

CCINP PC 2021 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Synthèse asymétrique de la (-)-swainsonine

A.I Synthèse de l'intermédiaire I

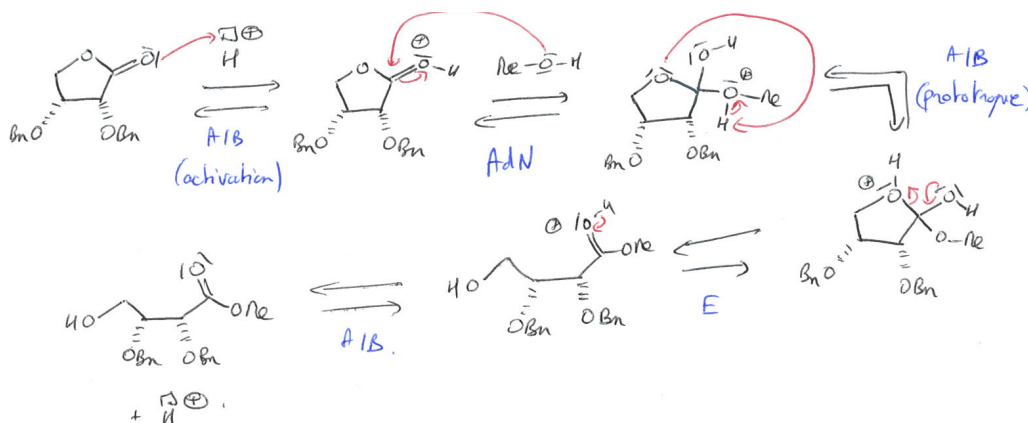
A.I.1 Synthèse du N-tert-butylsulfinimine 5

Q.1. Reproduire la (-)-érythronolactone et entourer les groupes caractéristiques. Indiquer le nom des familles fonctionnelles correspondantes.

Solution : On a un ester et deux alcools.

Q.2. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation 1 $\longrightarrow$ 2.

Solution : On effectue une transestérification en milieu acide.



Mécanisme d'ouverture du cycle en milieu acide

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Attention aux doubles flèches !

Q.3. Proposer des conditions opératoires pour la transformation 3 $\longrightarrow$ 4.

Solution :

Rapport du jury

Les conditions de réduction des esters en aldéhydes ne sont pas maîtrisées. Il y a de nombreuses confusions entre oxydation et réduction. Beaucoup de candidats proposent la réduction directe de l'ester en aldéhyde avec LiAlH_4 voire NaBH_4 . Très peu de candidats proposent une séquence réduction - oxydation. On relève, quelques fois, l'action directe de DIBAL-H alors que ce réducteur est hors programme.

On réduit tout d'abord l'ester en alcool grâce à LiAlH_4 dans le THF, puis on fait une oxydation contrôlée de l'alcool en aldéhyde avec le réactif de Dess-Martin (par exemple).

Q.4. Attribuer le descripteur stéréochimique R ou S de l'atome de carbone asymétrique d'indice de position 1 noté sur la structure de l'espèce **5**. Justifier la réponse.

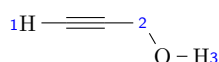
Solution : Faire l'arbre !

Ordre de priorité : $\text{O} > \text{C}(\text{OCH}) > \text{C}(\text{NNH}) > \text{H}$. Ainsi, le carbone asymétrique est S.

A.I.2 Synthèse du 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10**

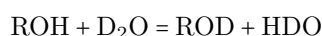
Q.5. Pour chacun de ces signaux indiquer le nombre d'atomes d'hydrogène. Attribuer chacun de ces signaux à un ou des atomes d'hydrogène du prop-2-yn-1-ol. Écrire la réaction responsable de la disparition du signal C par ajout d'eau lourde.

Solution : Numérotation :



Numérotation	1	2	3
Intégration	1	2	1
Gamme de δ	2.0 - 2.5	3.5 - 4.8	1.0 - 6.0
Attribution	B	A	C
Intégration sur la courbe	0.5 cm $\Leftrightarrow$ 1H	1.0 cm $\Leftrightarrow$ 2H	0.5 cm $\Leftrightarrow$ 1H
Justification <i>a posteriori</i> des multiplicités	couple en J^4 avec n°2 (on pouvait pas savoir)	Couple en J^4 avec n°1	singulet car O très électronégatif

La réaction responsable de la perte du signal C en présence d'eau lourde est la réaction acide-base entre l'alcool et l'eau :



Le signal disparaît car le deutérium n'est pas visible en RMN ^1H .

Q.6. Proposer une attribution pour les trois bandes d'absorption A, B et C indiquées sur le spectre infrarouge (IR) du prop-2-yn-1-ol.

Solution : A l'aide des données :

- A : bande large et intense de O-H
- B : bande intense de C-H (alcyne)
- C : bande faible de $\text{C}\equiv\text{C}$

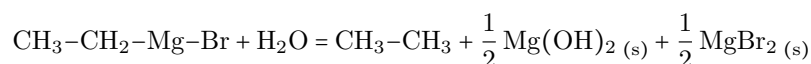
Q.7. Représenter le réactif **6**.

Solution : On fait réagir du magnésium solide et du bromoéthane, donc on forme un organomagnésien. Le réactif **6** est $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{Br}$.

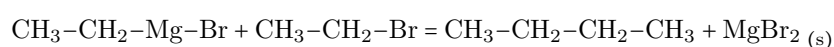
Q.8. Justifier les conditions opératoires soulignées dans le protocole de la synthèse du composé **10** en écrivant notamment les équations des réactions secondaires à éviter.

