

La ruée vers l'or : un métal pour la catalyse de demain ?

1. Donner l'origine du symbole « Au » de l'élément chimique or. Énoncer les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

« Au » vient du latin « Aurum »

- Règle de Klechkowski : Le remplissage des orbitales se fait par ordre de $(n+l)$ croissant. Si $(n+l)$ identiques, on commence par le plus petit n .
 - Règle de Hund : Lorsqu'on doit placer des électrons sur des orbitales dégénérées, on les place de manière à avoir le maximum de spins parallèles.
 - Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) . Donc une orbitale ne peut pas contenir plus de deux électrons, de spins opposés.
2. Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique. Proposer une explication de l'irrégularité observée dans sa configuration électronique.

Au : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ On a $Z_{\text{Xe}} = 54$ donc $Z_{\text{Au}} = 54 + 14 + 10 + 1 = 79$

Donc **Période 6 – colonne 11 – bloc d**.

La configuration électronique attendue d'après le remplissage de Klechkowski serait : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^2$.

La configuration électronique effectivement observée maximise la stabilité car la sous-couche 5d est saturée.

3. Identifier, en précisant la définition, les électrons de valence de l'or et proposer, en justifiant le raisonnement, un des degrés d'oxydation stable de l'or.

Au : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ (électrons de cœur en gras, les autres sont ceux de valence)

Définition : **Les électrons de valence** sont ceux qui peuplent la couche de plus grand nombre principal n ainsi que ceux qui peuplent les sous-couches en cours de remplissage.

Pour avoir toutes ses sous-couches saturées, l'or aura tendance à perdre un électron : il sera au degré +1.

4. Expliquer, en s'appuyant sur un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal « très dense ».

Maille cristalline cfc :

- Population de la maille : $Z_{\text{Au}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$.
- Condition de tangence selon la diagonale d'une face : $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot R_{\text{Au}}$
- Masse volumique : $\rho_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z_{\text{Au}} \cdot M_{\text{Au}}}{a^3 \cdot N_A}$

En exprimant V_{maille} et le paramètre de maille a en fonction de R_{Au} , on trouve : $\rho_{\text{Au}} = \frac{Z_{\text{Au}} \cdot M_{\text{Au}} (\sqrt{2})^3}{4^3 \cdot R_{\text{Au}}^3 \cdot N_A}$

AN : $\rho_{\text{Au}} = \frac{4 \cdot 0,197 \cdot 2 \cdot \sqrt{2}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4^3 \cdot (144 \cdot 10^{-12})^3}$ soit : **$\rho_{\text{Au}} = 1,94 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$** >> 1000 donc l'or est un métal très dense.

5. Attribuer les domaines A, B, C, D à chaque espèce chimique en justifiant la démarche. Préciser quels sont les domaines d'existence et ceux de prédominance.

n.o. de Au dans : Au(s) : 0 AuO₂(s) : +IV Au³⁺ : +III Au(OH)₃(s) : +III

Principe d'attribution des domaines :

- Plus le n.o. est grand, plus l'espèce est oxydée, plus le potentiel E est élevé.
- Plus l'espèce est basique, plus le pH est grand.

On en déduit : A : AuO ₂ (s)	B : Au ³⁺	C : Au(OH) ₃ (s)	D : Au(s)
---	----------------------	-----------------------------	-----------

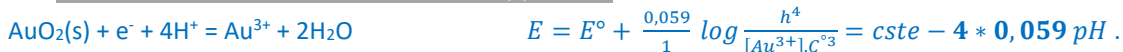
A, C et D sont des domaines d'existence.

B est un domaine de prédominance.

6. Retrouver par le calcul :

- la pente de la frontière entre les domaines A et B,
- l'équation de la frontière entre les domaines B et C,
- le potentiel standard du couple Au³⁺(aq) / Au(s).

- Pente de la frontière A/B : frontière AuO₂(s) / Au³⁺ :



On en déduit une pente de **-0,236 Volt / unité de pH**

- Equation de la frontière B/C : frontière Au³⁺ / Au(OH)₃(s)



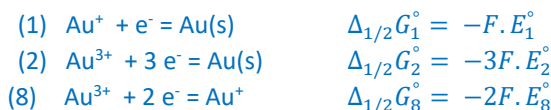
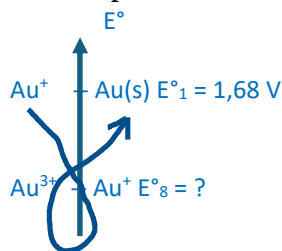
A la frontière : $K_s = [\text{Au}^{3+}]_f \cdot [\text{HO}^-]^3_f \Leftrightarrow [\text{HO}^-]_f = \left(\frac{K_s}{[\text{Au}^{3+}]_f} \right)^{1/3}$ avec $[\text{Au}^{3+}]_f = C^{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 AN : $[\text{HO}^-]_f = 10^{-13,8} \text{ mol.L}^{-1}$ Donc **pH_f = 0,2**

- Potentiel standard de Au³⁺ / Au(s) : E₂ :



A la frontière : $E_f = E_2^\circ + \frac{0,059}{3} \log \frac{C^{\text{tra}}}{C^\circ} \Leftrightarrow E_2^\circ = E_f - \frac{0,059}{3} \log 10^{-4}$
 On lit sur le diagramme E_f = 1,42 V donc **E₂° = 1,50 V**

7. Justifier par un raisonnement quantitatif que l'espèce Au⁺(aq) n'apparaît pas sur ce diagramme.



Loi de Hess : On a (8) = (2) - (1)

$$\text{Donc } \Delta_{1/2} G_8^\circ = \Delta_{1/2} G_2^\circ - \Delta_{1/2} G_1^\circ$$

$$\text{Et : } E_8^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2}$$

$$\text{AN : } E_8^\circ = 1,41 \text{ V}$$

On en déduit que Au⁺ a deux domaines de prédominance disjoints : il se dismute.

