

CORRIGÉ

PARTIE A

Les documents annoncés sont à consulter en Annexe à la fin du corrigé.

LE COBALT, LE NICKEL, LE CUIVRE

1. Les métaux

1.1.1 Configuration électronique : ${}_{27}\text{Co} : [\text{Ar}] 3d^7 4s^2$; ${}_{28}\text{Ni} : [\text{Ar}] 3d^8 4s^2$; ${}_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

1.1.2 Ions les plus courants Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^+ (et Cu^{2+}).

1.1.3 $E_{\text{II}}(\text{Cu}) = E(\text{Cu}^+) - E(\text{Cu}) = -E_{4s}(\text{Cu}) = 13,6 (29 - (18 \times 0,85 + 10 \times 1))^2 / (3,7)^2 = \mathbf{13,6 \text{ eV}}$

1.2.1.1 Un atome en chacun des huit sommets et un au centre de chacune des faces (**doc.1**)

1.2.1.2 Sites octaédriques : un au centre du cube et un au centre de chaque arête soit 4 sites O
Sites tétraédriques : un au centre de chacun des huit cubes divisant la maille élémentaire.

1.2.1.3 Masse volumique : $\rho = M.Z / (N_A.a^3)$ d'où $a = (M.Z / (N_A.\rho))^{1/3}$ et $R = a\sqrt{2}/4$

D'où $R = \mathbf{125 \text{ pm}}$.

$R_O = R(\sqrt{2} - 1) = \mathbf{52 \text{ pm}}$

$R_T = R(\sqrt{3}/2 - 1) = \mathbf{28 \text{ pm}}$.

1.2.1.4 Cu et Ni ont la même structure cristalline, des masses molaires et des masses atomiques voisines donc des rayons métalliques proches aussi aura-t-on une solution solide de substitution.

1.2.2.1 La maille élémentaire du cobalt est un prisme droit à base losange régulier qui s'inscrit dans un prisme régulier à base hexagonale (**doc.2**)

1.2.2.2 Si le système est hexagonal compact avec sphères tangentes : $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$

Avec les données de l'énoncé : $c/a = 412/252 = \mathbf{1,635}$ correct à 0,1 % près.

Alors $R_{Co} = a_{Co}/2 = \mathbf{126 \text{ pm}}$

1.2.3.1 Le cuivre a une faible énergie d'ionisation ce qui explique la bonne conductivité du métal.

1.2.3.2 La conductivité électrique vaut $\sigma = n.e.\mu$, où n est le nombre de porteurs de charges

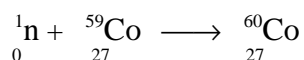
d'où $n = \sigma / .e.\mu = 5,93.10^7 / (1,60.10^{-19} \times 4,45.10^{-3}) = \mathbf{8,33.10^{28} \text{ m}^{-3}}$

Le nombre d'atomes de cuivre par unité de volume vaut :

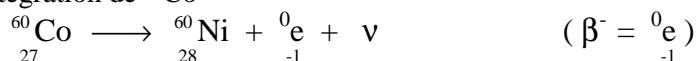
$$N = \rho(\text{Cu}).N_A / M(\text{Cu}) = \mathbf{8,46.10^{28} \text{ m}^{-3}}$$

$N \approx n$, la conductivité correspond à : $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + e^-$

1.3.1 L'élément bombardé est un isotope du cobalt, le nombre de charge vaut donc 27 ; bombardé par des neutrons ${}^1_0\text{n}$ il donne le cobalt 60, ${}^{60}_{27}\text{Co}$, l'isotope bombardé a donc un nombre de masse égal à 59, d'où :



1.3.2 Désintégration de ${}^{60}_{27}\text{Co}$



1.3.3 $N = N_0.e^{-\lambda.t}$ avec $\lambda = (\ln 2) / T$ d'où $t = ((\ln N_0 / N) . T) / (\ln 2) = \mathbf{35,2 \text{ ans}}$ en prenant $N_0 / N = 100$

2. Les oxydes : structure de CoO, réduction de NiO.

2.1.1.1 Les ions oxyde O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées les ions cobalt(II) Co^{2+} occupent tous les sites octaédriques de ce réseau (**doc.3**)

2.1.1.2 $\rho_{\text{th}} = Z.M(\text{CoO}) / (N_A.a^3)$

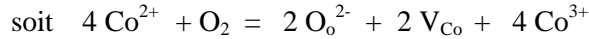
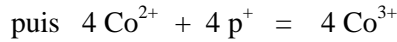
$$= (4 \times 74,9.10^{-3}) / (6,02.10^{23} \times (424.10^{-12})^3) = \mathbf{6,53.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

$$2.1.2.1 \quad \rho_r = Z.(M(O) + (1 - x) M_{Co}) / (N_A \cdot a^3)$$

$$d'où \quad \rho_r / \rho_{th} = [(1 - x)M_{Co} + M_O] / [M_{Co} + M_O]$$

soit $x = 0,013$.

2.1.2.2 $Co_{1-x}O$ est un oxyde sur - stœchiométrique d'où :



La formule du cristal est alors $[Co^{2+}_{1-3x} Co^{3+}_{2x} V_{Co_x}] \{O^{2-}\}$

[] : site cationique ; { } : site anionique.

2.1.2.3 La présence de trous positifs en fait un semi - conducteur de type p

2.1.2.4 La constante d'équilibre de l'équation de formation des lacunes s'écrit :

$$K = (a(O_o^{2-}))^2 \cdot (a(V_{Co}))^2 \cdot (a(p^+))^4 / a(O_2).$$

O^{2-} constituant avec Co^{2+} , le « solvant » du cristal : $a(O_o^{2-}) = 1,00$

$$a(V_{Co}) = x \quad ; \quad a(p^+) = a(Co^{3+}) = 2 \cdot x \quad ; \quad a(O_2) = P(O_2) / P^\circ$$

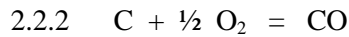
$$D'où \quad K = (16 \cdot x^6) / (P(O_2) / P^\circ) \quad \text{soit } x = k' \cdot (P(O_2))^{1/6} \text{ alors } \sigma = k \cdot (P(O_2))^{1/6}$$

$$2.2.1 \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$$

En l'absence de changement de phase, on admet que :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \text{constante et } \Delta_r S^\circ(T) \approx \text{constante c'est à dire } \Delta_r C_p^\circ(T) \approx 0.$$

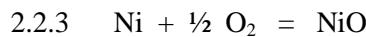
$$\text{Alors } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T_0)$$



$$\Delta_r H^\circ(298 K) = \Delta_f H^\circ(CO, 298K) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^\circ(298 K) = \sum v_i S_i^\circ(298K) = 88,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$D'où : \Delta_r G_a^\circ(T) = -110,5 \cdot 10^3 - 88,5 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta_r H^\circ(298 K) = \Delta_f H^\circ(NiO, 298K) = -239,8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

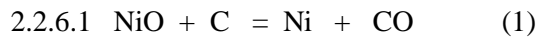
$$\Delta_r S^\circ(298 K) = \sum v_i S_i^\circ(298K) = -94,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$D'où : \Delta_r G_b^\circ(T) = -239,8 \cdot 10^3 + 94,5 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2.2.4 Voir **doc. 4**.

