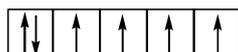


Proposition de corrigé – épreuve de chimie 2019

Introduction

1.

L'élément fer se trouve dans la 4^{ème} ligne et la 8^{ème} colonne de la classification périodique : sa couche de valence correspond donc au nombre quantique principal $n = 4$ et c'est le 6^{ème} élément du bloc d. La configuration électronique de l'atome de fer est donc (puisque le gaz noble qui le précède est l'argon) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ avec $[\text{Ar}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. D'après la règle de Hund, le remplissage de la sous-couche 3d est le suivant :



2.

Les électrons de valence d'un atome sont ceux occupant les sous-couches de nombre quantique principal n le plus élevé (ici $n = 4$) et ceux des sous-couches incomplètes des couches de n plus faible : ce sont donc les 2 électrons de la sous-couche 4s et les 6 électrons de la sous-couche 3d, soit **8 électrons de valence**.

Rq : pour les atomes des éléments de transition, le nombre d'électrons de valence est égal au numéro de colonne de l'élément.

3.

L'ion Fe^{2+} a pour configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6$ donc 6 électrons de valence. Dans un complexe octaédrique, l'ion Fe^{2+} forme 6 liaisons avec des atomes des ligands. Chaque atome donne 2 électrons à l'ion Fe^{2+} , soit 12 électrons pour les 6 atomes. Le nombre d'électrons de valence du complexe est donc $6 + 12 = 18$. Un tel complexe vérifie la **règle des 18 électrons** : il a la même configuration que le gaz noble en bout de ligne, d'où une grande stabilité.

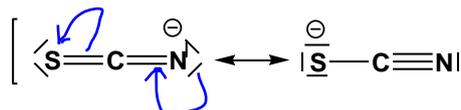
règle
de
Sidwig

A - Étude de complexes colorés en solution aqueuse par spectroscopie visible.

A.1. Détermination de la constante de formation de l'ion $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

4.

L'ion SCN^- possède $6 + 4 + 5 + 1 = 16$ électrons de valence, soit 8 doublets à représenter sur le schéma de Lewis :



on peut calculer $n_i = 2$ ce qui correspond bien à deux C=C ou une liaison triple

5.

Ce ligand possède deux sites de fixation possibles : **soit** son site N^- , **soit** son site S^- ; il est donc qualifié d'ambident. (même racine que "ambigü")

6.

Dans $V_F = 250$ mL de solution à $C_F = 0,20$ mol.L⁻¹ il y a $V_F.C_F = 5,0.10^{-2}$ mol de solide ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire $M = 403,8$ g.mol⁻¹. Il faut donc peser une masse de $403,8 \times 5,0.10^{-2} = 20,19 \approx 20,2$ g. à l'aide d'une balance de précision

Protocole : Peser une masse de solide ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) égale à 20,2 g. L'introduire dans une fiole jaugée de 250 mL, via un entonnoir à solide, sans perte (rincer la coupelle de pesée avec

à mi-hauteur

à mi-hauteur

un peu d'eau permutée). Ajouter de l'eau dans la fiole et agiter pour dissoudre le solide. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

7.

Définition de la grandeur absorbance A : on fait arriver sur une cuve contenant la substance absorbante une onde monochromatique d'intensité incidente I_0 ; on note I l'intensité de la lumière transmise après passage à travers la cuve.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{grandeur positive sans dimension})$$

8.

Loi de Beer-Lambert pour une seule substance absorbante : $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$

l : largeur de la cuve en cm

C : concentration de la substance absorbante (en mol.L⁻¹)

ε : coefficient d'absorption molaire de la substance (en mol⁻¹.L.cm⁻¹), dépend du solvant, de T et de lambda

Cette loi n'est valable que pour des solutions très diluées (la concentration limite dépend de chaque substance étudiée), limpides et non fluorescentes.

9.

Il est nécessaire de travailler en milieu acide afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer(III) Fe(OH)₃(s), composé peu soluble dont le produit de solubilité était indiqué dans les données. $pK_S = 38$ donc si $C_{\text{tracé}} = 1$ mol/L on a $\text{pH}(\text{pé}) = 1,3$

10.

Comme les deux complexes absorbent et que la loi de Beer-Lambert est additive, on a, en notant ε et ε' les coefficients d'absorption molaires de Fe(SCN)(H₂O)₅²⁺ et de Fe(H₂O)₆³⁺ :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}] + \varepsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]$$

11.

Comparons les concentrations initiales en Fe(H₂O)₆³⁺ et en SCN⁻ dans chaque série :

$$1^{\text{ère}} \text{ série} : C_1 = [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0 = \frac{20,0 \times 0,20}{100} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ série} : C_2 = [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0 = \frac{4,0 \times 0,20}{100} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[SCN^-]_0 = \frac{V \times C_s}{V_{\text{fiole}}} < \frac{15 \times 2,0 \cdot 10^{-3}}{100} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Fe(H₂O)₆³⁺ est donc toujours introduit en **grand excès** par rapport à SCN⁻ : on peut donc considérer que dans tous les mélanges, la concentration à l'équilibre de Fe(H₂O)₆³⁺ reste à peu près égale à sa concentration initiale, donc :

$$A \approx \varepsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}] + \varepsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0$$

Si on fait le blanc avec la solution ne contenant pas SCN⁻, l'absorbance de cette solution est

$$A_{\text{blanc}} = \varepsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0$$

Donc l'absorbance affichée par le spectro pour les différents mélanges est :

$$A_i \approx A - A_{\text{blanc}} = \varepsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}]$$

Cette absorbance est proportionnelle à la concentration en Fe(SCN)(H₂O)₅²⁺.

Enfin, il n'est pas gênant d'avoir deux complexes qui absorbent. On peut se ramener à une grandeur mesurée directement proportionnelle à ce que l'on souhaite étudier.

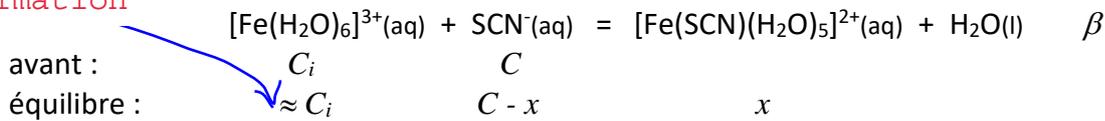
12.

Les deux séries de mesure donnent deux droites distinctes. Cela signifie que pour un même volume V du réactif **limitant** SCN^- introduit, la concentration en complexe formé n'est pas la même, donc que la réaction de complexation n'est pas quantitative.

13. (*)

Ecrivons un tableau d'avancement en posant $C = \frac{V \times C_s}{V_{\text{firole}}}$:

approximation



A l'équilibre, $\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}_{\text{eq}} \cdot C^\circ}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{\text{eq}} [\text{SCN}^-]_{\text{eq}}} = \frac{x C^\circ}{C_i (C - x)}$, soit $x = \frac{\beta C_i}{C^\circ + \beta C_i} \cdot C$

rappel :
activité d'un ion = [ion]/ C°

$$A_i \approx \varepsilon \cdot l \cdot x = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{\beta C_i}{C^\circ + \beta C_i} \cdot C = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{\beta C_i}{C^\circ + \beta C_i} \cdot \frac{V \cdot C_s}{V_{\text{firole}}}$$

La courbe $A_i = f(V)$ est bien une droite de pente $p_i = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{\beta C_i}{C^\circ + \beta C_i} \cdot \frac{C_s}{V_{\text{firole}}}$.