Equation de la réaction : $3 \text{Au}^+ = \text{Au}^{3+} + 2 \text{Au(s)}$ pour 2 électrons échangés : $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,059} (E_1^\circ - E_8^\circ)} = 10^{9,2}$
 pour 1 électron échangé : $K^{\circ'} = 10^{4,6} \rightarrow$ **transfo quantitative.**

Au⁺ n'est pas stable dans l'eau et n'apparaît pas dans le diagramme.

8. Dédurre de ce diagramme qu'il n'est pas possible d'obtenir de l'or dissous dans l'eau sans ajout de ligand.

Si on trace les droites de l'eau : **E = 1,23 - 0,06 pH** et **E' = -0,06 pH**, on remarque que seule l'espèce Au(s) a un domaine commun avec H₂O. Il n'est donc pas possible d'obtenir de l'or dissout dans l'eau sans ajout de ligand.

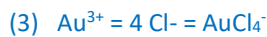
9. Identifier les espèces correspondant à chaque domaine.

n.o. de Au dans : Au(s) : 0 AuO₂(s) : +IV AuCl₄⁻ : +III Au(OH)₃(s) : +III

On en déduit : A' : AuCl ₄ ⁻ (s)	B' : AuO ₂ (s)	C' : Au(OH) ₃ (s)	D' : Au(s)
--	---------------------------	------------------------------	------------

10. Exprimer à l'aide des données et calculer le potentiel standard du couple AuCl₄⁻(aq) / Au(s).





$$\Delta_{1/2} G_2^\circ = -3F \cdot E_2^\circ$$

$$\Delta_r G_3^\circ = -RT \cdot \ln \beta_4$$

Loi de Hess : (1) = (2) - (3) donc $\Delta_{1/2} G_6^\circ = \Delta_{1/2} G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ$

On trouve : $E_6^\circ = E_2^\circ - \frac{RT}{3F} \cdot \ln 10 \cdot \log \beta_4$

AN : $E_6^\circ = 0,99 \text{ V}$

11. Déterminer le point d'intersection des droites (a) et (b).

Equation de la droite (a) : $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Equation de la droite (b) : $E' = 0,92 \text{ V}$ d'après le diagramme

Rm : Si on essaie de retrouver 0,92 V par le calcul :

$$\text{AuCl}_4^- = 3 \text{ e}^- = \text{Au(s)} + 4 \text{ Cl}^- \quad E = E_6^\circ + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{AuCl}_4^-] \cdot \text{C}^{\circ 3}}{[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\text{A la frontière : } E = E_6^\circ + \frac{0,059}{3} \log \frac{10^{-2} \cdot \text{C}^{\circ 3}}{2^4} = 0,92 \text{ V}$$

On en déduit le pH d'intersection des deux droites en égalisant les deux équations de droite : $\text{pH}_1 = 5,17$

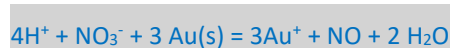
12. Conclure sur la stabilité de l'or (III) dans l'eau en présence d'ions chlorure.

On en déduit que grâce aux ligands Cl^- , Au(III) est stable dans l'eau pour $\text{pH} < \text{pH}_1$.

13. Expliquer par un raisonnement quantitatif pourquoi l'eau régale, un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, permet d'éliminer toutes traces d'or métal, alors que les deux acides, utilisés séparément, en sont incapables

- Dans l'acide chlorhydrique, les espèces présentes au départ sont : H^+ , Cl^- , Au(s) . → rien ne se passe.
- Dans l'acide nitrique, on a : H^+ , NO_3^- , Au(s) .

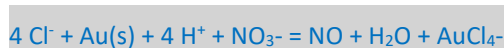
La RP est :



Transformation défavorisée thermodynamiquement

$$K^\circ = 10^{\frac{3}{0,059}(E_5^\circ - E_1^\circ)} = 10^{-36} \text{ pour 3 e- échangés}$$

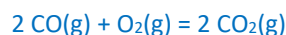
- Dans l'eau régale, Au(s) intervient dans le couple $\text{AuCl}_4^- / \text{Au(s)}$ grâce à la présence des ions Cl^- .
On a :



$$K^{\circ'} = 10^{\frac{3}{0,059}(E_5^\circ - E_6^\circ)} = 10^{-1,5} \text{ pour 3 e- échangés}$$

On a $K^{\circ'} \gg K^\circ$ Dans l'eau régale, la dissolution de Au(s) est nettement moins défavorisée.

14. Ecrire l'équation de la réaction (équation de réaction (1)) qui modélise l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone avec un nombre stœchiométrique de valeur égale à -1 pour le dioxygène.



15. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation d'un composé à une température T .

$\Delta_f H^\circ(T)$: Enthalpie standard de la réaction associée à la formation d'1 mole de ce composé ($\nu_i = +1$) à partir des éléments qui le constituent pris dans leur état standard de référence., à la température T .

