

Première partie : Etude structurale de 2 alcaloïdes

Q1. (-) signifie que la molécule est **lévogyre** : il s'agit donc d'une molécule optiquement active et elle fait dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée vers la gauche .

Dans cette réponse , il faut mentionner **l'activité optique** .

Q2. Le nom de la chaîne principale se trouve après les substituants repérés par un suffixe yl et avant la spécification de la fonction prioritaire .

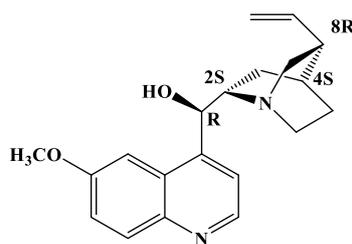
Rappel : Architecture générale du nom d'une molécule

(informations de stéréochimie)(nom des substituants avec suffixe -yl)-nom de la chaîne principale-(suffixe correspondant aux liaisons multiples)(suffixe correspondant à la fonction principale)

Il s'agit donc ici du **méthanol**.

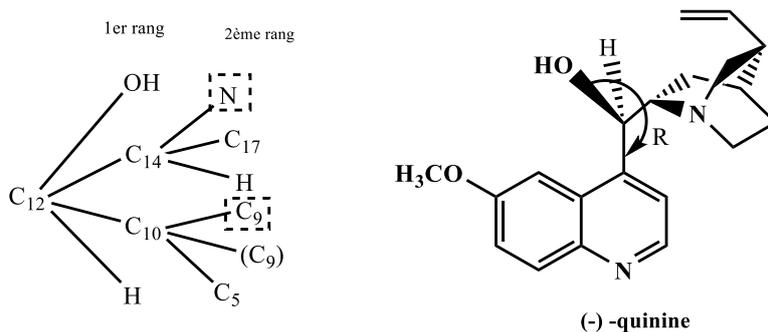
Les substituants sont les **hétérocycles substitués de type quinoline et quinuclidine** .

Q3. Les atomes de carbone stéréogènes sont indiqués sur la représentation suivante :



(-) -quinine

La justification du descripteur stéréochimique suppose d'établir le classement des substituants du carbone stéréogène selon les règles de Cahn Ingold Prélog . En utilisant la numérotation introduite à la question Q7 , on obtient :



(-) -quinine

Le classement des substituants s'écrit **OH > C₁₄ > C₁₀ > H**

En regardant la molécule selon l'axe de la liaison C₁₂ - H , pour passer de OH à C₁₄ , on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre : il s'agit bien d'un descripteur stéréochimique R .

Q4. On compte 4 centres stéréogènes , d'où un nombre maximal de stéréoisomères de configuration

$$\underline{2^4 = 16}$$

Ce nombre maximal ne peut être atteint que si tous les descripteurs stéréochimiques sont indépendants les uns des autres . Or ce n'est pas le cas pour les atomes décrits en tant que 2S et 4S .

En conclusion , on en peut observer que $2^4 / 2 = 8$ stéréoisomères de configuration au total dont celui qui est représenté , ainsi

La (-)quinine a $8-1 = 7$ stéréoisomères de configuration

Q5. Les deux espèces sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan : ils ne peuvent donc pas être énantiomères et par conséquent ce sont des **diastéréoisomères** .

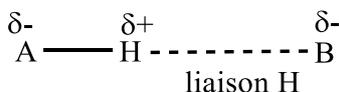
Comme deux énantiomères , les deux molécules présentent les mêmes propriétés physico -chimiques : température de fusion , logP , densité , pKa .

Leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont aussi de signe contraire

Mais , ces deux molécules ne sont pas images l'une de l'autre par un miroir plan , leur pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas égaux en valeur absolue ; aussi ce ne sont pas précisément d'énantiomères , d'où le terme de pseudo-énantiomères .

Q6. L'interconversion entre deux structures ne nécessite pas de rupture de liaison , **une rotation autour des liaisons** C₁₂-O ou C₁₂-C₁₄ suffit .

Q7. Une liaison hydrogène décrit une interaction électrostatique attractive qui s'établit entre un atome d'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec un élément électronégatif A (H^{δ+}) et un autre élément électronégatif B selon le schéma général :



L'énergie mise en jeu est d'autant plus forte que la distance H-B est faible et que l'angle entre A-H et H-B est voisin de 180° .

Cette liaison a pour effet de diminuer la force de la liaison A-H .

Dans l'exemple considéré , le seul hydrogène lié à un élément électronégatif est celui porté par O₁₃ . Si cet hydrogène est impliqué dans une liaison hydrogène , **la liaison O₁₃- H₁₃ sera affaiblie et donc le nombre d'onde associé à la vibration sera également diminué .**

Par ailleurs l'autre élément électronégatif impliqué ne peut être que l'atome d'azote N₁₅

Liaison H à considérer : O₁₃- H₁₃N₁₅

L'existence d'une liaison hydrogène suppose que H₁₃ se trouve entre O₁₃ et N₁₅ , ce qui permet d'éliminer les structures QB et QE .