Solution :

— Solvant anhydre et verrerie passée à l'étuve pour éliminer les traces d'eau



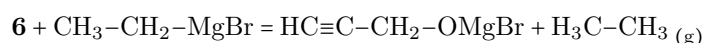
— Bromoéthane ajouté goutte-à-goutte pour éviter le couplage de Wurtz



Q.9. Représenter les structures des intermédiaires **7** et **8** en les justifiant à l'aide des données thermodynamiques fournies. Identifier le gaz qui accompagne la formation de ces intermédiaires.

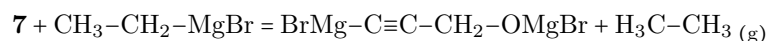
Solution : Dans les données, on nous donne les ordres de grandeur des pK_a : un organomagnésien est une base très forte ($pK_a = 50$), et le prop-2-yn-1-ol possède deux H acides : le H de l'alcool ($pK_a = 13.6$) et le H de l'alcyne ($pK_a = 23$).

Ainsi, lors de l'ajout du premier équivalent de **6**, on fait ma réaction acide-base entre l'organomagnésien et l'alcool :



On forme de l'éthane qui est gazeux.

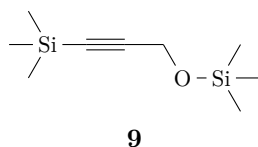
Pour la seconde réaction, on forme aussi de l'éthane gazeux, et on fait une réaction acide-base entre l'organomagnésien et le H de l'alcyne :



Q.10. Déterminer le sens de la polarisation de la liaison silicium-chlore. Proposer une structure pour l'espèce **9** sachant que le chlorotriméthylsilane (TMSCl) réagit en tant qu'électrophile dans la transformation **8** $\longrightarrow$ **9**.

Solution : Vu les données, le chlore est plus électronégatif que le silicium, donc le silicium porte une charge δ^+ et le chlore une charge δ^- .

Ainsi, le dianion **8** vient attaquer le TMSCl, et le chlore part en tant que bon groupe partant.



Q.11. Expliquer le rôle de l'extraction et des lavages dans le protocole de synthèse du 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10**.

Solution :

— L'extraction de la phase aqueuse par deux fois 400 mL de diéthyléther a pour but de transférer **10** de la phase aqueuse dans la phase organique.

- Le lavage de la phase organique par deux fois avec 1 L d'eau a pour but d'éliminer les ions et les espèces protiques de la phase organiques (Mg^{2+} , Br^- , H_2SO_4 , SO_4^{2-}).
- Le lavage avec la solution saturée de chlorure de sodium permet un préséchage de la phase organique éthérée et éliminant l'eau de la phase organique.

Remarque

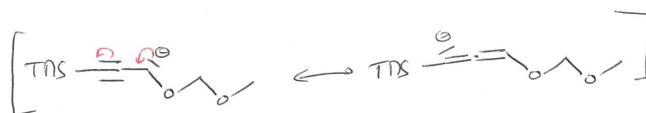
La solution de NaCl saturée a deux avantages :

1. Comme elle a beaucoup d'ions, elle permet aux ions qui étaient encore en phase orga de revenir en phase aqueuse.
2. La présence de sel rend l'eau plus dense, donc on aura une meilleure séparation des phases.

A.I.3 Obtention de l'intermédiaire I

Q.12. La déprotonation de l'espèce **11** avec un équivalent de sec-butyllithium a lieu en position propargylique (atome de carbone d'indice de position 1 noté sur la structure de l'espèce **11**). Justifier pourquoi les atomes d'hydrogène portés par cet atome de carbone sont les plus acides.

Solution : Stabilisation par mésomérie :

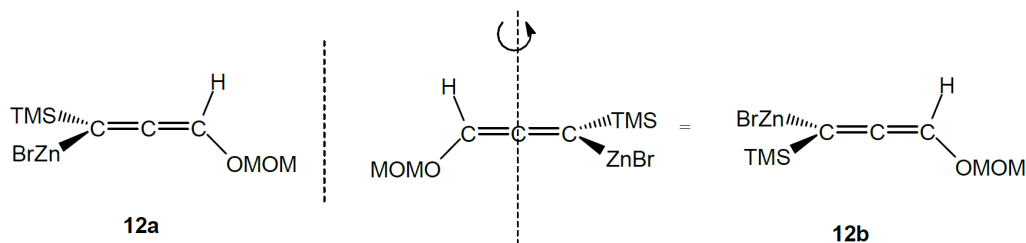


Remarque

(HP) Il y a aussi le fait que les carbanions en α d'un silicium sont stabilisés (par hyperconjugaison).

Q.13. Montrer que l'allénylzinc **12a** est chiral. Déterminer les proportions de **12a** et **12b** sachant que le mélange obtenu n'a pas d'activité optique.

Solution : **12a** et **12b** ne possèdent pas de carbones asymétriques mais ils ne sont pas superposables et sont images l'un de l'autre dans un miroir :

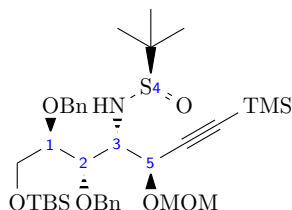


12a est chiral car non superposable à son image dans un miroir.

12a et **12b** sont énantiomères et ont donc des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés. Si le mélange n'a pas d'activité optique, c'est que les deux énantiomères sont en même proportion, c'est un mélange racémique.

Q.14. La réaction du mélange des énantiomères **12a** et **12b** avec la N-tert-butylsulfinylimine **5** conduit majoritairement à la formation de l'espèce **I**. Combien d'autres stéréoisomères sont formés lors de cette réaction ? Quelle(s) relation(s) d'isomérisme les lie(nt). Justifier les réponses.

Solution : Le composé **I** présente 5 centres stéréogènes.



- Les centres stéréogènes 1, 2 et 4 étaient déjà présents avant, donc sont fixés.
- Le carbone 5 dépend de l'énantiomère **12a** ou **12b**
- Le carbone 3 a une stéréochimie créée lors de la réaction suivant l'attaque par dessous ou dessus.

