

Cette épreuve comporte plusieurs parties largement indépendantes. Elles pourront être abordées dans l'ordre de préférence.

### Données

$E_0 = -13,6 \text{ eV}$  : énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ;  
 $a_0 = 52,9 \text{ ppm}$  : rayon de Bohr ;  
 $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;  
 $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  
 $1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-24} \text{ g}$  ;  
 Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Règles de Slater :

Nombre quantique principal $n$	1	2	3	4	5	6
Nombre quantique apparent $n^*$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Écrantage :

	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s			0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

L'écrantage d'un électron nd par des électrons ns et np vaut 1. Il vaut 0,35 pour des électrons de même groupe.

Données thermodynamiques à 298 K (1 bar, 298 K) :

	Pb <sub>(s)</sub>	PbO $\alpha$	Ag <sub>(s)</sub>	Ag <sub>liq</sub>	Ag <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	0	11,3	-31	0
$S^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	42,5	51,6	121,3	204,8

Enthalpie de fusion de Pb	5,1 kJ · mol <sup>-1</sup>	
Enthalpie de fusion de PbO $\alpha$	11,7 kJ · mol <sup>-1</sup>	
Enthalpie de changement de variété allotropique PbO $\alpha$ = PbO $\beta$	1,7 kJ · mol <sup>-1</sup>	Température de transition 762 K ; PbO( $\alpha$ ) stable à 298 K
Formation de AgBr solide	$\Delta_f H^\circ = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	à partir de Ag <sub>sol</sub> et Br <sub>2 liq</sub>
Dissociation de Br <sub>2</sub> gazeux	$\Delta_d H^\circ = 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie de liaison
Ionisation de Ag gazeux	$\Delta_i H^\circ = 731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ag $\leftrightarrow$ Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Réaction Br <sub>gaz</sub> + e <sup>-</sup> → Br <sub>gaz</sub> <sup>-</sup>	$\Delta_r H^\circ = -324,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	affinité électronique
Sublimation de Ag	$\Delta_s H^\circ = 265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ag <sub>sol</sub> $\leftrightarrow$ Ag <sub>gaz</sub>
Vaporisation de Br <sub>2</sub>	$\Delta_v H^\circ = 30,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Br <sub>2 liq</sub> $\leftrightarrow$ Br <sub>2 gaz</sub>

	Ag	Au	Pb	PbO $\beta$	Ag <sub>2</sub> O
Masses molaires (g · mol <sup>-1</sup> )	107,9	197	207		
Densité	10,5	19,5	11,3	8,0	
Température de fusion (K)	1235	1336	600	1159	> 1400
Température de vaporisation (K)	2485	3080	2013	1745	
Rayon des atomes (pm)	144	144			

	Ag <sub>2</sub> S	KNO <sub>3</sub>	Ag	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO
C <sub>p</sub> ( J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	76,5	96,4	25,4	131,5	29,8

Rayons ioniques : Ag<sup>+</sup> 126 pm , Br<sup>-</sup> 195 pm.

Masses molaires :

	H	N	O	Br	Na	S	C
M (g · mol <sup>-1</sup> )	1	14	16	79,9	23	32	12

Potentiels normaux redox à pH = 0 :

Couple	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Zn <sup>2+</sup> /Zn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	QH <sub>2</sub> /Q
E <sup>0</sup> (V)	1,23	-0,76	0,17	0,09	0,62	E <sub>1</sub> <sup>0</sup> = 0,70
Couple	Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>2+</sup> /Ag	NO <sub>3</sub> /NO			
E <sup>0</sup> (V)	0,80	1,39 V	0,96			

Constantes thermodynamiques :

	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	
log β	21,1	16,7	13,5	

	AgCN <sub>sol</sub>	Ag <sub>2</sub> S	AgOH	AgCl
pK <sub>s</sub>	15,9	49,2	7,71	9,7

	HCN / CN <sup>-</sup>	QH <sub>2</sub> / QH <sup>-</sup>	QH <sup>-</sup> / Q <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> / H <sup>-</sup>
pK <sub>a</sub>	9,22	10	11,5	≈ 48

Quinone (3,5-dioxo-cyclohexa-1,4-diène) : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

## PARTIE A

### AUTOUR DE L'ARGENT

Toutes les données nécessaires à la résolution de cette partie figurent en pages 2 et 3.

#### 1. L'atome d'argent et ses ions.

##### 1.1. L'atome d'argent : $Z = 47$ .

L'argent naturel existe sous deux formes isotopiques :

$^{107}\text{Ag}$  (51,83 %) de masse  $m_1 = 106,90$  uma et  $^{109}\text{Ag}$  (48,17 %) de masse  $m_2 = 108,90$  uma.

1.1.1. Rappeler la définition de l'unité de masse atomique.

1.1.2. Donner la structure du noyau de chacun de ces deux isotopes.

1.1.3. Calculer la masse molaire moléculaire relative de l'argent naturel.

1.1.4. Donner la structure électronique de l'atome d'argent ; justifier l'anomalie de remplissage observée par rapport à une règle que l'on citera.

1.1.5. En utilisant les règles de Slater pour le calcul des constantes d'écran et de l'énergie orbitale de l'atome, justifier l'anomalie de la structure du cortège électronique de l'atome d'argent. Calculer à l'aide de ces règles son rayon atomique.

##### 1.2. Les ions.

1.2.1. L'argent donne naissance à l'ion argent  $\text{Ag}^+$ . Quelle est sa structure ?

1.2.2. Calculer dans le modèle de Slater le potentiel d'ionisation de l'argent.

1.2.3. L'argent donne également naissance à l'ion  $\text{Ag}^{2+}$ . Soit  $x$  le nombre d'oxydation de l'argent. On considère les potentiels normaux des couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}$ .