2.2.5 Pour le couple NiO / Ni, les deux espèces étant solides la droite est la limite d'existence stables des deux espèces.

Pour le couple CO / C, la droite est la limite de stabilité de C ; CO étant un gaz, il existe quelle que soit la température.



$$(1) = (a) - (b) \quad \text{soit} \quad \Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r G_a^\circ(T) - \Delta_r G_b^\circ(T)$$

$$d'où \quad \Delta_r G_1^\circ(T) = 129,3 \cdot 10^3 - 183 \cdot T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

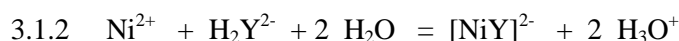
$$2.2.6.2 \quad \text{Pour } T = T_i, \quad \Delta_r G_1^\circ(T_i) = 0 \quad d'où \quad T_i = 707 \text{ K}$$

$$2.2.6.3 \quad \text{A } 1273 \text{ K, } \Delta_r G_1^\circ = -103,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } K_1^\circ = 1,79 \cdot 10^4 ; \text{ réaction très avancée.}$$

- 2.2.7 L'atome de nickel possède 28 électrons, selon la règle de Sidgwick il peut en accepter huit pour acquérir la structure du krypton.
Le complexe formé est le tétracarbonylnickel $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ de structure tétraédrique régulière (voir **doc.5**)

3. Titrages du nickel(II) en solution aqueuse

- 3.1.1 Une électrode de mesure et une électrode de référence sont nécessaires. L'électrode de mesure est une électrode de verre, l'électrode de référence peut-être une électrode AgCl / Ag (électrode combinée) ou une électrode au calomel ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$).

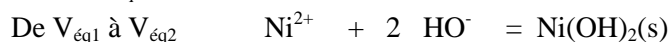
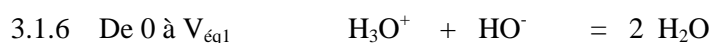


3.1.3 $\mathbf{K} = ([[\text{NiY}]^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2) / ([\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]) = \beta_a \cdot \mathbf{K}_{A3} \cdot \mathbf{K}_{A4} = 10^{2,1}$

- 3.1.4 Ni^{2+} et H_3O^+ sont les deux espèces susceptibles de réagir avec l'ion hydroxyde.

3.1.5 $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot n_o(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2 \cdot V_{0,Y} \cdot C_Y$

$n(\text{Ni}^{2+}) = n_o(\text{Ni}^{2+}) - n([\text{NiY}]^{2-}) = V_{0,\text{Ni}} \cdot C_{\text{Ni}} - V_{0,Y} \cdot C_Y$



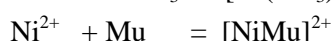
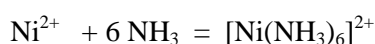
3.1.7 $\bullet C_Y = n(\text{H}_3\text{O}^+) / (2 \cdot V_{0,Y}) = n(\text{HO}^-)_{\text{éq1}} / (2 \cdot V_{0,Y}) = C_B \cdot V_{\text{éq1}} / (2 \cdot V_{0,Y}) = \mathbf{0,116 \text{ mol.L}^{-1}}$

$\bullet n(\text{HO}^-)_{1 \rightarrow 2} = 2 n(\text{Ni}^{2+})$

$C_B \cdot (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}}) = 2 (V_{0,\text{Ni}} \cdot C_{\text{Ni}} - V_{0,Y} \cdot C_Y)$

soit $C_{\text{Ni}} = C_B \cdot V_{\text{éq2}} / (2 \cdot V_{0,\text{Ni}}) = \mathbf{0,094 \text{ mol.L}^{-1}}$

- 3.2.1 Equations des réactions auxquelles participent les ions Ni^{2+} lors de la préparation de S :

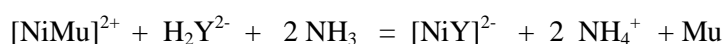


- 3.2.2 Equation de la réaction de dosage :



$\mathbf{K} = ([[\text{NiY}]^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]^2 \cdot [\text{NH}_3]^4) / ([[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{2-}])$
 $= (\beta_a \cdot \mathbf{K}_{A3} \cdot \mathbf{K}_{A4}) / (\beta_b \cdot \mathbf{K}_A) = 10^{12,5}$

- 3.2.3 Equation de la réaction justifiant le changement de teinte :



- 3.2.4 A l'équivalence :

$n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_{\text{éq}} = n(\text{Ni}^{2+})_o$

soit : $V_{\text{éq}} \cdot C_Y = V_{0,\text{Ni}} \cdot C_{\text{Ni}}$

d'où $V_{\text{éq}} = V_{0,\text{Ni}} \cdot C_{\text{Ni}} / V_{\text{éq}} = 10,0 \cdot 0,094 / 0,116 = \mathbf{8,1 \text{ mL}}$

- 3.2.5 En supposant qu'il n'y ait pas de précipité :

	Ni^{2+}	+	6NH_3	=	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
C initial mol /L	0,0188		1,800		0
C final mol /L	ε		1,487		0,0188

$[\text{Ni}^{2+}] = \varepsilon = [[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}] / (\beta_b \cdot [\text{NH}_3]^6) = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

L'ammoniac étant une base faible : $pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pc) = 2,3$ soit $[HO^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

d'où $Q = [Ni^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 4,3 \cdot 10^{-16}$

Q est inférieur à K_s , $Ni(OH)_2$ ne précipite pas.

4. Titrage d'une solution d'ions cobalt(II) en présence d'ion fer(II)

4.1.1 L'orthophénanthroline peut se lier à un cation métallique par les deux doublets non liants des atomes d'azote, c'est un ligand *bidentate* : l'E.D.T.A peut se lier par *six* doublets : ceux des atomes d'azote et un de chacun des quatre atomes d'oxygène : il est *hexadentate*.

4.1.2 Le complexe $[Co(phen)_3]^{2+}$ est octaédrique (voir **doc.6**) ; non superposable à son image dans un miroir, il est chiral.