Le rapport des pentes des 2 droites est $\frac{p_1}{p_2} = \frac{C_1}{C^\circ + \beta C_1} \cdot \frac{C^\circ + \beta C_2}{C_2}$, d'où $\beta = C^\circ \frac{\left(\frac{p_2}{C_2} - \frac{p_1}{C_1}\right)}{p_1 - p_2}$.

$$\text{AN : } \beta = 1 \frac{\left(\frac{0,0544}{8,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{0,0705}{4,0 \cdot 10^{-2}}\right)}{0,0705 - 0,0544}$$

$$\boxed{\beta = 312}$$

valeur effectivement pas très grande ce qui confirme la "non quantitativité" de la réaction

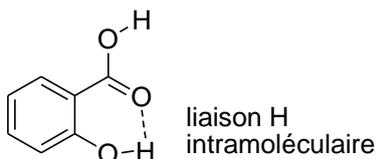
A.2. Détermination d'un coefficient de partage

14.

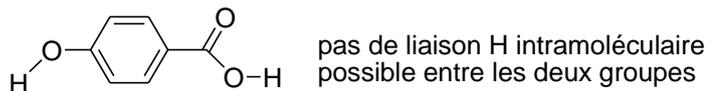
L'eau est un solvant polaire, protique. L'acide salicylique est aussi une molécule polaire protique. Or les semblables dissolvent les semblables. Plus les interactions soluté-solvant sont fortes, plus la solubilité est grande. La partie apolaire due au cycle benzénique a tendance à limiter la solubilité dans l'eau.* Mais les groupes $-\text{OH}$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ peuvent former des liaisons hydrogènes avec l'eau. Ces interactions sont environ vingt fois plus fortes que les interactions dipôle-dipôle de Van der Waals et expliquent la légère solubilité dans l'eau.

* c'est l'effet hydrophobe

15.



acide 2-hydroxybenzoïque



acide 4-hydroxybenzoïque

Dans le cas de l'acide 2-hydroxybenzoïque, il y a moins de liaisons H intermoléculaires possibles **avec l'eau** à cause de l'existence de liaisons H intramoléculaires. L'acide 4-hydroxybenzoïque développe donc un plus grand nombre de liaisons H **avec l'eau** : sa solubilité dans l'eau est ainsi plus grande que celle de l'acide 2-hydroxybenzoïque.

16. (*)

On mesure l'absorbance d'un mélange de 10 mL de phase aqueuse contenant L et de 2 mL de solution F : on est donc dans les **mêmes conditions que celles qui ont permis de tracer la courbe d'étalonnage** : $A = 410C$. Donc la concentration en L dans la phase aqueuse est :

$$[L]_{aq} = \frac{A}{410} = \frac{0,193}{410} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit n_0 la quantité initiale de L : $n_0 = C_0 \times V_{aq} = 1,00 \cdot 10^{-3} \times 25,0 = 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

Pour l'équilibre de partage : $L_{(aq)} = L_{(org)}$

à l'équilibre : $n \quad n_{org}$

À l'équilibre, $n = [L]_{aq} \times V_{aq} = 4,7 \cdot 10^{-4} \times 25,0 = 11,75 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

Par conservation de L, on a : $n_{org} = n_0 - n = 13,25 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

$$\text{d'où } P = \frac{[L]_{org}}{[L]_{aq}} = \frac{n_{org}/V_{org}}{[L]_{aq}} = \frac{13,25 \cdot 10^{-3}/30,0}{4,7 \cdot 10^{-4}} \quad \boxed{P = 0,94}$$

17.

$$\rho = \frac{n_{org}}{n_0} = \frac{13,25}{25,0} = 0,53 \quad \boxed{\rho = 53 \%}$$

18.

$$\text{Extraction simple : } P = \frac{(n_0 - n)/V_{org}}{n/V_{aq}} \text{ d'où } n = n_0 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{org}}{V_{aq}}}$$

19.

$$1^{\text{ère}} \text{ extraction : } V_{org} \text{ devient } V_{org}/k, \text{ donc } n_1 = n_0 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{org}}{kV_{aq}}}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ extraction : } n_0 \text{ devient } n_1, \text{ donc } n_2 = n_1 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{org}}{kV_{aq}}} = n_0 \times \frac{1}{\left(1 + P \frac{V_{org}}{kV_{aq}}\right)^2}$$

$$k^{\text{ème}} \text{ extraction : par récurrence on a donc : } n_k = n_0 \times \frac{1}{\left(1 + P \frac{V_{org}}{kV_{aq}}\right)^k}$$

20.

L'extraction est d'autant plus efficace qu'il reste moins de L en phase aqueuse : il faut donc comparer n et n_k . Or pour $x > 0$ et k entier positif, $(1 + x)^k > 1 + kx$, donc :

$$\left(1 + P \frac{V_{org}}{kV_{aq}}\right)^k > 1 + P \frac{V_{org}}{V_{aq}}, \text{ d'où } n_k < n.$$

L'extraction multiple est plus efficace que l'extraction simple.

En général, on réalise 3 extractions...

B - Étude de complexes du fer avec les ions cyanure

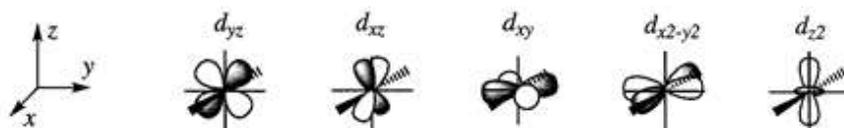
21.

[Fe(CN)₆]⁴⁻ est l'ion hexacyanoferrate(II).

B.1. Structure électronique du complexe [Fe(CN)₆]⁴⁻. déjà donné dans DM5

22.

OA d :



23.

C et N sont sur la même ligne de la classification périodique et N est à droite de C donc N est plus électro-négatif que C.

24.

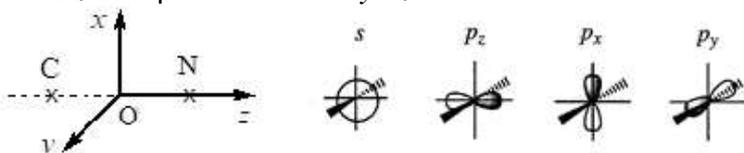
Il faut prendre en compte les OA de valence de C et N, donc les 4 OA 2s_C, 2p_{xC}, 2p_{yC}, 2p_{zC} et les 4 OA 2s_N, 2p_{xN}, 2p_{yN}, 2p_{zN}, soit 8 OA au total.

25.

Seules des OA d'énergies proches et de recouvrement non nul peuvent interagir.

26.

Etudions les propriétés de symétrie des huit OA par rapport à deux plans de symétrie de l'ion CN⁻ : le plan vertical xOz et le plan horizontal yOz :



	2s _C	2p _{zC}	2s _N	2p _{zN}	2p _{xC}	2p _{xN}	2p _{yC}	2p _{yN}
sym/xOz	S	S	S	S	S	S	A	A
sym/yOz	S	S	S	S	A	A	S	S

Des OA qui ne possèdent pas les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie de l'édifice ont un recouvrement nul et ne peuvent pas interagir. On en déduit qu'il faut prendre en compte :

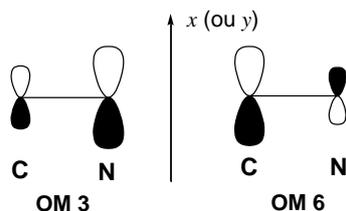
- 1 interaction à 4 orbitales ; 2s_C, 2p_{zC}, 2s_N, 2p_{zN} qui donne naissance à 4 OM σ (recouvrement axial)
- 1 première interaction à 2 orbitales : 2p_{xC} et 2p_{xN} qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral)
- 1 seconde interaction à 2 orbitales : 2p_{yC} et 2p_{yN} qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral).

27.

Les 4 OM σ sont les OM 1, 2, 5, 8. Les OM π sont les OM 3, 4, 6, 7.