1.2.3.1. Tracer le graphe  $x.E^0 = f(x)$  (appelé diagramme de Frost) à  $\text{pH} = 0$ .

1.2.3.2. Quelle est la relation qui relie  $E^0$  à l'enthalpie libre standard associée à la demi-équation redox ? Que peut-on en conclure quant à la stabilité de l'ion  $\text{Ag}^+$  ?

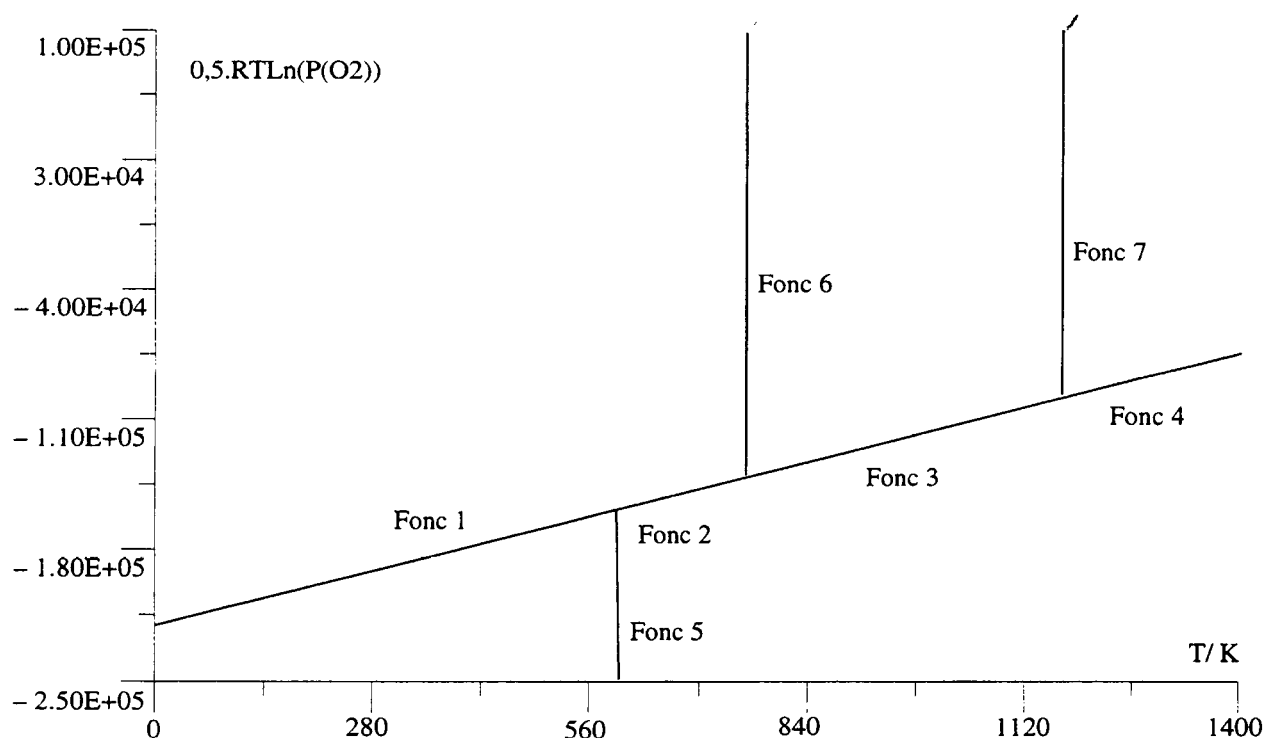
#### 2. Métallurgie de l'argent.

On trouve souvent l'argent à l'état natif ou à l'état de sulfure  $\text{Ag}_2\text{S}$ , ainsi que dans des minerais de plomb, de cuivre et de zinc. Divers procédés permettent d'extraire l'argent.

##### 2.1. La coupellation.

Le procédé dit de coupellation du plomb argentifère consiste à oxyder à  $1\,100\text{ °C}$  par un violent courant d'air l'alliage enrichi de plomb et d'argent fondu dans une coupelle. On sépare ensuite facilement la litharge (oxyde de plomb) de l'argent.

2.1.1. Le diagramme d'Ellingham du plomb, rapporté à une demi-mole de dioxygène, est donné ci-après. En ordonnée, les enthalpies libres sont en J/mol, en abscisse, les températures sont en K. À partir des données thermodynamiques fournies, retrouver l'équation de la frontière délimitant les domaines  $\text{PbO}(\alpha)/\text{Pb}(\text{I})$ .



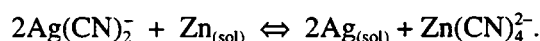
- 2.1.2. Reproduire schématiquement sur la copie le diagramme d'Ellingham du plomb. Préciser la signification des domaines.
- 2.1.3. Tracer la frontière  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$  sur ce diagramme ; on limitera ce tracé à des températures inférieures à 1400 K.  
Échelle : 10 cm pour 1000 K, 10 cm pour 500  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 2.1.4. Tracer dans ce diagramme l'isobare correspondant à la pression utilisée  $p_{\text{O}_2} = 0,2$  bar. Utiliser le diagramme pour justifier le procédé d'extraction.
- 2.1.5. Dans l'air, à la pression atmosphérique, à partir de quelle température l'argent peut-il être corrodé ? Que peut-on en conclure quant à l'utilisation de ce métal dans la vie courante ?

## 2.2. La lixiviation.

Actuellement pour certains minerais simultanément aurifères et argentifères, on utilise plutôt l'extraction hydrométallurgique par cyanuration ; le procédé est le même pour l'or et l'argent ; nous nous placerons du point de vue de l'argent.

Le minerai est arrosé par une solution aqueuse de NaCN à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  maintenue à  $\text{pH} = 11$  par ajout de soude et en présence d'oxygène. Le métal se solubilise lentement.