16. Calculer, moyennant une hypothèse à préciser, la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ de cet équilibre à la température de 400°C .

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$ $= 2 \cdot \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ(T) - \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ(T) - 2 \cdot \Delta_f H_{CO(g)}^\circ(T)$
 $= 2 \cdot (-393,5) - 0 - 2 \cdot (-110,6)$
 $= -565,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ **Transformation exothermique**

Par définition : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) = 2 \cdot S_{m,CO_2(g)}^\circ(T) - S_{m,O_2(g)}^\circ(T) - 2 \cdot S_{m,CO(g)}^\circ(T)$
 $= 2 \cdot 213,7 - 204,8 - 2 \cdot 197,6$
 $= -172,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ **Le désordre diminue.**

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont indépendants de la température (pas de changement d'état).

A 400°C (673 K) : $\Delta_r G^\circ(673 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -449,6 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

$K^\circ(673 \text{ K}) = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}}$ AN : $K^\circ(673 \text{ K}) = 7,9 \cdot 10^{34}$ **Transformation quantitative**

17. Exprimer α à l'équilibre en fonction de la constante d'équilibre K° , de P° , pression standard, et de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} à l'équilibre. Calculer α à 400 °C et commenter. L'expérience montre que le taux de conversion mesuré expérimentalement en fin de réaction est bien plus faible que celui qui a été calculé : proposer une explication.

(mol)	2 CO(g) +	O ₂ (g) =	2 CO ₂ (g)	N ₂ (g)	n _{tot gaz}
t ₀	n	n ₁	0	4n ₁	5n ₁ + n
t	n - 2ξ	n ₁ - ξ	2ξ	4n ₁	5n ₁ + n - ξ

- $\alpha = \frac{2\xi}{n_0} = \frac{2\xi}{n_0 - 2\xi + 2\xi} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}}$
- A l'équilibre : $K^\circ = Q_r \text{ eq} = \frac{(P_{CO_2})_{eq}^2 \cdot P^\circ}{(P_{CO})_{eq}^2 \cdot (P_{O_2})_{eq}} \Leftrightarrow \frac{(P_{CO_2})_{eq}}{(P_{CO})_{eq}} = \sqrt{\frac{K^\circ \cdot (P_{O_2})_{eq}}{P^\circ}}$
- En remplaçant dans l'expression de α_{eq} :

$$\alpha_{eq} = \frac{1}{\frac{(P_{CO})_{eq}}{(P_{CO_2})_{eq}} + 1} = \frac{1}{\sqrt{\frac{K^\circ \cdot (P_{O_2})_{eq}}{P^\circ}} + 1} \quad \text{donc} \quad \alpha_{eq} = \frac{\sqrt{K^\circ \cdot (P_{O_2})_{eq}}}{\sqrt{P^\circ} + \sqrt{K^\circ \cdot (P_{O_2})_{eq}}}$$

Ou $K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$ (à l'équilibre)

On calcule α_{eq} à 400°C en prenant $K^\circ = 7,9 \cdot 10^{34}$.

On considère $P_{O_2eq} = 0,2 \text{ bar}$ car il est en grand excès donc sa quantité initiale est peu modifiée et

On trouve $\alpha_{eq} = 1$. La transformation est donc quantitative

Expérimentalement, il est plus faible car la cinétique bloque → nécessité d'un catalyseur.

18. Justifier, en raisonnant sur l'enthalpie libre de réaction, l'influence sur le taux de conversion d'un ajout de diazote à 298 K et sous pression totale fixée.

Si on ajoute du diazote : K° non modifié (car ne dépend que de T).

On a $Q_r = \frac{(P_{CO_2})_{eq}^2 \cdot P^\circ}{(P_{CO})_{eq}^2 \cdot (P_{O_2})_{eq}} = \frac{x_{CO_2}^2 \cdot P^\circ}{x_{CO}^2 \cdot x_{O_2} \cdot P} = \frac{n_{CO_2}^2 \cdot n_{tg} \cdot P^\circ}{n_{CO}^2 \cdot n_{O_2} \cdot P}$

- Au départ, il y a équilibre chimique : $Q_r = K^\circ$ et $\Delta_r G = 0$
- Modification de l'équilibre : $n(N_2)$ augmente donc n_{tg} augmente donc Q_r augmente.

On a alors $Q_r' > K^\circ$ et $\Delta_r G' = -RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r'} > 0$

Evolution sens indirect

19. Indiquer, en le justifiant, les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Discuter alors de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

- Meilleures conditions de T : $\Delta_r H^\circ < 0$.

D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

donc K° diminue quand T augmente.

La transformation est favorisée à basse T .

Travailler à basse T n'est pas de nature à favoriser la cinétique de la réaction : un catalyseur est utile.

- Meilleures conditions de P : $Q_r = \frac{x_{CO_2}^2 \cdot P^\circ}{x_{CO}^2 \cdot x_{O_2} \cdot P}$

donc si P augmente, Q_r diminue. Evolution sens direct.

La transformation est favorisée à haute P .

Travailler à basse température n'est pas de nature à favoriser la cinétique de la réaction → catalyseur utile.

20. Donner la composition en pourcentages en quantités de matières du mélange en sortie du réacteur.

Initialement, n mol de CO , $n/2$ mol de O_2 et $2n$ mol de N_2 .