L'OM 3 (ou 4) est la π_x (ou π_y) liante. Comme elle est plus proche en énergie de l'OA 2p_{xN}, elle est plus développée sur l'azote (plus grosse contribution de la 2p_{xN}).

L'OM 6 (ou 7) est la π_x (ou π_y) antiliante. Comme elle est plus proche en énergie de l'OA 2p_{xC}, elle est plus développée sur le carbone (plus grosse contribution de la 2p_{xC}).

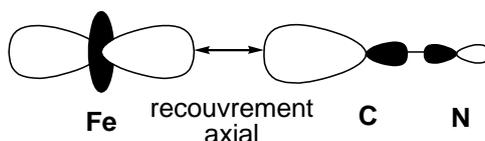


28.

L'ion CN^- possède $4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence qui occupent les 5 OM de plus basses énergies, donc la HO est l'OM 5 et les BV les OM 6 et 7.

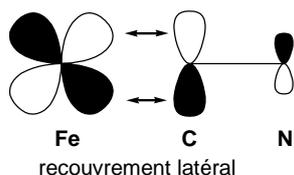
29.

Un ligand σ donneur possède une OM **occupée** (par 2 électrons), généralement la HO ou la HO-1, qui peut se recouvrir **axialement** avec une OA d du centre métallique. Cette interaction correspond au phénomène de donation : don d'un doublet d'électrons du ligand vers le métal. Par exemple, la HO de CN^- (l'OM 5) peut se recouvrir axialement avec l'OA d_{z^2} de Fe^{2+} . Afin que le recouvrement soit maximal, Fe^{2+} doit se placer sur l'axe internucléaire de CN^- (axe z) et du côté du carbone (plus gros lobe).



30.

Un ligand est π -accepteur s'il possède une OM **vacante** (généralement sa BV) pouvant se recouvrir **latéralement** avec une OA d du centre métallique. C'est la rétro-donation : don d'un doublet d'électrons du métal vers le ligand. On peut ici envisager deux interactions : la π_x^* avec la d_{xz} et la π_y^* avec la d_{yz} .



31.

Dans la rétrodonation, le doublet d'électrons provenant du métal est donné à une OM antiliante de CN^- , ce qui affaiblit la liaison CN, donc augmente la longueur de cette liaison dans le complexe par rapport à l'ion libre.

B.2. Potentiométrie

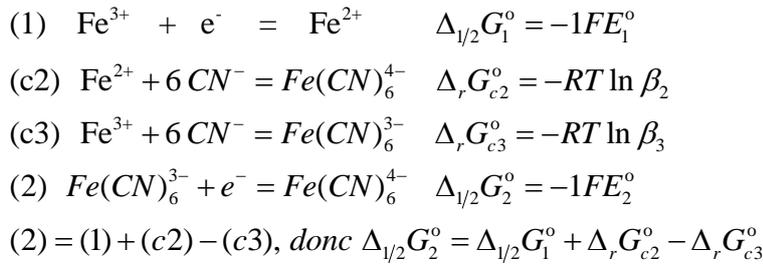
32. Il faut construire une électrode de 3^{ème} espèce.

L'oxydant et le réducteur sont deux solutés, donc il faut un métal inerte : le platine.

33. Il faut décrire l'état standard d'un soluté.

L'état standard de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 25 °C est un état hypothétique d'une solution aqueuse dans laquelle le soluté $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ serait à la concentration standard $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans laquelle les interactions entre espèces seraient les mêmes qu'en solution infiniment diluée, à 25 °C, sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (état infiniment dilué extrapolé à la concentration de 1 mol.L^{-1}).

34.



méthode vue dans le chapitre "Thermo du redox"

$$\text{soit : } -1FE_2^{\circ} = -1FE_1^{\circ} - RT \ln \beta_2 + RT \ln \beta_3$$

$$\text{d'où } E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} (\ln \beta_2 - \ln \beta_3) = E_1^{\circ} + 0,06 (\log \beta_2 - \log \beta_3)$$

AN : $E_2^{\circ} = 0,77 + 0,06(24 - 31)$ $E_2^{\circ} = 0,35 \text{ V}$: $E_2^{\circ} < E_1^{\circ}$: la complexation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par les ions cyanure diminue le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II) .

35.

Pour tracer l'allure de la courbe $i-E$, il faut d'abord calculer les potentiels d'équilibre des différents couples susceptibles d'intervenir :

Couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$:

$$E_{eq2} = E_2^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right) = 0,35 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} \right) = 0,37 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{K}^+(\text{aq})/\text{K(s)} : \text{K}^+(\text{aq}) + e^- = \text{K(s)} \quad E_{eq5} = E^{\circ}(\text{K}^+ / \text{K}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{K}^+]}{C^{\circ}} \right)$$

avec $[\text{K}^+] = 4 \times 5 \cdot 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $E_{eq5} = -2,92 + 0,06 \log(5 \cdot 10^{-2}) = -3,0 \text{ V}$.

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$. On assimile le potentiel d'équilibre de ce couple à son potentiel standard apparent à $\text{pH} = 7$: $E_{eq3} = 0 - 0,06\text{pH} = -0,42 \text{ V}$.

Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $E_{eq4} = 1,23 - 0,06\text{pH} = 0,81 \text{ V}$.

Ce système étant lent (surtension seuil 0,6 V), son potentiel de décharge anodique vaut $0,81 + 0,6 = 1,41 \text{ V}$.

Les courants limites de diffusion pour l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et pour la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sont respectivement proportionnels aux concentrations respectivement de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Les constantes de diffusion de ces deux ions étant identiques et la concentration de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ étant deux fois plus grande que celle de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, le courant limite cathodique est le double du courant limite anodique (en valeur absolue).

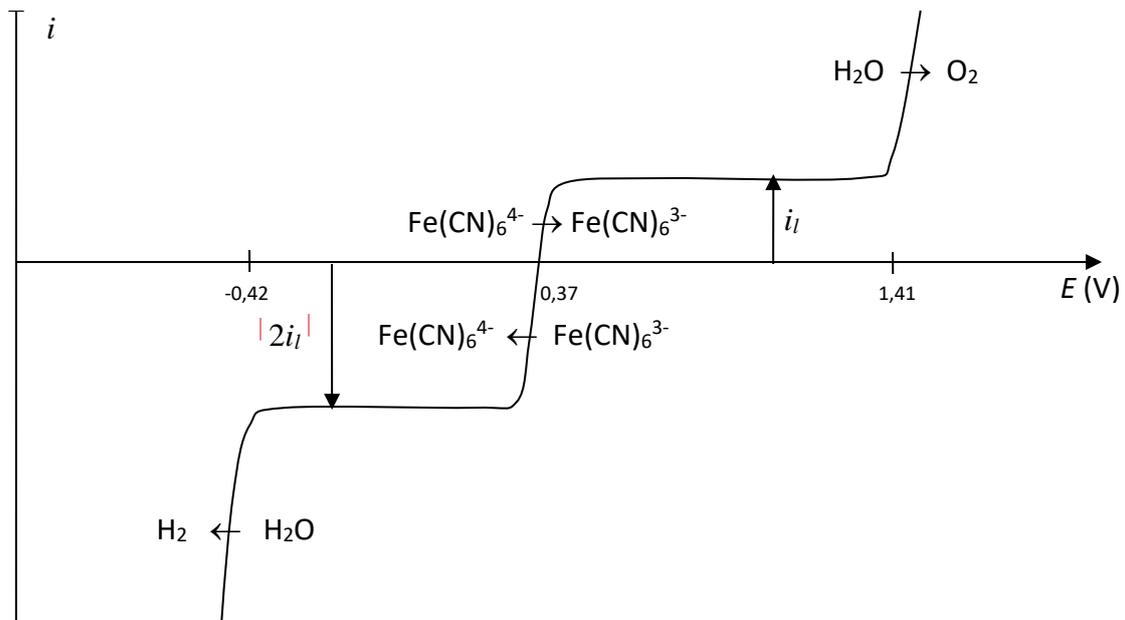
Mieux vaut faire le tableau comme en cours en notant C^{4-} et C^{3-} les deux ions complexes

