

EPREUVE DE FIN DE PREMIERE ANNEE-FILIERE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Cette épreuve comporte 3 exercices indépendants.
- Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.

Exercice 1

Données :

- Numéro atomique de Co : $Z = 27$
- Masse molaire de Co : $M = 59 \text{ g.mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Nombre quantique principal apparent n^*

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

- Constantes d'écran σ pour les électrons 1s ; 2s/2p ; 3s/3p ; 3d ; 4s/4p en fonction de la configuration électronique

	1s	2s/2p	3s/3p	3d	4s/4p
[Ar] $3d^6 4s^0$	0,30	4,15	11,25	19,75	
[Ar] $3d^5 4s^1$	0,30	4,15	11,25	19,40	21,05
[Ar] $3d^4 4s^2$	0,30	4,15	11,25	19,05	20,55

1. Etude structurale du cobalt et de ses ions

1.1 Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'élément cobalt ainsi que des ions Co^{2+} et Co^{3+} .

1.2 Dans le cas des ions Co^{3+} , il est également possible d'envisager la configuration électronique suivante : [Ar] $3d^5 4s^1$. A l'aide du modèle de Slater, comparer la stabilité des deux configurations électroniques et conclure.

1.3 A basse température, le cobalt cristallise dans une structure hexagonale compacte.

1.3.1 Représenter la maille à base losange. Déterminer la multiplicité de la maille.

1.3.2 Les paramètres de la maille sont les suivants : $a = b = 250 \text{ pm}$; $c = 408 \text{ pm}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Calculer la densité. La détermination du volume de la maille devra être clairement explicitée.

2. Etude cinétique de la réduction des ions Co^{3+}

On étudie la vitesse de la réaction d'oxydoréduction, d'équation bilan : $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Pour ce faire, on mélange à 25°C , des volumes égaux de solution de Co^{3+} et de Fe^{2+} de concentration initiale $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On suit, en fonction du temps, la variation de la concentration en Fe^{2+} . Les résultats obtenus sont les suivants :

t (s)	20	40	60	80	100	120
$10^4 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

2.1 Montrer que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions Fe^{2+} et d'ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions Co^{3+} . Déterminer la constante de vitesse k .

2.2 La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse k dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont les suivants :

$[\text{H}^+] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
$k \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	60	80	90	115	138	175	208

Montrer que k varie selon une loi du type $k = \alpha + \frac{\beta}{[\text{H}^+]}$. Déterminer les paramètres α et β .

2.3 Pour justifier la variation de k , on propose un modèle où deux mécanismes interviennent simultanément :

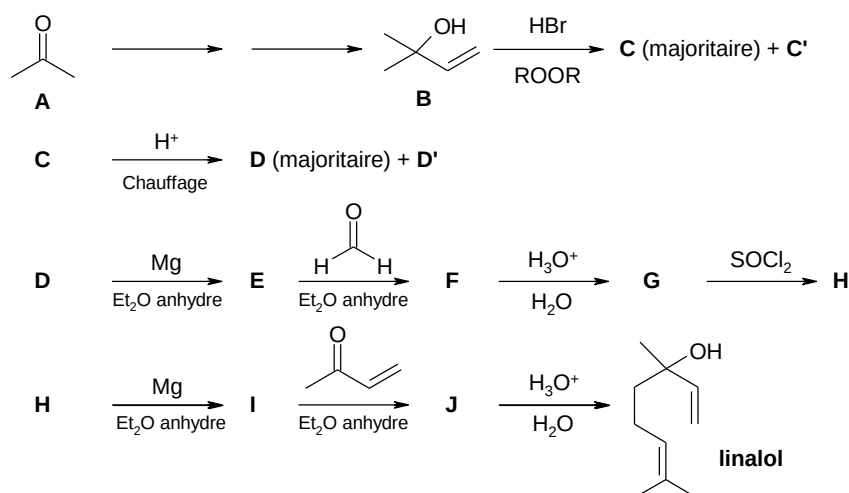
Mécanisme (a)	$\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	constante de vitesse k_0
Mécanisme (b)	(1) $\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoOH}^{2+} + \text{H}^+$	pré équilibre rapide, constante d'équilibre K_1
	(2) $\text{CoOH}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CoOH}^+$	étape lente, constante de vitesse k_2
	(3) $\text{CoOH}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	étape rapide, constante de vitesse k_3

2.3.1 Exprimer la vitesse d'apparition des ions Fe^{3+} à partir des mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.