A l'état final, le mélange contient :

- 0,85. n mol de CO_2 soit 27,6 % du mélange
- 0,15. n mol de CO soit 4,9 % du mélange
- 0,075. n mol de O_2 soit 2,4 % du mélange
- 2 n mol de N_2 soit 65,0 % du mélange

21. Calculer l'écart $\Delta T = T_S - T_E$ puis la température de sortie du mélange réactionnel T_S pour cette même valeur de α .

Premier principe de la thermodynamique pour une transformation isobare et adiabatique : $\Delta H = Q = 0$

L'enthalpie H est une fonction d'état, donc sa variation ΔH ne dépend pas du chemin suivi. On crée donc un chemin fictif :

- Première étape : combustion à T constante
- Deuxième étape : échauffement des gaz du mélange final

$$\frac{0,85}{2} \cdot n \cdot \Delta_r H^\circ + (0,85 \cdot n \cdot C_p(CO_2) + 0,15 \cdot n \cdot C_p(CO) + 0,075 \cdot n \cdot C_p(O_2) + 2n \cdot C_p(N_2)) \cdot (T_S - T_E) = 0$$

$$\Delta T = \frac{-\frac{0,85}{2} \Delta_r H^\circ}{0,85 \cdot C_p(CO_2) + 0,15 \cdot C_p(CO) + 0,075 \cdot C_p(O_2) + 2 \cdot C_p(N_2)} = \boxed{2,38 \cdot 10^3 \text{ K}} \text{ soit } \boxed{T_S = 3,06 \cdot 10^3 \text{ K}}$$

22. Déterminer la température de fusion de l'étain pur. Nommer le point de coordonnées ($x_{Sn} = 0,95$, $T = 217^\circ C$).

$$\boxed{T_{fus}^{Sn} = 232^\circ C.}$$

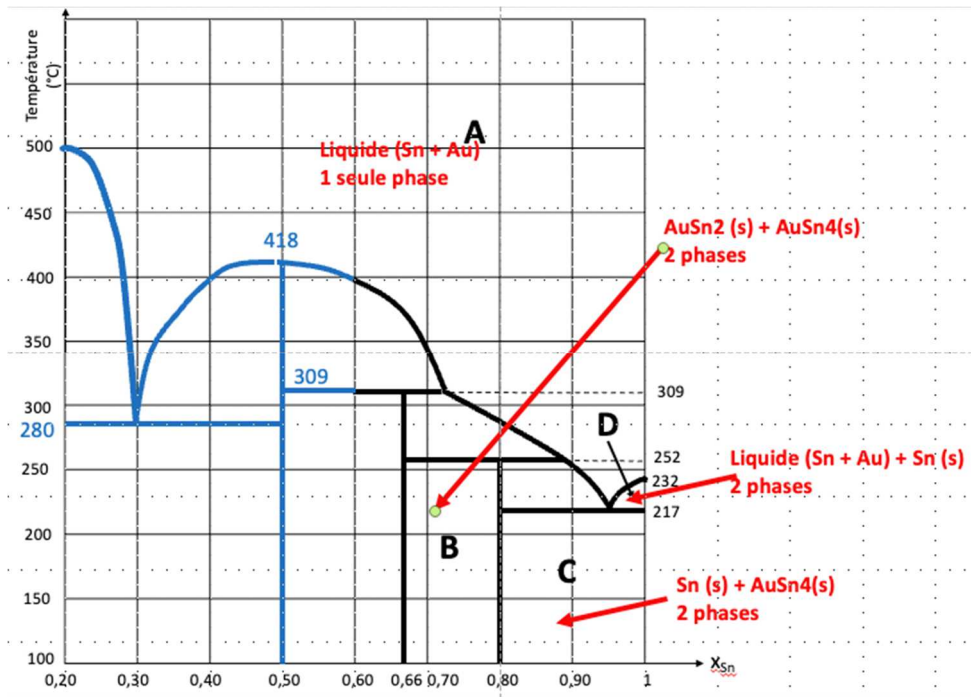
Point eutectique.

23. Indiquer ce que représente ce segment et déterminer la formule du composé correspondant.

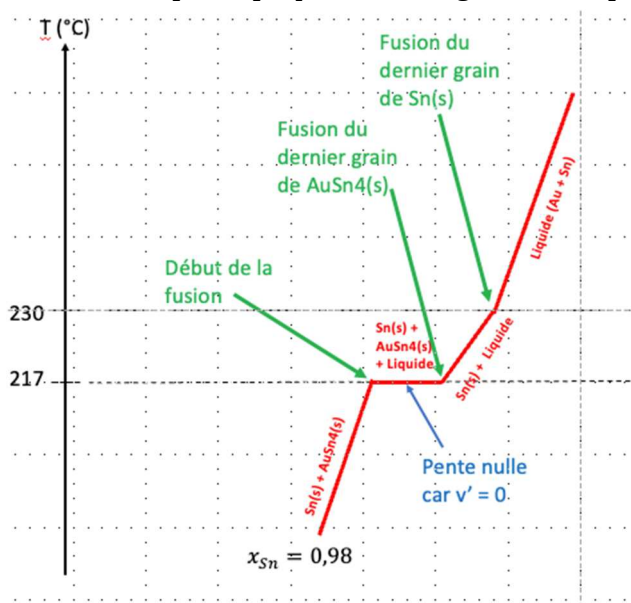
Segment vertical : existence composé défini. $x_{Sn} = 0,80$ donc $x_{Au} = 0,20$. Sa formule est : **$AuSn_4(s)$**

24. En expliquant la démarche, compléter le diagramme sur LE DOCUMENT RÉPONSE FOURNI EN ANNEXE et préciser la (ou les) nature(s) de la (ou des) phase(s) présente(s) dans chaque domaine numéroté A, B, C, D. On admet qu'il n'existe qu'un seul composé défini entre $x_{Sn} = 0,20$ et $x_{Sn} = 0,60$.