4.1.3.1 Le nombre effectif de magnétons de Bohr est lié au nombre n d'électrons célibataires :

$$n_{\text{eff}} = (n(n+2))^{1/2}$$

Avec $n_{\text{eff}} = 3,87$, $[Co(phen)_3]^{2+}$ possède 3 électrons célibataires d'où : $t_{2g}^5 e_g^2$

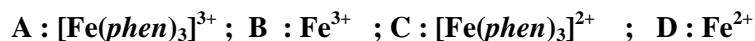
Avec $n_{\text{eff}} = 1,74$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ possède 1 électron célibataire d'où : $t_{2g}^6 e_g^1$

4.1.3.2 Les niveaux énergétiques des deux ions complexes sont alors :



$[Co(phen)_3]^{2+}$ est un complexe à champ faible et haut spin (H.S) alors que le complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ est à champ fort et spin faible (L.S).

4.2.1.1 Les complexes sont les espèces majoritaires pour les fortes valeurs de $[phen]$ donc les faibles valeurs de $pphen$; d'autre part le degré d'oxydation de l'élément métallique croît lorsque le potentiel E croît d'où :

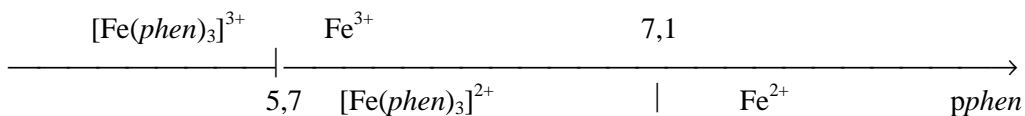


4.2.1.2 Sur la frontière entre C et D : $[[Fe(phen)_3]^{2+}] = [Fe^{2+}]$

D'autre part : $\beta_c = \frac{[[Fe(phen)_3]^{2+}]}{([Fe^{2+}] \cdot [phen]^3)}$

Soit, sur la frontière : $\beta_c = 1 / [phen]^3$ et $\mathbf{pphen = (\log \beta_c) / 3 = 7,1}$

Par analogie, pour la frontière entre A et B $\mathbf{pphen = (\log \beta_d) / 3 = 5,7}$.



4.2.1.3 ♦ Pour $pphen \geq 7,1$: $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

Soit : $E_1 = E_1^\circ + 0,060 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$

Sur la frontière $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ d'où :

$$\mathbf{E_1 = 0,77V}$$

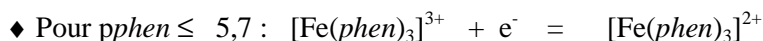
♦ Pour $5,7 \leq pphen \leq 7,1$: $Fe^{3+} + e^- + 3 phen = [Fe(phen)_3]^{2+}$

En remarquant que sur la frontière $[[Fe(phen)_3]^{2+}] = [Fe^{3+}]$, il vient :

$$E_2 = E_2^\circ + 0,060 \log ([phen]^3) = E_2^\circ - 0,18 pphen.$$

La continuité en $pphen = 7,1$ permet de trouver $E_2^\circ = 2,05 \text{ V}$ d'où

$$E_2 = 2,05 - 0,18 pphen$$

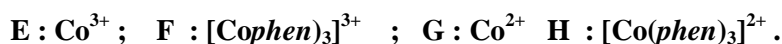


Sur la frontière $[[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}] = [[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}]$ d'où : $E_3 = E_3^\circ$

La continuité en $pphen = 5,7$ permet de trouver $E_3^\circ = 1,02 \text{ V}$ d'où

$$E_3 = 1,02 \text{ V}$$

4.2.2.1 Par analogie avec la démarche du 4.2.1.1 :



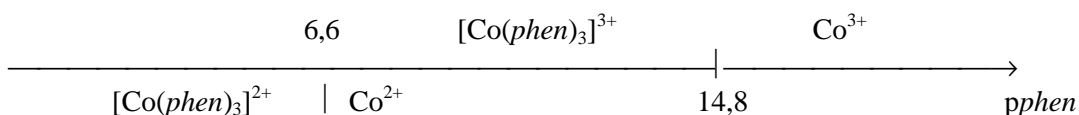
4.2.2.2 Par analogie avec la question 4.2.1.2

Sur la frontière entre Co^{2+} et $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$:

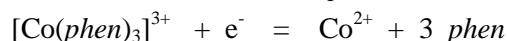
$$\beta_e = 1 / [\text{phen}]^3 \quad \text{et} \quad pphen = (\log \beta_e) / 3 = 6,6$$

Sur la frontière entre Co^{3+} et $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$:

$$\beta_f = 1 / [\text{phen}]^3 \quad \text{et} \quad pphen = (\log \beta_f) / 3 = 14,8$$



4.2.2.3 Sur la frontière entre Co^{2+} et $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$:



et : $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} = [\text{Co}]^{2+}$ d'où

$$\text{soit } E_4 = E_4^\circ + 0,060 \log (1 / [\text{phen}]^3) = E_4^\circ - 0,060 \log ([\text{phen}]^3)$$

$$= E_4^\circ - 0,18 \log ([\text{phen}]) = E_4^\circ - 0,18 pphen$$

La pente de la frontière vaut **0,18 V**

4.3.1 Toutes les espèces Ox et Red étant en solution on peut utiliser une électrode de platine comme électrode de mesure . Une électrode au calomel peut servir d'électrode de référence.

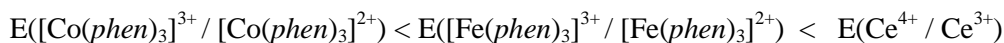
4.3.2 Pour le couple $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, $E = E^\circ = 1,44 \text{ V}$.

♦ En l'absence d'orthophénanthroline (partie droite des graphes) :



Les ions cérium(IV) Ce^{4+} peuvent oxyder les ions Fe^{2+} mais pas les ions Co^{2+} , seuls les ions Fe^{2+} sont dosés.

♦ En présence d'orthophénanthroline en excès ($phen \approx 1$) :



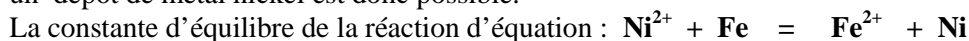
Les ions cérium(IV) Ce^{4+} peuvent oxyder les ions $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ et les ions $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$; en l'absence de blocage cinétique la première réaction qui se produit est celle qui est la plus quantitative, c'est à dire celle qui correspond au plus grand écart de potentiel.

Les ions $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ sont donc dosés en premier et les ions $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ le sont en second. C'est la raison pour laquelle $V'_{E,2} - V'_{E,1} = V_{E,1}$

4.3.3 Avec les données de l'énoncé il est possible de tracer l'allure des graphes $U = f(V_{\text{Ce}^{4+}})$ (voir doc.7).