Ainsi, on forme 3 autres stéréoisomères de **I**. Tous sont diastéréoisomères entre eux.

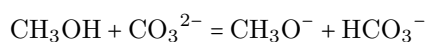
Rapport du jury

Le nombre de stéréoisomères pouvant être formés lors de la transformation est trop souvent confondu avec le nombre de tous les stéréoisomères possibles du composé **I**. Cette erreur est observée malgré la représentation, dans le schéma de la transformation, de la structure des « autres stéréoisomères ».

A.II Accès à la (-)-swainsonine

Q.15. Écrire la réaction acide-base entre le méthanol et le carbonate de potassium. À l'aide des valeurs de pK_a des couples acide-base associés, justifier pourquoi cette réaction est a priori très peu avancée.

Solution : La réaction est :



de constante K° :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{CH}_3\text{O}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{CH}_3\text{OH}]} \\ &= \frac{K_a(\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{O}^-)}{K_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})} \\ &= \frac{10^{-15.5}}{10^{-10.3}} \\ &= 10^{-5.2} \ll 10^{-3} \end{aligned}$$

La réaction est très peu avancée.

Q.16. Montrer qu'après 6 h à 25°C, la réaction entre le méthanol et le carbonate de potassium est totale. Proposer une explication en s'appuyant sur les différences de solubilité des espèces dans le méthanol.

Solution :

- Quantité initiale de méthanol : $n_m = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0.792 \times 0.100}{12.0 + 16.0 + 4 \times 1.0} = 2.48 \text{ mol}$
- Quantité initiale d'ions carbonate : $n_c = \frac{m}{M} = \frac{9.50}{2 \times 39.1 + 12.0 + 3 \times 16.0} = 0.0687 \text{ mol}$
- Ainsi le réactif limitant est le carbonate, donc $\xi_{\max} = n_c = 0.0687 \text{ mol}$

— Or, on forme de l'hydrogénocarbonate : $n_h = \frac{m}{M} = \frac{6.88}{39.1 + 12.0 + 3 \times 16.0 + 1.0} = 0.0687 \text{ mol}$

On a alors $n_h = \xi_{max}$: la réaction est totale.

Explication : Le carbonate de potassium (K_2CO_3) et le méthanolate de potassium (MeOK) sont solubles dans le méthanol, mais pas l'hydrogénocarbonate de potassium ($KHCO_3$). Ainsi, même si la réaction de formation de l'hydrogénocarbonate se fait très peu, il précipite sous forme de $KHCO_3(s)$, ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct et rend la réaction totale.

Q.17. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la transformation **13** $\longrightarrow$ **14**.

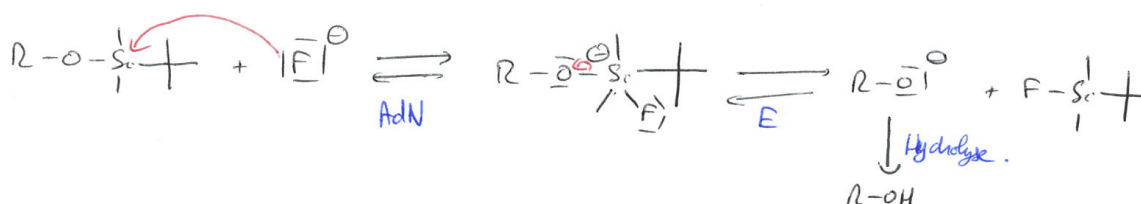
Solution : On réalise une hydrogénation partielle d'un alcyne en alcène : on utilise le dihydrogène en présence du palladium de Lindlar.

Rapport du jury

Le palladium de Lindlar est très justement cité, mais parfois le dihydrogène est oublié ! Citer des réactifs, ce n'est pas donner le nom d'une réaction ! La simple évocation d'une hydrogénation n'est donc pas suffisante, certains candidats indiquant que l'hydrogénation s'effectue avec de l'eau en milieu acide (confusion avec l'hydratation). Il faut être rigoureux même pour les questions simples !

Q.18. Lors de la transformation **14** $\longrightarrow$ **15**, il y a création d'une liaison silicium-fluor très forte. Proposer un mécanisme d'addition-élimination (A-E) faisant intervenir un atome de silicium hypervalent pour rendre compte de la formation du produit désilylé **15**.

Solution : Mécanisme (addition, élimination, hydrolyse) :

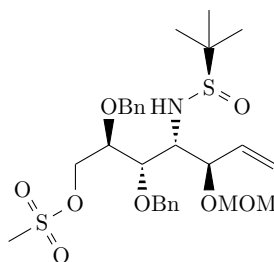


Mécanisme du passage **14** $\longrightarrow$ **15**

On a déprotégé notre alcool.

Q.19. Donner une représentation spatiale topologique du produit **16** obtenu par réaction de l'espèce **15** avec le chlorure de méthanesulfonyle, nommé aussi chlorure de mésyle ($MeSO_2Cl$), en présence de triéthylamine (Et_3N). Expliquer l'intérêt de la transformation **15** $\longrightarrow$ **16**.

Solution : On effectue une activation électrophile de notre alcool en rendant l'alcool un bien meilleur groupe partant.