On retrouve dans le tableau 1 que deux structures correspondent à un nombre d'onde nettement plus élevé (3766 et 3767 cm⁻¹) que les 4 autres (3507 cm⁻¹ à 3545 cm⁻¹)

Possibilité de liaison hydrogène pour QA , QC , QD et QF

Q8. D'après ce qui précède , les structures Q1c et Q1t correspondent à QB et QE . Le groupe OMe est orienté vers l'hétérocycle quinuclidine dans la conformation QB donc

Q-1-c : QB et Q-1-t : QE

Les conformations ne différant que par la position du groupe OMe sont par ailleurs : Q_D et Q_F / Q_A et Q_C. En se basant sur l'angle diedre C₉ - C₁₀-C₁₂-C₁₄ qui change de signe entre la série 2 et la série 3 , on peut associer la série 2 à Q_A et Q_C .

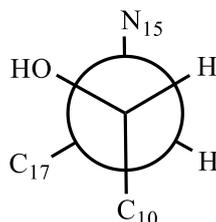
Conclusion :

Q-1-c	Q-1-t	Q-2-c	Q-2-t	Q-3-c	Q-3-t
QB	QE	QA	QC	QD	QF

Q9. Pour déterminer la conformation la plus stable, on cherche celle pour laquelle non seulement la liaison hydrogène est la plus forte et mais aussi les répulsions stériques sont les plus faibles.

Il s'agit de la **représentation IV**.

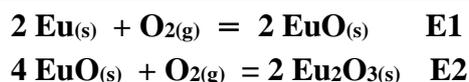
Pour la (+) quinidine ; l'angle diédre de 180° et l'inversion de configuration au niveau du carbone C_{12} conduisent à la représentation :



Deuxième partie : quelques aspects de la chimie de l'euporium

Oxydes d'Euporium

Q10. Le respect de la conservation des éléments permet de déterminer les équations bilan demandées :



Q11. La stabilité de EuO peut être traduite en termes de déplacement d'équilibre, plus précisément elle suppose que

-la réaction (E1) est déplacée dans le sens direct, ce qui s'écrit $\Delta_r G_1 < 0$ et

-la réaction (E2) est déplacée dans le sens indirect, ce qui s'écrit $\Delta_r G_2 > 0$.

$$\text{Or } \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) = \Delta_r G_1^\circ - RT \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) \quad \text{et}$$

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^\circ - RT \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)$$

En supposant les solides non miscibles entre eux

En conclusion

$$\text{EuO est stable si } \frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT} < \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) < \frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}$$

Q12. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\text{Avec } \Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(298) = \sum \bar{v}_i \Delta_f H_i^\circ(298)$$

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ(298) = \sum \bar{v}_i S_i^\circ(298)$$

Les calculs conduisent aux valeurs indiquées ci-dessous pour les deux réactions :

	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ(850K)$	$\frac{\Delta_r G^\circ(850)}{850 R}$
(E1)	-1206 kJmol ⁻¹	-205 JK ⁻¹ mol ⁻¹	- 1031 750 Jmol ⁻¹	-145, 7
(E2)	-890 kJmol ⁻¹	-225 JK ⁻¹ mol ⁻¹	- 698 750 Jmol ⁻¹	- 98 9

On en déduit que $5,3 \cdot 10^{-64} \text{ bar} < P_{\text{O}_2} < 1,1 \cdot 10^{-43} \text{ bar}$

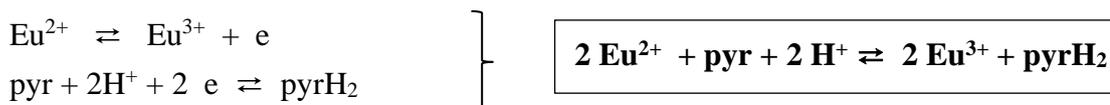
La condition $5,3 \cdot 10^{-64} \text{ bar} < P_{O_2}$ peut être facilement réalisée : le dépôt d'oxyde d'Europium est thermodynamiquement favorisé.....mais la condition $P_{O_2} < 1,1 \cdot 10^{-43} \text{ bar}$ n'est pas réaliste . Autrement dit la transformation d'EuO en $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ est également thermodynamiquement favorisée .

En d'autres termes , le dépôt d'un film d'oxyde d'Europium n'est pas thermodynamiquement possible .

Reste une hypothèse qui permette d'obtenir EuO : un blocage cinétique de la réaction (E2)

Cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+}

Q13 . L'équation bilan d'une réaction redox se déduit des deux demi-réactions associés aux couples redox mis en jeu :



Q14. La constante d'équilibre à 298 K vérifie la relation :

$$0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{py}} - E^\circ_{\text{Eu}}) \quad 0,06 \log K^\circ = 2 (0,27 + 0,36)$$

$$\boxed{\log K^\circ = 21}$$

Q15. L'argument principal que l'on peut proposer est la **molécularité élevée** .

