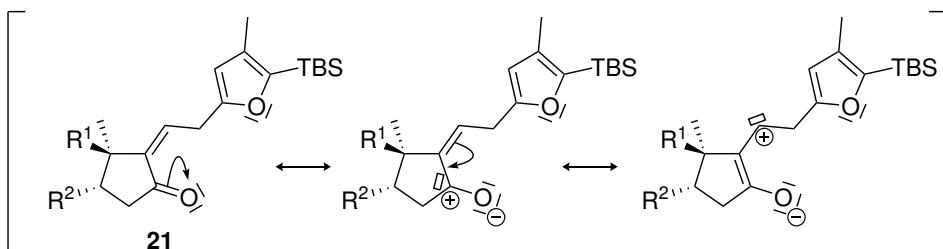
III.D.6. Le composé **21** est formé par déshydratation (crotonisation) suivant un méca-

nisme de type E_{1CB} .

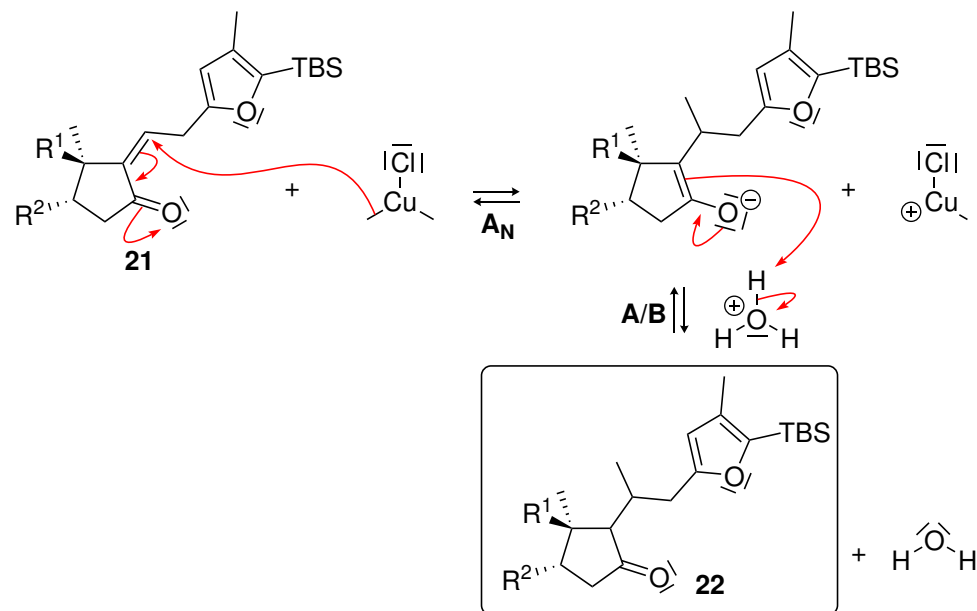


Rapport : rarement abordée bien que proche du cours.

III.D.7. L'énone du composé **21** possède deux sites électrophiles comme le montre l'écriture des formes mésomères suivantes.



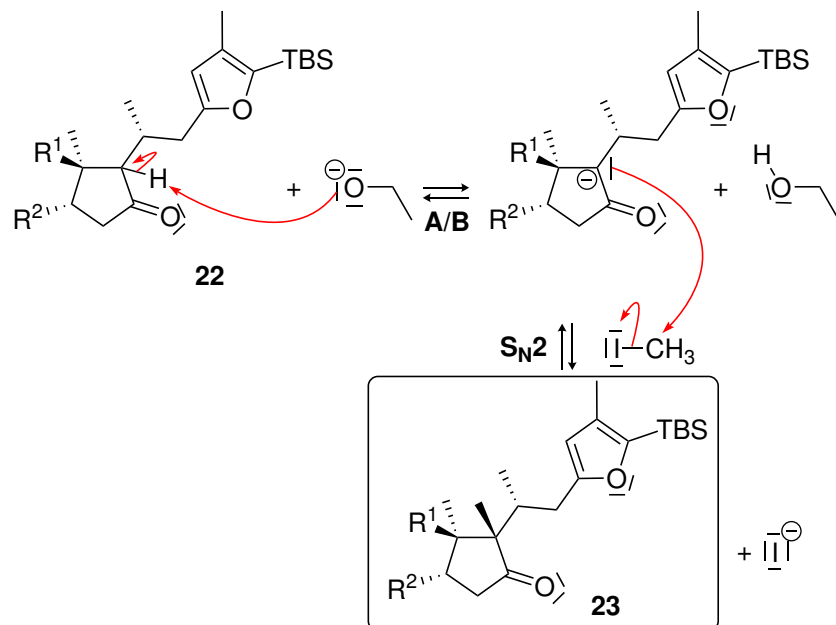
Le mécanisme est donc une addition nucléophile en 1,4 :



Rapport : rarement abordée bien que proche du cours.