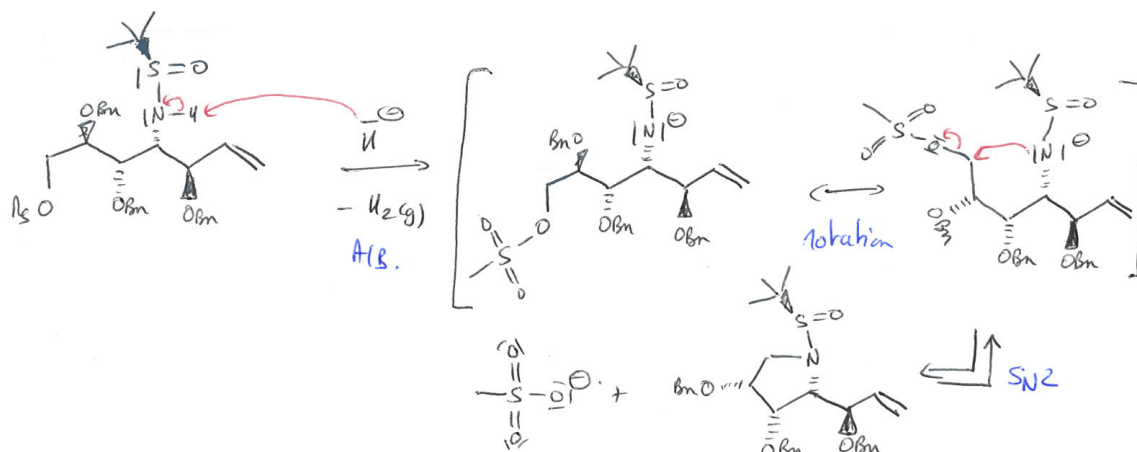
16

Rapport du jury

Lorsque le candidat indique simplement que la transformation permet une activation de l'alcool, la réponse est considérée comme incomplète car il n'est pas fait mention du caractère électrophile de cette activation.

Q.20. Indiquer le gaz se dégageant lors de la transformation **16** $\longrightarrow$ **17**. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'espèce **17**.

Solution : H^- fait une réaction acide-base avec le H de l'azote (cf les pK_a) : on forme donc H_2 (g).



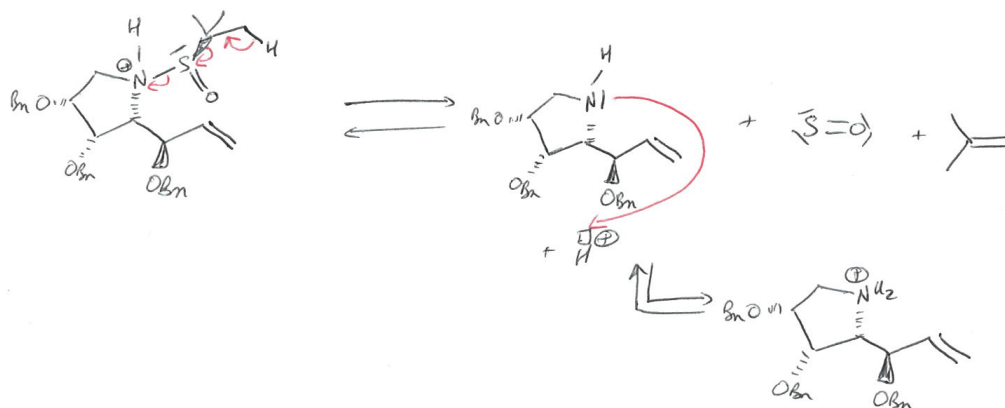
Mécanisme du passage **16** $\longrightarrow$ **17**

Remarque

On remarque l'utilité d'activer notre alcool (et accessoirement d'avoir enlevé son H acide).

Q.21. En milieu acide, l'atome d'azote de l'espèce **17** est protoné. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du chlorure d'alkylammonium **18** à partir de l'espèce **17** en milieu acide.

Solution :



Mécanisme du passage **17** $\longrightarrow$ **18**

Remarque

Ce type de mécanisme est analogue à la déprotection du groupement Boc.

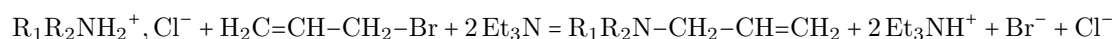
Q.22. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation de l'espèce **19** par réaction du chlorure d'alkylammonium **18** avec le bromure d'allyle ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$) en présence d'un excès de triéthylamine (Et_3N).

Solution :

Rapport du jury

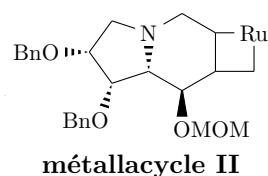
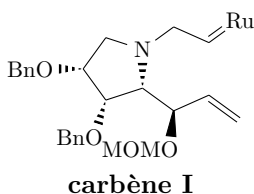
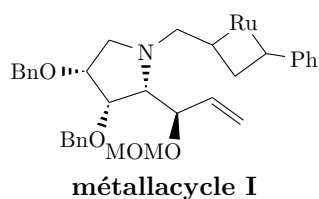


Beaucoup de candidats confondent en effet mécanisme et équation de réaction modélisant la transformation !



Q.23. En considérant que la double liaison carbone-carbone entourée sur l'espèce **19** est la plus réactive vis-à-vis du carbène de Grubbs I, donner une représentation plane topologique des **métallacycles I** et **II** et du **carbène I** du cycle catalytique de la métathèse des alcènes conduisant à l'espèce bicyclique **20**.

Solution :



On remplace R^1 par la double liaison entourée, et R^2 par l'autre double liaison.

Q.24. Proposer des conditions opératoires pour la transformation **21** $\longrightarrow$ **22**. Dans ces conditions, les fonctions alcool sont libérées pour conduire à la (-)-swainsonine.

Solution : On effectue une hydrogénation : il y a besoin de dihydrogène et d'un catalyseur métallique comme le palladium sur charbon.

Q.25. Indiquer le stéréoisomère, obtenu lors de la réaction du mélange des énantiomères **12a** et **12b** avec la N-tert-butylsulfinylimine **5**, permettant de synthétiser la (–)-8-épi-swainsonine, représentée ci-après, à l'aide de la même stratégie de synthèse.