A	Liquide (Au + Sn)	1 seule phase
B	2 solides : $AuSn_2(s)$ et $AuSn_4(s)$	2 phases
C	2 solides : $Sn(s)$ et $AuSn_4(s)$	2 phases
D	Liquide (Au + Sn) et $Sn(s)$	2 phases



25. Un mélange contenant 98% d'étain en quantité de matière, est chauffé à puissance constante entre 100°C et 600°C. Décrire les phénomènes observés, et donner l'allure de la température observée au cours du temps. Expliquer les changements de pente éventuellement observés.

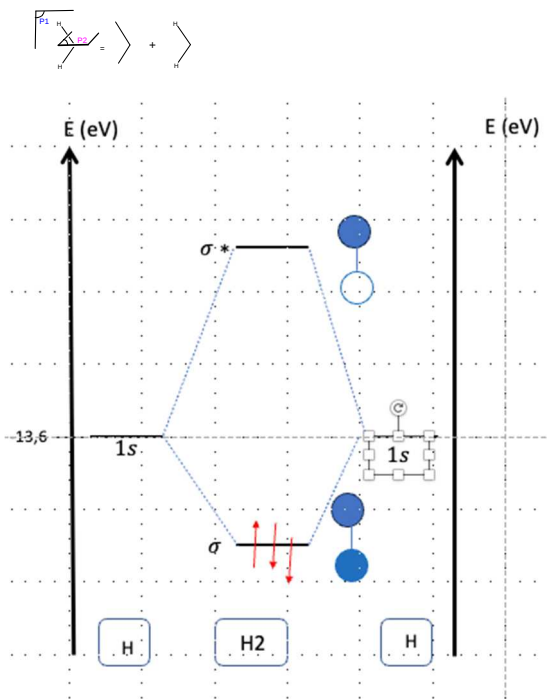


Le dernier domaine est plus pentu que l'avant dernier car la fusion est endothermique et donc une partie de la chaleur fournie par l'utilisateur est utilisée pour la transformation.

26. Proposer alors, en expliquant, un alliage Au-Sn qui possède les qualités requises pour la fabrication des MEMS.

Il faut, d'après l'énoncé, un matériau avec $250^{\circ}\text{C} < T_{\text{fus}} < 375^{\circ}\text{C}$. le composé qui correspond est l'eutectique avec $x_{\text{Sn}} = 0,29$. ($T_{\text{fus}} = 280^{\circ}\text{C}$)

27. Représenter sur un diagramme d'énergie les orbitales moléculaires du dihydrogène H_2 , en plaçant les atomes d'hydrogène selon l'axe y, comme indiqué dans la figure 5 ci-dessus. Préciser, en le justifiant, le type (sigma ou pi) et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.



28. Identifier, en expliquant, les orbitales de valence du carbone qui peuvent interagir avec chacune des orbitales moléculaires du fragment H_2 .

OA de valence de C à considérer : $1s^2 2s^2 2p^2$.

2 orbitales pour le fragment H + 4 orbitales pour le fragment C → On attend 6 OM.

	Fragment 1		Fragment 2			
	σ	σ^*	2s	2px	2py	2pz
P2 (xOz)	S	AS	S	S	AS	S
P1 (yOz)	S	S	S	AS	S	S

3 groupes :

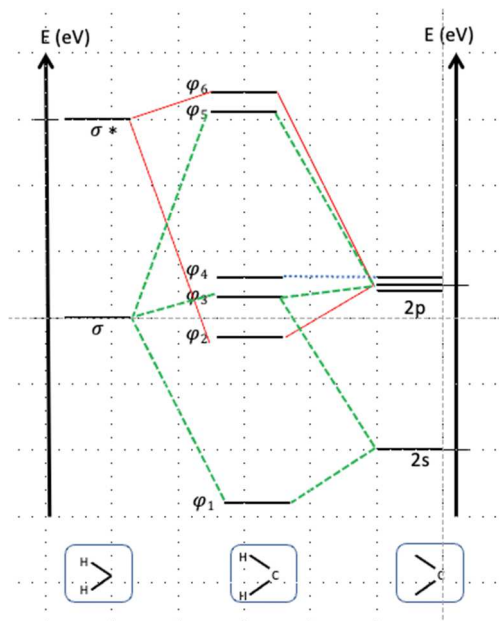
- | | | |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| • Groupe SS : σ , 2s, 2pz | Interaction à 3 OA | 3 OM |
| • Groupe AS – S : σ^* et 2py | Interaction à 2 OA | 2 OM : une liante et une anti-liante |
| • Groupe S – AS : 2px | 1 OM non liante | |

29. Effectuer le remplissage électronique du diagramme d'énergie des OM du fragment CH_2 en expliquant la démarche.

Nombre d'électrons à placer pour CH_2 : $4 + 1 + 1 = 6$ électrons.

On utilise les règles de Klechkowski, et Pauli : $(\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 (\varphi_3)^2$

30. Compléter le diagramme du fragment CH_2 en indiquant avec des pointillés, les orbitales à partir desquelles est obtenue chaque OM φ_i . Représenter schématiquement les OM φ_i non dessinées et préciser pour chacune des OM φ_i le caractère liant, antiliant ou non liant en justifiant les réponses.