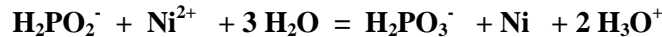
5. Nickelage de pièces métalliques

5.1.1 Comme $E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) \gg E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$, les ions Ni^{2+} peuvent être réduits par le métal fer, un dépôt de métal nickel est donc possible.



$$\text{vaut } K^\circ = 10^{2\Delta E^\circ / 0,060} = 10^{0,38 / 0,060} = 2,1 \cdot 10^6 .$$

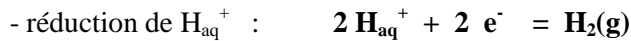
5.1.2.1 Comme, à pH = 4 $E^\circ(\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{H}_2\text{PO}_2^-) < E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})$, H_2PO_2^- peut réduire les ions Ni^{2+} selon la réaction d'équation :



5.1.2.2 Des raisons cinétiques sont sûrement la cause de cette inertie, vu que cette inertie cesse en présence de la lame de fer.

5.1.2.3 En présence de fer les ions Ni^{2+} sont réduits en métal nickel, ce qui amorce la cristallisation du nickel sur le fer, cristallisation qui se poursuit par la réaction vue au §5.1.2.1

5.2.1 A la cathode on peut avoir :



5.2.2 Par définition la surtension cathodique relative au nickel η_{Ni} vaut :

$$\eta_{\text{Ni}} = E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{réel}} - E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{th}}$$

Le document 8 donne le tracé du graphe $j_{\text{Ni}} = f(E_{\text{cath.}})$

$$E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{th}} = E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) + 0,030 \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{Ni}} = E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{réel}} - E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{th}}$$

d'où $E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{réel}} = E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{th}} + \eta_{\text{Ni}} = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,56$

5.2.3.1 Soit à l'aide du graphe, soit à l'aide de la formule, si $E_{\text{cath}} = E(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})_{\text{réel}} = -0,65 \text{ V}$, $j_{\text{Ni}} = 4,0 \text{ A.dm}^{-2}$

5.2.3.2 Le rendement cathodique r_c du dépôt de nickel est égal au quotient de la densité de dépôt du nickel par la densité cathodique :

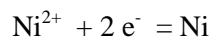
$$r_c = j_{\text{Ni}} / j = 4 / 5 = 80 \%$$

Il n'est pas de 100 % en raison de la formation simultanée, de dihydrogène, à la cathode

5.2.3.3 La quantité de nickel déposé vaut :

$$n(\text{Ni}) = m(\text{Ni}) / M(\text{Ni}) = V \cdot \rho(\text{Ni}) / M(\text{Ni}) = d \cdot S \cdot \rho(\text{Ni}) / M(\text{Ni})$$

La demi - équation électronique relative au dépôt s'écrit :



d'où : $n(\text{Ni}) = n(\text{e}^-) / 2 = Q / 2.F = I \cdot t / (2 \cdot F) = j_{\text{Ni}} \cdot S \cdot t / (2 \cdot F)$

$$j_{\text{Ni}} \cdot S \cdot t / (2 \cdot F) = d \cdot S \cdot \rho(\text{Ni}) / M(\text{Ni})$$

La vitesse de dépôt du nickel v_d vaut :

$$v_d = d / t$$

soit $v_d = j_{\text{Ni}} \cdot M(\text{Ni}) / (2 \cdot F \cdot \rho(\text{Ni}))$ avec $F = N_A \cdot e$

Numériquement

$$v_d = (4,0 \cdot 10^2 \times 58,7 \cdot 10^{-3}) / (2 \times 1,60 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 8900)$$

soit $v_d = 1,37 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1} = 0,82 \mu\text{m.min}^{-1}$

PARTIE B

SYNTHÈSES ORGANIQUES

1. Synthèse d'une phéromone : le bombykol

1.1 Une bande vers 3500 cm^{-1} en infrarouge peut être attribuée à la vibration de valence d'une liaison O-H d'une fonction alcool.

1.2 Le nombre d'insaturations n_i peut se calculer à l'aide de la relation :

$$n_i = (2n(\text{C}) - n(\text{H}) + 2) / 2 = (32 - 30 + 2) / 2 = 2$$

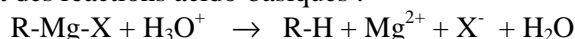
Ces deux insaturations peuvent être attribuées soit à une liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ soit à deux liaisons $\text{C} = \text{C}$ (la présence d'un groupe alcool exclue, pour un seul atome d'hydrogène une insaturation due à une liaison $\text{C} = \text{O}$).

1.3.1 Un organomagnésien réagit très facilement avec l'eau, le dioxyde de carbone, le dioxygène d'où la nécessité de le préparer juste avant de l'utiliser.

1.3.2 Le solvant doit être aprotique afin de ne pas réagir avec l'organomagnésien qui est une base très forte. Ce doit être une base de Lewis afin de stabiliser, par réaction acido-basique de Lewis, l'organomagnésien formé. Un étheroxyde est souvent utilisé.

1.3.3 Deux méthodes utilisant la technique du dosage d'un excès peuvent être utilisées :

- dosage utilisant des réactions acido-basiques :



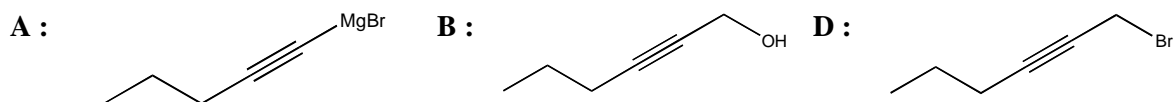
puis détermination de l'excès d'ion H_3O^+ par dosage avec de la soude

- dosage par réaction de substitution nucléophile avec le diiode



puis détermination de l'excès de I_2 par dosage avec le thiosulfate de sodium

1.4 Formules des produits **A**, **B** et **D** :



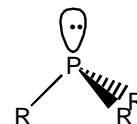
(1) : synthèse d'un magnésien acétylénique par **réaction acido-basique**

(2) : **addition** d'un organomagnésien sur un composé carbonyle

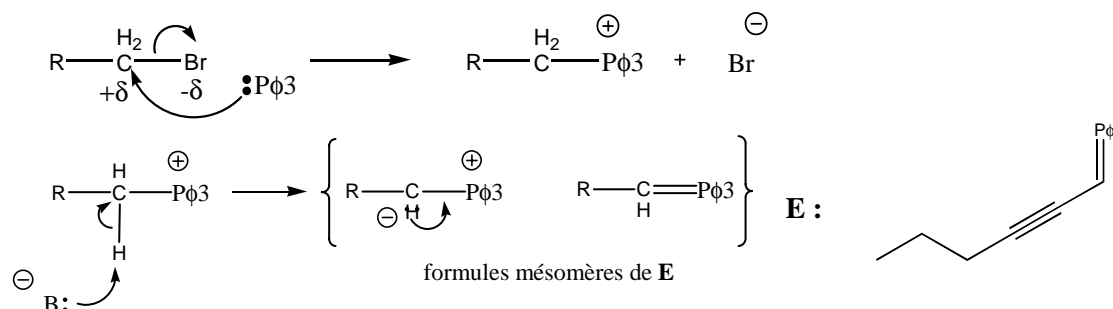
(3) : **substitution nucléophile**

1.5.1 L'atome de phosphore possédant 5 électrons de valence, la formule de Lewis d'une phosphine

s'écrit : $\text{R} - \text{P} - \text{R}$, de formule AX_3E_1 sa structure est pyramidale régulière :