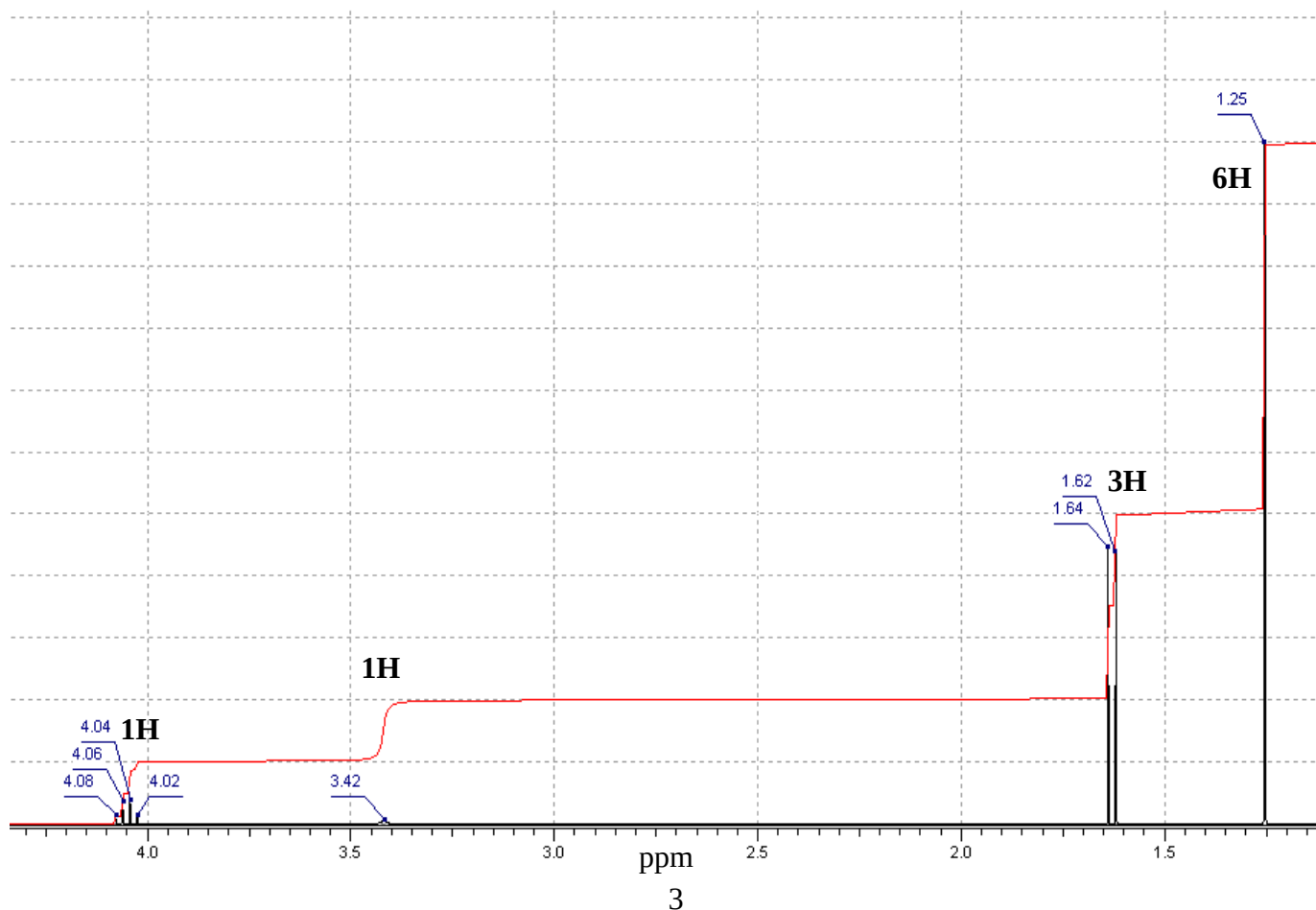
2.3.2 Donner l'expression des constantes de vitesse k_0 et k_2 en fonction de α , β et K_1 . Déterminer leurs valeurs numériques, sachant que $K_1 = 5,4.10^{-3}$.

