

CCP Chimie 2 PC 2011 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Laure-Lise Chapellet (ENS Lyon) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Claire Besson (Docteur en chimie).

Ce sujet est composé de deux parties de longueurs sensiblement égales. La première aborde différents aspects de la chimie générale et minérale, la seconde partie étant quant à elle consacrée à la chimie organique, avec l'étude d'une synthèse asymétrique. Les grandes réactions de la chimie organique des classes préparatoires y sont abordées. Le sujet est dans l'ensemble assez proche du cours et offre assez de parties indépendantes pour pouvoir passer à la suite en cas de difficulté.

- La première partie est consacrée à l'étude de l'argent.

La première sous-partie aborde l'atomistique et réinvestit des notions de première année, en particulier les approximations de Slater. Des rappels extensifs sont faits dans l'énoncé, l'enjeu étant de savoir appliquer les formules données. Des calculs d'énergie d'ionisation et de rayon atomique sont à mener.

La deuxième traite du dosage des ions chlorure par une méthode conductimétrique. On établit les expressions des conductivités en fonction du volume et il faut expliquer le fonctionnement du conductimètre.

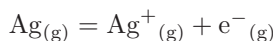
La troisième s'intéresse à la formation de nanoparticules d'argent. C'est l'occasion de revoir les notions d'électrochimie avec la réduction des ions argent par le tétrahydruroborate de sodium. Dans un second temps, l'étude se tourne vers la cinétique. Il faut établir et intégrer la loi de vitesse pour réfléchir à l'effet de la présence d'un polymère sur la formation des nanoparticules.

La quatrième est consacrée à l'oxyde et au sulfure d'argent par le biais de l'étude de diagrammes d'Ellingham. Des comparaisons sur la corrosion de différents métaux à l'air sont menées.

- La seconde partie est un problème de chimie organique, dans l'ensemble assez classique, où il ne faut pas être effrayé par les termes de synthèse asymétrique car aucun aspect de stéréosélectivité des réactions n'est abordé. Les réactions traitées ne présentent pas de grandes difficultés. Une étude sur une réaction de déprotection permet d'avancer des propositions de mécanismes.

INDICATIONS

I.5 L'énergie d'ionisation est définie pour la réaction



I.6 Le rayon atomique est le rayon de l'orbitale de valence la plus externe.

II.2.a Les ions spectateurs participent à la conduction de la solution.

II.2.c La dilution au cours du dosage provoque des variations de concentrations.

III.1.a Identifier les formes acide et basique dans le couple faisant intervenir les espèces du bore pour savoir laquelle prendre selon la gamme de pH.

III.1.c Les potentiels standard d'oxydoréduction sont définis à pH nul. Il faut décomposer une demi-équation écrite en milieu basique en son écriture en milieu acide et la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

III.2.a Remarquer que la quantité (A+B) est conservée.

IV.3 L'enthalpie de formation des corps simples correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle.

IV.4 Exprimer la constante d'équilibre de la réaction pour faire apparaître la pression partielle en dioxygène.

IV.7 Exprimer $\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{(l)})$ et $S^\circ(\text{Ag}_{(l)})$ en fonction de $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Ag})$.

Partie B

I.4 La réaction d'estérification avec un chlorure d'acyle ne nécessite pas de catalyse acide.

I.7 Le pKa du LDA est supérieur à celui d'une fonction alcool.

II.2 L'ozonolyse d'un alcène terminal en milieu réducteur conduit à la formation d'un aldéhyde.

II.2 Envisager un passage par un diol puis une coupure oxydante.

II.3.a Il y a départ d'un carbocation tertiaire.

III.1.b Écrire les formes mésomères de la DMAP.

III.2 Penser à un oxydant qui permet de s'arrêter à l'aldéhyde.

III.8 Tous les protons ne sont pas représentés.

III.9 L'action du tétraoxyde d'osmium mène à l'obtention d'un diol *syn*.

III.11 Le mécanisme est similaire à celui d'une transestérification.

PARTIE A L'ARGENT DANS TOUS SES ÉTATS

I. Configuration électronique et géométrie des complexes d'argent

I.1 Les deux isotopes naturels de l'argent diffèrent par leurs nombres de neutrons. Le noyau de l'argent 107 est constitué de **60 neutrons** et de 47 protons, celui de l'argent 109 de **62 neutrons** et de 47 protons.