Solution : Il faut que dans le composé **5** le NHSO soit vers l'arrière, ainsi que le groupe OMOM.

B Le chlorure d'or (III)

B.I Structure du chlorure d'or (III)

Q.26. Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.

Solution : D'après les données, le xénon (Xe) a un numéro atomique de 54, ainsi l'or a un numéro atomique de $54 + 14 + 10 + 1 = 79$. Il est dans la $10 + 1 = 11$ ème colonne (l'avant-dernière colonne du bloc d), et il est dans la 6ème période (car $6s$).

Rapport du jury

La question est généralement bien traitée. Néanmoins il est parfois indiqué que la colonne de l'or est la colonne 1 car la dernière sous-couche de la configuration électronique est l'orbitale $6s$ ($6s^1$), sans prendre en compte les 10 électrons présents dans la sous-couche $5d$.

A l'inverse, l'or est parfois localisé à la colonne 25 ($4f^{14} + 5d^{10} + 6s^1$), indiquant une mauvaise connaissance de la structure du tableau périodique et de la position du bloc f .

Q.27. Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses.

Solution : La configuration électronique de l'or ne respecte pas la règle de Klechkovski : selon cette règle, l'orbitale $6s$ est sensée être remplie avant la $5d$ ($n + l$ plus grand), ce qui aurait dû mener à la configuration suivante $6s^2 4f^{14} 5d^9$.

Le nombre d'oxydation +I, de configuration $4f^{14} 5d^{10} 6s^0$ est particulièrement stable, car toutes les sous-couches électroniques ($4f$ et $5d$) sont alors remplies.

Q.28. Justifier, à l'aide d'un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal « très dense ».

Solution : Il suffit de calculer la masse volumique :

— Pour une maille cubique faces centrées, la population est de $\mathcal{P} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

— Pour trouver le paramètre de maille, on prend la condition de contact sur la diagonale d'une face : $4r = a\sqrt{2}$

$$\rho = \frac{\mathcal{P}M}{N_A a^3} = \frac{\mathcal{P}M(\sqrt{2})^3}{N_A 4^3 r^3} = 1.94 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Ce qui est 19 fois plus dense que l'eau. A titre de comparaison, le fer a une masse volumique d'environ $8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Q.29. Identifier et nommer les orbitales du métal figurant dans le diagramme d'orbitales moléculaires ϕ_i ($i = 1$ à 5) du complexe ML_6 octaédrique de la figure ???. Expliquer la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques d .

Solution :  On ne demande pas de nommer les orbitales du complexes (donc les ϕ_i), mais les orbitales **du métal** de ces orbitales.

1. $5d_{yz}$
2. $5d_{xz}$
3. $5d_{xy}$
4. $5d_{z^2}$
5. $5d_{x^2-y^2}$

Les orbitales $5d_{xy}$, $5d_{xz}$ et $5d_{yz}$ n'ont pas interagi avec le complexe, alors que les deux autres orbitales ont interagi avec celui-ci, donnant des orbitales antiliantes, donc plus hautes en énergies que les orbitales d de base.

Q.30. Sachant que la géométrie ML_4 plan carré peut être obtenue à partir de la géométrie ML_6 octaédrique en éloignant à l'infini les deux ligands L situés le long de l'axe z du métal M , interpréter les variations des énergies des O.M. ϕ_i ($i = 6$ à 10) par rapport à celles des O.M. ϕ_i ($i = 1$ à 5) sur la figure ?? . Représenter les O.M. ϕ_9 et ϕ_{10} .

Solution : Si on étire infiniment les ligands selon l'axe z , alors l'orbitale ϕ_5 n'est pas affectée, c'est ϕ_{10} . Par contre, le recouvrement antiliant entre l'orbitale d_{z^2} et les ligands selon l'axe z diminue grandement, ce qui fait baisser l'orbitale en énergie. Les 3 orbitales non liantes restent inchangées.

L'OM ϕ_9 c'est l'OM ϕ_4 sans les des lobes des ligands selon l'axe z . ϕ_{10} est la même que ϕ_5 .

Q.31. Expérimentalement, on constate que le complexe d'or (III) $AuCl_4^-$ est diamagnétique (c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'électron célibataire dans sa configuration électronique). En déduire la géométrie adoptée par ce complexe à l'aide de la figure ?? . Justifier.

Solution : Dans $AuCl_4^-$, on a de l'or au degré d'oxydation +III, donc sa configuration électronique est en $5d^8$: on a donc 8 électrons à placer dans le diagramme.

- Dans le cas du plan carré, les orbitales ϕ_6 , ϕ_7 , ϕ_8 et ϕ_9 sont toutes remplies de 2 électrons, ce qui rend le composé diamagnétique.
- Dans le cas du tétraédrique, les orbitales ϕ_{11} , ϕ_{12} et ϕ_{13} sont remplies avec 2 électrons, mais les deux orbitales ϕ_{14} et ϕ_{15} ont seulement 1 électron, à cause de la règle de Hund. Donc le composé serait paramagnétique.

Ainsi, $AuCl_4^-$ a une géométrie plan carré.

B.II Synthèse du chlorure d'or (III)

B.II.1 Synthèse au laboratoire

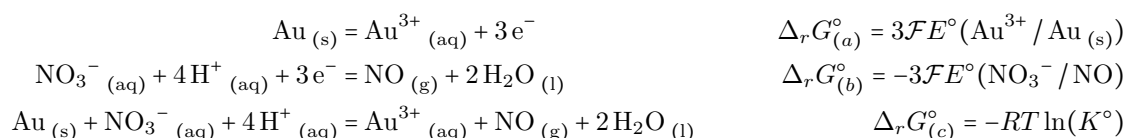
Q.32. Justifier quantitativement que l'or métallique ne peut pas être oxydé par une solution d'acide nitrique d'un point de vue thermodynamique. Pour cela, on écrira notamment l'équation de la réaction la plus favorable thermodynamiquement et on calculera sa constante d'équilibre à 298 K.