Exercice 2

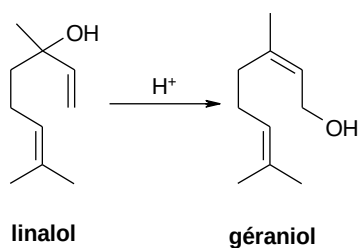
Le **linalol** est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande en raison de son odeur voisine. On propose d'étudier ici une synthèse possible de cette molécule, selon la séquence réactionnelle suivante :



- Donner la formule topologique des produits **C**, **C'**, **D**, **D'**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I** et **J**.
- On considère la réaction de formation de **C** et **C'** à partir de **B**.
 - Ecrire le mécanisme de cette réaction. Justifier le caractère majoritaire de **C**.
 - Qu'aurait-on obtenu comme produits en réalisant cette étape en l'absence de peroxyde ? Quel aurait été le produit majoritaire formé ? Justifier en détaillant le mécanisme.
 - Ci-dessous figure le spectre RMN ^1H de l'un des deux composés **C** et **C'**. A quel composé correspond ce spectre ? Justifier. Pour cela, vous interprétez le spectre (attribution des signaux et prévision de la multiplicité).



3. On considère la réaction de formation de **D** et **D'** à partir de **C**.
 - 3.1 Ecrire le mécanisme de cette réaction. Justifier le caractère majoritaire de **D**.
 - 3.2 Quel produit aurait-on obtenu en procédant au chauffage de **C** en milieu basique ?
4. On considère les étapes **D** → **E**, **H** → **I**.
 - 4.1 Faire un schéma du montage expérimental utilisé pour la préparation d'un organomagnésien.
 - 4.2 Pourquoi la préparation d'un organomagnésien doit-elle se faire en milieu anhydre ? Ecrire l'équation de la réaction qui se produirait si cela n'était pas le cas.
 - 4.3 Proposer une méthode pour sécher de l'éther diéthylique.
5. Dans l'étape **G** → **H**, on a utilisé comme réactif l'agent chlorurant SOCl_2 , appelé chlorure de thionyle, qui permet d'obtenir **H** avec un très bon rendement. Donner l'équation bilan de l'étape **G** → **H**. Quel autre agent chlorurant aurait-t-on pu utiliser à la place du chlorure de thionyle pour obtenir **H** ?
6. Ecrire le schéma réactionnel de l'étape **I** → **J**. Cette étape est-elle stéréosélective ? Le milieu réactionnel final est-il optiquement actif ? Préciser.
7. Le **géraniol** est une molécule présente dans l'essence de géranium. On peut synthétiser en une étape le **géraniol** à partir du **linalol** en traitant le **linalol** en milieu acide (H^+).



Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'isomérisation du **linalol** en **géraniol**.

Exercice 3

Données :

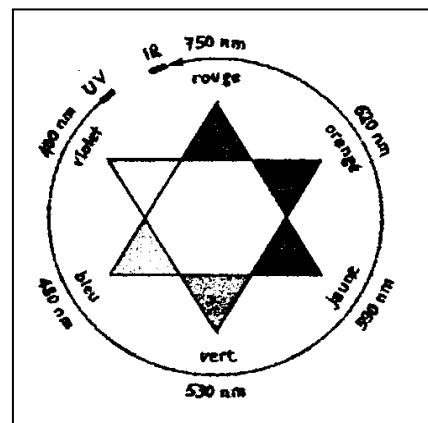
• Numéro atomique du Cu : $Z = 29$

• $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

• On prendra $\frac{R.T}{F} \ln x = 0,06 \log x$ en volt à 298 K

• Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -241,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Enthalpie standard de la liaison H-H de $\text{H}_{2(g)}$: $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{H-H}) = 432,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Enthalpie standard de la liaison O=O de $\text{O}_{2(g)}$: $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O=O}) = 494,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{2(g)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, g) = -140,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$



• Champ cristallin de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en symétrie octaédrique : 151 kJ.mol^{-1}

• Constantes de formation à 25 °C :

complexe du cuivre (I)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\beta_2 = 4,0 \cdot 10^{12}$
complexe du cuivre (II)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\beta_4 = 6,3 \cdot 10^{10}$

• Potentiels standard à pH = 0 à 298 K :

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}/Cu	Cu^+/Cu	Cl_2/Cl^-	NO_3^-/NO	H^+/H_2
1,23 V	0,34 V	0,52 V	1,36 V	0,96 V	0,00 V

1. Etude structurale de la molécule d'eau

1.1 Donner une représentation de Lewis de la molécule d'eau. La molécule d'eau peut-elle jouer le rôle de ligand ? Pourquoi ?

