

OPTION : CHIMIE

PARTIE A : ALCHIMIE

I. Introduction

Les alchimistes ont par le passé rêvé de transmuter un métal en un autre. Ce rêve a conduit à de nombreuses supercheries. Ce problème traite de la transformation apparente d'une lame de cuivre en une lame d'argent puis en une lame d'or. Dans sa version classique "l'alchimiste" prépare une solution A à partir d'un métal d'aspect argenté et d'une solution de soude de concentration 3 mol.L^{-1} . Il porte cette solution à ébullition puis il y plonge une lame de cuivre. Après une courte période, la lame prend un aspect argenté. Dans la dernière étape, la lame argentée est chauffée dans la partie froide de la flamme d'un bec Bunsen où elle prend un aspect doré.

- I.1. Donner un test chimique simple permettant de s'assurer de l'absence d'ions argent dans la solution A.
- I.2. Le pH d'une solution de soude de concentration 1 mol.L^{-1} est de 13,83. En déduire l'activité des ions OH^- .
- I.3. Quel est le pH d'une solution de soude de concentration $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$?

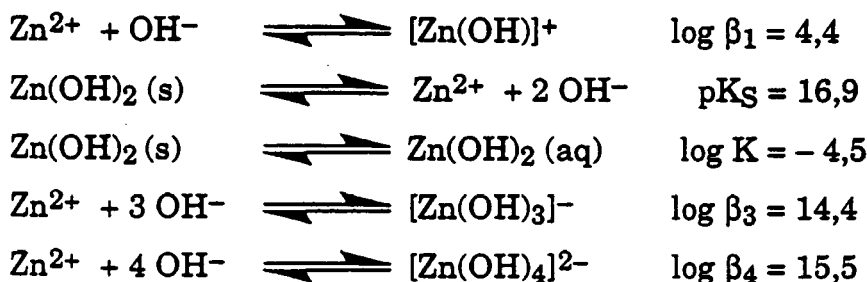
Le métal dissous dans la solution A s'avère être du zinc.

- I.4. Comment caractérise-t-on par un test chimique simple la présence d'ions Zn^{2+} en solution ?
- I.5. Donner la structure électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental ($Z=30$) ainsi que celle de l'ion zinc(II).
- I.6. L'ion zinc(II) est-il un ion paramagnétique ? Justifier votre réponse.

II Solubilité de l'ion Zn(II)

Dans cette partie de problème, on se propose de montrer qu'il existe un composé du zinc soluble dans l'eau, en milieu basique.

Données thermodynamiques (à 298 K) :



Tournez la page S.V.P.

On considère un sel de zinc ZnX_2 dont l'anion X^- est l'anion d'un acide fort qui ne forme avec l'ion Zn^{2+} ni complexe ni précipité.

- II.1. Calculer la constante de formation β_2 du complexe $Zn(OH)_2$ (aq).
- II.2. Calculer la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction du pH en tenant compte de toutes les espèces présentes en solution.
- II.3. Tracer la courbe $\log(s)$ en fonction du pH; on fera les approximations nécessaires pour simplifier le tracé (échelle suggérée: abscisse 1cm / unité de pH, ordonnée 1cm / unité de $\log(s)$)
- II.4. Calculer le pH de début de précipitation de $Zn(OH)_2$ (s) pour une solution de concentration initiale $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Zn^{2+} .
- II.5. Calculer le pH de redissolution du précipité de $Zn(OH)_2$ (s) pour une solution de concentration initiale $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Zn^{2+} .

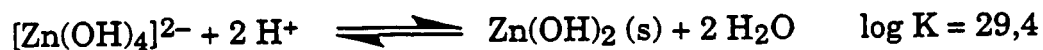
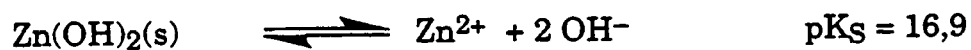
III. Diagramme potentiel-pH du zinc

La solution A est obtenue par dissolution de zinc métallique en milieu basique. Afin de comprendre cette dissolution, les diagrammes potentiel-pH du zinc et de l'eau seront tracés.

Pour le zinc, les espèces considérées sont Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ (s) et $[Zn(OH)_4]^{2-}$. On prendra la convention $[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données thermodynamiques (à 298 K) :

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V \quad E^\circ_{H_2O/H_2} = 0,0V \quad E^\circ_{O_2/H_2O} = 1,23V$$



$$R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$$

- III.1. Représenter sur un axe gradué en pH les zones de prédominance des espèces où le zinc se trouve au degré d'oxydation +2.
- III.2. Pour chaque zone de prédominance, préciser les couples oxydoréducteurs mis en jeu.
- III.3. Donner pour chacun de ces couples la variation du potentiel en fonction du pH.
- III.4. Tracer le diagramme potentiel-pH du zinc en précisant pour chaque zone l'espèce prédominante (l'axe des ordonnées sera tracé entre - 1,5 et 1,5 Volts, échelle suggérée: abscisse 1cm / unité de pH, ordonnée 4cm / Volt).
- III.5. Sur le même diagramme, tracer les variations des potentiels des couples H_2O / H_2 et O_2 / H_2O .