Solution :

Rapport du jury

VALABLE POUR LES TROIS PROCHAINES QUESTIONS : Un schéma ou une méthode graphique comme le « gamma inverse » ne peuvent constituer une réponse correcte s'ils ne sont pas accompagnés d'un minimum d'explication permettant de comprendre l'interprétation qu'en fait le candidat.

La réaction la plus favorable thermodynamiquement se déroule entre l'oxydant le plus fort (ici NO_3^-) et le réducteur le plus fort (ici $Au(s)$).



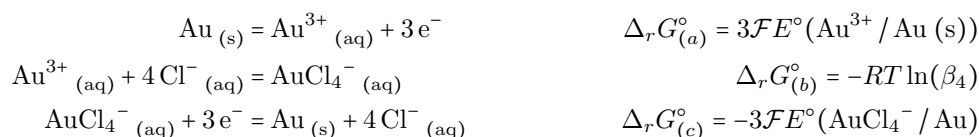
On a :

$$\begin{aligned}
 (c) &= (a) + (b) \\
 \Delta_r G_{(c)}^\circ &= \Delta_r G_{(a)}^\circ + \Delta_r G_{(b)}^\circ \\
 -RT \ln(10) \log(K^\circ) &= -3\mathcal{F} [E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au (s)})] \\
 \log(K^\circ) &= \frac{3\mathcal{F}}{RT \ln(10)} [E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au (s)})] \\
 &= \frac{3}{0.06} (0.96 - 1.50) \\
 &= -27
 \end{aligned}$$

Ainsi, $K^\circ = 10^{-27} \ll 1$: cette réaction est très peu favorable thermodynamiquement, c'est-à-dire que l'acide nitrique ne peut pas oxyder l'or métallique.

Q.33. Déterminer, à partir des données, le potentiel standard du couple $\text{AuCl}_4^- / \text{Au (s)}$ à 298 K. Détailler la démarche. En déduire que l'or métallique ne peut pas être oxydé par de l'acide chlorhydrique, en adoptant la même démarche que précédemment.

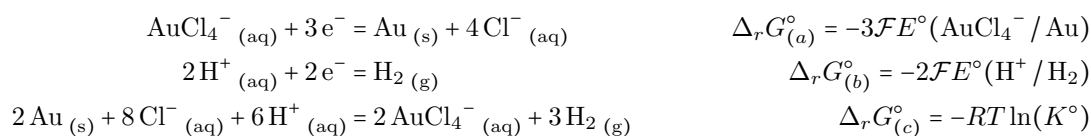
Solution :



On a :

$$\begin{aligned}
 (c) &= -(a) - (b) \\
 \Delta_r G_{(c)}^\circ &= -\Delta_r G_{(a)}^\circ - \Delta_r G_{(b)}^\circ \\
 -3\mathcal{F} E^\circ(\text{AuCl}_4^- / \text{Au}) &= -3\mathcal{F} E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au (s)}) + RT \ln(10) \log(\beta_4) \\
 E^\circ(\text{AuCl}_4^- / \text{Au}) &= E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au (s)}) - \frac{RT \ln(10)}{3\mathcal{F}} \log(\beta_4) \\
 &= 1.50 - 0.02 \times 30 \\
 &= 0.90 \text{ V}
 \end{aligned}$$

La réaction la plus favorable thermodynamiquement se déroule entre l'oxydant le plus fort (ici H^+) et le réducteur le plus fort (ici Au (s)).



On a :

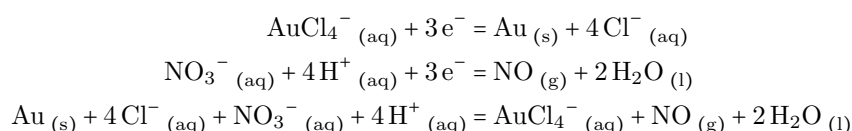
$$\begin{aligned}
 (c) &= -(a) - (b) \\
 \log(K^\circ) &= \frac{6\mathcal{F}}{RT \ln(10)} [E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^\circ(\text{AuCl}_4^- / \text{Au (s)})] \\
 &= -90
 \end{aligned}$$

On a : $K^\circ = 10^{-90} \ll 1$, la réaction ne se fait pas : l'acide chlorhydrique ne peut pas oxyder l'or solide.

Q.34. Dédurre qualitativement pourquoi l'eau régale peut oxyder l'or d'un point de vue thermodynamique et écrire l'équation de réaction correspondante.

Solution : La réaction la plus favorable thermodynamiquement se déroule entre l'oxydant le plus fort (ici NO_3^-) et le réducteur le plus fort (ici Au).

Comme $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au})$, la réaction est maintenant thermodynamiquement favorisée. *Autrement dit*, par la règle du gamma, la réaction est maintenant favorisée thermodynamiquement.



Remarque

Pour comprendre : l'acide chlorhydrique sert à créer AuCl_4^- et donc abaisser le potentiel standard de l'or. Et NO_3^- sert à l'oxyder, d'où la nécessité des deux.