Q16. Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction , on a

$$\boxed{v_{\text{consommation}} (\text{Eu}^{2+}) = 2 v_{\text{formation}} (\text{pyrH}_2)}$$

Rappel : par définition : $v_{\text{consommation}} = - \frac{d[\text{Eu}^{2+}]}{dt}$ et $v_{\text{formation}} = + \frac{d[\text{pyrH}_2]}{dt}$

Q17. L'absorbance mesurée s'exprime selon $A = \varepsilon l [\text{Eu}^{2+}]$. Les valeurs de ε et de l étant connues (et invariantes au cours du temps) il est possible de tracer la courbe donnant l'évolution temporelle de la concentration en Eu^{2+} ; ainsi , à un instant t , en traçant la tangente à la courbe ,on détermine son coefficient directeur qui s'identifie -en valeur absolue- à la vitesse de consommation de Eu^{2+} .

Q18. Les ions H^+ et l'acide pyruvique étant introduits en large excès par rapport aux ions Eu^{2+} , on peut leur appliquer la **méthode de dégénérescence d'ordre**. On peut par conséquent proposer comme expression de la vitesse de réaction r : $r = k [\text{Eu}^{2+}]^n$

La connaissance de l'évolution temporelle de $[\text{Eu}^{2+}]$ permet alors de valider ou pas ce modèle .

Par ailleurs pour pouvoir exploiter les valeurs de l'absorbance , il faut pouvoir appliquer la loi de Beer - Lambert , d'où l'utilisation de faibles concentrations en Eu^{2+} .

Q19. Rappels : les méthodes classiques de détermination d'un ordre sont

- La méthode différentielle $\log v = \log k_{\text{app}} + n \log [\text{Eu}^{2+}]$: n est le coefficient directeur de la droite représentant les variations de $\lg v$ en fonction de $\log [\text{Eu}^{2+}]$
- La méthode intégrale : on fait une hypothèse sur l'ordre ; on en déduit l'expression analytique de $[\text{Eu}^{2+}]$ en fonction de t que l'on cherche à valider par une méthode graphique .
- Méthode des temps de demi-réaction

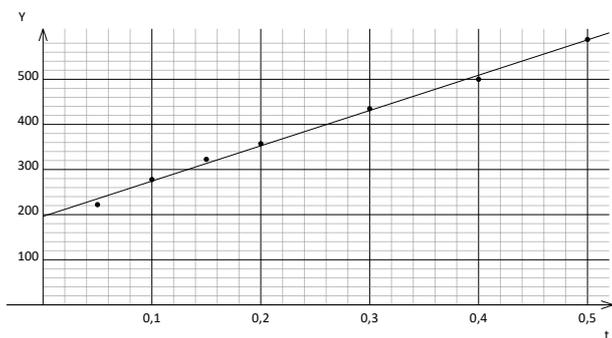
On retient ici la **méthode intégrale**

1) Expression de $[\text{Eu}^{2+}]$ en fonction du temps à partir de la méthode classique : résolution de l'équation différentielle obtenue par identification des deux expressions de la vitesse :

Hypothèse : ordre , $n = 2$ alors Equation différentielle : $v = - \frac{d[\text{Eu}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Eu}^{2+}]^2$

Résolution :
$$\frac{1}{[Eu^{2+}]} = \frac{1}{[Eu^{2+}]_0} + k_{app} t$$

2) Validation du modèle : on trace les variations de $\frac{1}{[Eu^{2+}]}$ en fonction de t .



t	CEu	1 / CEu	der	Y2= Ln (v)	X= Ln(CEu)
0,0500	0,0045	222,2	-0,01624	-4,120	-5,404
0,1000	0,0036	277,8	-0,01313	-4,333	-5,627
0,1500	0,0031	322,6	-0,01001	-4,604	-5,776
0,2000	0,0028	357,1	-0,006481	-5,039	-5,878
0,3000	0,0023	434,8	-0,004217	-5,469	-6,075
0,4000	0,0020	500,0	-0,003069	-5,786	-6,215
0,5000	0,0017	588,2	-0,001921	-6,255	-6,377

On observe bien une droite d'ont l'équation s'écrit : $Y = 783 t + 196$

On en déduit $k_{app} = 783 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$

Q20. La vitesse de la réaction (E3) peut s'exprimer selon $v_{E3} = v_{\text{formation}}(\text{pyrH}_2) = \frac{d[\text{PyrH}_2]}{dt}$

Or à partir du mécanisme proposé, on obtient $\frac{d[\text{PyrH}_2]}{dt} = v_3 = k_3 [\text{H}^+][\text{pyrH}^+]$

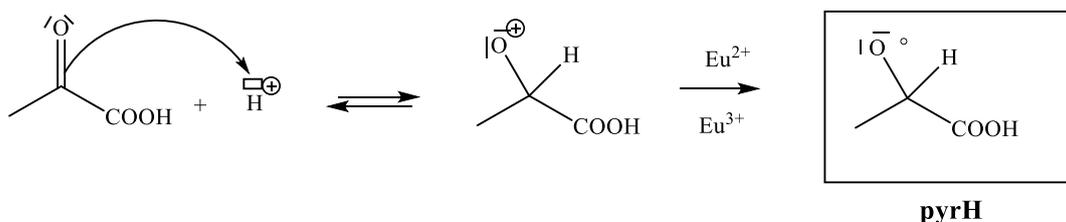
On a alors $v_{E3} = k_3 [\text{H}^+][\text{pyrH}^+]$

Cependant cette expression incluant la concentration d'un intermédiaire réactionnel (absent du bilan macroscopique) ne peut constituer une relation de définition de la vitesse .