- III.6. Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors de la formation de la solution A.
- III.7. Quelles conclusions pratiques tirez-vous sur la stabilité du zinc métallique en présence d'une phase aqueuse ?

IV Etude de la pile Daniell et d'une cellule électrochimique équivalente à l'expérience étudiée

- IV.1. Faire un schéma de la pile Daniell.
- IV.2. Écrire les équations bilan des réactions se produisant à chaque électrode et l'équation bilan de la réaction.
- IV.3. Calculer la fem standard E° de la pile Daniell.
- IV.4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction globale.

Données thermodynamiques (298 K) :

On donne les enthalpies libres standard de formation des ions $Zn^{2+}(aq)$ et $Cu^{2+}(aq)$

$$\Delta_f G^\circ (Zn^{2+}_{aq}) = -147,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f G^\circ (Cu^{2+}_{aq}) = 65,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La transformation de la lame de cuivre en une lame d'aspect argenté nécessite la présence du cuivre métallique, de l'ion $[Zn(OH)_4]^{2-}$ et du zinc métallique. Cette réduction paradoxale du Zn(II) en présence de cuivre s'explique par la formation d'un alliage CuZn (laiton) à la surface de la lame de cuivre. Afin de mesurer les grandeurs thermodynamiques associées à cette réaction, la cellule électrochimique représentée sur la Figure 1, est construite.

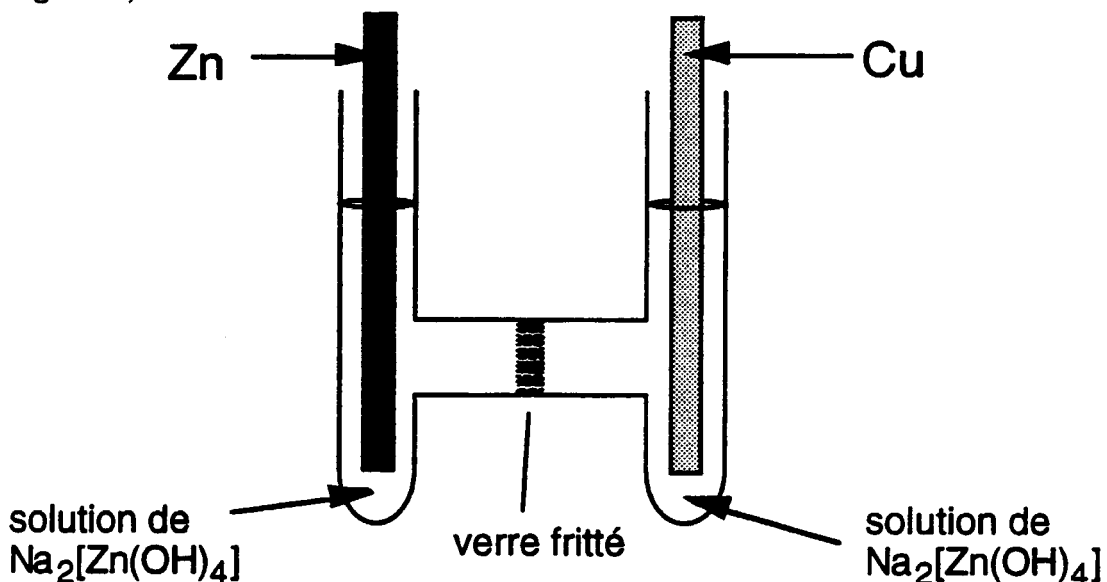


Figure 1

La différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique est de 1,1 Volts pour une solution 1 mole.L^{-1} de $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Tournez la page S.V.P.

- IV.5. Écrire les équations bilan des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que l'équation bilan de la réaction se produisant dans la pile. Pour écrire les équations on notera le zinc métallique comme Zn et le laiton comme Zn_{Cu} .
- IV.6. Quel est le pôle positif de la pile ?
- IV.7. Calculer $E^0 ([Zn(OH)_4]^{2-} / Zn)$ à partir de $E^0(Zn^{2+} / Zn)$ et β_4 .
- IV.8. En déduire $E([Zn(OH)_4]^{2-} / Zn_{Cu})$.
- IV.9. En supposant que l'activité du zinc dans le cuivre est voisine de 1, en déduire un ordre de grandeur de la constante d'équilibre de la réaction se produisant dans la pile.

V Cristallographie.

Afin de comprendre l'évolution de la couleur de la lame de cuivre au cours de l'expérience, on étudie la structure cristallographique du cuivre ($M = 63,65 \text{ g mol}^{-1}$) et du zinc ($M = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$) ainsi que le diagramme binaire cuivre zinc.