Oxydation possible	E°	E_{eq}	V_{seuil}	palier
$\text{C}^{3-} \rightarrow \text{C}^{4-}$	0,35	0,37	0,37	oui
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	1,23	0,81	1,41	mur du solvant

Réduction possible

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$	0,00	-0,42	-0,42	mur
$\text{C}^{4-} \rightarrow \text{C}^{3-}$	0,35	0,37	0,37	oui
$\text{K}^+ \rightarrow \text{K}$	-2,92	-3,0	-3,0	au-delà du mur donc électroinactif

la hauteur des paliers de diffusion est proportionnelle à la surface immergée de l'électrode, au coefficient de diffusion de l'espèce et à la concentration de l'espèce qui diffuse



Etude d'un sel mixte

36.

Electrode au calomel saturée (calomel = $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$)

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\text{l})) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ}\right)^2}$$

La solution étant saturée en $\text{KCl}(\text{s})$, la concentration en ions Cl^- dans l'électrode est maintenue constante, donc le potentiel de cette électrode est constant, d'où son utilisation en tant qu'électrode de référence.

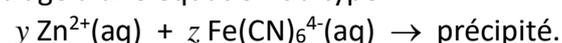
37.

On mesure $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}} = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right) - E_{\text{ECS}}$

Un seul des deux complexes est consommé par réaction avec les ions Zn^{2+} ; comme U augmente au cours du titrage, on en déduit que c'est l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui est consommé au cours de la réaction de titrage.

38.

La réaction support du titrage a une équation du type :



A l'équivalence, on a $\frac{n_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} \text{ à doser}}{z} = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}} \text{ versé}}{y}$, d'où $\frac{y}{z} = \frac{CV_{eq}}{C_0V_0} = \frac{0,100 \times 9,4}{2,50 \cdot 10^{-2} \times 25,0} \approx 1,5 = \frac{3}{2}$.

39.

Les plus petits entiers vérifiant cette relation sont $y = 3$ et $z = 2$. La charge électrique totale de l'édifice formé de 3 ions Zn^{2+} et de 2 ions Fe(CN)_6^{4-} serait égale à $3 \cdot 2 - 2 \cdot 4 = -2$. Or un solide doit être électriquement neutre, d'où la nécessité d'un autre cation qui apporte 2 charges positives. Le seul autre cation présent est K^+ : il faut 2 K^+ .

La formule du solide est donc $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$: $x = 2, y = 3, z = 2$.

40.

Dans une maille cubique faces centrées, il y a en propre $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions Fe(CN)_6^{4-} (8 sommets communs à 8 mailles et 6 centres de faces communs à 2 mailles).

Les sites octaédriques sont au centre du cube (ce site appartient en propre à la maille) et au milieu des arêtes (communs à 4 mailles) : il y a donc $1 + 12 \times 1/4 = 4$ sites octaédriques par maille, donc autant que d'ions Fe(CN)_6^{4-} .

Les sites tétraédriques sont au centre de chacun des 8 cubes d'arête $a/2$ inscrit dans la maille cubique d'arête a : il y en a 8 par maille.

La formule stœchiométrique du solide $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ montre qu'il y a plus d'ions Zn^{2+} que d'ions Fe(CN)_6^{4-} : les ions Zn^{2+} ne peuvent pas occuper les sites octaédriques.

41.

Dans une maille, il y a 4 ions Fe(CN)_6^{4-} , 4 ions K^+ occupant les 4 sites octaédriques et 6 ions Zn^{2+} occupant les 8 sites tétraédriques. Le taux d'occupation des sites octaédriques est donc de 100% et celui des sites tétraédriques de 75%.

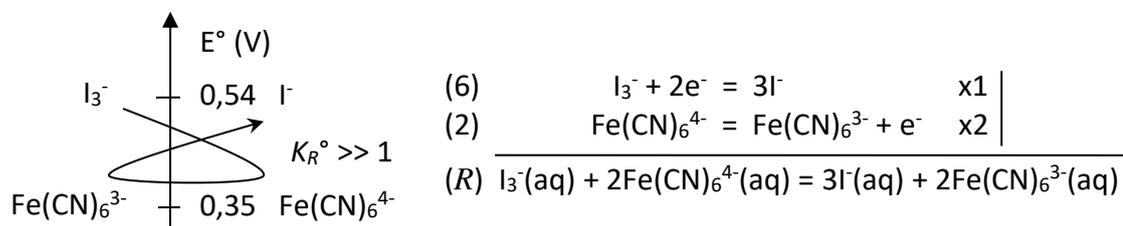
42.

Dans une maille, il y a 2 entités $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$. La masse volumique du solide s'exprime donc :

$$\rho = \frac{\text{masse maille}}{\text{volume maille}} = \frac{2M_{\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2}}{N_A a^3}$$

Influence de la précipitation sur les propriétés rédox du couple $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$

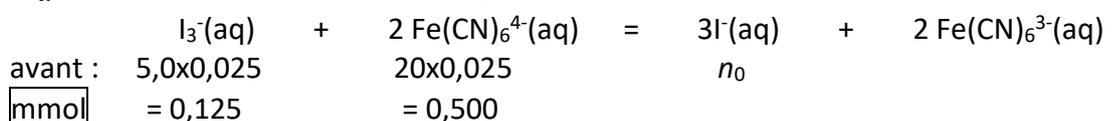
43.



(R) = 1x(6) + 2x(2) donc $\Delta_r G_R^\circ = \Delta_{1/2} G_6^\circ + 2\Delta_{1/2} G_2^\circ$, soit $-RT \ln K_R^\circ = -2FE_6^\circ + 2FE_2^\circ$, donc

$$\log K_R^\circ = \frac{2F}{RT \ln 10} (E_6^\circ - E_2^\circ) = \frac{2}{0,06} (E_6^\circ - E_2^\circ) = \frac{2}{0,06} (0,54 - 0,35) = 6,3$$

$K_R^\circ = 10^{6,3}$ pour deux électrons échangés donc $10^{3,15} \gg 1$ donc réaction quantitative car I_3^- en défaut.

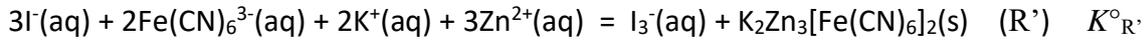
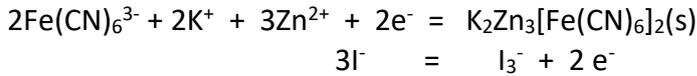


après ϵ $0,500 - 2 \times 0,125 = 0,250$ $n_0 + 3 \times 0,125$ $2 \times 0,125 = 0,250$

Espèces majoritaires : $\text{K}^+, \text{I}^-, \text{Fe(CN)}_6^{4-}, \text{Fe(CN)}_6^{3-}$.

44. grâce à la couleur

En ajoutant Zn^{2+} , il se forme un solide : c'est le sel mixte précédent $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. L'ion I_3^- se reforme donc il y a oxydation de I^- en I_3^- . Celle-ci s'accompagne d'une réduction : ce ne peut qu'être que le fer(III) présent sous forme de complexe $Fe(CN)_6^{3-}$ qui est réduit en fer(II) sous forme du sel mixte.