Q21. L'étape (1) fait apparaître non seulement la fixation du proton sur l'acide pyruvique mais aussi la perte d'un électron par l'euprium .

De plus la fixation du proton avec création d'une liaison C – H nécessite un transfert de 2 électrons .

Ainsi on peut proposer :



Les espèces radicalaires étant très réactives, on peut effectivement envisager **d'appliquer l'AEQS** à l'intermédiaire pyrH, ce qui se traduira par une concentration indépendante du temps .

Q22. Dire que l'étape 3 est rapide revient à dire que cette étape est pratiquement instantanée et de ce fait, la vitesse de formation de pyrH₂ peut s'identifier à la vitesse de formation de pyrH⁻.

L'étape 3 est alors plus rapide que l'étape 2 .

Remarque : rigoureusement l'étape 3 est plus rapide que l'étape 2 se traduit rigoureusement par $v_3 \gg v_2$, ce qui n'est pas le cas puisqu'en fait on applique l'AEQS à pyrH⁻ et on écrit $v_3 = v_2$.

Le mot le plus juste est « facile », c'est-à-dire $k_3 \gg k_2$

Facile, difficile se rapportent aux constantes de vitesse

Rapide, lent se rapportent aux vitesses

Q23. Conformément à la réponse à la question Q16, on a

$$v = v_{\text{consommation}}(\text{Eu}^{2+}) = 2 v_{\text{formation}}(\text{pyrH}_2)$$

$$\text{Compte tenu de ce qui précède : } v = 2 v_{\text{formation}}(\text{pyrH}^-) \quad \text{soit } v = 2v_2 = 2k_2 [\text{Eu}^{2+}][\text{pyrH}^-]$$

L'application de l'AEQS à pyrH s'écrit $\frac{d[\text{PyrH}]}{dt} \approx 0$ or $\frac{d[\text{PyrH}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$
 D'où $k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{pyr}][\text{H}^+] = (k_{-1}[\text{Eu}^{3+}] + k_2[\text{Eu}^{2+}]) [\text{pyrH}]$

On obtient bien :

$$v = 2k_2k_1 \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2[\text{pyr}][\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}] + k_2[\text{Eu}^{2+}]} \quad (R1)$$

Q24. Si on n'introduit pas initialement Eu^{3+} ,
 au tout début de réaction, on peut négliger $[\text{Eu}^{3+}]$ devant $[\text{Eu}^{2+}]$,

$$\text{d'où } v \approx 2k_2k_1 \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2[\text{pyr}][\text{H}^+]}{k_2[\text{Eu}^{2+}]} = 2k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{pyr}][\text{H}^+] \quad : \text{ordre 1 par rapport à } \text{Eu}^{2+}$$

En fin de réaction, on peut au contraire négliger $[\text{Eu}^{2+}]$ par rapport à $[\text{Eu}^{3+}]$

$$\text{d'où } v \approx 2k_2k_1 \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2[\text{pyr}][\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}]} \quad : \text{ordre 2 par rapport à } \text{Eu}^{2+}$$

Entre les 2, la vitesse vérifie la relation établie à la question Q23 : il ne s'agit pas d'un « monome de concentrations » : la vitesse n'admet pas d'ordre.

Si les ions Eu^{3+} sont initialement introduits en excès, à tout instant on peut faire l'approximation :

$$v \approx 2k_2k_1 \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2[\text{pyr}][\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}]_0} \quad : \text{ordre 2 par rapport à } \text{Eu}^{2+}$$

Q25. Les conditions retenues pour le suivi cinétique, permettent d'utiliser la dernière expression de la vitesse sous la forme $v = k_{\text{app}} [\text{Eu}^{2+}]^2$ avec $k_{\text{app}} = 2k_2k_1 \frac{[\text{pyr}]_0[\text{H}^+]_0}{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}]_0}$

$$\text{A.N. } \frac{[\text{pyr}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{Eu}^{3+}]_0} = \frac{0,1 \cdot 0,45}{0,1} = 0,45 \text{ molL}^{-1} \quad \text{et } k_{\text{app}} = 783$$

$$\frac{k_2k_1}{k_{-1}} = 870 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$$

Cas où l'acide pyruvique est en défaut

Q26. Compte tenu des conditions décrites, la relation (R1) peut se récrire :

$$v \approx 2k_2k_1 \frac{[\text{Eu}^{2+}]_0^2 [\text{pyr}][\text{H}^+]_0}{k_2[\text{Eu}^{2+}]_0} = 2k_1 [\text{Eu}^{2+}]_0 [\text{H}^+]_0 [\text{pyr}]$$

Ceci est bien conforme aux indications.

De plus, on a alors $v = v_1$: l'ECD est l'étape 1.