- 2.2.1. Que signifie le terme lixiviation ?
- 2.2.2. Quel est le nom du complexe formé ?
- 2.2.3. Écrire la réaction de dissolution, en milieu basique, de l'argent métal par oxydation par l'oxygène de l'air, en présence d'ions  $\text{CN}^-$ . Calculer la constante de cette réaction et justifier la dissolution de l'argent métal sous forme de complexe.
- 2.2.4. La solution d'extraction est ensuite traitée par de la poudre de zinc :



Montrer que cette réaction est totale. Commenter.

- 2.2.5. Le zinc métallique restant est détruit par de l'acide sulfurique puis l'argent est solubilisé par de l'acide nitrique. Écrire les réactions successives et justifier le procédé.

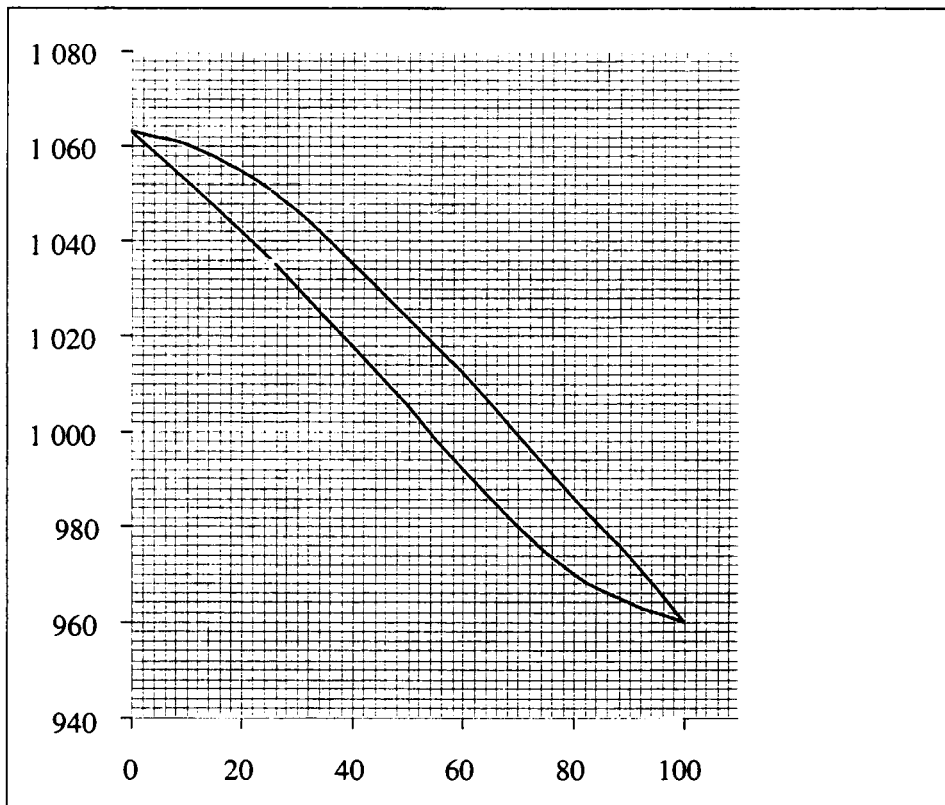
**Tournez la page S.V.P.**

### 3. L'argent et ses alliages.

L'argent et l'or cristallisent en formant un alliage de substitution  $Au_{1-x}Ag_x$  appelé « or pâle ou or vert » par les orfèvres ; on admettra que ce mélange est idéal et se fait avec conservation des volumes.

- 3.1. Définir en peu de mots ce qu'est un alliage de substitution.
- 3.2. Pour quelles raisons cette structure est-elle possible?
- 3.3. Hiéron, roi de Syracuse, fit faire une couronne par son orfèvre ; la densité de cette couronne, mesurée par Archimède, était de 17,1 et sa masse de 4 180 g. Quelle en était la composition massique ? Quelle en était la composition molaire et la formule statistique  $Au_xAg_{1-x}$  ?
- 3.4. L'argent et l'or sont miscibles en toutes proportions à l'état solide et forment un alliage de substitution dont le diagramme binaire est donné ci-dessous. La température est en ordonnée et la fraction molaire en argent en abscisse.

On chauffe à la pression atmosphérique un alliage de masse totale égale à 1 000 g dont la fraction molaire en argent est 0,25.



- 3.4.1. Quel est le nom des courbes de ce diagramme ; à quoi correspondent-elles ?
- 3.4.2. Placer les espèces présentes dans les différentes zones du plan.
- 3.4.3. À quelle température apparaît la première goutte de liquide et quelle est sa composition en fractions molaires ?
- 3.4.4. Déterminer la composition molaire et massique des différentes phases en présence à 1 045 °C.
- 3.4.5. À partir de quelle température le système est-il complètement liquide ? Quelle est alors la composition massique du liquide ?

#### 4. Le bromure d'argent.

La couche photosensible photographique est composée d'une émulsion qui contient des cristaux de bromure d'argent AgBr noyés dans la gélatine.

##### 4.1. *Le cristal parfait.*

Le bromure d'argent cristallise dans une structure du type de celle de NaCl. En supposant que l'on a affaire à une structure ionique parfaite et que les ions sont des sphères indéformables, tangentes suivant les arêtes d'une maille :

- 4.1.1. Représenter la maille élémentaire du bromure d'argent. Quel est ce type de réseau ?
- 4.1.2. Pouvait-on prévoir cette structure à partir des rayons ioniques ?
- 4.1.3. Calculer le nombre d'ions  $\text{Ag}^+$  et d'ions  $\text{Br}^-$  par maille élémentaire. Quelle est la coordination de chaque type d'ion ?
- 4.1.4. Quelle est la longueur  $a$  de l'arête de la maille élémentaire ?
- 4.1.5. On définit le coefficient de remplissage  $c$  d'un réseau cristallographique comme le rapport entre le volume occupé par les ions appartenant en propre à la maille et le volume de la maille élémentaire. Calculer le coefficient de remplissage du bromure d'argent.
- 4.1.6. Déterminer la masse volumique du cristal.
- 4.1.7. On peut considérer ce réseau cristallin comme l'imbrication de deux réseaux l'un dans l'autre : celui des ions  $\text{Ag}^+$  et celui des ions  $\text{Br}^-$ .
  - 4.1.7.1. Quelle est la nature, la position et le nombre de chaque type de sites par maille du réseau des  $\text{Br}^-$  par exemple ?
  - 4.1.7.2. Quels sont les sites du réseau des ions  $\text{Br}^-$  qui sont occupés par des ions  $\text{Ag}^+$  dans le cristal parfait ?
  - 4.1.7.3. Quels sont les sites interstitiels et leur nombre par maille ?
- 4.1.8.
  - 4.1.8.1. Définir l'énergie réticulaire d'un cristal.
  - 4.1.8.2. Déterminer l'énergie réticulaire de ce cristal à l'aide des enthalpies standard de réaction fournies.