45.



$$(R') = - (R) - (S) \text{ donc } K_{R'} = \frac{1}{K_R^o K_S} = \frac{1}{10^{6,3} \cdot 10^{-35,4}} = 10^{29,1} \gg 10^4$$

La réaction est quantitative.

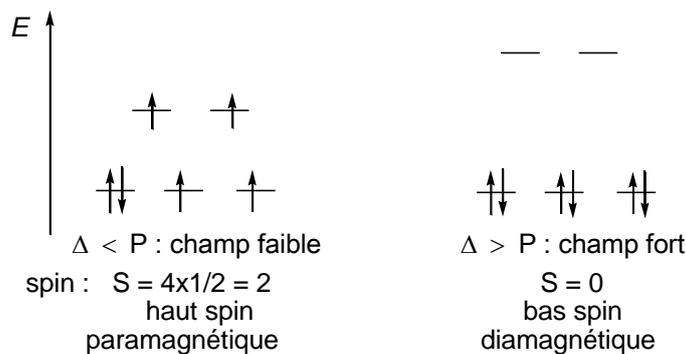
46.

La réaction étant quantitative, on a $E^o(Fe(CN)_6^{3-} / K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2(s)) > E^o(I_3^- / I^-)$. Or $E^o(I_3^- / I^-) > E^o(Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-})$, donc la précipitation de $Fe(CN)_6^{4-}$ augmente le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II). Logique : si le réducteur précipite, le pouvoir oxydant du couple augmente.

C - Transition de spin

47.

Fe^{2+} : [Ar] $3d^6$. Il y a 6 électrons à placer dans le bloc d.



48.

A la température T , sous 1 bar, $\mu_i^{idéal} \cong \mu_i^o + RT \ln x_i$ (μ_i^o ne dépend que de T)

49.



EI : n 0 $n_t = n$

EF : $n(1-x)$ nx $n_t = n$ (x est la fraction molaire de HS)

A l'équilibre, on a $\mu_{BS} = \mu_{HS}$, soit $\mu_{BS}^o(T) + RT \ln(1-x) = \mu_{HS}^o(T) + RT \ln x$, donc

$$RT \ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \mu_{HS}^o(T) - \mu_{BS}^o(T) = \Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

d'où $\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$ ou $T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ + R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)}$

50.

A $T_{1/2}$, $x = 1/2$ donc $T_{1/2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{24 \cdot 10^3}{80} = 300$ K.

51.

Formule de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$, donc K° diminue quand T diminue.

Or à l'équilibre, $K^\circ(T) = \frac{a_{HS}}{a_{BS}} = \frac{x}{1-x}$: fonction croissante de x .

Donc quand T diminue, x diminue : BS est majoritaire à basse température.

52. On aborde la partie compliquée

À l'équilibre, $\mu_{BS} = \mu_{HS}$, soit :

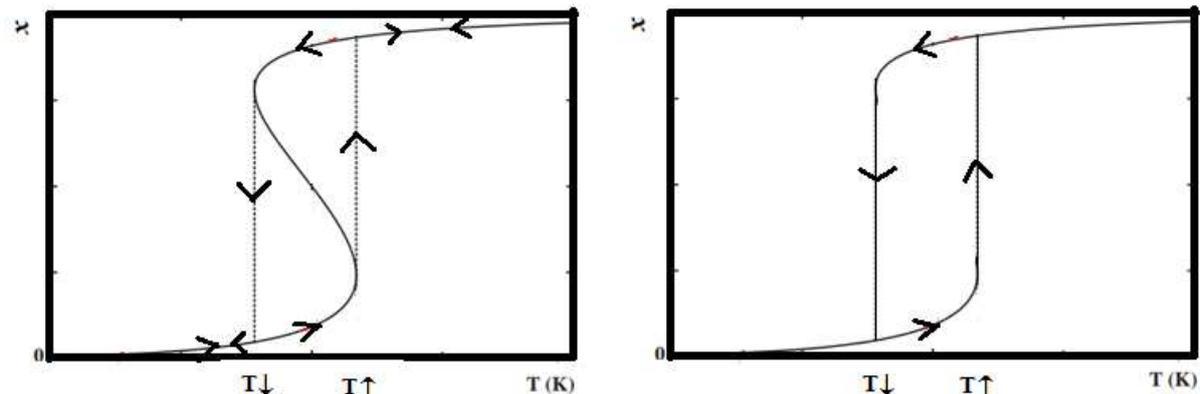
$$\mu_{BS}^\circ(T) + RT \ln(1-x) + \gamma x^2 = \mu_{HS}^\circ(T) + RT \ln x + \gamma(1-x)^2$$

$$RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) + \gamma(2x-1) = \mu_{HS}^\circ(T) - \mu_{BS}^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \text{ d'où } T = \frac{\Delta_r H^\circ + \gamma(1-2x)}{\Delta_r S^\circ + R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)}$$

53.

Pour $C > 1$, il existe pour certaines valeurs de T , au voisinage de 300 K, plusieurs valeurs de x vérifiant la condition d'équilibre précédente.

54.



On a un hystérésis.

55.

Il y a effet mémoire car pour $T \in [T\downarrow, T\uparrow]$, l'état du système dépend de l'état qui le précède lors de la variation de température.

Application possible : stockage de données.

56.

Relation d'Euler : $G = nx\mu_{HS} + n(1-x)\mu_{BS}$, donc $G_m = \frac{G}{n} = x\mu_{HS} + (1-x)\mu_{BS}$

ou identité

$$G_m = x(\mu_{HS}^{\circ}(T) + RT \ln x + \gamma(1-x)^2) + (1-x)(\mu_{BS}^{\circ}(T) + RT \ln(1-x) + \gamma x^2)$$

$$G_m = x\mu_{HS}^{\circ} + (1-x)\mu_{BS}^{\circ} + RT \ln [x^x (1-x)^{1-x}] + \gamma x(1-x)$$

À l'équilibre, à T et P fixées, G_m est minimale : $\left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{T,P} = 0$.