III.D.8. La réaction dure longtemps (24 h), la base utilisée étant plus faible que l'ion énoate, qui plus est en solvant protique (échange de proton possible avec ce dernier) : la réaction est sous **contrôle thermodynamique**.

la réaction de C-alkylation pour former **23** est une substitution nucléophile à partir de l'ion énoate.



■ **Rapport** : jamais abordée, retirée du barème.

III.D.9. La chromatographie sur couche mince (CCM), la spectroscopie infrarouge (IR) ou encore la spectroscopie RMN ^1H peuvent permettre de suivre cette transformation.

technique	repérage
IR	abaissement du nombre d'onde de la bande C=O
RMN ^1H	modification du δ pour l'hydrogène en α de la C=O
CCM	analyse faible mais R_f différent <i>a priori</i>

■ **Rapport** : jamais abordée, retirée du barème.

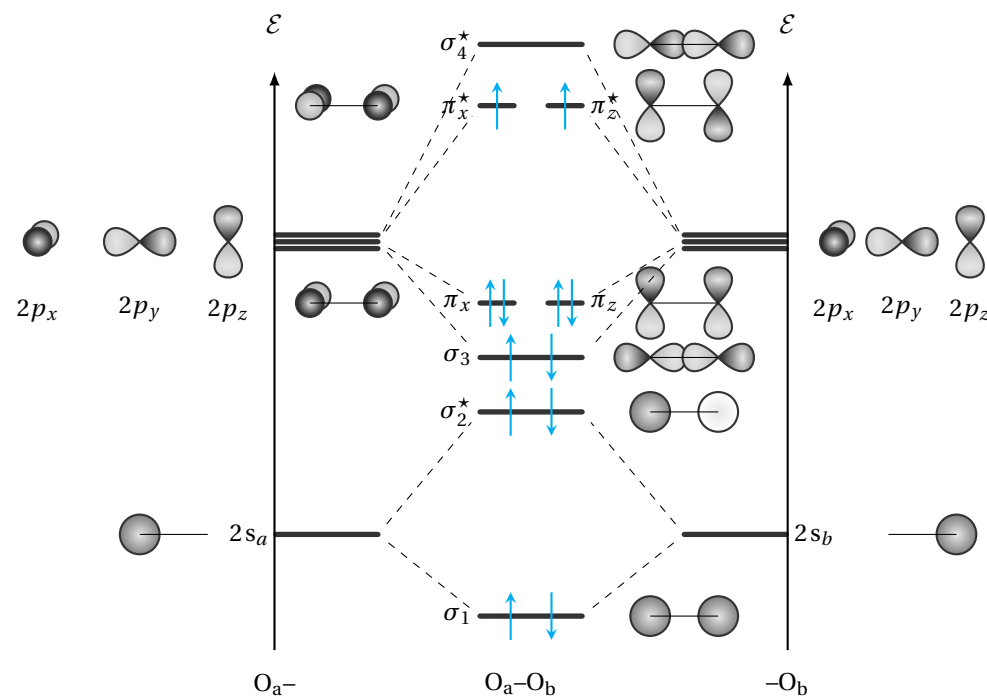
III.D.10. La réaction $12 \rightarrow 13$ peut être réalisée à l'aide du **tétrahydruroborate de sodium** NaBH_4 .

■ **Rapport** : jamais abordée, bien que proche du cours...

Partie E - La deuxième étape clé de la synthèse : une cyclisation stéréosélective oxydante d'un cycle furanique

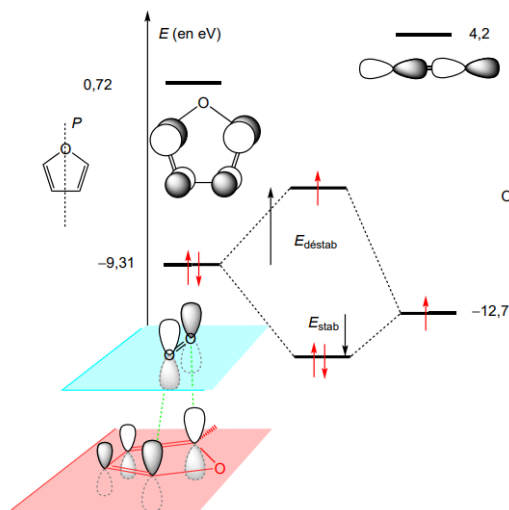
III.E.1. Cette réaction s'apparente à une **réaction de DIELS-ALDER**.