##### 4.2. *Le cristal réel.*

AgBr présente des défauts de Frenkel : des ions  $\text{Ag}^+$  migrent dans des sites interstitiels. (Il suffit de quelques fractions de ppm d'ions  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle pour que l'image latente puisse se former en photographie).

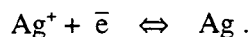
- 4.2.1. Écrire l'équation de formation du défaut avec :  
 $\text{Ag}_0^+$  : ion  $\text{Ag}^+$  dans sa position normale,  
 $\text{Ag}_i^+$  : ion  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle,  
 $V$  : lacune formée.
- 4.2.2. Quel est le signe de la variation d'entropie du cristal au cours de la formation des défauts ; justifier. (On ne fera pas le calcul de  $\Delta_r S^\circ$ .)
- 4.2.3. Soit  $\Delta_r H_F^\circ = 116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  : enthalpie de formation du défaut.  
Le nombre de défauts de Frenkel formés dans un cristal comportant  $N$  atomes  $\text{Ag}^+$  et  $N'$  sites interstitiels est donné par  $n = \sqrt{N \cdot N'} \exp(-\Delta H^\circ/2RT)$ .  
Quel est le nombre d'ions  $\text{Ag}_i^+$  contenus dans 1 mg de cristal réel à  $T = 20^\circ \text{C}$  ?
- 4.2.4. Quelle est, en ppm, la proportion d'ions  $\text{Ag}^+$  interstitiels contenus dans le cristal réel ?

## 5. Impression de la pellicule.

Sous l'action de la lumière, quelques ions  $\text{Br}^-$  peuvent perdre un électron :



Cet électron est piégé par un défaut du réseau cristallin (ion argent interstitiel) selon :



Dans le papier insolé, apparaissent ainsi des atomes d'argent métallique Ag, en nombre beaucoup trop petit pour que l'image soit visible : ils forment « l'image latente ».

Le développement consiste à rendre visible l'image latente en multipliant le nombre d'atomes d'argent par  $10^{10}$  environ.

On peut admettre le processus simplifié suivant : l'action du révélateur, catalysée par des atomes d'argent métallique, ne se fait que dans la région insolée et, dans les conditions de l'expérience, le potentiel du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,18 \text{ V}$ .

### 5.1. Étude redox du révélateur.

L'oxydant conjugué de l'hydroquinone ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) est la quinone (Q).

5.1.1. Écrire (en utilisant les formules complètes de Lewis) la demi-équation redox de ce couple et le bilan de la réaction avec les ions  $\text{Ag}^+$ .

5.1.2. On introduit dans un bécher de la quinhydrone (qui est en fait un mélange équimolaire de quinone et d'hydroquinone) et on acidifie fortement. On ajoute ensuite progressivement de la soude concentrée. On désire mesurer le potentiel du couple  $\text{QH}_2/\text{Q}$  en fonction du pH.

5.1.2.1. Faire un schéma du dispositif de mesure en précisant le nom et le rôle des électrodes utilisées.

5.1.2.2. Établir l'expression du potentiel du couple par rapport à l'ESH pour  $0 < \text{pH} < 10$ . Pourquoi est-il déconseillé d'effectuer des mesures en milieu basique avec ce système ?

5.1.2.3. L'électrode de référence est constituée par une tige d'argent recouverte de chlorure d'argent plongeant dans une solution de chlorure de potassium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer le potentiel de cette électrode par rapport à l'ESH.

### 5.2. Étude du fixateur.

Le fixateur contient du thiosulfate de sodium et du sulfite de sodium.

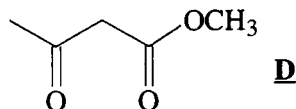
5.2.1. Donner la structure de Lewis, les formules mésomères et la structure dans l'espace de l'ion thiosulfate. Comment agit-il sur le papier photographique ?

5.2.2. Donner la structure de Lewis, les formes mésomères et la structure dans l'espace de l'ion sulfite. Quel est son rôle ? Quelle est la réaction qui risquerait de se produire si le milieu était trop acide ? Quel est le nom donné à ce type de réaction ?

## 6. Synthèse d'un colorant photographique azoté.

6.1. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant on place 0,5 mol d'hydrure de sodium en suspension dans  $250 \text{ cm}^3$  de benzène anhydre, puis 0,4 mol de carbonate de méthyle  $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ . Sous agitation magnétique on ajoute ensuite, à l'aide d'une ampoule de coulée, 0,2 mol de propanone en solution dans  $100 \text{ cm}^3$  de benzène anhydre et on chauffe à reflux.

Après réaction et purification, on isole 16,25 g de 3-oxo-butanoate de méthyle **D**.

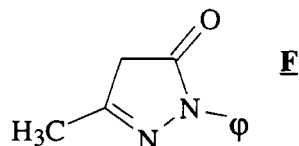


6.1.1. Justifier le caractère acide (très faible) de la propanone et dessiner la formule de l'énolate correspondant. Donner les formes résonnantes de l'énolate.