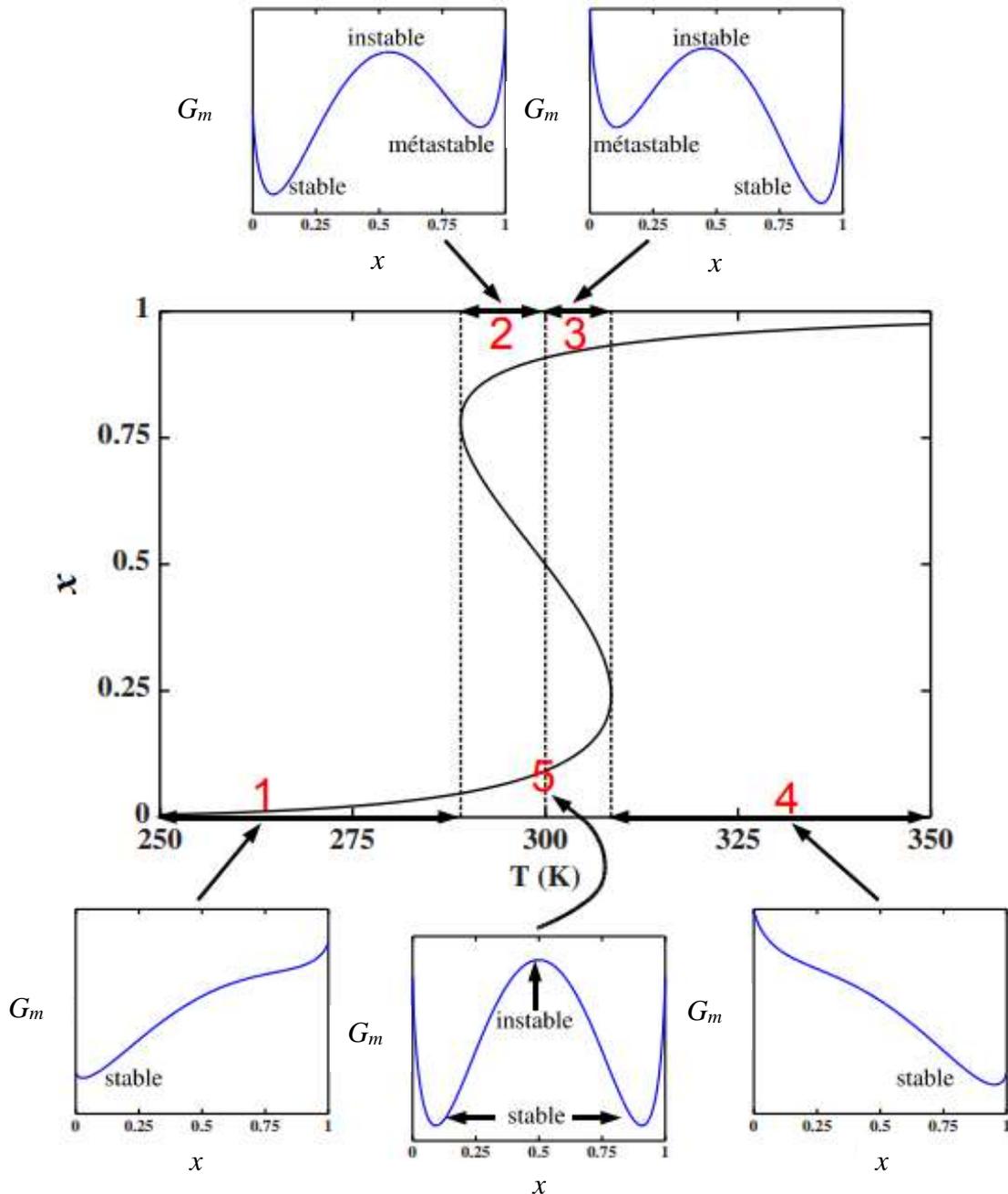
57. (*)

Les points de la courbe $x(T)$ correspondent au minimum de G_m .

A une température donnée :

- s'il n'y a qu'une valeur de x , elle correspond à un minimum de G_m : l'équilibre est stable.
- s'il y a plusieurs valeurs de x , certaines correspondent soit à un maximum de G_m (état instable), soit à un minimum absolu (état stable) ou à un minimum relatif (état métastable).

On en déduit l'allure des courbes $G_m(x)$ dans les 5 domaines de température :



D - Les complexes du fer en chimie organique

D.1. Synthèse d'un sidérophore : la danoxamine

58.

Comparons le complexe Fe(III)-danoxamine noté FeD dans lequel le fer est lié à 6 atomes d'oxygène et un complexe entre Fe^{3+} et 6 ligands oxygénés notés L : FeL_6 . Pour alléger l'écriture les charges sont omises.



Les enthalpies standard de ces deux réactions sont voisines car dans les deux cas il se forme 6 liaisons fer-oxygène et que les cycles formés dans le chélate FeD sont non tendus (cycles à 5 atomes) : $\Delta_r H^\circ_a \approx \Delta_r H^\circ_b$.

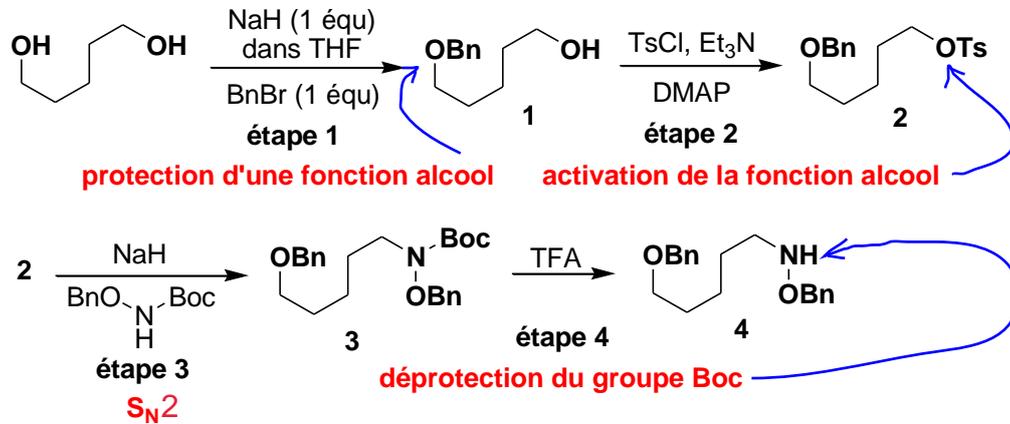
Dans (a) on passe de deux espèces à une alors que dans (b) on passe de sept espèces à une : il y a une plus grande diminution du désordre pour (b), donc $\Delta_r S^\circ_b < \Delta_r S^\circ_a < 0$.

Or $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, donc $\Delta_r G^\circ_a(T) < \Delta_r G^\circ_b(T)$

et comme $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$, on a $K_a^\circ(T) > K_b^\circ(T)$.

La plus grande stabilité du chélate s'explique donc par un effet entropique. résultat classique à mémoriser

59.



60.

C'est une synthèse de Williamson d'un éther-oxyde. Il y a d'abord activation nucléophile de l'alcool primaire par réaction acide-base :

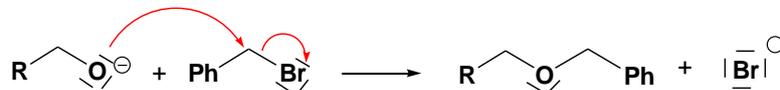


puis substitution nucléophile sur Ph-CH₂-Br :

raisonne-
ment à
maîtriser

- le mécanisme S_N2 est possible puisque le site électrophile du dérivé bromé (l'atome de carbone lié au brome) est primaire donc peu encombré,
- le mécanisme S_N1 est possible car le carbocation formé lors de la première étape de ce mécanisme (qui est l'étape cinétiquement déterminante) est stabilisé par délocalisation électronique grâce à l'effet mésomère donneur du groupe phényle,

Or le solvant THF est polaire, aprotique et peu dissociant, donc il favorise le mécanisme S_N2 :



61.

L'atome d'azote le plus nucléophile du DMAP est celui qui possède un doublet libre non délocalisé, c'est-à-dire l'atome d'azote intracyclique :

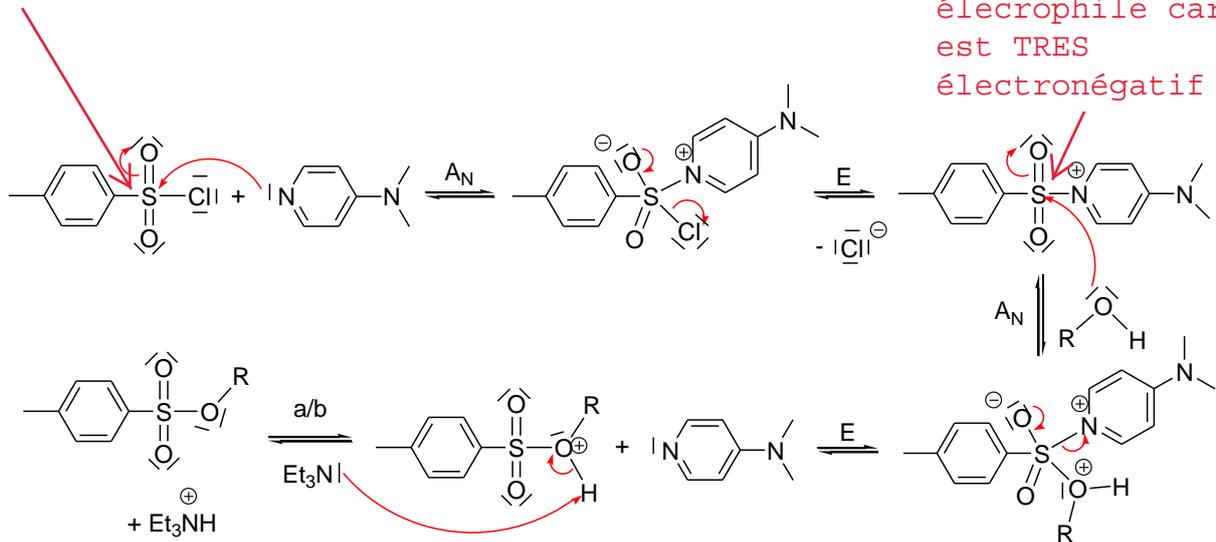


La triéthylamine NEt₃ joue le rôle de base : elle empêche qu'il y ait un dégagement gazeux toxique de chlorure d'hydrogène HCl.