On donne $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Le zinc cristallise dans un réseau hexagonal de paramètres : $a = 266,0 \text{ pm}$, $c = 493,7 \text{ pm}$.

- V.1. Dessiner sur le 1^{er} schéma de l'annexe I l'emplacement des atomes de la troisième couche de l'empilement du réseau hexagonal compact (hc).
- V.2. Quelle est le nombre de coordination pour une structure hexagonale compacte ? Justifier votre réponse.
- V.3. Le zinc cristallise-t-il dans une structure compacte ? Justifier votre réponse.
- V.4. Calculer la masse volumique du zinc.

Le cuivre cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc) $a = 366 \text{ pm}$

- V.5. Dessiner sur le second schéma de l'annexe I l'emplacement des atomes de la troisième couche de l'empilement du réseau cubique à faces centrées.
- V.6. Décrire par un schéma le réseau cfc.
- V.7. Représenter sur ce schéma la trace des plans réticulaires (111), (200) et (220).
- V.8. Calculer la distance entre deux plans successifs du type (111).
- V.9. Même question pour les plans (2 0 0) et (2 2 0).

VI diagramme binaire Cu / Zn

Le diagramme binaire Cu / Zn est représenté dans son intégralité sur la Figure 2. La Figure 3 est un agrandissement de celui-ci. Les laitons α , β , γ , δ et ϵ possèdent des structures cristallographiques différentes. Les domaines de stabilité des différents laitons sont indiqués sur le diagramme.

- VI.1. Énoncer la règle des phases (théorème de Gibbs).
- VI.2. Calculer la variance dans les zones A, B et C.
- VI.3. Même question pour les zones D, E, F, G, H et I.

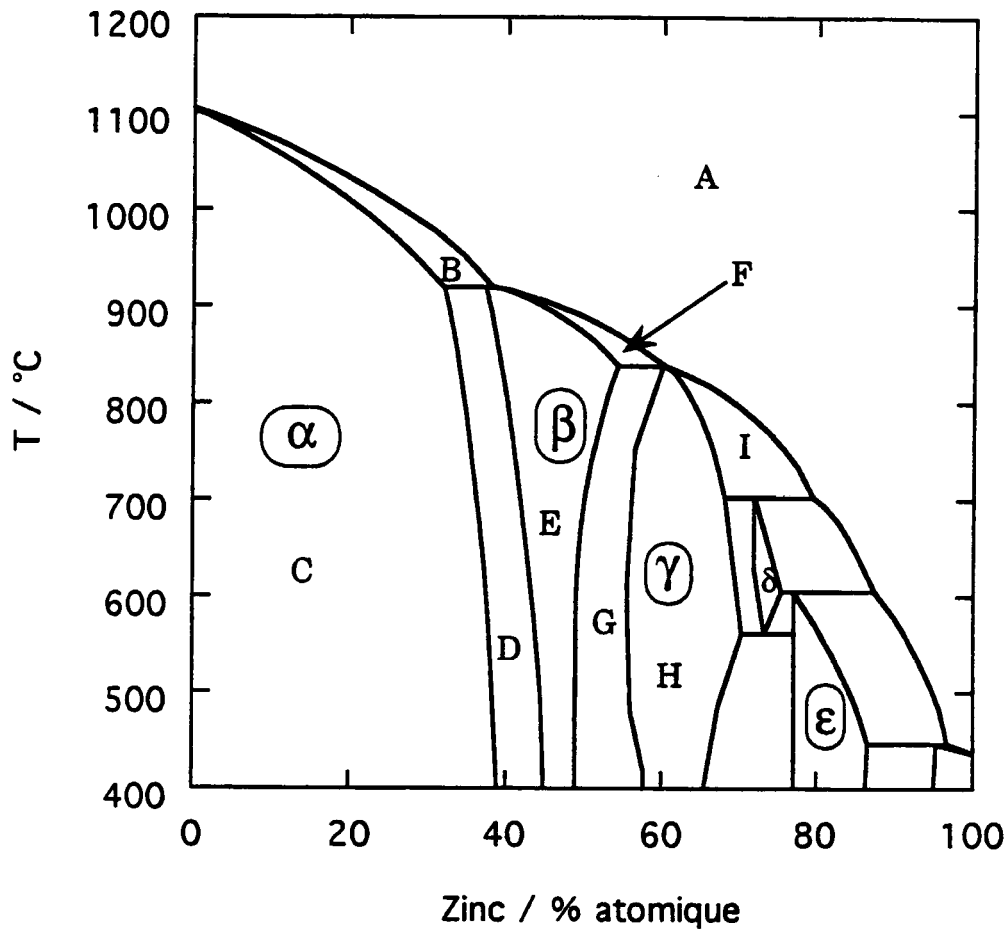


Figure 2

Un mélange de composition a est refroidi depuis le point a_1 (Figure 3).

- VI.4. Qu'observe-t-on lorsque la température est celle du point a_2 .
- VI.5. Préciser la nature et la composition des phases en présence au point a_3 .