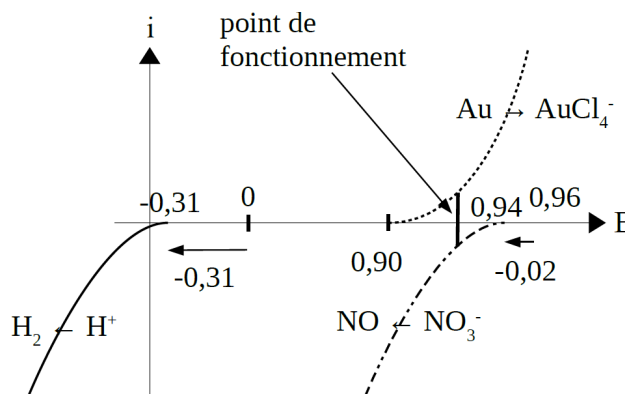
Q.35. À l'aide du tracé de courbes de courant-potentiel appropriées, justifier si l'oxydation de l'or par l'eau régale présente ou non un blocage cinétique.

Solution :

Remarque



Il ne faut pas oublier les surtensions. *Indice :* On nous parle de cinétique.



L'oxydation de l'or par les ions nitrate NO_3^- n'est pas bloquée cinétiquement.

Elle ne semble pas néanmoins être très rapide car l'intensité au point de fonctionnement n'est pas très élevée.

Q.36. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces chimiques **A** à **E** apparaissant sur le graphique de la figure ?? . Quel intervalle de pH à l'équilibre est compatible avec la prédominance du complexe AuCl_4^- en solution ?

Solution : Plus le pH augmente, plus on a d'ions hydroxydes dans notre complexe donc :

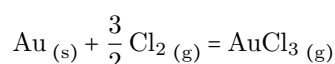
- **A** : AuCl_4^- — **C** : $\text{AuCl}_2(\text{HO})_2^-$ — **E** : $\text{Au}(\text{HO})_4^-$
 — **B** : $\text{AuCl}_3(\text{HO})^-$ — **D** : $\text{AuCl}(\text{HO})_3^-$

Par lecture graphique, AuCl_4^- prédomine jusqu'au pH de l'intersection entre les courbes **A** et **B**, c'est-à-dire vers $pH = 5$.

B.II.2 Synthèse industrielle

Q.37. À partir entre autres des données, discuter du choix de la température de 250°C maintenue dans l'enceinte du réacteur lors de la synthèse du chlorure d'or (III).

Solution : La réaction est la suivante :



Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{AuCl}_{3(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Au}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{2(g)}) = -115 \text{ kJ/mol}$

Remarque

$\text{Au}_{(s)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$ sont l'état standard de référence respectivement de l'élément or et chlore, d'où le fait que leur enthalpie standard de formation soit nulle.

Ainsi, par la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$, donc si la température augmente, la constante d'équilibre diminue, ce qui défavorise la réaction.

Ainsi, il faudrait mieux travailler à basse température. Cependant, la cinétique serait alors très lente. C'est pour cette raison que l'on garde une haute température.

Q.38. Justifier les conditions de pression élevée utilisées dans l'enceinte du réacteur permettant la synthèse quantitative du chlorure d'or (III).

Solution :

Rapport du jury



L'impact de la pression est souvent correctement indiqué mais insuffisamment justifié.

Partons d'une situation d'équilibre où $Q_r = K^\circ$. Si la pression augmente, alors $Q_r = \frac{P_{\text{AuCl}_3}(P^\circ)^{1/2}}{P_{\text{Cl}_2}^{3/2}} = \frac{x_{\text{AuCl}_3}(P^\circ)^{1/2}}{x_{\text{Cl}_2}^{3/2} P^{1/2}}$

diminue. Or $K^\circ(T)$ reste constante car on suppose une évolution isotherme. Ainsi $Q_r < K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) < 0$, donc la réaction se fait dans le sens direct.

Ainsi, une augmentation de la pression favorise la réaction, ce qui justifie la pression élevée utilisée.

Q.39. Calculer et commenter le rendement obtenu lors de la synthèse.

Solution :

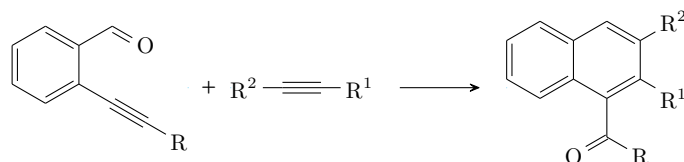
- 100 g d'or métallique : $n_i = \frac{m}{M} = \frac{100}{197.0} = 0.508 \text{ mol}$
 — 121 g de chlorure d'or : $n_f = \frac{m}{M} = \frac{121}{197.0 + 3 \times 35.5} = 0.399 \text{ mol}$
 — $r = \frac{n_f}{n_i} = 78.5\%$

Le rendement est assez élevé, mais il reste encore 1/5 de réactif qui n'a pas réagi, ce qui reste tout de même beaucoup.

B.III Applications du chlorure d'or (III)

Q.40. Écrire l'équation de la réaction décrite par ce cycle catalytique.

Solution :



Q.41. Proposer un mécanisme à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (2).

Solution :



Mécanisme de l'étape (2)

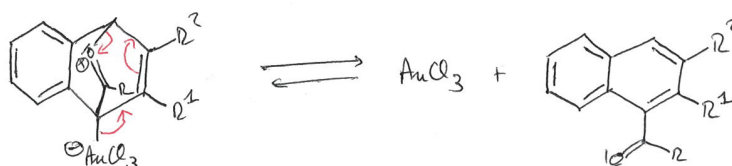
On forme bien le produit voulu.

Q.42. Préciser le nom de la réaction à laquelle s'apparente l'étape (4).

Solution : L'étape (4) s'apparente à une réaction de Diels-Alder.

Q.43. Proposer un mécanisme concerté à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (5) et préciser, en justifiant, si cette étape (5) pourrait ou non être qualifiée d'élimination réductrice.