I.2 En tenant compte de l'abondance naturelle de chaque isotope, la masse molaire de l'argent naturel est la suivante :

$$M = (0,5183 \times m(^{107}\text{Ag}) + 0,4816 \times m(^{109}\text{Ag})) \times \mathcal{N}_A$$

Soit

$$M = [0,5184 \times (107 \times m_{\text{nu}} + 47 \times m_e) + 0,4816 \times (109 \times m_{\text{nu}} + 47 \times m_e)] \times \mathcal{N}_A$$

Application numérique :

$$M = 108,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

I.3 D'après la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'argent est :

$$\text{Ag} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9 \quad \text{soit} \quad \text{Ag} : [\text{Kr}] 5s^2 4d^9$$

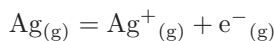
Une plus grande stabilité peut être atteinte en adoptant une configuration électronique dans laquelle **toutes les sous-couches sont pleines ou à demi-pleines** :

$$\text{Ag} : [\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$$

I.4 La configuration de l'état fondamental de l'ion Ag^+ est :

$$\text{Ag}^+ : [\text{Kr}] 5s^0 4d^{10}$$

I.5 L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie mise en jeu dans la réaction suivante :



d'où

$$E_{\text{i1}} = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Ag}}$$

Les espèces Ag et Ag^+ ne diffèrent que par leurs électrons de valence. L'énergie de l'orbitale $4d$ ne dépend pas de la présence d'électrons dans l'orbitale $5s$, puisque ceux-ci ne participent pas à l'écrantage de la charge du noyau pour les électrons de l'orbitale $4d$. La différence d'énergie entre les espèces Ag et Ag^+ est donc réduite à l'énergie de l'orbitale $5s$ de Ag . Ainsi

$$E_{\text{i1}} = -E_{5s(\text{Ag})}$$

Les approximations de Slater donnent

$$E_{5s(\text{Ag})} = -13,6 \times \left(\frac{Z_{5s}^*}{n_{5s}^*} \right)^2$$

La grandeur Z_{5s}^* est définie comme $Z_{5s}^* = Z(\text{Ag}) - \sigma_{5s}(\text{Ag})$ avec $\sigma_{5s}(\text{Ag})$ la constante d'écran donnée par le modèle de Slater.

Il vient donc
$$E_{5s}(\text{Ag}) = -13,6 \times \left(\frac{Z(\text{Ag}) - \sigma_{5s}(\text{Ag})}{n_{5s}^*} \right)^2$$

d'où
$$E_{5s}(\text{Ag}) = -13,6 \times \left(\frac{47 - (18 \times 0,85 + 28 \times 1)}{4} \right)^2 = -11,6 \text{ eV}$$

soit

$$\boxed{E_{i1} = 11,6 \text{ eV}}$$

L'écart à la valeur expérimentale peut être attribuée aux approximations de la théorie de Slater qui affecte, par exemple, la même énergie aux électrons des orbitales np et ns .

La théorie de Slater est une théorie dite monoélectronique. La résolution de l'équation de Schrödinger n'étant pas possible de manière exacte pour un atome polyélectronique, il est nécessaire de faire des approximations pour parvenir à une solution. Le modèle de Slater simplifie le terme d'interaction électrostatique entre les n électrons, en considérant que chaque électron interagit uniquement avec le noyau écranté par la présence des autres électrons. Cet écrantage est représenté par une constante d'écran qui vient diminuer la charge positive apparente du noyau. Ces approximations sont nécessaires pour obtenir une résolution, mais elles sont responsables des écarts à l'expérience observés pour les valeurs calculées.

I.6 Le rayon atomique correspond au rayon de l'orbitale de valence la plus externe.

Ainsi
$$\rho_{\text{Ag}} = \rho_{5s} = \frac{(n_{5s}^*)^2}{Z_{5s}^*} \times a_0$$

Ce qui donne
$$\rho_{\text{Ag}} = \frac{(n_{5s}^*)^2}{Z(\text{Ag}) - \sigma_{5s}(\text{Ag})} \times a_0$$

Soit
$$\rho_{\text{Ag}} = \frac{4^2}{47 - (18 \times 0,85 + 28 \times 1)} \times 52,9$$

Application numérique :

$$\boxed{\rho_{\text{Ag}} = 229 \text{ pm}}$$

I.7.a Le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est appelé **l'ion diammineargent(I)**. L'argent est lié à deux ligands, la géométrie du complexe est donc linéaire.

La géométrie des complexes des métaux du bloc d peut, dans une première approximation, être donnée par la coordinence du métal. Cependant, une analyse des interactions orbitales entre le métal et les ligands est nécessaire pour connaître précisément la géométrie.

I.7.b Le complexe diammineargent constitue le réactif de Tollens, utilisé comme test caractéristique de la fonction aldéhyde. Ce test est aussi appelé « test au miroir d'argent » car de l'argent solide se dépose sur les parois du tube. En effet, au cours de ce test les ions argent sont réduits pour former de l'argent solide, tandis que l'aldéhyde est oxydé en milieu basique pour former l'ion carboxylate. Explicitons les réactions sur l'exemple de l'éthanal.