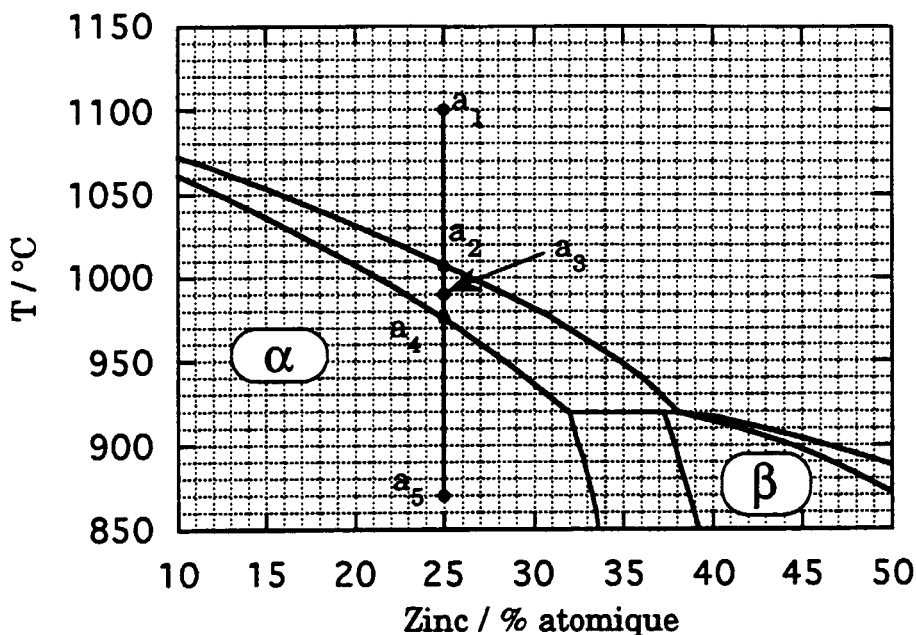


Figure 3

- VI.6. Ecrire la conservation des atomes entre les deux phases en présence sous la forme $n=f(n_1, n_s)$ où n , n_1 et n_s sont respectivement le nombre total d'atomes et les nombres d'atomes dans les différentes phases.
- VI.7. Ecrire la conservation des atomes de zinc entre les différentes phases sous la forme $n \times a = g(n_1, n_s, b, c)$ où a est le % atomique total de zinc, b le pourcentage atomique de zinc dans la phase l et c le pourcentage atomique de zinc dans la phase s.
- VI.8. Dédire des deux équations précédentes le rapport $n_1 / n_s = h(a,b,c)$ au point a_3 . Cette relation permet par une mesure simple sur le diagramme de trouver ce même rapport. Décrire succinctement la procédure à suivre (règle des moments).

Le dépôt de zinc sur la lame de cuivre s'arrête lorsque la composition en surface est celle du laiton γ . A ce moment la différence de potentiel aux bornes de la cellule représentée sur la Figure 1 n'est plus que d'environ 10mV.

- VI.10. Compte tenu du diagramme représenté sur la Figure 2, expliquer qualitativement pourquoi la lame prend un aspect argenté.

VII Etude de la diffusion des atomes de zinc dans le cuivre

Pour obtenir une lame d'aspect doré, celle-ci est chauffée dans la partie froide de la flamme d'un bec Bunsen. L'élévation de température favorise la diffusion des

atomes de zinc à l'intérieur de la lame de cuivre. Pour simplifier on suppose que les atomes de zinc se trouvent en surface dans une couche infiniment mince à la concentration de $1,002 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}$ et que la diffusion s'effectue sans changement de phase. La loi régissant la diffusion du zinc dans le cuivre en fonction du temps et de la distance est donnée ci-dessous :

$$c(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

où :

- $c(x,t)$ représente la concentration atomique en g.cm^{-3}
- x représente la distance en centimètre depuis la surface de la lame
- t le temps en seconde
- Q la quantité de zinc déposée par unité de surface en g.cm^{-2}
- D le coefficient de diffusion.

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

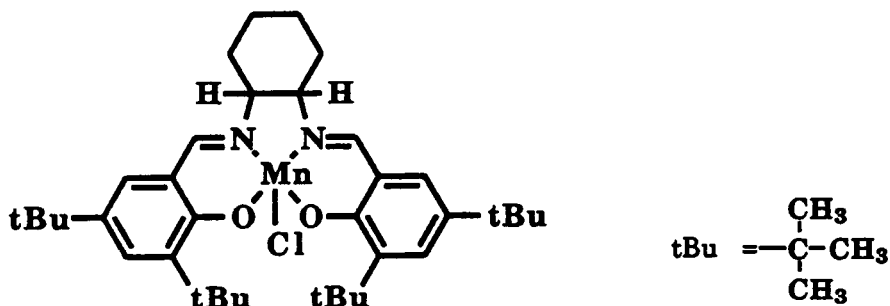
On donne $D_0 = 0,34 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $E_a = 190,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et le rayon atomique du zinc $r_{Zn} = 137 \text{ pm}$

