

DS n°1

CCP PC 2015 Partie A

A1.1. Noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$: **20 protons** et **40 nucléons**, soit **20 neutrons**.

A1.2. Configuration électronique du calcium dans son état fondamental : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$** soit une position à la **4^{ème} période** et à la **colonne II (alcalino-terreux)** du tableau périodique.

Règles pour établir la configuration électronique

* **règle de Klechkowsky** : les sous-couches se remplissent par énergie croissante donc par $(n+l)$ croissant ; en cas d'égalité, on remplit par n croissant (règle qui peut subir des exceptions) ;

* **principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur 4 nombres quantiques identiques ; par conséquent si deux électrons occupent la même orbitale, ils sont de spins opposés (règle absolue).

* **règle de Hund** : lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est maximal (règle qui peut subir des exceptions).

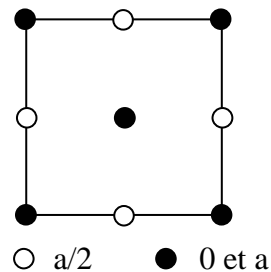
A3.1. Structure cfc projetée sur une des faces :

A3.2. La **coordinnence est de 12**, il y a $Z_{\text{Ca}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ donc

4 atomes par maille.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face soit la relation

$$\boxed{4R_{\text{Ca}} = a\sqrt{2}} \text{ avec } a \text{ le paramètre de maille.}$$



A3.3. Il y a **4 sites octaédriques par maille**. Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube.

Il y a **8 sites tétraédriques par maille**. Ils sont situés au centre des cubes d'arête $a/2$.

A3.4. Il y a deux possibilités d'alliage : soit par insertion, soit par substitution. La réponse nécessite le calcul des rayons des sites O et T.

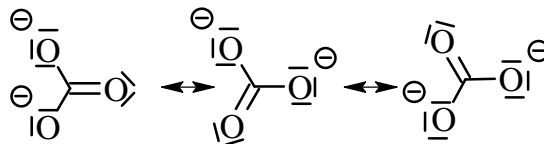
La tangence pour les sites O a lieu sur l'arête du cube soit $2R_{\text{Ca}} + 2R_{[\text{O}]} = a$ d'où la relation

$$\boxed{R_{[\text{O}]} = (\sqrt{2} - 1)R_{\text{Ca}} \approx 0,4 \cdot R_{\text{Ca}}}$$

La tangence pour les sites T, s'écrit $R_{\text{Ca}} + R_{[\text{T}]} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit $R_{[\text{T}]} = (\frac{\sqrt{3}}{2} - 1)R_{\text{Ca}} \approx 0,2 \cdot R_{\text{Ca}}$.

Les deux sites sont trop petits pour accueillir un atome de magnésium donc seuls les **alliages de substitution** sont envisageables.

A5.1. L'ion carbonate présente trois liaisons CO identiques du fait de la **délocalisation** des électrons (indice de liaison $4/3$). L'atome de carbone central est de type AX_3 donc **triangulaire plan**, avec des angles égaux à 120° .



A5.2. Équation de solubilisation : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ avec $K_s = s^2$ s'où la solubilité molaire $s = \sqrt{K_s} = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La conversion en solubilité massique s'écrit : $s_{\text{mass}} = s \cdot M = 10^{-2,2} \text{ g.L}^{-1} = 6,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

C'est inférieur à la valeur de 20 mg.L^{-1} donnée dans le document : **on ne peut a priori pas négliger les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.**

A5.3. Si le pH diminue, alors une partie des ions carbonate se protonne en ions hydrogénécarbonate HCO_3^- ou en acide carbonique H_2CO_3 donc $[\text{CO}_3^{2-}]$ diminue donc $Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ diminue donc $Q < K_S$ donc la solubilité augmente.

A5.4. En tenant compte de la basicité des ions carbonates, la solubilité du carbonate de calcium s'exprime selon $s = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

A5.5. À pH compris entre 8 et 8,3, la forme prédominante du carbonate est l'ion HCO_3^- . L'équation de dissolution s'écrit donc : $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HCO}_{3(aq)}^-$.