III.E.2. Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène est donné ci-après.



Rapport : question proche du cours qu'il faut repérer dès le début de l'épreuve pour être sûr de la traiter !

III.E.3. Par analogie avec l'interaction lors de la réaction de DIELS-ALDER, l'OM HO du furane peut géométriquement interagir avec une OM SOMO du dioxygène.



Il s'agit d'une **interaction à trois électrons**.

L'interaction est énergétiquement favorable car l'énergie E_i du système en interaction est plus faible que l'énergie électronique des réactifs séparés E_0 :

$$\Delta E = E_i - E_0 = (2(E_{\text{SOMO}} + E_{\text{stab}}) + 1 \times (E_{\text{HO}} + E_{\text{destab}})) - (2 \times E_{\text{HO}} + 1 \times E_{\text{SOMO}})$$

$$\Delta E = E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} + 2 \times E_{\text{stab}} + E_{\text{destab}}$$

Or, $E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} < 0$ et en général $E_{\text{stab}} \approx -E_{\text{destab}} < 0$. Ainsi, $\Delta E < 0$: l'interaction est énergétiquement favorable.

III.E.4. D'après la relation de PLANCK-EINSTEIN :

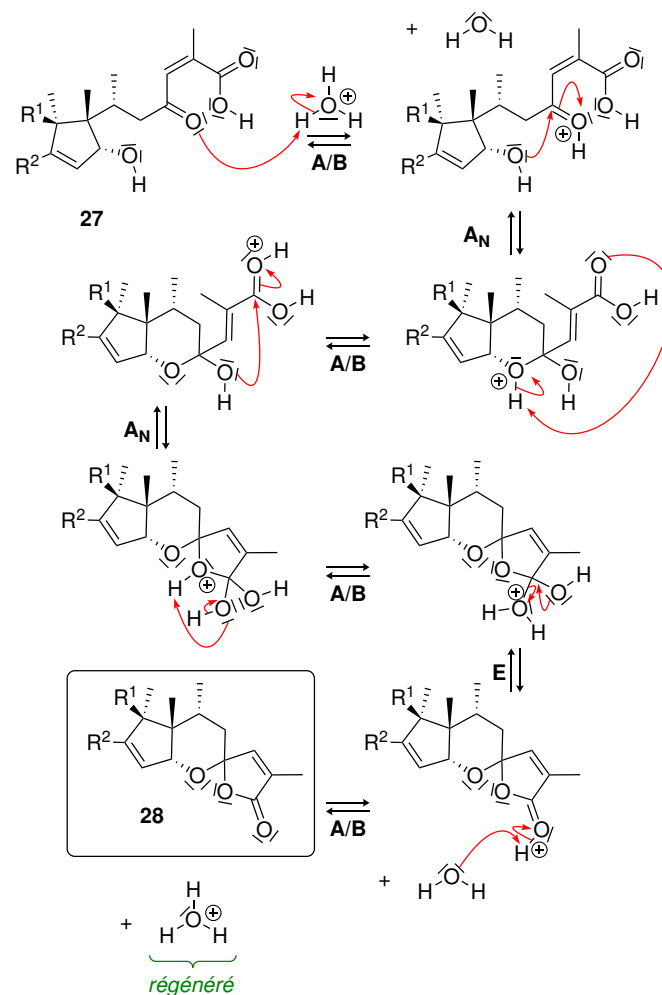
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{Application numérique : } \Delta E = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{650 \cdot 10^{-9}} \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 2 \text{ eV}$$

L'énergie envisagée est plus faible que l'écart d'énergie entre deux OM.

III.E.5. Il faut donc envisager que l'irradiation permet l'appariement des deux électrons célibataires pour former un oxygène singulet. Ceci transforme une SOMO en une BV ce qui transforme l'interaction à trois électrons en interaction à deux électrons, plus favorable d'un point de vue purement énergétique.

III.E.6. Le mécanisme de formation de **28** est le suivant.



 **Rapport** : jamais traitée, retirée du barème.

Partie F - Finalisation de la synthèse

III.F.1. Pour finaliser, il faut **déprotéger** le groupe hydroxy puis l'oxyder puis de déprotéger le deuxième groupe hydroxy. En suivant la banque de réaction :

ordre de réaction	rôle	réactif(s) à utiliser
1	déprotection du groupe –OTES	Bu ₄ NF
2	oxydation de l'alcool obtenu	CrO ₃
3	déprotection du groupe OTBS	HF concentré

 **Rapport** : jamais traitée, retirée du barème.

Fin du corrigé