Mécanisme en notant l'alcool ROH :

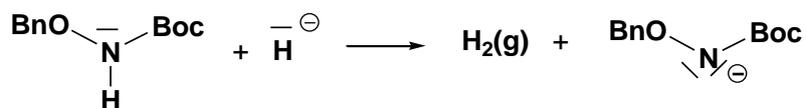
l'atome S est électrophile car lié à des atomes électro-négatifs.

ici S est plus électrophile car N⁺ est TRES électro-négatif



62.

Après l'activation nucléophile du réactif par réaction acide-base :



il y a ensuite substitution nucléophile sur le tosylate **2**. Cette S_N est facile car TsO^{\ominus} est un très bon nucléofuge : en effet, c'est une base très faible puisque l'acide paratoluènesulfonique $TsOH$ est un acide fort (l'ion TsO^{\ominus} est stabilisé par délocalisation électronique).

Mais risque de faire aussi des éliminations

63.

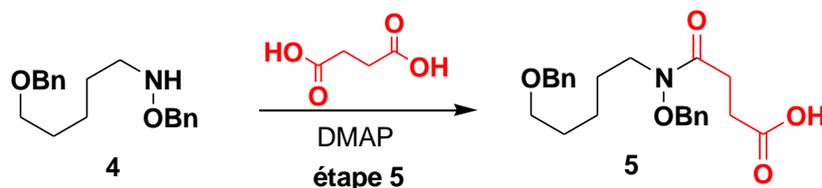
Comparons les deux bases conjuguées anioniques :



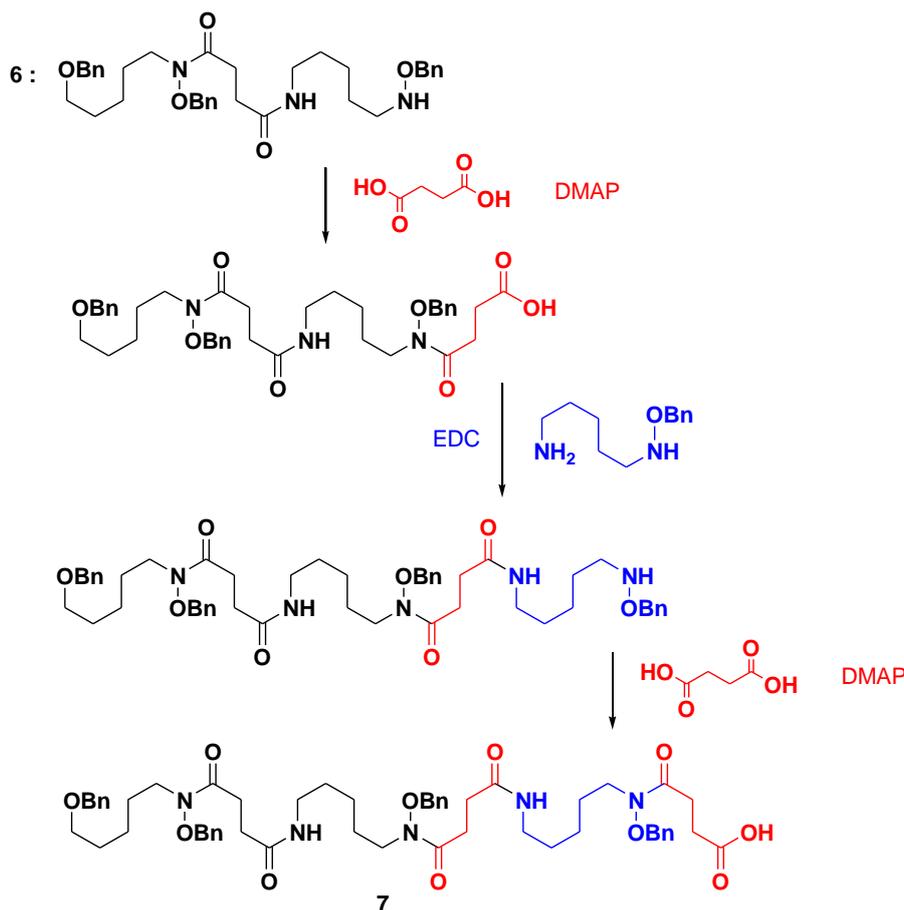
L'effet inductif attracteur (-I) du groupe CF_3 diminue la charge négative de l'oxygène donc stabilise l'anion. Or plus la base conjuguée est stabilisée, plus l'acide correspondant est fort. L'acide trifluoroacétique est donc plus fort que l'acide acétique.

64.

Il y a « amidification » par réaction entre l'acide carboxylique activé et « l'amine » :



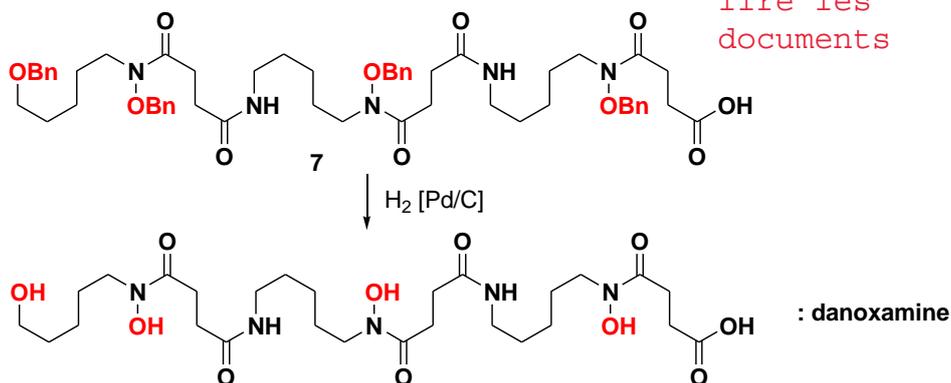
65.



66.

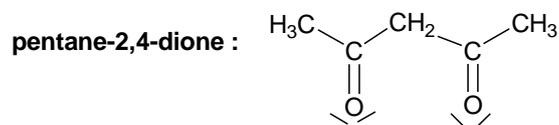
Il reste à déprotéger tous les groupes OBn par hydrogénolyse :

il suffit de lire les documents

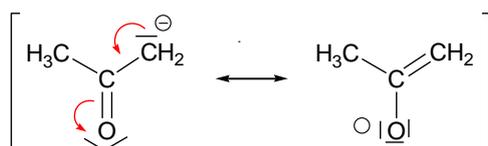


D.2. Catalyse de réactions organiques par les complexes du fer

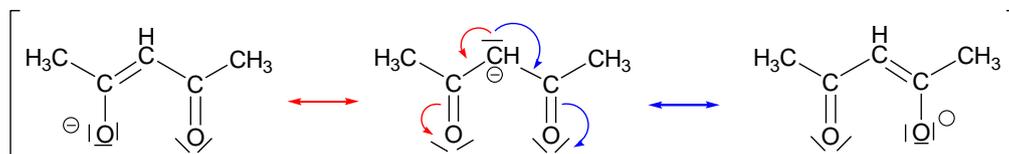
67.