Mines PC 2013

Réactions de substitution dans des complexes de ruthénium

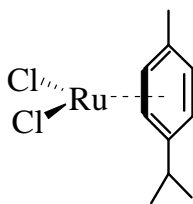
2.2- Réaction étudiée : $\mathbf{1} + \text{P(OMe)}_3 \rightarrow \mathbf{3} + \text{P(C}_6\text{H}_4\text{F)}_3$

Par définition : $v = -d[\mathbf{1}] / dt = k_{\text{exp}} [\mathbf{1}]$ donc $[\mathbf{1}] = [\mathbf{1}]_0 \exp(-k_{\text{exp}} t)$

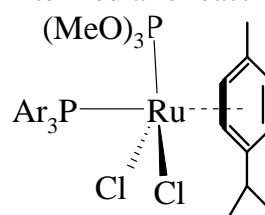
On peut déterminer k_{exp} en traçant $\text{Ln}[\mathbf{1}] = f(t)$.

Si c'est une droite, cela valide l'hypothèse de l'ordre 1 et la pente donne la valeur de k_{exp} .

2.3- Intermédiaire réactionnel **C** :



Intermédiaire réactionnel **D** :



où PAr_3 désigne $\text{P(C}_6\text{H}_4\text{F)}_3$

2.4- Mécanisme dissociatif : définition de v : $v = -d[\mathbf{1}] / dt = k_1[\mathbf{1}] - k_{-1}[\text{PAr}_3][\mathbf{C}]$

AEQS sur **C** pour calculer $[\mathbf{C}]$: $d[\mathbf{C}]/dt \approx 0 = k_1[\mathbf{1}] - (k_{-1}[\text{PAr}_3] + k_2[\text{P(OMe)}_3])[\mathbf{C}]$

donc

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{1}] [\text{P(OMe)}_3]}{k_{-1} [\text{PAr}_3] + k_2 [\text{P(OMe)}_3]}$$

Mécanisme associatif : définition de v : $v = -d[\mathbf{1}] / dt = k_3[\mathbf{1}][\text{P(OMe)}_3] - k_{-3}[\mathbf{D}]$

AEQS sur **D** pour calculer $[\mathbf{D}]$: $d[\mathbf{D}]/dt \approx 0 = k_3[\mathbf{1}][\text{P(OMe)}_3] - (k_{-3} + k_4)[\mathbf{D}]$

donc

$$v = \frac{k_3 k_4 [\mathbf{1}] [\text{P(OMe)}_3]}{k_{-3} + k_4}$$

2.5- Le mécanisme dissociatif conduit à une réaction sans ordre sauf si P(OMe)_3 est en excès ce qui est indiqué dans le texte et que $k_2[\text{P(OMe)}_3] \gg k_{-1}[\text{PAr}_3]$. On a alors $v \approx k_1[\mathbf{1}]$ ce qui est conforme à l'expérience avec $k_{\text{exp}} = k_1$.

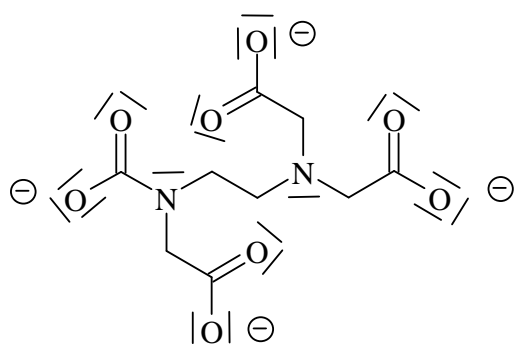
Le mécanisme associatif conduit à une réaction d'ordre 2 qui peut être conforme à l'expérience si $[\text{P(OMe)}_3]$ est constant ce qui est le cas car ce réactif a été introduit en excès.

On a alors $k_{\text{exp}} = \frac{k_3 k_4 [\text{P(OMe)}_3]}{k_{-3} + k_4}$.