- VII.1. Calculer la concentration maximum en g.cm^{-2} pour une monocouche compacte d'atomes de zinc (plan (001)).
- VII.2. En déduire la teneur en zinc en % atomique du laiton γ correspondant à la concentration $1,002 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}$.
- VII.3. Calculer le coefficient de diffusion à 25°C . En déduire la concentration d'atomes de zinc en g.cm^{-3} à $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ de la surface de la lame 1 heure après le dépôt du zinc sur la lame de cuivre.
- VII.4. Calculer la température de la zone froide de la flamme d'un bec Bunsen, sachant qu'il faut 60 secondes pour obtenir la concentration de $0,002293 \text{ g.cm}^{-3}$ en atomes de zinc à $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ de la surface lorsque la lame est placée dans cette zone. Le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à cette température (la valeur exacte de ce coefficient peut être trouvée graphiquement).

La diffusion rapide des atomes de zinc dans la lame de cuivre aboutit rapidement à la formation de laiton α d'aspect doré à la surface de la lame de cuivre.

PARTIE B : SYNTHÈSE DU CATALYSEUR DE JACOBSEN

En 1991, Eric N. Jacobsen a décrit les propriétés d'un complexe chiral contenant un ion manganèse susceptible de catalyser des époxydations asymétriques.



I Stéréochimie et conformation du 1,2-diaminocyclohexane

Un des deux précurseurs de la synthèse du catalyseur est le 1,2-diamino cyclohexane.

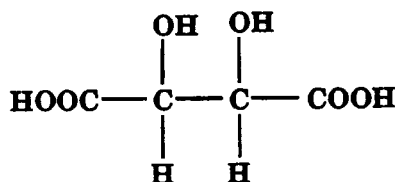
- I.1. Combien de stéréoisomères présente cette molécule ?
- I.2. Dessiner le (R,R)-1,2-diaminocyclohexane en perspective usuelle.
- I.3. Représenter en projection de Newman suivant la liaison 1-2 les deux conformations les plus stables du (R,R) 1,2-diamino cyclohexane. Comment appelle-t-on ces conformations ?
- I.4. A partir de la projection précédente, expliquer pourquoi une de ces deux conformations est plus stable que l'autre.
- I.5. La variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre :



est de $17,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$. En déduire la constante d'équilibre et les proportions relatives des deux conformères à 25° C .

II Stéréochimie de l'acide tartrique

Pasteur a réalisé en 1848 la première résolution d'un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il a travaillé sur le sel mixte de sodium et d'ammonium de l'acide tartrique schématisé ci-dessous :



Deux substances optiquement inactives peuvent être préparées et sont commercialisées comme acide tartrique. L'une fond à 146°C et ne peut pas être séparée en deux composés optiquement actifs.

- II.1. Dessiner la formule spatiale (en notation de Cram) de l'acide tartrique fondant à 146°C.
- II.2. Comment appelle-t-on cette forme ?

L'autre acide inactif fond à 206°C et peut être résolu en deux composés optiquement actifs.

- II.3. Dessiner les deux structures spatiales possibles pour l'acide tartrique optiquement actif.
- II.4. Préciser en nomenclature Cahn, Ingold et Prelog (R, S) la configuration des carbones asymétriques pour ces deux structures possibles.

L'énantiomère dextrogyre possède un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$.

- II.5. Peut-on préciser la structure spatiale de l'énantiomère dextrogyre ?
- II.6. Si oui pourquoi ?
Si non, quelle technique faut-il utiliser pour trouver cette structure ?
- II.7. Quelles sont les significations de l'exposant et de l'indice dans la notation $[\alpha]_D^{25}$?
- II.8. Comment être sûr que le pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$ et non pas $[\alpha]_D^{25} = -348^\circ$?
- II.9. Comment appelle-t-on le mélange équimolaire de deux énantiomères ?
- II.10. Les températures de fusion des deux énantiomères de l'acide tartrique sont-elles identiques ?
Sont-elles égales ou différentes de 206°C ?
Justifier vos réponses.

III Résolution d'un mélange de (R,R) et (S,S) 1,2 diamino cyclohexane par l'acide L (+) tartrique.