Q27. On a $k_{\text{app}}' = 2k_1 [\text{H}^+]_0 [\text{Eu}^{2+}]_0$

$$\text{d'où } k_1 = 4640 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$$

$$\frac{k_2k_1}{k_{-1}} = 870 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$$

$$\text{d'où } \frac{k_2}{k_{-1}} = 0,188$$

Complexes de l'euporium

Q28. Schémas de Lewis : le nombre total d'électrons d'avalence (de doublets) doit être indiqué

Espèce	H ₂ O ₂	O ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ONOO ⁻
Nombre d'électrons de valence / Nombre de doublets	2*1+ 2*6 = 14 7	2*6 + 1 = 13 6 + 1 électron	5 + 3*6 + 1 = 24 12	12
Structure de Lewis	H— $\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{H}$	$\ominus \overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \circ$	$\ominus \overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}$ $\ominus \overset{\ominus}{\text{O}} $	$\overset{\ominus}{\text{O}}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \ominus$

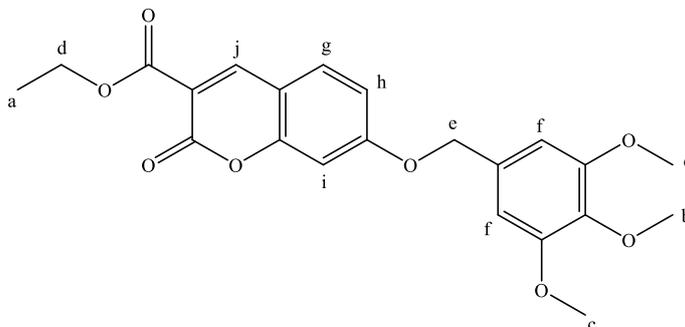
Q29. La transformation décrite est une réaction de substitution nucléophile pour laquelle

Le dérivé bromé 2 est le substrat

K₂CO₃ a des propriétés basiques permettant d'activer la nucléophilie du composé 1

CH₃CN est le solvant .

Q30. Spectre RMN¹H



Q31. Le protocole expérimental doit être complété selon :

XXX : extraite **YYY : lavée**

Q32. La solution acide permet de réaliser l'étape 2 , c'est-à-dire de transformer quantitativement l'ion carboxylate en acide carboxylique . Pour cela , il faut se placer à un pH situé dans le domaine de prédominance de l'acide c'est-à-dire $\text{pH} < \text{pK}_a - 1 = 3 \text{ à } 4$

A $\text{pH} = 1$, l'acide carboxylique serait encore plus majoritaire mais ce pH conduirait également à la protonation des atomes d'oxygène des fonctions étheroxyde et ils pourraient évoluer vers le dérivé chloré . En conclusion , un milieu trop acide n'est pas souhaitable .

L'acide permet également de neutraliser la soude introduite en excès : cf calcul suivant

Q33. Le calcul du rendement nécessite de connaître le réactif limitant .

$$n(3) = 177 \cdot 10^{-3} / 414 = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{HO}^-) = 1,7 \cdot 10^{-3} * 0,5 = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(4) = 137 \cdot 10^{-3} / 386 = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

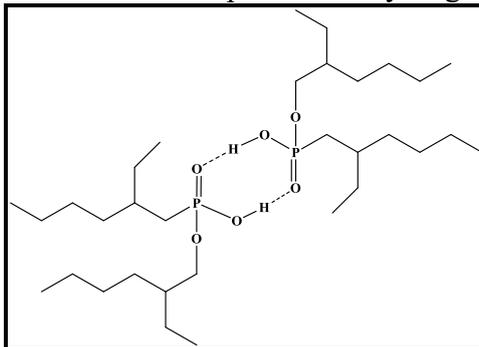
$$\text{Le rendement s'exprime selon } rdt = 100 \frac{\text{quantité de 3 obtenue}}{\text{quantité de 3 obtenue si réaction totale}} = 100 \frac{n(4)}{n(3)}$$

Rdt = 83 %

Séparation des terres rares

Q34. Les longues chaînes augmentent le caractère hydrophobe .

Q35. La dimérisation de RH est liée à l'association par liaison hydrogène .



► A comparer à la structure dimérique des acides carboxyliques

Q36. En phase aqueuse , RH se trouve sous la forme RH ou R^- , soit $C_{aq} = [RH_{(aq)}] + [R^-]$

Par ailleurs $K_a = \frac{[R^-][H_3O^+]}{[RH_{aq}]C^\circ}$ ou $\frac{[R^-]}{[RH_{aq}]C^\circ} = K_a \frac{C^\circ}{[H_3O^+]}$

On en déduit $C_{aq} = [RH_{aq}] \left(1 + \frac{C^\circ}{[H_3O^+]} K_a \right)$ (R2)

Q37. En phase organique , RH peut se trouver sous la forme RH_{org} , $(RH)_{2(org)}$; on a alors $C_{org} = [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}]$

Par ailleurs $K_P = \frac{[RH_{(org)}]}{[RH_{(aq)}]}$ et $K_{dim} = \frac{[(RH)_{2(org)}]C^\circ}{[RH_{(org)}]^2}$

Enfin , $pH < 2$ se situe dans le domaine où RH est majoritaire par rapport à R^- : $C_{aq} \approx [RH_{(aq)}]$

