

Mines Chimie PC 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Emmanuel Cornet (ENS Lyon) ; il a été relu par Mickaël Profeta (ENS Cachan) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet comporte deux parties totalement indépendantes : l'une mêlant thermodynamique, chimie des solutions et orbitales atomiques, l'autre portant exclusivement sur la chimie organique.

- La première partie, après avoir étudié quelques caractéristiques des éléments de transition, propose d'appliquer la théorie du champ cristallin à deux complexes ferreux. C'est ensuite un alliage d'or et de cuivre en présence de sulfure d'hydrogène qui fait l'objet d'une étude thermodynamique. Enfin, on détermine les caractéristiques principales d'une pile fondée sur l'argent. Cette partie exige une bonne connaissance de la chimie des solutions aqueuses et de la thermodynamique. En outre, les notions acquises en première année sont très souvent sollicitées.
- La seconde partie propose une synthèse complète de l'aspartame : ce sont d'abord l'acide aspartique et la phénylalanine (deux acides aminés) qui sont synthétisés, avant de former l'aspartame, en dernière sous-partie. Une connaissance à la fois précise et transversale de la partie chimie organique du programme est indispensable, en particulier sur les acides carboxyliques, les aldéhydes et les cétones, ainsi que les amines.

L'ensemble demeure d'une difficulté inégale : de nombreuses questions faciles parsèment tout le sujet, mais les dernières questions de la partie B sont plutôt délicates.

INDICATIONS

Partie A

- 3 En réalité, les énergies des orbitales $4s$ et $3d$ sont pratiquement égales.
- 4 Utiliser l'indication précédente.
- 5 Que peut-on dire de l'énergie des orbitales $3d$ d'un atome libre ?
- 7 Qu'implique la règle de Hund dans le cas présent ? Dans l'environnement à symétrie sphérique, deux électrons sont déjà appariés.
- 8 Pour connaître la composition de l'alliage, chercher le nombre d'atomes d'or et de cuivre par maille.
- 9 Quelle est l'expression du produit Π de l'équilibre (1) ?
- 10 La transformation se fait à température et volume constants.
- 11 Utiliser la loi de Hess.
- 12 Commencer par calculer la valeur de $\Delta_r C_p^\circ$ pour l'équilibre (1), puis utiliser la loi de Van't Hoff.
- 16 La grandeur demandée est égale à 1 dans le cas d'une solution idéale.
- 18 Quelle est l'espèce prédominante à $\text{pH} = 4$? Quel type de composé se dissout bien dans l'eau ?
- 19 Si la pression partielle de dioxyde de soufre est fixée, quelle espèce voit sa concentration elle aussi fixée ?
- 22 Écrire l'équilibre de dissolution du trioxyde de soufre.

Partie B

- 26 Une liaison hydrogène peut se former.
- 27 Utiliser la question précédente.
- 28 Les deux protons carboxyliques peuvent être considérés comme équivalents.
- 30 Que deviendrait l'ion cyanure en milieu acide ?
- 32 S'inspirer de la synthèse malonique.
- 35 Si l'étape (F) \rightarrow (G) n'avait pas lieu, qu'advierait-il de l'amine lors de la réaction suivante ?
- 39 Le complexe $\text{CrO}_3\text{-(pyridine)}_2$ est souvent appelé réactif de Sarrett ; il permet une oxydation ménagée des alcools.
- 42 Observer le produit final, identifier l'acide aspartique et chercher les sites qui ont joué un rôle dans la réaction.
- 43 Penser de nouveau à la synthèse malonique ; prendre garde, toutefois, au fait que la réaction se fait ici en milieu basique.
- 48 C'est sur le radical noté « Boc » que s'effectue cette dernière réaction.

A. ÉTUDE DE QUELQUES MÉTAUX DE TRANSITION

I. Structure et propriétés

1 Un élément de transition est un élément chimique dont la sous-couche $(n - 1)d$ est incomplète à l'état fondamental ou dans un état d'oxydation stable.

La couche d est la dernière qui se remplit chez les éléments de transition ; les électrons d jouent ainsi le rôle d'électrons périphériques : ils participent aux liaisons chimiques.

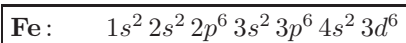
Même si les propriétés des éléments de transition varient avec le nombre d'électrons $(n - 1)d$, l'existence de sous-niveaux d incomplets leur confère certaines propriétés caractéristiques :

- à l'état de corps simples, ce sont des métaux durs et résistants, dont la température de fusion est élevée ;
- les éléments de la première série de transition (du scandium au zinc) possèdent fréquemment plusieurs degrés d'oxydation stables, et les ions formés sont le plus souvent colorés et paramagnétiques ;
- leur petite taille et, souvent, leur forte charge électrostatique, en font des candidats idéaux pour former des complexes.