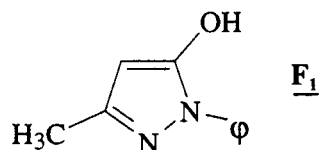
6.1.2. Donner l'équation-bilan de la réaction des ions hydrures sur la propanone (on justifiera son caractère quantitatif).

6.1.3. Écrire le mécanisme de formation de **D**. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu anhydre ?

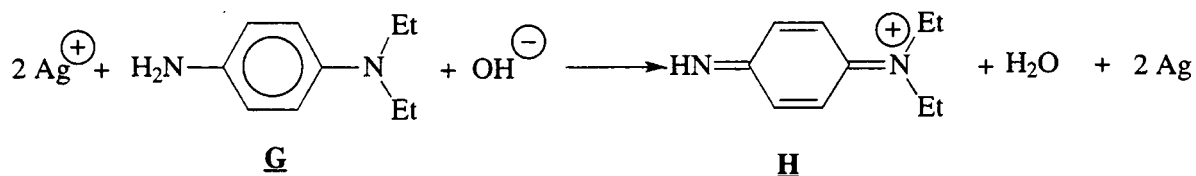
- 6.1.4. Calculer le rendement de la réaction.  
 6.1.5. Préciser les réactions parasites probables.  
 6.1.6. En quoi le mode opératoire permet-il de minimiser ces réactions parasites ?
- 6.2. À une millimole de **D**, placée dans un erlenmeyer, on ajoute prudemment (en agitant et en refroidissant l'erlenmeyer dans la glace) 0,5 cm<sup>3</sup> d'une solution à 2 mol/L de phénylhydrazine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>), on laisse revenir à la température ambiante, en agitant doucement, durant 30 min. Puis le mélange réactionnel est placé dans un bain de glace ; il laisse alors cristalliser la substance **F** qui est une pyrazolone :



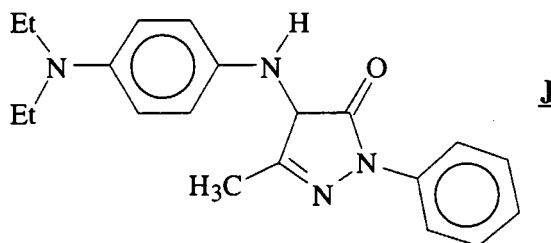
- 6.2.1. Classer la nucléophilie des deux azotes de la phénylhydrazine. Comparer la réactivité des fonctions cétone et ester de **D** vis-à-vis d'un nucléophile.  
 6.2.2. La formation de **F** s'effectue en deux étapes, avec passage par une phénylhydrazone **E** non isolée.  
 6.2.3. Préciser le mécanisme de chacune des étapes.  
 6.2.4. Quelle est la structure de **E** ? Pourquoi **E** se transforme-t-elle immédiatement en **F** ?  
 6.2.5. **F** évolue ensuite, lentement mais spontanément, vers **F<sub>1</sub>** .



- 6.2.6. Comment nomme-t-on l'équilibre entre **F** et **F<sub>1</sub>** ?  
 6.2.7. Pourquoi **F<sub>1</sub>** est-il thermodynamiquement très favorisé ?
- 6.3. La 4-amino-NN-diéthylaniline **G** réagit avec les ions Ag<sup>+</sup>, en milieu basique, pour donner **H** :



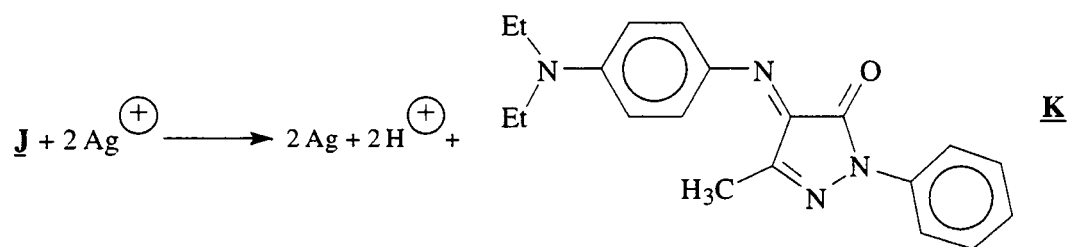
- 6.3.1. Pourquoi **G** peut-il être considéré comme un révélateur photographique ?  
 6.3.2. Une forme mésomère de **H** fait apparaître la charge positive sur l'autre atome d'azote. Représenter cette forme qui sera notée **H<sub>1</sub>** .  
 La réaction de **H<sub>1</sub>** et **F<sub>1</sub>** en milieu basique donne **J** .



- 6.3.3. À quel grand type l'attaque initiale de **H<sub>1</sub>** sur **F<sub>1</sub>** appartient-elle ? Quel rôle les substituants de **F<sub>1</sub>** jouent-ils ?  
 6.3.4. Expliquer la formation de **J** .



6.3.5. J est incolore. Mis en présence d'ions  $\text{Ag}^+$ , il donne naissance à K appelé colorant magenta :



6.3.6. Pourquoi K absorbe-t-il dans le visible alors que J est incolore ?

6.3.7. Par quel type de réaction passe-t-on de J à K ?

6.3.8. J est souvent appelé leucodérivé de K. Que signifie ce terme ?

6.3.9. Quel rôle G a-t-il finalement joué ? Justifier le terme de « développeur chromogène » parfois employé à son propos.

PARTIE B

THÉORIE DE HÜCKEL

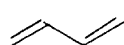
L'énoncé comporte des questions qualitatives, il est attendu des réponses concises, tout développement excessif ne sera pas pris en compte.

1. Conjugaison et structure.

1.1. Préliminaires.

1.1.1. Définir un système conjugué.

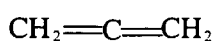
1.1.2. Parmi les systèmes suivants, préciser lesquels sont conjugués.