Solution :



Mécanisme de l'étape (5)

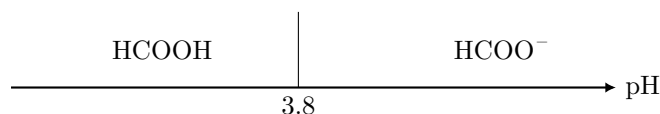
Pour savoir si on fait une élimination réductrice ou non, il suffit de regarder le nombre d'oxydation :

- Avant l'étape 5 : on peut écrire le complexe comme $\text{Au}^{3+} + 3\text{Cl}^- + \text{Cycle}$, donc l'or est au degré d'oxydation +III.
- Dans AuCl_3 , l'or est aussi au degré d'oxydation +III.

Ainsi, son nombre d'oxydation n'a pas varié, c'est une élimination non réductrice.

Q.44. Préciser, à l'aide d'un diagramme approprié, l'espèce chimique prédominante du couple acide-base dont l'espèce acide est l'acide méthanoïque dans les conditions opératoires utilisées pour la récupération de l'or.

Solution : On fait le diagramme de prédominance de l'acide méthanoïque :



A $pH = 2.7$, c'est l'acide méthanoïque (HCOOH) qui prédomine.

Q.45. Estimer la valeur de la longueur d'onde λ_0 choisie par K. Paćławski and T. Sak pour réaliser le suivi expérimental de l'absorbance au cours du temps.

Attribuer, en justifiant, les deux courbes (a) et (b) de la figure ?? aux instants $t_0 = 0$ et $t = 120$ min.

Solution : On se place au maximum d'absorption pour avoir la meilleure sensibilité. On peut se placer vers 310 nm.

La courbe (a) présente l'absorbance la plus élevée, la courbe (b) la moins élevée. Les espèces qui absorbent étant des réactifs, leur concentration diminue au cours du temps donc l'absorbance de la solution diminue aussi avec le temps.

Ainsi, la courbe (a) correspond à $t_0 = 0$ min et la courbe (b) correspond à $t = 120$ min.

Q.46. Expliquer comment les auteurs peuvent déterminer la vitesse initiale v_0 de la réaction à partir du suivi de l'absorbance au cours du temps.

Solution : On a $v = -\frac{dc}{dt}$ avec c la concentration en réactif qui absorbe. Or, par la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon lc$, donc $v = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$.

Ainsi, les auteurs tracent A en fonction du temps, puis déterminent la pente de la tangente à l'origine $\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$, et obtiennent $v_0 = -\frac{1}{\epsilon l} \left(\frac{dA}{dt}\right)_0$.

Q.47. Dans les deux séries B et C d'expériences réalisées, une constante notée k_{obs} est introduite par K. Paćławski and T. Sak. Justifier son introduction et donner son expression.

Solution : On constate que dans les deux séries d'expériences, HCOOH est initialement introduit en excès par rapport à AuCl_4^- (au moins un facteur 100 dans la série B, facteur 10 dans la série C).

On se place donc en dégénérescence de l'ordre vis à vis de HCOOH : on dit alors que $[\text{HCOOH}](t) = [\text{HCOOH}]_0$.

Ainsi : $v = k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]^q = k[\text{HCOOH}]_0^q[\text{AuCl}_4^-]^p = k_{obs}[\text{AuCl}_4^-]^p$, avec $k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^q$.

Q.48. À partir du graphique de la série A d'expériences de la figure ??, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des deux réactifs. Détailler la démarche.

Solution : On a :

$$\begin{aligned}
 v &= k_{obs}[\text{AuCl}_4^-]^p \\
 v_0 &= k_{obs}[\text{AuCl}_4^-]_0^p && \text{expression à l'instant initial} \\
 \log(v_0) &= \log(k_{obs}) + p \log[\text{AuCl}_4^-]_0
 \end{aligned}$$

Ainsi, la série A nous donne la valeur de p , donc $p = 1$.

Rapport du jury

Les candidats ont généralement bien trouvé qu'il était possible de réaliser une dégénérescence de l'ordre, mais le choix de la concentration devant être incluse dans la constante de vitesse k_{obs} n'est pas toujours le bon. Les candidats pensent qu'une faible concentration n'aura que peu d'impact sur la vitesse.

Q.49. À partir du graphique de la série B d'expériences de la figure ??, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif. En déduire, en justifiant la réponse, si la réaction de réduction du chlorure d'or (III) par l'acide méthanoïque pourrait ou non s'apparenter à un acte élémentaire.

Solution : On a :

$$k_{obs} = k \times [\text{HCOOH}]_0^q$$
$$\log(k_{obs}) = \log(k) + q \log[\text{HCOOH}]_0$$

La série B nous donne alors les valeurs de k et q . Ici $q = 1/2$.

Les ordres partiels ne sont pas égaux aux coefficients stœchiométriques, donc la réaction n'est pas un acte élémentaire. De plus, la molécularité n'est pas compatible avec un acte élémentaire.

Q.50. Préciser quelles grandeurs caractéristiques de la réaction peuvent être déterminées grâce au graphique correspondant à la série C d'expériences de la figure ??. Déterminer les valeurs de ces grandeurs.

Solution : Dans la série C, on fait varier k_{obs} en fonction de la température : il est alors possible de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius.

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On a :

$$k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^{1/2}$$
$$\ln(k_{obs}) = \ln(\mathcal{A}) + \frac{1}{2} \ln[\text{HCOOH}]_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Alors, le tracé de $\ln(k_{obs})$ en fonction de $1/T$ nous donne une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(\mathcal{A}) + \frac{1}{2} \ln[\text{HCOOH}]_0$.

— $-E_a/R = -4.44 \times 10^3 \Leftrightarrow E_a = 36.9 \text{ kJ/mol}$

— $\ln(\mathcal{A}) + \frac{1}{2} \ln[\text{HCOOH}]_0 = 11.8$, avec $[\text{HCOOH}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$: $\mathcal{A} = 3.4 \times 10^6 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ (unité trouvée par homogénéité avec k).