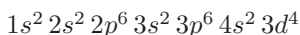
2 Notons respectivement n , ℓ , m et s les nombres quantiques principal, azimutal, magnétique et de spin d'un électron. Les trois règles demandées s'énoncent alors de la façon suivante :

- **Règle de Klechkowski** : dans un atome polyélectronique, le remplissage des orbitales se fait dans l'ordre des énergies croissantes, c'est-à-dire par valeurs de $(n + \ell)$ croissantes ; si deux orbitales différentes ont la même valeur de $(n + \ell)$, c'est l'orbitale atomique dont la valeur de n est la plus élevée qui est occupée en premier.
- **Règle de Hund** : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour le saturer, l'état de plus basse énergie est celui où le maximum d'électrons ont des spins parallèles (ce qui est obtenu en désappariant au maximum les électrons).
- **Principe de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques tous égaux.

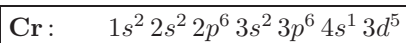
Ainsi, la structure électronique du fer dans son état fondamental est



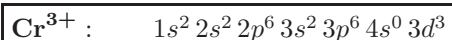
3 En suivant strictement la règle de Klechkowski, la structure électronique du chrome dans son état fondamental devrait être



Cependant, les énergies des orbitales $3d$ et $4s$ sont sensiblement égales et c'est la règle de Hund qui s'applique : l'état fondamental est obtenu en désappariant au maximum les électrons. Ici, chacune des cinq orbitales $3d$ et l'orbitale $4s$ sont occupées par un seul électron. Par conséquent, la configuration de l'atome de chrome est



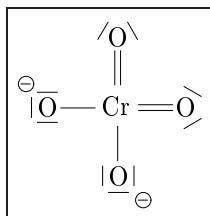
Lors de l'ionisation du chrome en ion Cr^{3+} , les électrons qui sont arrachés en premier sont les plus périphériques. C'est donc l'électron $4s$ qui est arraché en premier, suivi par deux des électrons $3d$. La configuration de l'ion Cr^{3+} est ainsi



4 Les orbitales de valence sont les orbitales $4s$ et $3d$ (d'énergies très proches).

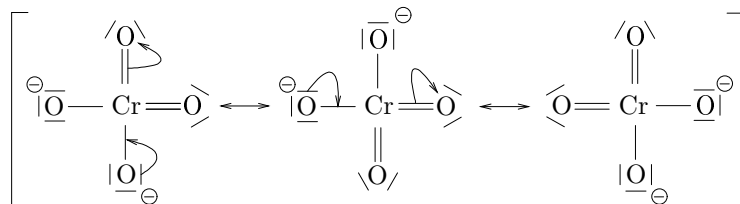
L'atome de chrome a six électrons de valence.

La structure de Lewis de l'ion CrO_4^{2-} s'en déduit facilement :



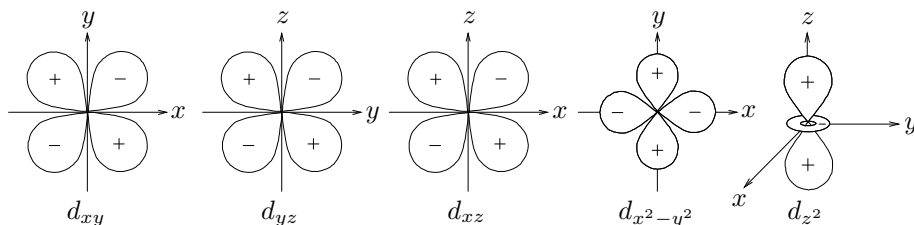
L'ion CrO_4^{2-} est du type AX_4E_0 et le modèle VSEPR permet donc de prévoir une structure **tétraédrique**.

Enfin, il ne faut pas s'attendre à une déformation par rapport aux angles de valence habituels de $109^\circ 28'$ car les quatre liaisons chrome-oxygène sont équivalentes (intermédiaires entre simple et double), ce que traduisent les formules mésomères suivantes :



II. Théorie du champ cristallin

5 Les cinq orbitales atomiques $3d$ sont représentées ci-dessous :



Dans l'ion libre, elles ont la même énergie : le niveau est cinq fois dégénéré.

6 La formation d'un complexe, quel qu'il soit, implique une déstabilisation globale des orbitales d de l'ion libre (les orbitales atomiques, chargées négativement, sont repoussées par les doublets non liants des ligands).

La formation du complexe entraîne une levée de dégénérescence partielle pour les orbitales $3d$ de l'ion ferreux. En outre, dans le cas d'un complexe octaédrique, si