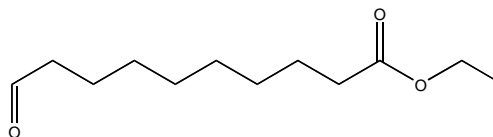


1.5.2 Pour l'écriture du mécanisme notons $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ le composé **D** :

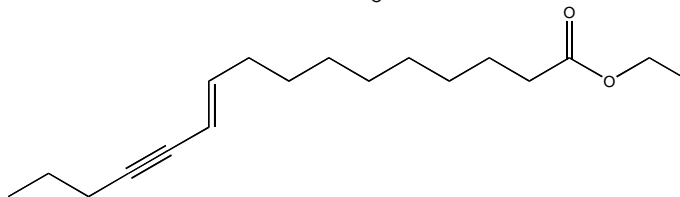


1.6.1 La réaction **E** → **F** est la **réaction de Wittig**.

1.6.2 La formule du 10-oxodécanoate d'éthyle s'écrit :



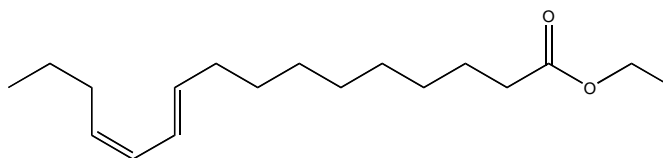
celle de **F** s'en déduit :



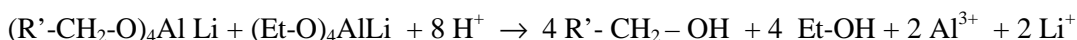
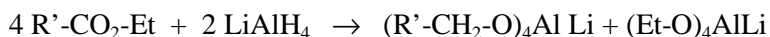
Si l'on ignore la stéréospécificité de la réaction de Wittig, il y a une ambiguïté sur le caractère *Z* ou *E* de la double liaison formée par la réaction de Wittig.

Sinon en remarquant que dans le cas présent, la charge $-$ de l'ylure **E** est stabilisée par un effet mésomère attracteur et qu'alors l'oxophosphétane formé est principalement en configuration *trans* on en déduit que l'alcène formé est de configuration *E*.

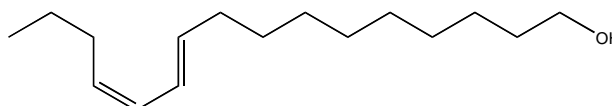
1.7 Le bombykol présentant deux insaturations $C = C$, l'hydrogénation de la fonction alcyne $C \equiv C$ doit être partielle. Le catalyseur alors utilisé est celui de Lindlar, c'est à dire du palladium désactivé. Il s'agit d'une synaddition, d'où la formule de **G** :



1.8 Notons $R'-CO_2-Et$ l'espèce **G** :



1.9 Si l'on tient compte de la remarque du 1.6 la structure du bombykol ne peut être que :



soit le (10 *E*, 12 *Z*)-hexadéca-10,12-diène-1-ol.

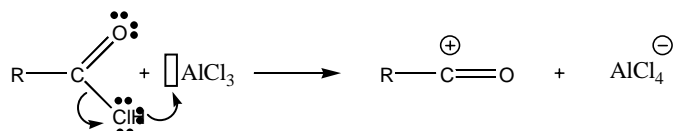
Sinon, sans connaître la stéréospécificité de la réaction de Wittig (ce qui est le cas au niveau des programmes de PC-PC*) on peut envisager comme formules possibles :

- celle du stéréo-isomère 10 *E*, 12 *Z*
- celle du stéréo-isomère 10 *Z*, 12 *Z*.

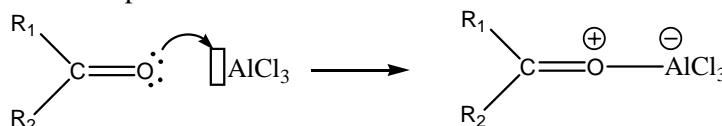
2. Synthèse du pyrène

2.1.1 La réaction **J** → **K** est une **substitution électrophile**.

$AlCl_3$ est un acide de Lewis, il favorise la formation de l'électrophile $R-C=O^+$

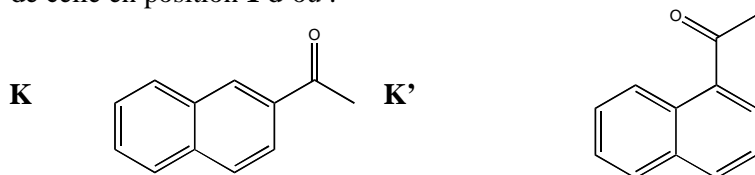


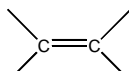
mais réagit aussi avec toute base de Lewis du milieu, en particulier la cétone qui se forme par substitution électrophile sur le naphtalène

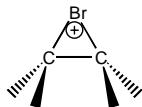


Aussi faut-il en introduire une quantité supérieure à celle de naphthalène initialement présente.