On obtient alors :

$$D_{RH} = \frac{[RH_{(org)}] + 2[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(aq)}]} = \frac{[RH_{(org)}]}{[RH_{(aq)}]} + 2 \frac{[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(aq)}]} = K_P + 2 \frac{[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(org)}]^2} \frac{[RH_{(org)}]^2}{[RH_{(aq)}]}$$

$$D_{RH} = K_P + 2K_{dim}K_P^2 \frac{[RH_{(aq)}]}{C^\circ}$$

Soit finalement $D_{RH} = K_P + 2K_{dim}K_P^2 \frac{C_{(aq)}}{C^\circ}$ (R3)

Q38. On a $B = K_P$ et $A = 2K_{dim}K_P^2$ soit $K_P = 178 = 1,8 \cdot 10^2$ et $K_{dim} = 2,2 \cdot 10^4$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre K_{dim} , on peut considérer que la dimérisation est quantitative , ce qui revient à négliger RH_{org} devant $(RH)_{2(org)}$

Par ailleurs , d'après la valeur de K_P , on a $[RH_{(aq)}] = 5,6 \cdot 10^{-3} [RH_{(org)}]$

Soit finalement $[RH_{(aq)}] \ll [RH_{(org)}] \ll [(RH)_{2(org)}]$.

On en déduit $C_{org} = [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}] \approx 2 [(RH)_{2(org)}]$

$$C_R = [RH_{(aq)}] + [R^-(aq)] + [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}] \approx [RH_{(aq)}] + 2 [(RH)_{2(org)}]$$

$$C_R \approx 2 [(RH)_{2(org)}]$$

En conclusion $[(RH)_{2(org)}] = C_R / 2$ et $C_{org} \approx C_R$: le ligand reste en totalité en phase organique (il n'y a pas de transfert de ligand vers la phase aqueuse)

Q39. Conformément à ce qui précède, pour que le ligand ne se trouve qu'en phase organique, il faut se placer dans les conditions de pH décrites, **c'est-à-dire pH < 2**.

Par ailleurs, une façon de déplacer la réaction (E4) dans le sens direct consiste à introduire un des réactifs en excès : il est préférable d'introduire le ligand RH en excès.

On note M_{org} le complexe $MR_3(RH)_3$

La grandeur D_M est définie selon $D_M = \frac{[M_{org}]}{[M^{3+}]}$

D'autre part : $K_{ex M} = \frac{[M_{org}][H^+]^3}{[M^{3+}][(RH)_{2(org)}]^3} = \frac{D_M[M^{3+}][H^+]^3}{[M^{3+}][(RH)_{2(org)}]^3}$

On retrouve l'expression donnée dans l'énoncé :

$\text{Log}(K_{ex M}) = \text{log}(D_M) + 3 \text{log}\left(\frac{[H^+]}{c^\circ}\right) - 3 \text{log}\left(\frac{[(RH)_{2(org)}]}{c^\circ}\right)$

$$\text{Ou } \log(D_M) = \text{Log}(K_{ex M}) + 3 \text{pH} + 3 \log\left(\frac{[(RH)_{2(org)}]}{c^\circ}\right) \quad (\text{R5})$$

Q40. En premier lieu, on peut vérifier que pour toutes les concentrations en acide nitrique utilisées, on a bien $\text{pH} < 2$ ($[H^+] > 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$)

En abscisse les valeurs de $\log\left(\frac{[(RH)_{2(org)}]}{c^\circ}\right)$ sont bien compatibles avec $[(RH)_{2(org)}] = C_R / 2$

La grandeur $\log D_M - 3\text{pH}$ apparaît bien comme une fonction affine de $\log\left(\frac{[(RH)_{2(org)}]}{c^\circ}\right)$ **mais ce n'est pas tout a fait conforme au modèle puisque le coefficient directeur de la droite n'est pas rigoureusement égal à 3**.

De plus, pour un cation, toutes les droites devraient avoir la même ordonnée à l'origine, en d'autres termes, les droites devraient être confondues, ce qui n'est pas le cas.

Le métal le mieux extrait est celui pour lequel la valeur de D_M est la plus élevée dans les mêmes conditions de pH et de C_R : il s'agit de **l'yttrium**.

Q41. La constante d'extraction se déduit de l'ordonnée à l'origine des droites portées sur le graphe.

Pour un cation, on assimilera la valeur de la constante à la valeur moyenne des valeurs déterminées pour chacun des pH envisagés.