D'après les dessins, φ_3 et φ_5 sont issues de la combinaison entre $2s$, $2p_z$, et σ (il manque la φ_1)

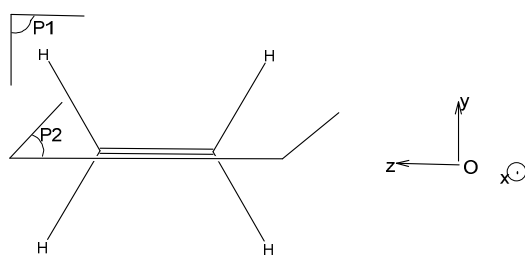
On en déduit que φ_4 est la non liante issue de $2p_x$ et que φ_2 et φ_6 sont issues de l'interaction entre σ^* et $2p_y$.

On a :

φ_1		Liante, polarisée sur C car très proche en énergie de la $2s$ (possède très peu de caractère $2p_z$)
φ_2		Liante, polarisée sur C
φ_3	Dessin fourni	Plutôt un caractère non liant (faiblement liante)
φ_4		Non liante
φ_5	Dessin fourni	Plutôt non liante (faiblement antiliante)
φ_6		Antiliante, polarisée sur les H

Les OM non représentées sont celles de cœur.

31. Montrer que l'analyse des symétries des orbitales de fragment de CH_2 conduit à envisager plusieurs interactions à plus de deux orbitales.



Considérons les symétries relatives aux plans 1 (yOz) et 2 (xOz).

Pour chacun des fragments, on a :

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6
P1	S	S	S	AS	S	S
P2	S	AS	S	S	S	AS

On distingue 3 groupes :

- Une combinaison à 6 orbitales : ϕ_1, ϕ_3 et ϕ_5 de chaque fragment
- Une combinaison à 4 orbitales : ϕ_2, ϕ_6 de chaque fragment
- Une combinaison à 2 orbitales : ϕ_4 de chaque fragment

32. Si on admet que le diagramme fourni en figure 7 est correctement décrit par des interactions à deux orbitales, identifier pour chaque OM ϕ_i de la figure, les orbitales dont elle est la combinaison. A chaque fois, indiquer si la combinaison a été faite en phase ou en opposition de phase.

	ϕ_1 avec ϕ_1	ϕ_2 avec ϕ_2	ϕ_3 avec ϕ_3	ϕ_4 avec ϕ_4	ϕ_5 avec ϕ_5	ϕ_6 avec ϕ_6
En phase	ϕ_1	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_6	x	X
En opposition de phase	ϕ_2	ϕ_5	x	ϕ_7	x	x

X : Les OM ne sont pas représentées sur le diagramme

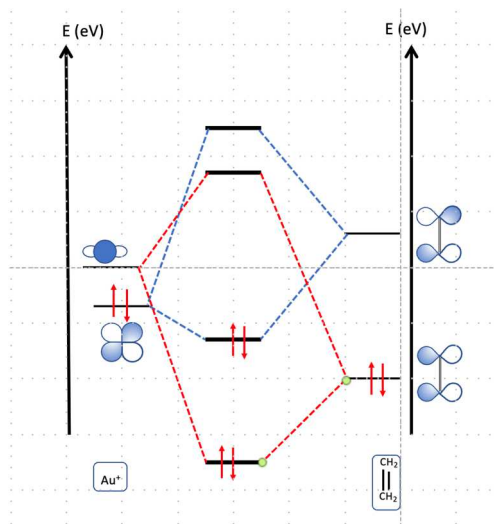
33. Justifier l'appellation de système π attribué aux OM ϕ_6 et ϕ_7 .

Ces OM sont obtenues par recouvrement latéral des OM ϕ_4 des fragments : appellation π .

34. Au regard de la configuration électronique de l'or (I), justifier qu'il n'est *a priori* pas possible d'envisager une interaction de donation entre les orbitales d de l'or et les orbitales frontalières d'un composé insaturé.

La configuration électronique de l'or (I) est en $5d^{10}$. Ses orbitales de valence sont **saturées** et il ne devrait pas y avoir d'interactions de donation avec un composé insaturé.

35. La coordination simplifiée de l'éthène avec Au^+ selon le modèle de Chatt-Dewar-Duncanson peut être schématisée comme dans la figure 9 ci-dessous. Reproduire ce diagramme en indiquant les interactions entre OA/OM qui justifient, d'une part, l'interaction de donation de l'éthène vers l'or et, d'autre part, celle de rétrodonation de l'or vers l'éthène. Justifier avec le schéma des orbitales. Caractériser les interactions formées par les termes sigma ou pi.

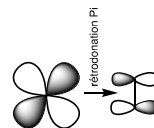


En bleu : interaction entre une orbitale pleine de l'or (HO) et une orbitale vide de l'éthène (BV) : c'est de la **rétrodonation**.

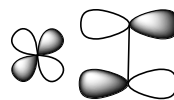
(transfert d'électrons du métal vers un ligand Pi-accepteur qui renforce la liaison métal -ligand)

On obtient :

- Une Pi liante :



- Une Pi antiliante :



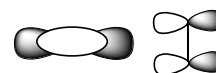
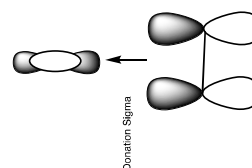
En rouge : interaction entre une orbitale pleine de l'éthène (HO) et une orbitale vide de l'or (BV) : c'est de la **donation**.