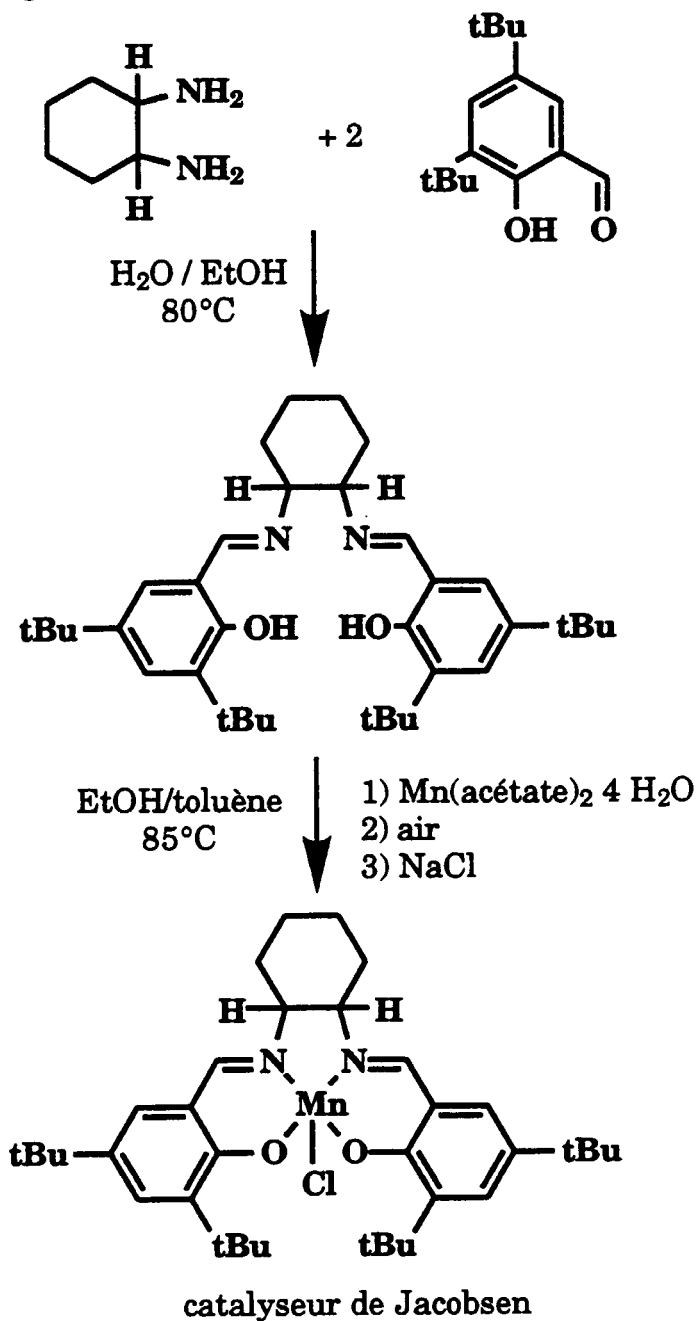
On ajoute de l'acide L (+) tartrique à un mélange équimolaire de (R,R) et (S,S) 1,2 diamino cyclohexane. A cette solution est ajouté de l'acide acétique. Seul le composé (R,R)-1,2-diammoniumcyclohexane mono L(+) tartrate précipite.

- III.1. Combien de composés théoriques différents peuvent être obtenus ?
- III.2. Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre ces composés ?
- III.3. Pour quelle raison physico-chimique l'addition de l'acide L (+) tartrique permet d'obtenir un seul énantiomère à partir du mélange équimolaire de (R,R) et (S,S) 1,2 diamino cyclohexane ?

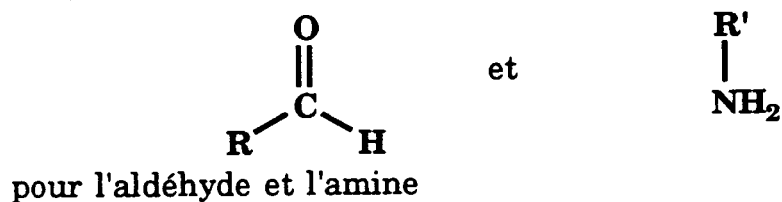
Tournez la page S.V.P.

IV Préparation du catalyseur de Jacobsen

Le catalyseur de Jacobsen est préparé suivant la séquence réactionnelle schématisée sur la figure ci-dessous :



IV.1. Donner le mécanisme réactionnel de la première étape en utilisant les notations suivantes :

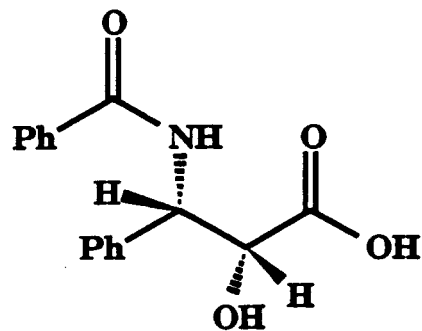


IV.2. Quel est le degré d'oxydation du Manganese dans le catalyseur de Jacobsen ?

IV.3. Quel est le rôle de l'air dans la seconde étape ?