A.N : pour $M = Y$, ordonnée à l'origine 1 : $\log K_{ex Y} = 1$ et

$$\boxed{K_{ex,Y} = 10}$$

Pour $M = Eu$, ordonnée à l'origine -1,4 : $\log K_{ex,Eu} = -1,4$

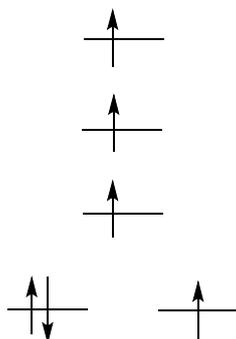
$$\boxed{K_{ex,Eu} = 3,9 \cdot 10^{-2}}$$

Troisième partie

Q42. Pour le fer la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit : $[18Ar] 4s^2 3d^6$

On en déduit la configuration électronique pour l'ion ferreux : $[18Ar] 4s^0 3d^6$

La répartition des 6 électrons d dans les orbitales en respectant la condition « occupation d'un maximum d'orbitales disponibles » est la suivante :

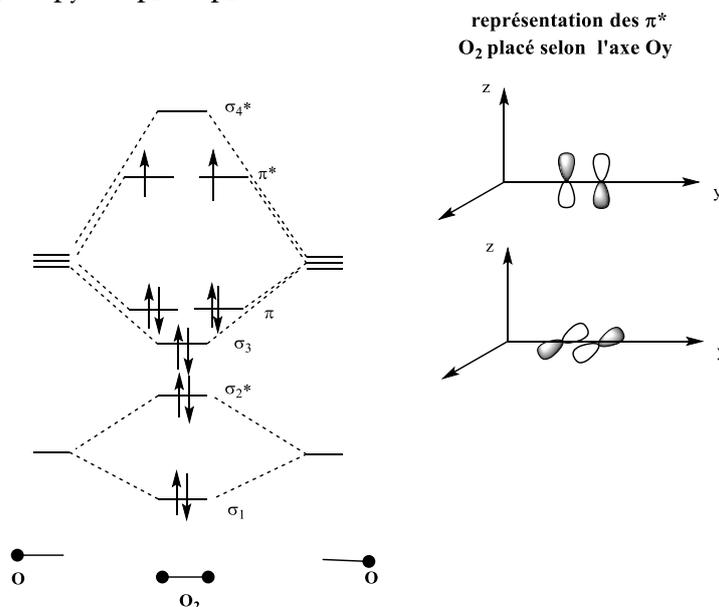


On observe des électrons célibataires : le complexe FeL_5^{2+} est **paramagnétique** .

Q43. Deux orbitales ne peuvent interagir que si

- leur recouvrement n'est pas nul
- leur écart d'énergie est faible

Q44. Cf cours : l'écart d'énergie entre 2s et 2p est trop grand pour que ces orbitales puissent interagir . Ainsi pour la molécule de dioxygène , on n'a pas d'interaction s-p . On n'observe que des interactions entre orbitales identiques , c'est-à-dire

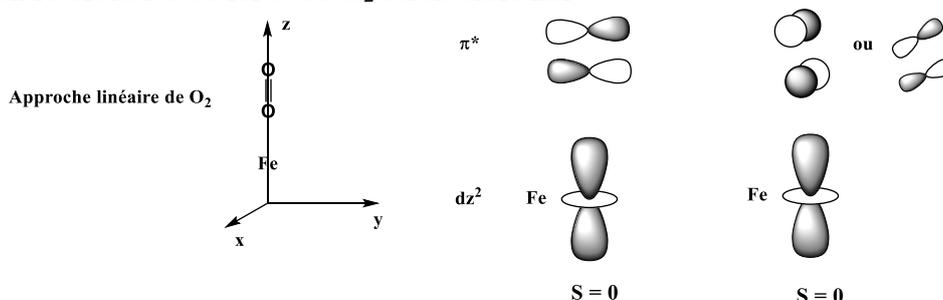


Le dioxygène a $2 * 6 = 12$ électrons , la répartition sur les OM est indiquée ci-dessus .

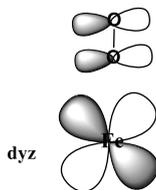
Q45. Le diagramme du complexe oxy-hémoglobine ne prend en compte que deux orbitales π^* pour le dioxygène : on suppose qu'il s'agit des deux dernières orbitales occupées : orbitales de symétrie π et anti-liantes .

Ce diagramme ne fait apparaître que deux interactions entre les orbitales du complexe FeL_5^+ et le dioxygène , ces interactions impliquant les orbitales dz^2 et dxz ou dyz du fer .

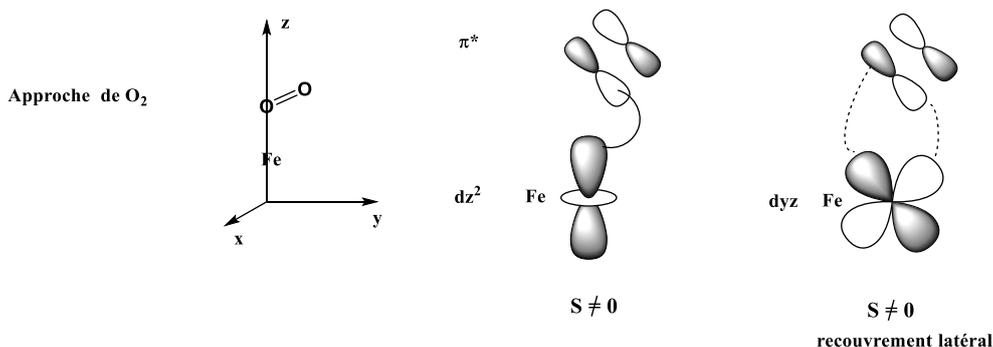
L'existence d'interaction avec dz^2 montre que le dioxygène ne se coordonne pas linéairement selon l'axe z : le recouvrement entre orbitales du fer et de O_2 serait alors nul :