- 2.6- Si k_{exp} ne dépend pas de $[P(OMe)_3]_0$ alors le mécanisme associatif est exclu.
- 2.7- Le mécanisme dissociatif conduit à un ordre 1 par rapport à $[1]$ en supposant que l'étape 1 est cinétiquement déterminante. On remarque l'analogie des calculs avec S_N1 .
- 2.8- D'après la théorie d'Eyring, $\log\left(\frac{k_{exp}}{T}\right) = \log\left(\frac{k_a}{h}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ alors si on étudie $\log\left(\frac{k_{exp}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on doit trouver une loi affine de pente $-\Delta H^\ddagger / R$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\log(k_a/h) + \Delta S^\ddagger / R$ ce qui donne accès aux deux inconnues ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger .
- 2.9- On voit que $\Delta S^\ddagger > 0$.
Dans le mécanisme dissociatif, la première étape crée du désordre car $1 \rightarrow C + PAr_3$ ce qui est cohérent avec le signe de ΔS^\ddagger .

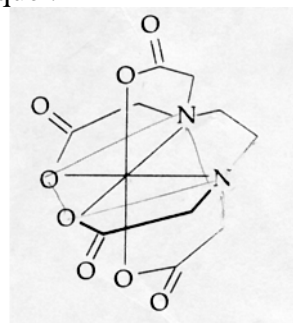
Centrale PC 2005

I.A- Titrage d'ions Ni^{2+} par spectrophotométrie



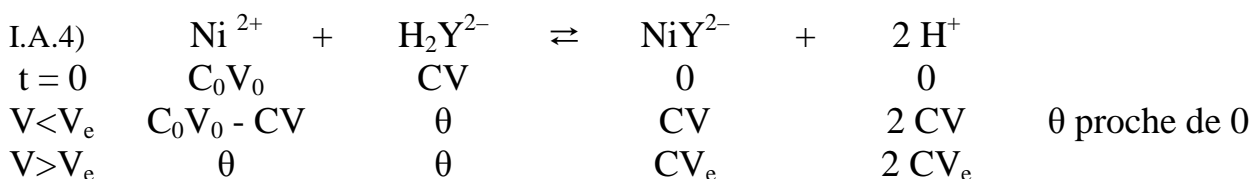
I.A.1)
 Y^{4-} possède 6 sites nucléophiles (2 azote et 4 oxygène)
donc peut former 6 liaisons de coordination.

L'ion métallique a un environnement octaédrique :



I.A.2) Pour le mélange n°1, $A = 0$ or ce mélange ne comporte que des ions Ni^{2+} ; donc Ni^{2+} n'absorbe pas à cette longueur d'onde ; seul le complexe absorbe à 570 nm.

I.A.3) $Ni^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons NiY^{2-} + 2 H^+$ $K = \beta \cdot Ka_3 \cdot Ka_4 = 10^{2,1}$ assez avancée
L'absorbance varie linéairement avec l'ajout de H_2Y^{2-} donc le complexe se forme quantitativement ; l'équivalence est alors repérée par une brusque variation de l'absorbance.



$$V < V_e \quad A = \epsilon l CV / (V + V_0) = \epsilon l CV / 15 \quad (\text{avec } V \text{ en mL})$$

$$V > V_e \quad A = \epsilon l CV_e / 15$$

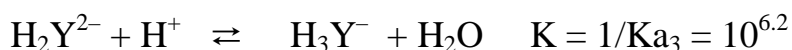
I.A.5) $V_e = 4,6 \text{ mL}$ or $n(\text{Ni}^{2+})_0 = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_{ve}$ donc $C_0V_0 = CV_e$ avec $V_0 = 5 \text{ mL}$
 $C_0 = 0,092 \text{ mol.L}^{-1}$

I.A.6) $V = 8 \text{ mL} > V_e$ donc $A = 0,21 = \epsilon l CV_e / 15$ **$\epsilon = 6,84 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$**

I.A.7) La couleur verte du premier mélange est due au complexe hexaaquanickel (II) qui a des propriétés d'acide faible dans l'eau :



I.A.8) Les mélanges 5 et 6 encadrent l'équivalence (4,6 mL) et pour ces mélanges la concentration est maximale en complexe et en ions H^+ ($2CV_e$ moles) puis l'excès de H_2Y^{2-} réagit avec les H^+ selon la réaction :



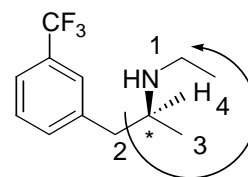
donc le pH augmente.

Un précipité apparaît qui peut être $\text{Ni}(\text{OH})_{2sol}$ de couleur verte. Un précipité blanc peut provenir de la faible solubilité de H_4Y , qui peut résulter des attaques précédentes.