**A**



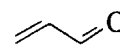
**B**



**C**



**D**



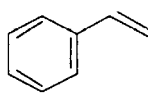
**E** (acroléine)



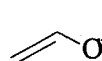
**F** (furanne)



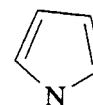
**G** (pyridine)



**H**



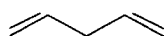
**I** (ion énolate)



**J** (pyrrole)



**K**



**L**

1.1.3. Donner les noms systématiques des molécules (**A**), (**D**), (**E**), (**H**).

1.1.4. Donner des formules mésomères pour (**A**), (**E**), (**I**). On se limitera dans chaque cas à une ou deux formes représentatives de la molécule.

1.1.5. La molécule (**A**) présente-t-elle des stéréoisomères ? Justifier.

1.2. Systèmes hydrogénocarbonés conjugués.

Tableau des coefficients de Hückel :

Paramètres de la méthode de Hückel		Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone		$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène	1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
	2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0,8\beta$
Azote	1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
	2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CN} = 0,8\beta$
Fluor		$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0,7\beta$
Chlore		$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCl} = 0,4\beta$
Brome		$\alpha_{Br} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CBr} = 0,3\beta$
Méthyle (modèle hétérotomique)		$\alpha_{Mc} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMc} = 0,7\beta$

1.2.1. Théorie de Hückel :

Une méthode d'étude rapide des électrons  $\pi$  repose sur le modèle dit de Hückel.

1.2.1.1. On note  $\alpha$  l'intégrale coulombienne. Qu'entend-on par intégrale coulombienne ?

1.2.1.2. L'intégrale de résonance est notée  $\beta$ . Que représente  $\beta$  ?

1.2.1.3. Donner deux exemples de molécules où interviennent des oxygènes à un ou à deux électrons  $\pi$ .

1.2.1.4. L'intégrale coulombienne du fluor est donnée par  $\alpha_F = \alpha + 3\beta$ . Commenter cette valeur.

1.2.1.5. L'équation séculaire s'écrit  $[H_{ij} - ES_{ij}] = 0$ . On pose  $x = (\alpha - E)/\beta$ .

Donner le déterminant séculaire du cation cyclopropénium.

Déterminer les valeurs de l'énergie des OM pour ce système.

Donner les coefficients des OA dans les OM pour la HO.

Représenter les niveaux d'énergie et placer les électrons dans l'état fondamental.

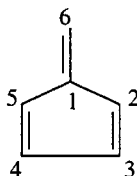
1.2.2. Orbitales frontières :

Dans le cas de l'éthylène et du butadiène, représenter sur une échelle d'énergie, les niveaux des OM. Préciser l'origine choisie. Préciser dans chaque cas la HO et la BV.

1.3. Énergie de délocalisation.

On donne les énergies des OM et les coefficients des OA dans les OM pour le fulvène, le cyclobutadiène, l'acroléine.

Fulvène :



Les valeurs des énergies pour :

1. Fulvène :

Énergies	1	2	3	4	5	6
$E1 = \alpha + 2,115 \beta$	0,523	0,429	0,385	0,385	0,429	0,247
$E2 = \alpha + \beta$	-0,5	0	0,5	0,5	0	-0,5
$E3 = \alpha + 0,618 \beta$	0	-0,601	-0,372	0,372	0,601	00
$E4 = \alpha - 0,254 \beta$	-0,190	-0,35	0,279	0,279	-0,350	0,750
$E5 = \alpha - 1,618 \beta$	0	0,372	-0,601	0,601	-0,372	0
$E6 = \alpha - 1,861 \beta$	0,663	-0,439	0,153	0,153	-0,439	-0,356

2. Buta-1,3-diène :

Énergies	1	2	3	4
$E1 = \alpha + 1,618 \beta$	0,37	0,6	0,6	0,37
$E2 = \alpha + 0,618 \beta$	0,60	0,37	-0,37	-0,60
$E3 = \alpha - 0,618 \beta$	0,60	-0,37	-0,37	0,60
$E4 = \alpha - 1,618 \beta$	0,37	-0,6	+0,6	-0,37

3. Acroléine :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  (l'atome d'oxygène est numéroté 1)

Énergies	1	2	3	4
$E1 = \alpha + 1,88 \beta$	0,67	0,58	0,43	0,23
$E2 = \alpha + \beta$	0,58	0	-0,58	-0,58
$E3 = \alpha - 0,35 \beta$	0,43	-0,58	-0,23	-0,66
$E4 = \alpha - 1,53 \beta$	0,23	-0,58	0,66	-0,43

Les valeurs des énergies pour les molécules de cyclobutadiène, d'hexatriène, d'octatétrène, de cyclooctatétrène, de benzène, d'éthylène et de méthanal sont données :

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cyclobutadiène	$\alpha + 2\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha - 2\beta$				
Hexa-1,3,5-triène	$\alpha + 1,8\beta$	$\alpha + 1,25\beta$	$\alpha + 0,45\beta$	$\alpha - 0,45\beta$	$\alpha - 1,25\beta$	$\alpha - 1,8\beta$		
Octa-1,3,5,7-tétrène	$\alpha + 1,88\beta$	$\alpha + 1,53\beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + 0,35\beta$	$\alpha - 0,35\beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - 1,53\beta$	$\alpha - 1,88\beta$
Cycloocta-1,3,5,7-tétrène	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 1,41\beta$	$\alpha + 1,41\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha - 1,41\beta$	$\alpha - 1,41\beta$	$\alpha - 2\beta$
Benzène	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - 2\beta$		
Éthylène	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$						
Méthanal	$\alpha + 1,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$						

1.3.1. Réaliser le schéma des orbitales moléculaires HO et BV du fulvène.

1.3.2. Pour chaque molécule, calculer l'énergie totale  $\epsilon_\pi$  du système d'électrons  $\pi$  dans l'état fondamental en fonction de  $\alpha$  et de  $\beta$ . Comparer  $\epsilon_\pi$  à l'énergie  $\epsilon'_\pi$  que l'on obtiendrait dans le cas d'un système à liaisons localisées (identiques à plusieurs liaisons de l'éthylène ou du méthanal).