2.1.2 **K** et **K'** résultent de la substitution électrophile sur le naphthalène, **K** de celle en position 2, **K'** de celle en position 1 d'où :

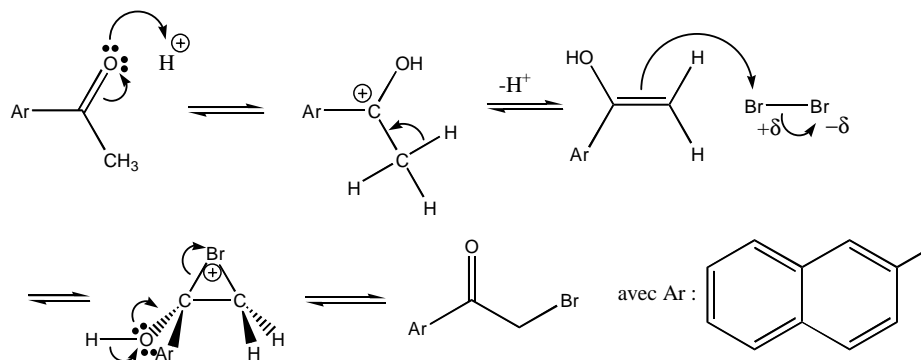


2.2.1 Lors de l'addition du dibrome sur une double liaison  il se forme un pont bromonium :



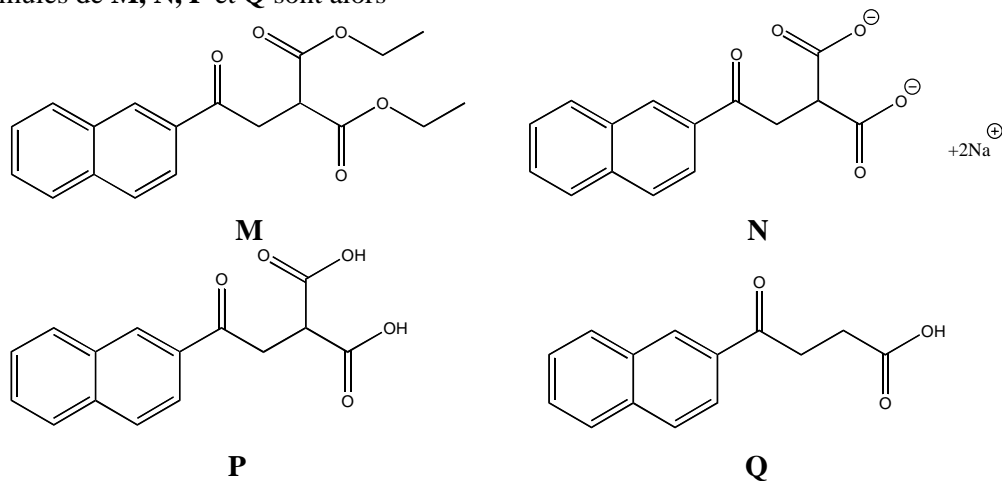
2.2.2 En milieu acide un énol est en équilibre avec une cétone possédant un H en α .

2.2.3 Pour la transformation de **K** en **L** le mécanisme suivant peut être proposé :

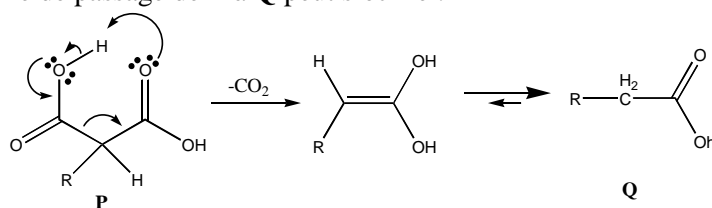


2.2.4 En milieu basique la polybromation est favorisée.

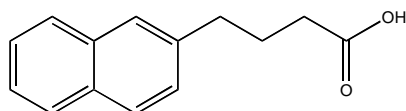
2.3 Une synthèse du type de celle permettant de passer de **L** à **Q** est la **synthèse malonique**. Les formules de **M**, **N**, **P** et **Q** sont alors



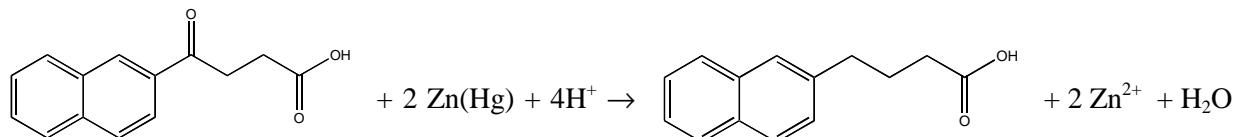
Le mécanisme de passage de **P** à **Q** peut s'écrire :



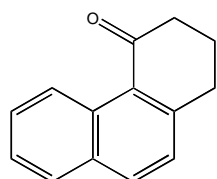
2.4 **R** a pour formule



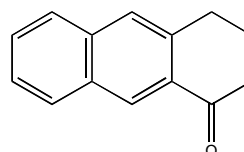
L'équation de son obtention, qui fait appel à la réaction de Clemmensen, peut s'écrire :



2.5.1 Pour **S** deux formules sont envisageables , cependant vu la formule du pyrène nous retiendrons :

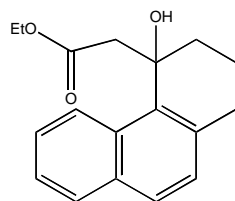


sachant qu'il se forme aussi :

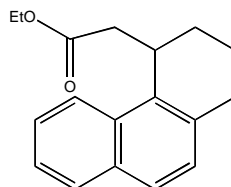


2.5.2 Une autre voie permettant de former **S** consiste à transformer l'acide **R** en son chlorure d'acyle puis à traiter celui-ci par du chlorure d'aluminium en excès afin de favoriser une substitution électrophile intramoléculaire.

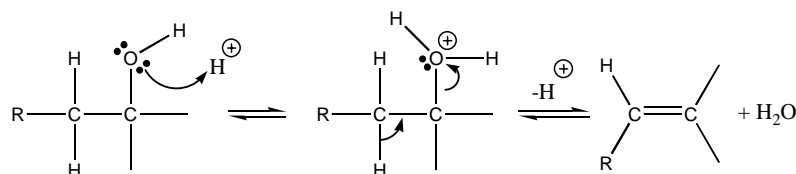
2.6 Un organomagnésien est plus réactif qu'un organozincique ainsi réagit – il avec un ester contrairement à un organozincique, il n'aurait alors pas été possible de préparer $\text{Br-Mg-CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ La formule de **U** s'écrit :



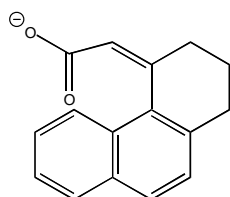
2.7.1 **V** admet pour formule :



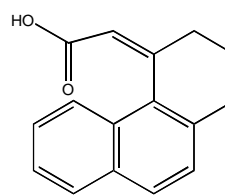
2.7.2 La réaction $\text{U} \rightarrow \text{V}$ est une **déshydratation** ; le mécanisme de cette réaction peut s'écrire :



2.8.1 Les composés **W** et **X** ont les formules suivantes :

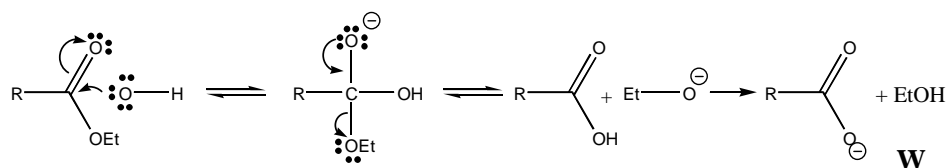


W

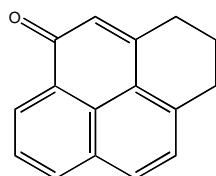


X

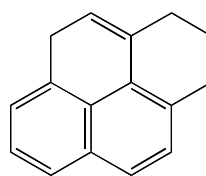
2.8.2 La réaction de formation de **W** est une **saponification**, dont le mécanisme est le suivant , en notant R-CO₂-Et l'espèce **W** :



2.8 Les formules de **Y** et de **Z** sont alors :



Y



Z

2.10 Le pyrène possède seize électrons délocalisés et présente de nombreuses formules mésomères, il est donc particulièrement stable (en réalité quatorze électrons (4 x 3 + 2) participent à chacune de ces formules).