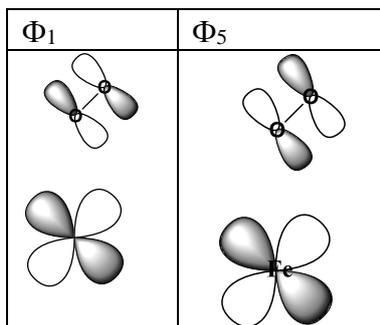
Certes pour l'approche linéaire , une interaction peut être envisagée entre dyz et π^* mais le recouvrement est latéral . Or pour qu'il y ait coordination il faut un recouvrement axial entre les orbitales du métal et du ligand.



Le mode de coordination indiqué sur la figure 9 est compatible avec une interaction entre dz^2 et π^* selon un recouvrement pratiquement axial et on conserve le recouvrement pseudo-latéral entre dyz et π^*



Ainsi Φ_1 et Φ_5 résultent de l'interaction entre dyz et π^* , Φ_1 résulte du recouvrement en phase et Φ_5 du recouvrement en opposition de phase.



Q46. Pour être π -accepteur un ligand doit avoir une orbitale non occupée donnant lieu à un recouvrement latéral avec une orbitale d du métal et cette orbitale doit être plus haute en énergie que les orbitales d. Ces conditions sont réunies pour l'interaction $dyz-\pi^*$

Q47. L'interaction liée au caractère π -accepteur conduit à un transfert d'électron du métal vers le ligand, et dans le cas du dioxygène ce transfert se traduit par un « peuplement » d'orbitales anti-liantes, ce qui a pour effet de diminuer la force de la liaison entre les deux atomes d'oxygène. En conséquence, si tel est le cas, on doit observer

σ (O-O dans l'oxyhémoglobine) < σ (O-O dans O_2) : ce qui est bien le cas

Q48. Soit x_S le pourcentage de l'énantiomère S (majoritaire), l'ee s'exprime selon $ee = 100(x_S - x_R)$ et $x_R = 1 - x_S$

Il vient alors : $ee = 100(2x_S - 1)$

A.N $ee = 79$, $x_S = 89,5\%$

Q49. Dans le complexe, l'iridium est au degré d'oxydation + I.

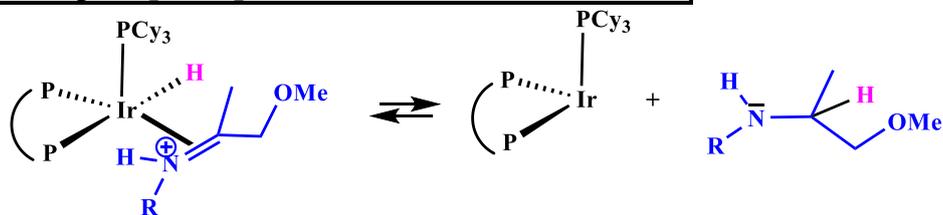
Le nombre total d'électrons de valence de l'iridium dans le complexe est $(9-1) + 4 * 2 = 16$

Ainsi, pour atteindre la stabilité, le complexe peut effectivement fixer 2 électrons.

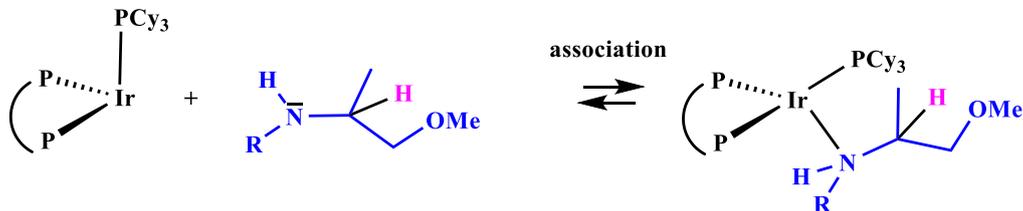
Q50. Sans ambiguïté, **l'étape d'addition oxydante est l'étape 1 : addition oxydante de H₂**.

Pour déterminer quelle est l'étape d'élimination réductrice, on revient aux caractéristiques : diminution du degré d'oxydation de l'iridium, réaction inverse d'une addition oxydante.

C'est au **cours de l'étape 3 que se produit l'élimination réductrice :**



Mais le composé azoté libéré s'associe au complexe métallique dont la sphère de coordination est largement incomplète



Q51. 1 gramme de précurseur contient $1 / 805 = 1,24 \cdot 10^{-3}$ mol

M : C₁₂ H₂₁ NO, 195 gmol⁻¹

1 cycle catalytique produit 1 mole de M et nécessite 1 mole de précurseur.

En une heure sont réalisés 2 millions de cycles, par conséquent on forme $1,24 \cdot 10^{-3} * 2 \cdot 10^6 = 2480$ moles de M, soit une masse de $2480 * 195 = 483600$ g, ce qui montre l'efficacité du catalyseur !