Alès spé 2005 Synthèse de la (S)-fenfluramine

1. Étude de la molécule de fenfluramine :

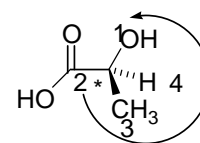
- Un atome d'azote dans une fonction amine est tétraédrique. Si ses 4 substituants sont différents (y compris le doublet libre), il peut être asymétrique à condition que son inversion soit bloquée (dans un cycle par exemple). Ici ce n'est pas le cas.



La molécule est chirale car elle possède un unique carbone asymétrique et en appliquant les règles CIP, on constate que ce centre de chiralité est bien S.

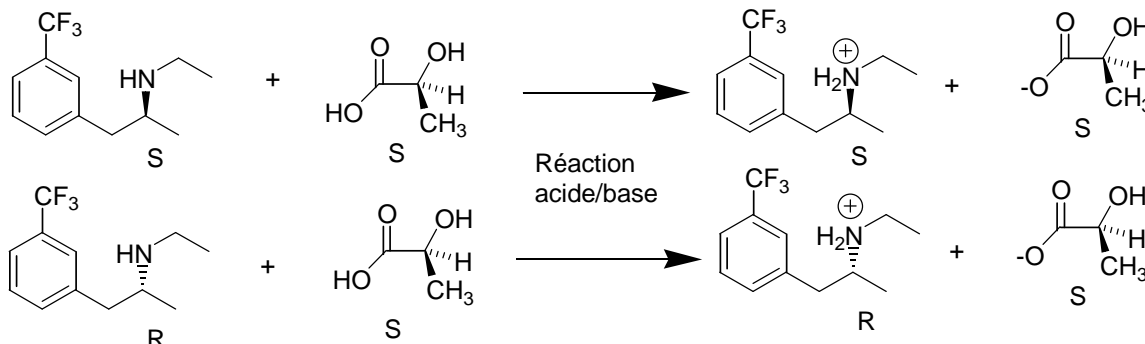
En effet : $\text{NH} > \text{CH}_2\text{Ar} > \text{CH}_3 > \text{H}$.

- La (S)-fenfluramine est dextrogyre car elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement vers la droite. Il n'existe pas de relations simples entre propriétés optiques et nomenclature en R et S.



- La configuration du carbone asymétrique de la molécule d'acide lactique est S. En effet $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$.

- Lorsque l'on fait réagir l'acide lactique sur la fenfluramine, la réaction observée est une réaction acide-base rapide qui a l'avantage d'être renversible.



On peut donc résoudre un mélange racémique et séparer la (S)-fenfluramine en suivant le protocole :

- * action de l'acide lactique énantiopur sur le mélange racémique ; obtention d'un mélange de deux diastéréoisomères qui ont des propriétés physiques différentes (au moins une...)
- * séparation par deux diastéréoisomères (par cristallisation fractionnée par exemple)
- * retour en milieu basique aqueux par ajout de soude pour obtenir la formation l'énantiomère dextrogyre de la fenfluramine par exemple.

5. En 1853, Louis Pasteur a réalisé la première séparation de deux énantiomères d'un mélange racémique de l'acide tartrique.

2. Synthèse de la fenfluramine

6. Pour former un organomagnésien avec un bon rendement, il faut choisir un solvant **polaire** (pour bien dissoudre RX et RMgX), **aprotique** (pour éviter la réaction acido-basique avec RMgX) et **base de Lewis** (pour stabiliser RMgX par formation d'un adduit de Lewis).

Exemple de solvant possible : Et₂O ou THF

Précautions à prendre lors de cette synthèse :

- * **atmosphère inerte** pour éviter les réactions avec l'humidité de l'air, le dioxygène et le dioxyde de carbone ; dans l'absolu on travaille sous atmosphère de diazote, à défaut on piège uniquement la vapeur d'eau avec une capsule de CaCl₂.
- * la **verrerie** doit être **sèche** ainsi que les **réactifs** et le **solvant** (ce dernier a été distillé et conservé sur tamis moléculaire).
- * **ajout lent** de la solution de RX sur Mg car la réaction est **exothermique** (prévoir un bain de glace) et on veut **éviter le couplage de Wurtz** donc être en défaut de RX.
- * le solvant est volatil ; il faut donc un **réfrigérant à boules**.