1.3.3. Dans toute la suite, on appellera énergie de délocalisation (ou de conjugaison) la différence  $\Delta\epsilon_{\text{déloc}} = \epsilon_\pi - \epsilon'_\pi$ . Examiner le signe de  $\Delta\epsilon_{\text{déloc}}$  dans les substances proposées. Conclure en ce qui concerne l'effet de la conjugaison sur la stabilité d'un système d'électrons.

1.3.4. Énergie de résonance :

On appelle énergie de résonance la différence  $\Delta\epsilon_{\text{rés}} = \epsilon_\pi - \epsilon''_\pi$  entre l'énergie totale  $\epsilon_\pi$  de ce système dans son état fondamental et l'énergie totale  $\epsilon''_\pi$  d'un système conjugué linéaire comportant le même nombre de carbones. Suivant une définition introduite par Hückel, le système cyclique d'énergie  $\epsilon_\pi$  est dit aromatique si  $\Delta\epsilon_{\text{rés}} < 0$ ; non aromatique si  $\Delta\epsilon_{\text{rés}} = 0$ ; antiaromatique si  $\Delta\epsilon_{\text{rés}} > 0$ .

1.3.4.1. Préciser le caractère aromatique, non aromatique, antiaromatique du cation cyclopropénium, du cyclobutadiène, du benzène, du cyclooctatétrène. Est-ce en accord avec le critère qualitatif simple de Hückel relatif au nombre d'électrons  $\pi$  d'un système conjugué ?

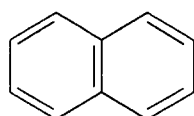
1.3.5. Preuves thermodynamiques :

1.3.5.1. Hydrogénation et délocalisation :

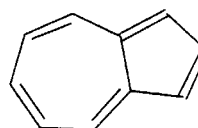
L'enthalpie réactionnelle d'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane vaut  $-119,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'enthalpie d'hydrogénation du benzène en cyclohexane vaut  $-206,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Quelle valeur peut-on attribuer à l'énergie de délocalisation du benzène ?

1.3.5.2. Comparaison d'énergies de résonance :



(Naph)



(Az)

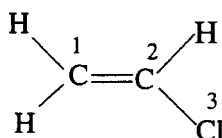
En appliquant le critère qualitatif de Hückel, dire si les molécules de naphthalène (Naph) et d'azulène (Az) sont aromatiques.

Leurs enthalpies réactionnelles de combustion valent respectivement  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{Naph}) = -5223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{Az}) = -5360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comparer les énergies de résonance des systèmes  $\pi$  du naphthalène et de l'azulène.

Tournez la page S.V.P.

## 2. Application de Hückel à la réactivité chimique.

### 2.1. Étude du chlorure de vinyle (ou chloroéthène).



Le tableau des coefficients des OA dans les OM selon Hückel est donné :

Énergies	1	2	3
$E1 = \alpha + 2,10 \beta$	0,113	0,238	0,965
$E2 = \alpha + 0,93 \beta$	0,710	0,660	-0,246
$E3 = \alpha - 1,03 \beta$	0,695	-0,713	0,094

- 2.1.1. Quelles formes résonnantes pouvez-vous proposer pour le chloroéthène ?
- 2.1.2. On peut considérer le système  $\pi$  du chloroéthène comme celui de l'éthène perturbé par l'atome de chlore. Quelles sont les orbitales moléculaires concernées dans le système  $\pi$  du chloroéthène ?
- 2.1.3. Quel est l'effet de la présence de l'atome de chlore sur les niveaux d'énergie de l'éthène ? Le chlore a-t-il un effet donneur ou accepteur ?
- 2.1.4. On définit selon Hückel la charge partielle  $\pi$  sur un atome par  $q = -e (\sum n_j C_{ij}^2)$  où  $n_j$  est le nombre d'électrons présent dans l'OM  $j$  et  $C_{ij}$  le coefficient des OA dans les OM. Quelle charge nette obtenez-vous sur le carbone n° 1 et n° 2 et sur l'atome de chlore ? Est-ce en accord avec un effet inducteur dû à l'atome de chlore ?
- 2.1.5. Le chlorure d'hydrogène réagit en solution avec le chlorure de vinyle, on obtient du 1,1-dichloroéthane. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Le composé obtenu était-il prévisible par la théorie de Hückel ?

### 2.2. Réactivité électrophile ou nucléophile.

#### 2.2.1. Fulvène :

- 2.2.1.1. Calculer la charge nette apparaissant sur le carbone 6 du fulvène.
- 2.2.1.2. Montrer que ce résultat était prévisible simplement par l'écriture d'une formule mésomère.
- 2.2.1.3. Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle de charge, que donnerait l'attaque d'un réactif nucléophile sur le fulvène ?
- 2.2.1.4. Toujours avec l'hypothèse d'un contrôle de charge, le fulvène peut-il présenter une réactivité nucléophile ? Si oui, quels sont les atomes concernés par cette réactivité ?

#### 2.2.2. Énols :

##### Éthénol.

Le tableau des énergies et coefficients des OA pour l'éthénol et l'ion éthénolate sont donnés : (l'oxygène est numéroté 3)

Éthénol	1	2	3
$E1 = \alpha + 2,34 \beta$	0,16	0,38	0,88
$E2 = \alpha + 0,77 \beta$	0,74	0,57	-0,37
$E3 = \alpha - 1,11 \beta$	0,66	-0,73	0,19

Éthénolate	1	2	3
$E1 = \alpha + 2,13 \beta$	0,2	0,37	0,65
$E2 = \alpha + 0,73 \beta$	0,73	0,54	-0,42
$E3 = \alpha - 1,12 \beta$	0,65	-0,73	0,20

- 2.2.2.1. Déterminer les charges nettes présentes sur les atomes de carbone et d'oxygène de l'éthénolate.
- 2.2.2.2. Comment réagira l'éthénolate quand l'attaque nucléophile est contrôlée par les charges partielles ?
- 2.2.2.3. Comment réagira-t-il sous contrôle orbitalaire ?
- 2.2.2.4. On fait réagir l'éthénolate sur du 1-bromobutane. Qu'obtiendra-t-on en solution dans le diméthoxyéthane ? Dans le diméthylméthanamide ?