3. Synthèse du zirconon :

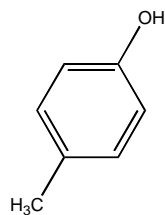
3.1.1 -CH₃ est un groupe **donneur** par **hyperconjugaison**

-OH est un groupe **attracteur** par **effet inducteur** et **donneur** par **effet mésomère**, ce dernier étant prépondérant

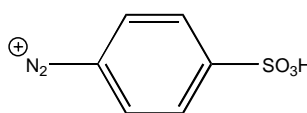
-SO₃H est un groupe **attracteur** par **effet inducteur** et par **effet mésomère**

3.1.2 Un groupe donneur oriente préférentiellement en *ortho* ou en *para* avec activation alors qu'un groupe attracteur oriente préférentiellement en *méta* avec désactivation.

3.2 L'effet donneur du groupe -OH étant plus fort que l'effet donneur du groupe -CH₃, les deux synthons qu'il est nécessaire de coupler pour obtenir le zirconon sont alors :



S₁

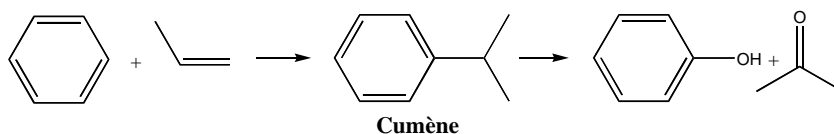


S₂

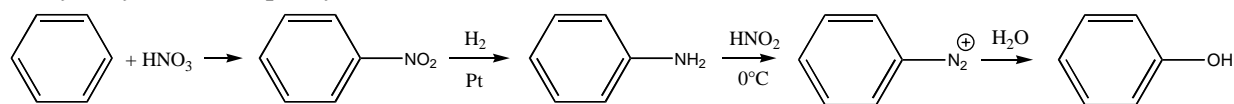
3.3 Synthèse de S₁ :

♦ Synthèse du phénol : on peut envisager :

- l'oxydation du cumène :

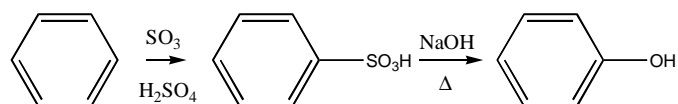


- l'hydrolyse de l'ion phényldiazonium :

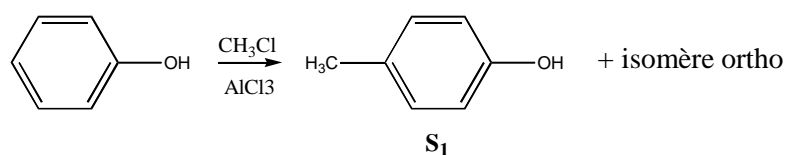


ion phényldiazonium

- la fusion alcaline de l'acide benzènesulfonique :



◆ Méthylation du phénol :

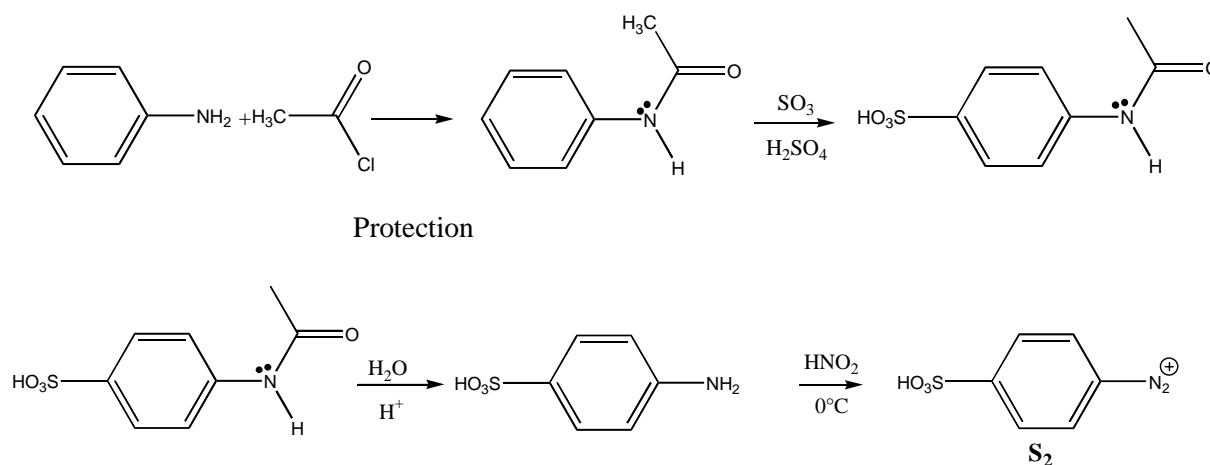


Synthèse de S₂ :

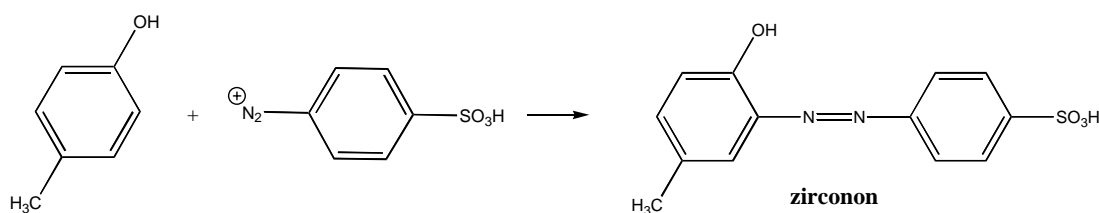
On part de l'aniline C₆H₅-NH₂ (obtenu ci-dessus dans la synthèse de S₁).

Pour fixer -SO₃H on fait agir un oléum (SO₃ dissous dans H₂SO₄) qui est un milieu très acide, aussi afin d'obtenir une substitution électrophile en position *para* il est nécessaire de protéger le groupe amine -NH₂ afin qu'il ne soit pas protoné en -NH₃⁺ qui orienterait en *méta*. Il suffit pour cela de passer à l'amide à l'aide d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide.