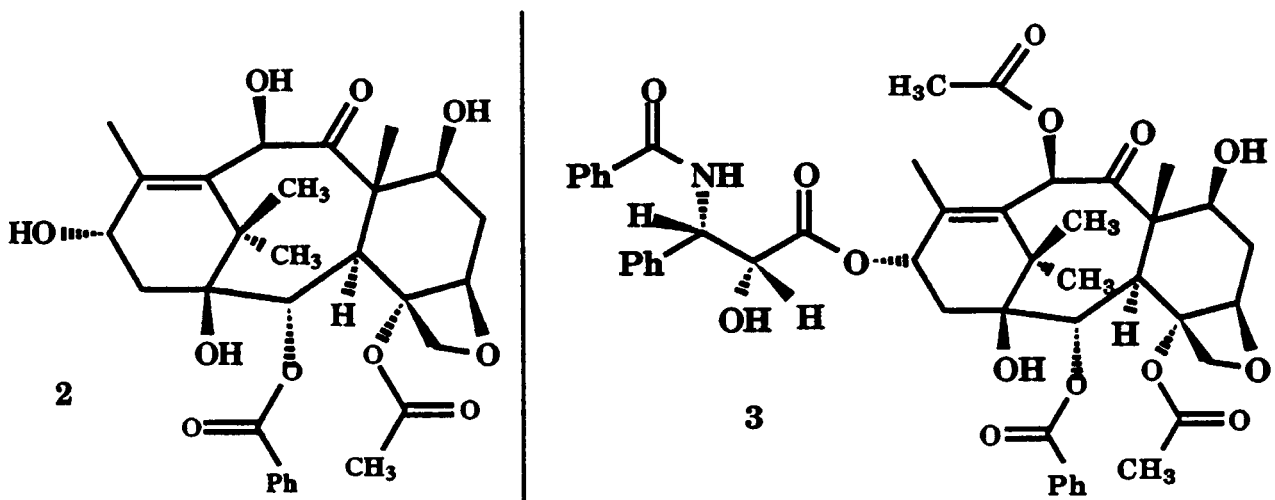
PARTIE C : SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE DE LA CHAÎNE LATÉRALE DU TAXOL

Cette troisième partie traite de la synthèse du composé (1) de formule :