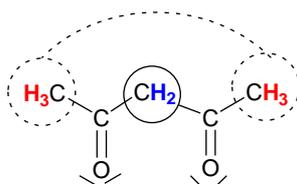
La propanone possède un H acide en alpha d'une double liaison C=O. En effet, sa base conjuguée (ion énolate) est stabilisée par délocalisation électronique grâce à l'effet mésomère attracteur du groupe carbonyle (4 électrons délocalisés) :



La pentane-2,4-dione possède un H en alpha de 2 doubles liaisons C=O, qui est donc plus acide. En effet, la base conjuguée est encore plus stabilisée par l'effet -M des deux groupes carbonyle (6 électrons délocalisés au lieu de 4) :



68.



Les 6 H des 2 groupes méthyle sont équivalents et donnent un signal singulet (pas de H sur le C voisin donc pas de couplages) intégrant pour 6H.

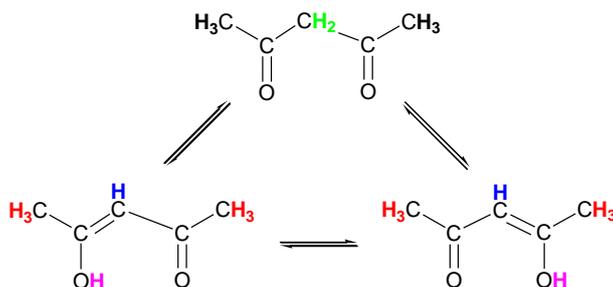
Les 2 H du groupe CH₂ sont équivalents et donnent un signal singulet (pas de H sur le C voisin) intégrant pour 2H. ce signal est le plus déblindé car ces 2 H subissent l'effet inductif attracteur des 2 groupes carbonyles.

Le spectre RMN ¹H est donc constitué de 2 singulets d'intégration relative 3 et 1.

69. (*)

Il y a équilibre de tautomérie céto-énolique :

exercice fait
quand on a
révisé la RMN



À cause de l'équilibre entre les deux formes énol, les 6 H des deux groupes méthyle de l'énol sont équivalents : ils donnent un seul signal.

Rq : il n'y a aucun couplage ³J : tous les signaux sont des singulets.

L'énol donne 3 signaux :

H-O-C=C à 15,4 ppm, **H-C=C** à 5,5 ppm et 2,15 ou 1,95 ppm pour les 6H des 2 groupes CH₃.

La dicétone donne deux signaux : CH₂ en alpha des 2 C=O à 3,55 ppm et 1,95 ou 2,15 ppm pour les 6 H des 2 groupes CH₃.

L'intégration du signal associé aux 6 H des 2 groupes CH₃ de l'énol doit être 6 fois plus grande que celle du signal associé au H éthylénique de l'énol, donc c'est le signal à 1,95 ppm.

De même, le signal des 6 H des 2 groupes CH₃ de la dicétone doit avoir une surface 3 fois plus grande que celle du signal associé aux 2H du groupe CH₂, ce qui est bien cohérent avec l'intégration du signal à 2,15 ppm.

70.

Soit n_1 la quantité de dicétone (1) dans l'échantillon et n_2 la quantité d'énol (2).

La surface S_1 du signal à 3,75 ppm est proportionnelle à la quantité de protons $2n_1$.

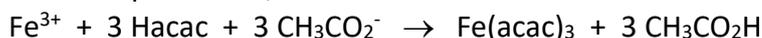
La surface S_2 du signal à 5,5 ppm est proportionnelle à la quantité de protons $1n_2$.

Donc $\frac{S_1}{S_2} = \frac{2n_1}{n_2}$, soit $\frac{n_2}{n_1} = \frac{2S_2}{S_1} = \frac{2 \times 9,5}{4} = 4,75$.

$\%_{\text{énol}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \times 100 = \frac{n_2/n_1}{1 + n_2/n_1} \times 100$, soit $\%_{\text{énol}} = 82,6 \%$ et $\%_{\text{dicétone}} = 17,4 \%$.

71.

Notons Hacac la pentane-2,4-dione.



Calculons les quantités initiales :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})}} = \frac{0,500}{270,3} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad n_{\text{Hacac}} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,98 \cdot 1,0}{100,0} = 9,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O})}} = \frac{1,000}{136,0} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Déterminons le réactif limitant :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{1} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \frac{n_{\text{Hacac}}}{3} = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \frac{n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{3} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Fe^{3+} est le réactif limitant.

Si la réaction était totale, il se formerait $1,85 \cdot 10^{-3}$ mol de complexe $\text{Fe}(\text{acac})_3$ de masse molaire $352,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit une masse théorique de 0,65 g.

On obtient expérimentalement 0,56 g de complexe, donc le rendement vaut $R = \frac{0,56}{0,65} = 0,86$,

soit 86 %.

72.

Le but d'une recristallisation est de **purifier un solide**.

Son principe est fondé sur la différence de solubilité à chaud et à froid du solide d'intérêt et de ses impuretés dans un solvant bien choisi.

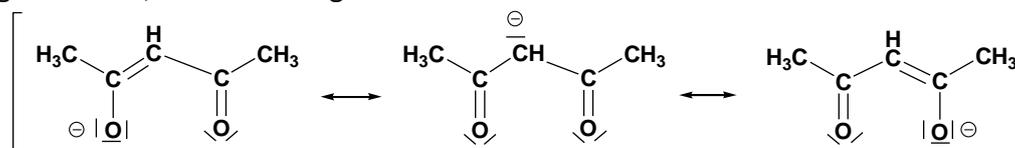
Le solvant (ici le propan-2-ol) doit vérifier les conditions suivantes :

- $\text{Fe}(\text{acac})_3(\text{s})$ doit y être très soluble à chaud (à ébullition du solvant) et très peu soluble à froid,

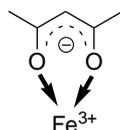
- les impuretés doivent y être très solubles à chaud et à froid. **corrigé simplifié**

73.

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ est octaédrique donc il y a 6 liaisons entre le fer et les atomes des ligands. Comme il y a 3 ligands acac^- , ce sont des ligands bidentés :

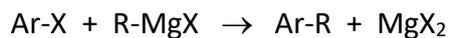


Les deux atomes qui se lient au fer sont les deux oxygènes :



Fe^{3+} a une configuration d^5 , chacun des 3 ligands apporte 4 électrons, donc le nombre d'électrons de valence du complexe est de $5 + 3 \times 4 = 17$.

74.



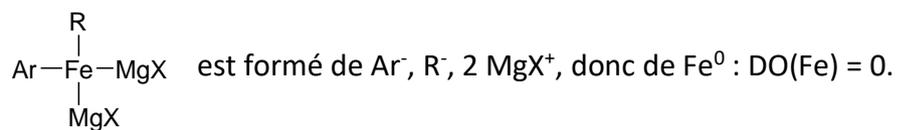
75.

Le catalyseur est $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$.

76.

Fe est plus électronégatif que Mg, donc le complexe XMg-Fe-MgX est formé de 2 MgX^+ et de Fe^{2-} : le degré d'oxydation (DO) du fer dans ce complexe est -II (très inhabituel !).

Le complexe Ar-Fe-MgX est formé de Ar^- , MgX^+ donc de Fe^0 : $\text{DO}(\text{Fe}) = 0$



77.

(b) est une addition oxydante et (c) est une élimination réductrice.