7. Mécanisme de l'addition de H₂O : cours !

La régiosélectivité suit la règle de Markovnikov : sous contrôle cinétique, le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable.

démonstration

La réaction se fait sous contrôle cinétique ; l'étape cinétiquement déterminante étant la formation du carbocation après la protonation du groupe OH, c'est le carbocation le plus stable qui se forme le plus vite (postulat de Hammond), d'où la régiosélectivité observée car un carbocation secondaire est plus stable qu'un primaire.

En effet, on admet un état de transition tardif pour la réaction de formation du carbocation.

8. Chauffage à reflux : élévateur, chauffe ballon, ballon bicol, réfrigérant à boules.

Un chauffage à reflux permet de chauffer une solution à sa température d'ébullition proche de celle du solvant.

Avantages : on augmente la vitesse de la réaction

on ne perd pas de réactifs, de produits et de solvant grâce au réfrigérant

(le système est un système fermé)

le système reste à pression atmosphérique (pas de risque d'explosion).

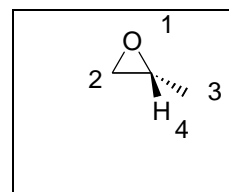
9. La molécule d'époxypropane possède un **unique C*** donc elle est chirale.

Configuration du C* : O > CH₂O > CH₃ > H donc **configuration R**.

Synthèse : action du MCPBA sur le propène en présence de NaHCO₃

Bilan :

CH₂=CH-Me + MCPBA = époxypropane + mCl-C₆H₄-COOH



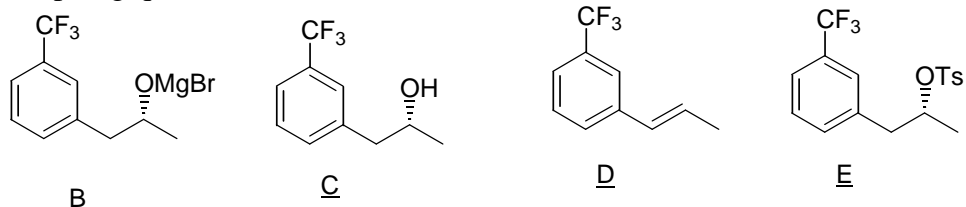
10. Mécanisme de l'action de A sur l'époxypropane : S_N2 suivi d'hydrolyse douce acide.

Régiosélectivité due à un contrôle stérique car le milieu est basique. RMgX "attaque" le C le moins encombré.

Le centre de chiralité n'est pas modifié et il reste R.

L'obtention de C à partir de B se fait par hydrolyse douce acide. On travaille à froid en présence d'un acide faible (AcOH ou NH_4^+). On évite des réactions de déshydratation de l'alcool formé.

11. Formules topologiques :



Remarque : on obtient un mélange de Z et de E pour le composé D, seul l'isomère E à été représenté.

12. On fait réagir l'éthylamine comme nucléophile dans une réaction $\text{S}_{\text{N}}2$.

$\underline{\text{G}} = \text{Me}_2\text{C}-\text{NH}-\text{Et}$.

Dans le propan-2-ol, le groupe OH^- est un mauvais groupe partant.

Formation de F par action du chlorure de tosyloxy sur le propan-2-ol dans la pyridine.

Bilan : $\text{Me}_2\text{C}-\text{OH} + \text{Ts}-\text{Cl} = \text{Me}_2\text{C}-\text{OTs} + \text{HCl}$

HCl est capté par la pyridine

Mécanisme : $\text{A}_{\text{N}} + \text{E}$ comme pour une estérification (voir plus tard).

13. La vitesse de la réaction possède un ordre 1 par rapport à l'éthylamine et un ordre 1 par rapport à F, c'est donc une $\text{S}_{\text{N}}2$.

14. **SI** on part d'époxypropane R, alors B et C sont de configuration R également. La tosylation de C conserve le centre asymétrique donc E est R. La fenfluramine obtenue est R.

MAIS l'époxyde a été formé à partir du propène et a été obtenu en mélange racémique.

Remarque : hélas cette synthèse s'avère peu rentable car son rendement est très faible de l'ordre de 16% !!!