1.2 Décrire la géométrie de la molécule d'eau en faisant référence à la théorie VSEPR. La molécule est-elle polaire ? Justifier.

1.3 On rappelle la définition de l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-H})$ de la liaison O-H :

pour la réaction $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2 \text{ H}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$ $\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-H})$.

Calculer, à 298 K, $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-H})$ à partir des données thermodynamiques fournies.

1.4 En admettant que le résultat trouvé précédemment pour $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-H})$ est encore valable dans le cas du peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(g)}$, en déduire la valeur, à 298 K, de l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-O})_{\text{perox}}$ de la liaison (O-O) dans H_2O_2 .

1.5 Comparer $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-H})$ et $\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O-O})_{\text{perox}}$. Qu'en déduisez-vous, quant à la réactivité du peroxyde d'hydrogène ?

2. Propriétés électroniques et magnétiques des ions du cuivre (II) en solution aqueuse

L'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ présente une large bande d'absorption dans le spectre visible.

2.1 A quelle transition peut-on attribuer l'existence de cette bande d'absorption ?

2.2 Calculer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. La valeur trouvée permet-elle de rendre compte de la couleur bleu-vert des solutions aqueuses de cuivre (II) ?

2.3 Déterminer le moment magnétique, exprimé en magnéton de Bohr μ_B , de l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2.4 Calculer, en cm^{-1} , l'énergie de stabilisation du champ cristallin de l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

3. Propriétés complexantes de NH_3 avec les ions du cuivre (II)

3.1 Etablir le diagramme de prédominance des espèces des ions cuivre (II) en présence d'ammoniac en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$.

3.2 On mélange 20 mL d'une solution d'ammoniac à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), CuSO_4 , à la concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des espèces en solution.

3.3 On considère la pile suivante à 25 °C :

- Le compartiment A comporte une électrode de cuivre plongeant dans un bécher de 50 mL contenant une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le compartiment B comporte une électrode de cuivre plongeant dans un bécher de 50 mL contenant un mélange de 20 mL d'une solution d'ammoniac à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1 Calculer le potentiel de chacune des demi piles. En déduire la polarité de la pile et déterminer sa fem.
- 2 Faire un schéma de la pile. Vous indiquerez le sens de circulation du courant et des électrons.
- 3 Ecrire les équations des demi réactions redox se produisant à l'anode et à la cathode. En déduire l'équation de la réaction se produisant au sein de la pile lorsqu'elle débite.

4. Stabilité des ions du cuivre (I) en solution aqueuse

On cherche ici à savoir si le cuivre métallique et les ions cuivre (I) et (II) peuvent coexister en solution aqueuse.

- 1 Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction à 25°C du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.
- 2 Donner l'équation bilan de la réaction envisageable entre les trois espèces du cuivre. Calculer la constante d'équilibre K associée à 25 °C.
- 3 Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Cu(II)/Cu(I) en présence d'ammoniac à 25 °C.
- 4 Sachant que le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Cu(I)/Cu en présence d'ammoniac à 25 °C vaut -0,24 V, en déduire que le cuivre (I) est stabilisé en solution ammoniacale.

5. Stabilité du cuivre métallique

Le cuivre métallique est-il attaqué par une solution d'acide chlorhydrique, respectivement d'acide nitrique, à $\text{pH} = 0$ et à 25°C ? Ecrire le cas échéant, l'équation bilan de la réaction mise en jeu.

6. Acidité des ions cuivre (II)

En solution aqueuse, le cuivre (II) existe sous la forme d'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui peut perdre un proton, cette acidité s'exprime par un $\text{pK}_\text{A} = 7,3$ à 25°C.

- 1 Donner la structure de la base conjuguée de l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et écrire la réaction acide base qui a lieu dans l'eau.
- 2 Calculer le pH d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en supposant que l'hydroxyde de cuivre (II) ne précipite pas.
- 3 Vérifier l'hypothèse précédente sachant que le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est égal à 10^{-20} à 25 °C.