On obtient :

- Une Sigma liante :

Elle est plus développée sur le ligand mais présente un développement non nul sur le métal, signe du transfert d'électrons du ligand vers le métal.

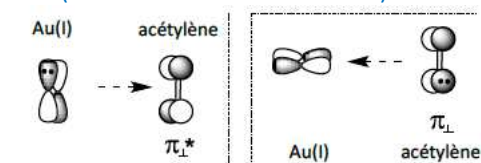
- Une Sigma antiliante :



Ici l'éthène est un ligand Sigma-donneur et Pi-accepteur.

36. Indiquer, en justifiant, si des interactions supplémentaires apparaissent par rapport à l'exemple de l'éthène.

Si l'on place l'alcyne verticalement, selon l'axe Oy comme on l'a fait pour l'éthène, on observe Deux interactions additionnelles doivent être considérées dans le cas de l'éthyne par rapport à l'éthène., car il possède une deuxième orbitale Pi pleine perpendiculaire à la liaison or-alcyne (interaction de donation) ainsi qu'une deuxième orbitale Pi* vide (interaction de rétrodonation)



37. Indiquer, en justifiant, l'effet de l'interaction de donation et celui de la rétrodonation sur la force de la liaison CC multiple. Justifier alors la phrase suivante, issue du mémoire de thèse de S. Miaskiewicz¹ : « La propriété de l'or la plus exploitée en catalyse à l'heure actuelle est sa forte

¹ Thèse : « Or et azacycles : vers la synthèse totale de molécules naturelles », soutenue en février 2017, à l'université de Strasbourg.

capacité à activer des liaisons de type alcène, allène, mais surtout alcyne, rendant celles-ci réactives face à l'addition de nucléophiles variés. »

L'interaction de donation, si elle renforce la liaison métal-ligand, **affaiblit la liaison CC multiple** car il y a transfert d'électrons d'une orbitale liante du dérivé éthylénique vers le métal.

Quant à l'interaction de rétrodonation, elle accroît la densité électronique sur une orbitale antiliante du ligand donc elle affaiblit aussi la liaison multiple.

Les dérivés éthyléniques coordonnés voient donc leur réactivité changer et peuvent alors subir l'attaque de nucléophiles comme cela est mentionné dans le passage indiqué.

38. Au regard des résultats du tableau 1, expliquer le terme « hydroamination » utilisé. Ecrire l'équation de réaction de l'hydroamination de l'éthène par l'ammoniac NH_3 . Conclure quant à l'intérêt de cette réaction du point de vue du respect de l'environnement.

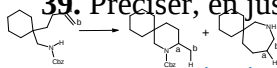
- Hydroamination : addition sur une double liaison d'un H et d'un N

- Hydroamination de l'éthène par NH_3 : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

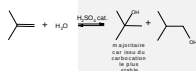
- Economie d'atomes : $EA = \frac{M_{\text{Produits}}}{\sum_i M_{\text{Réactifs}}} = 1$

très bien pour une chimie verte, pas de gâchis !

39. Préciser, en justifiant, le type de sélectivité relative aux exemples présentés dans le tableau.

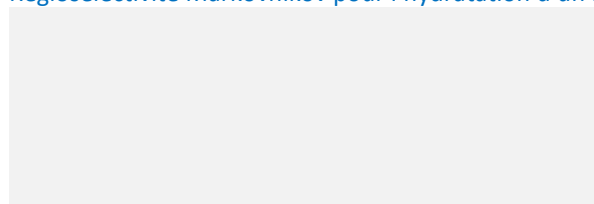


Les exemples du tableau illustrent une **régiosélectivité** : un isomère de constitution est obtenu majoritairement. Pour l'exemple 4 :



40. Les produits obtenus sont appelés « produits Markovnikov » dans la publication. Justifier et donner un exemple de réaction qui conduit à la même sélectivité.

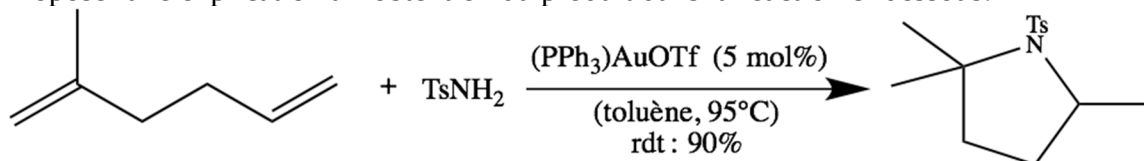
Régiosélectivité Markovnikov pour l'hydratation d'un alcène en milieu acide :



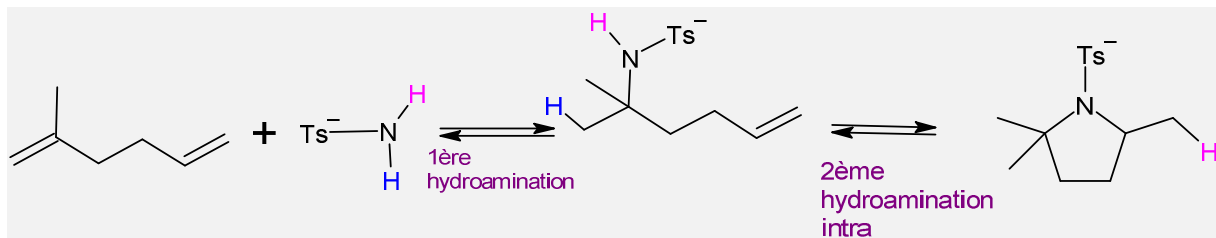
Sous contrôle cinétique : le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable. Finalement, dans la plupart des cas (hors stabilisation du carbocation par mésomérie), cela revient à une fixation du OH sur le C le plus substitué.