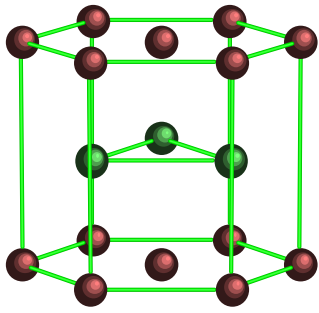
Les diverses étapes de la synthèse de S₂ sont alors :



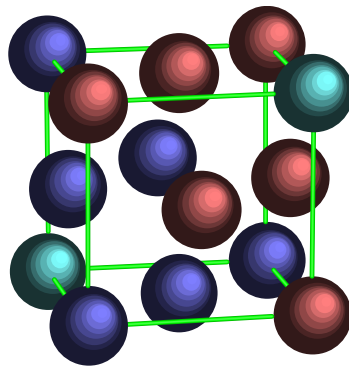
La réaction entre S₁ et S₂ assure le couplage diazoïque conduisant au zirconon :



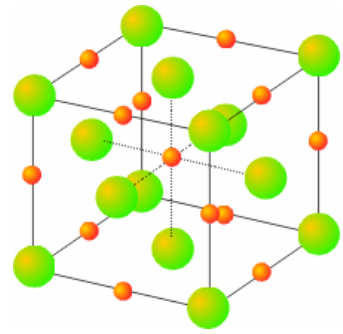
Annexes



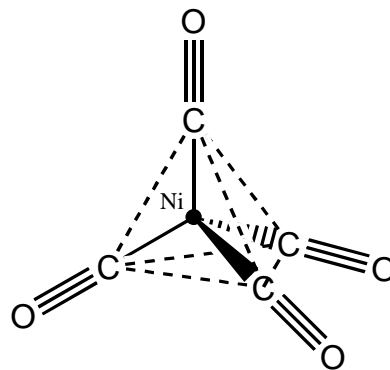
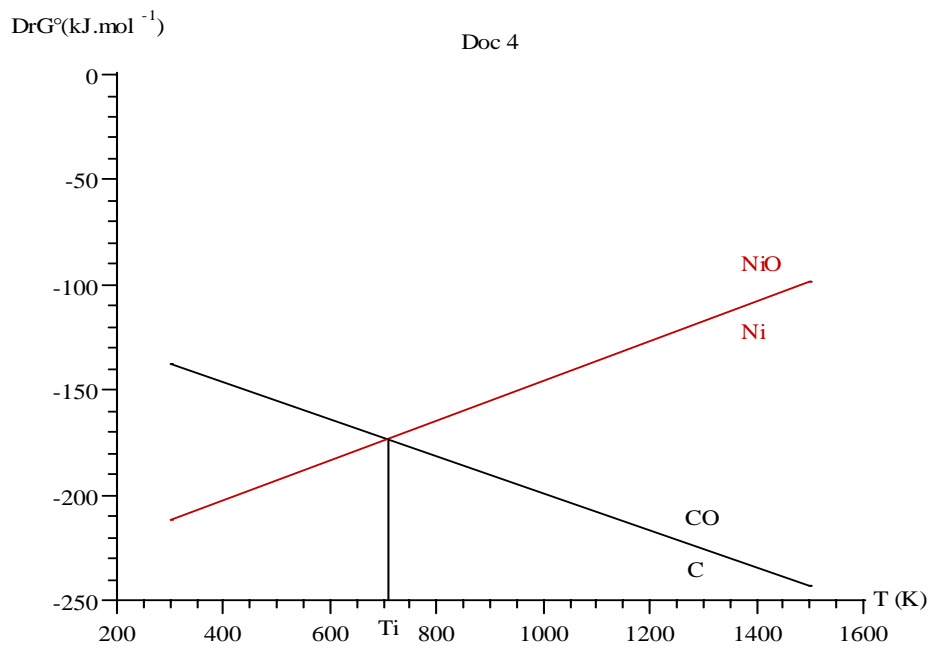
Doc 1



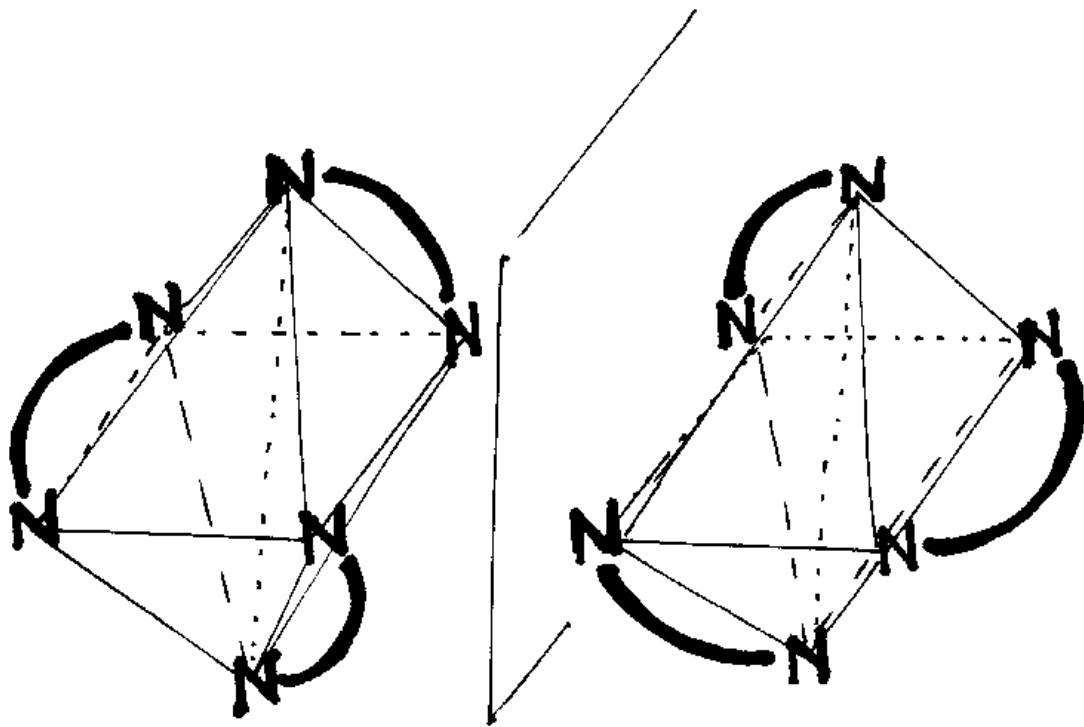
Doc 2



Doc 3



Doc 5



Doc 6