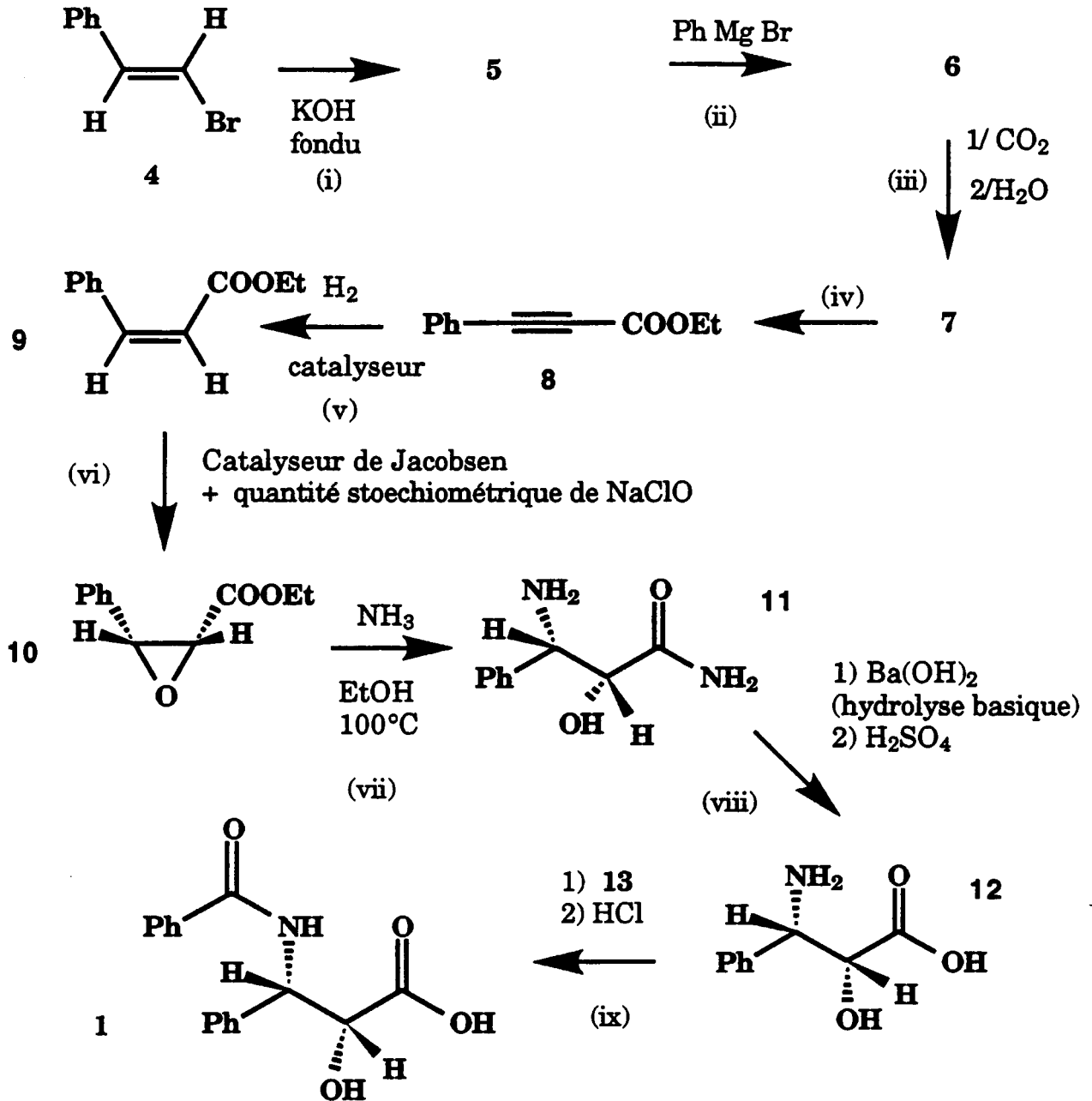
1

qui par estérification avec la 10 - deacetyl baccatin (2) modifiée fournit le taxol (3).



Le taxol (3) est un médicament prometteur dans le traitement du cancer. Il est extrait de l'écorce d'if. Cet arbre à feuille persistante est d'une croissance extrêmement lente. L'extraction du taxol à partir de l'écorce est très difficile (le rendement est faible) et elle nécessite la destruction de l'arbre. A terme, si la demande en taxol augmente, elle menace l'existence même des ifs. Afin d'éviter la destruction des ifs, les chercheurs ont trouvé une source alternative à l'obtention du taxol par une voie semi-synthétique en isolant la 10deacetyl baccatin (2) à partir des feuilles d'ifs et en réalisant la synthèse de la molécule (1).

Le schéma de synthèse de (1) est le suivant :

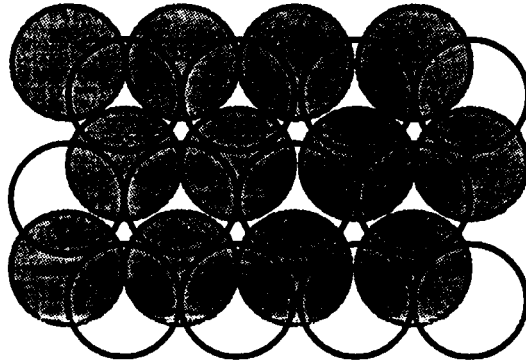


1. Préciser la nature des produits (5), (6) et (7) dans le schéma réactionnel précédent.
2. Donner la structure de Lewis de CO₂ qui intervient dans l'étape (iii).
3. Préciser les réactifs, le solvant et le catalyseur lors de l'étape (iv).
4. Quel est la nature du catalyseur utilisé lors de l'étape (v) ?
Pour quelle raison faut-il utiliser un catalyseur spécifique ?
5. Justifier la stéréosélectivité de cette réaction de réduction en précisant le mécanisme de la catalyse (étape (v)).

6. Le rendement de l'étape (v) est de 84 %. Quels sont les autres produits formés ?
7. Quel est le rôle de NaClO dans l'étape (vi) ?
8. Donner la configuration absolue (R ou S) des carbones asymétriques de l'époxyde (10).
9. La méthode classique de synthèse d'un époxyde est l'action d'un peracide sur un alcène. Quelles seraient les molécules synthétisées après traitement de l'alcène (9) par un peracide ? Préciser les configurations absolues des carbones asymétriques des époxydes ainsi obtenus.
10. Quel avantage présente l'utilisation du catalyseur de Jacobsen pour synthétiser l'époxyde (10) ?
11. Dans l'étape (vii) il se produit deux réactions. La première est la formation d'un amide par réaction d'un ester avec NH_3 . La seconde réaction est l'ouverture de l'époxyde. Donner la configuration absolue (R ou S) des carbones asymétriques du produit (11). A quel type de mécanisme réactionnel appartient l'ouverture d'un époxyde ?
12. Donner le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique d'une fonction amide (étape viii).
13. Quels sont les rôles respectifs des ions H^+ et SO_4^{2-} dans la seconde partie de l'étape viii ?
14. Préciser le réactif (13) qui permet d'obtenir (1) (chaîne latérale du taxol) lors de l'étape (ix). Donner l'équation bilan de cette réaction. Ce réactif (13) est obtenu par réaction d'un produit (14) dont on précisera la nature avec SOCl_2 .
15. Le sous-produit de la première partie de la réaction (ix) consomme une partie de l'amine (12) obtenue lors de l'étape (viii). Suggérer une solution à ce problème.
16. Pour quelle raison l'hydrolyse basique de la fonction amide (étape viii) est-elle pratiquée avant l'étape (ix) ?

ANNEXE I

1^{er} schéma : empilement des atomes dans un réseau hexagonal compact.



Les atomes en grisé sont ceux de la première couche et ceux cerclés en noir correspondent à la seconde couche.

2^{ème} schéma : empilement des atomes dans un réseau cubique à faces centrées.