### 2.3. Réaction de Diels et Alder.

#### 2.3.1. Stéréochimie :

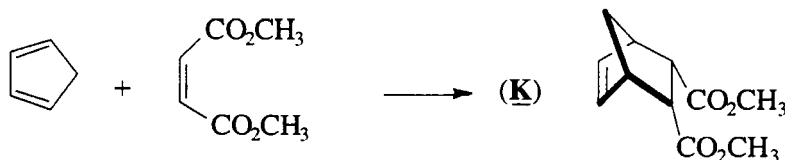
- 2.3.1.1. Quelle différence fait-on en théorie de Hückel entre les deux molécules :



- 2.3.1.2. Des deux diènes proposés, l'un est très réactif, l'autre ne l'est pas. Expliquer.



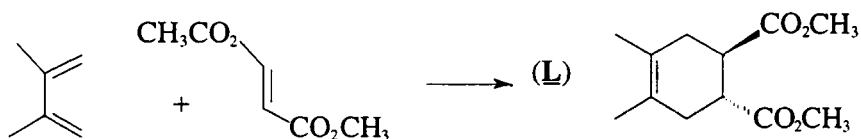
- 2.3.1.3. Stéréosélectivité :



La réaction de Diels et Alder entre le maléate de diméthyle et le cyclopentadiène mène au composé (**K**) majoritaire.

- 2.3.1.3.1. Réaliser un schéma réactionnel soigné montrant la formation de (**K**).
- 2.3.1.3.2. Donner la formule développée en perspective du composé minoritaire.

- 2.3.1.4. Énantiosélectivité :



Le 2,3-diméthylbutadiène réagit sur le fumarate de diméthyle pour donner (**L**). Combien de stéréoisomères (diastéréoisomères, énantiomères) obtient-on dans cette réaction ? Peut-on dire que la réaction est énantiosélective ? Justifier.

### 2.4. Étude de la réactivité du butadiène.

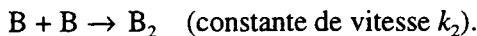
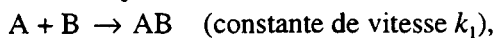
#### 2.4.1. Réaction sur l'éthylène :

Un mélange de butadiène et d'éthylène est chauffé.

- 2.4.1.1. Quels sont les composés que l'on peut attendre par addition selon Diels et Alder ? Quel est l'isomère du butadiène réagissant ?
- 2.4.1.2. L'analyse du composé obtenu révèle qu'il est composé à 100 % par du 4-vinylcyclohexène. Préciser les orbitales frontières du butadiène et de l'éthylène. Montrer que le composé obtenu est en accord avec celui attendu par l'interaction frontalière.

**Tournez la page S.V.P.**

2.4.2. Le chauffage d'un mélange équimolaire d'acroléine (ou propenal noté A) et de butadiène (noté B) donne lieu aux deux réactions majoritaires :



2.4.2.1. On note à la concentration initiale en acroléine,  $x = [AB]$ ,  $y = [B_2]$ .

Établir le système d'équations différentielles vérifié par  $x$  et  $y$ .

2.4.2.2. Sans intégrer ce système, représenter un graphe donnant l'allure de la variation des concentrations en fonction du temps.

2.4.2.3. Des mesures ont montré que, après 40 min, 78 % de butadiène et 65 % d'acroléine ont disparu.

Montrer, sans aucun calcul, que ces résultats sont en accord avec les orbitales frontières du butadiène et de l'acroléine.

## 2.5 Propriétés acido-basiques.

### 2.5.1. Étude du cyclopentadiène :

Le cyclopentadiène présente une acidité notable caractérisée par un  $pK_a = 17$ .

Préciser la structure électronique de la base conjuguée et justifier sa stabilité.

2.5.2. On verse 0,2 mole de cyclopentadiène fraîchement distillé, dans du tétrahydrofurane, contenant 0,2 mole d'hydrure de sodium en suspension. L'ensemble, maintenu à 0 °C, est agité pendant 30 min. On ajoute ensuite goutte à goutte 0,04 mole de propanone et on laisse le mélange revenir à température ambiante. Après 30 min, une extraction suivie d'une purification fournit 0,03 mole de diméthylfulvène.

2.5.2.1. Écrire la réaction de l'hydrure de sodium sur le cyclopentadiène ; cette réaction est-elle totale ?

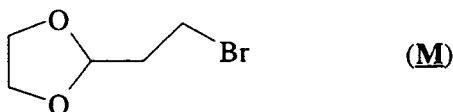
2.5.2.2. Pourquoi le cyclopentadiène est-il fraîchement distillé ?

2.5.2.3. Quelle attaque subit la propanone ?

2.5.2.4. L'élimination finale se fait en milieu basique, proposer un mécanisme et justifier sa particulière facilité.

### 2.5.3. Obtention d'un cyclopentadiène substitué :

Le réactif de départ est le 2-bromo-2-éthyl-1,3-dioxolane (**M**).



(**M**) peut être obtenu par action d'un diol sur (**N**) en milieu acide.

2.5.3.1. Préciser la formule de (**N**) et donner le mécanisme de formation de (**M**).

2.5.3.2. Cette réaction est-elle réversible ?

2.5.3.3. Le cyclopentadiène est soumis à l'action de l'hydrure de sodium, puis on ajoute stœchiométriquement (**M**). Préciser le composé (**O**) obtenu, ainsi que son mécanisme d'obtention.

2.5.3.4. Comment à partir de (**O**) peut-on générer (**P**) ?