Pour l'hydroamination, si on envisage d'abord une protonation de l'alcène suivie d'une addition de l'atome N, on a alors fixation de N sur l'atome de C le plus substitué de la double liaison, d'où l'appellation de produits « Markovnikov ».

41. Proposer une explication à l'obtention du produit dans la réaction ci-dessous.

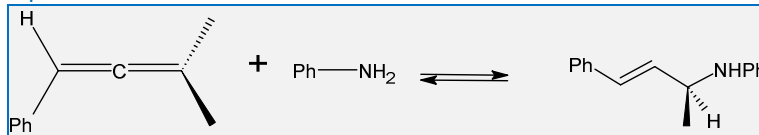


Il y a deux hydroaminations successives :



42. Ecrire l'équation de l'hydroamination d'un allène dans l'exemple décrit par le cycle catalytique fourni. Identifier le catalyseur.

- Equation de réaction :



- Catalyseur : AuBr_3

43. Après avoir défini ce qu'est une molécule chirale, calculer le pourcentage obtenu de produit de descripteur stéréochimique (S). Indiquer le type de sélectivité dans ce cas.

Une molécule chirale est non superposable à son image spéculaire.

Ee : excès énantiomérique pour un mélange de deux énantiomères.

$$\begin{cases} ee = \frac{|n_R - n_S|}{n_R + n_S} = 0,88 = \frac{n_S - n_R}{n_R + n_S} \\ n_R + n_S = 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} n_R = 0,06 \\ n_S = 0,94 \end{cases}$$

On a donc **94% de S et 6 % de R → La réaction est énantiosélective.**

44. Définir la vitesse volumique de consommation de l'allène 1.

Vitesse volumique de consommation de 1 : $v_d = - \frac{d[1]}{dt}$

45. Écrire l'expression de la vitesse volumique v de la réaction d'hydroamination, en admettant que celle-ci admet les ordres partiels α , β et γ respectivement par rapport au composé 1, à 2 et au catalyseur noté Cat. On notera k la constante de vitesse et on supposera les ordres partiels entiers.

Vitesse volumique de réaction : $v = k \cdot [1]^\alpha \cdot [2]^\beta \cdot [\text{Cat}]^\gamma$

46. Discuter l'intérêt du choix des concentrations initiales dans l'expérience.

- Calcul de la concentration apportée en 1 :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho_1 \cdot V}{M_1} = \frac{d_1 \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M_1} \quad \text{AN : } n_1 = \frac{0,694 \cdot 1,0 \cdot 200}{68} = 2,04 \text{ mmol}$$

$$[1]_0 = \frac{n_1}{V_{\text{total}}} = \frac{2,04 \cdot 10^{-3}}{1,22 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \text{ mol/L}$$

- Calcul de la concentration apportée en 2 : $[2]_0 = \frac{n_2}{V_{\text{total}}} = \frac{0,207 \cdot 10^{-3}}{1,22 \cdot 10^{-3}} = 0,16 \text{ mol/L}$
- Concentration apportée en Cat : $[\text{Cat}]_0 = 8,35 \text{ mmol/L}$

On a $[2]_0 \ll [1]_0$ donc on est dans une situation de dégénérescence de l'ordre.

47. En considérant que la concentration du catalyseur reste constante au cours de l'expérience 1, déduire des questions précédentes une expression simplifiée de la loi de vitesse dans ces conditions

expérimentales, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente. On donnera l'expression littérale de k_{app} .

Si on a la concentration en Cat qui reste constante et que 1 est en grand excès par rapport à 2 alors :

$$[Cat] = cste = [Cat]_0 \text{ et } [2]_0 \ll [1]_0 \text{ donc } [1] = cste = [1]_0$$

On peut alors simplifier v :

$$v = k_{app} \cdot [2]^\beta \text{ avec } k_{app} = k \cdot [Cat]_0^\gamma \cdot [1]_0^\alpha$$

48. Déterminer l'ordre partiel β par rapport au composé 2 et la valeur de k_{app} .

D'après les résultats de l'expérience : $[3] = f(t)$ est une droite.

Si on suppose $\beta = 0$ avec $v = \frac{d[3]}{dt} = k_{app}$ alors $[3] = k_{app} \cdot t$

L'expérience valide donc bien un ordre $\beta = 0$ et $k_{app} = 14,7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pente de la droite)

49. Identifier les intermédiaires réactionnels. Définir l'AEQS et préciser à quelle condition il est applicable.

- Intermédiaires réactionnels : **G, F, H, I et 4**
- L'AEQS ou Approximation des Etats Quasi Stationnaires consiste à supposer la concentration des IR constante au cours du temps à **condition qu'ils ne s'accumulent pas** : formé difficilement et consommé très rapidement.

50. En appliquant l'AEQS aux intermédiaires G, F et H, exprimer la vitesse de disparition de l'allène 1 en fonction de la concentration en 4, de la concentration en 1, et des k_i .

AEQS :

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{d[G]}{dt} = 0 &= -v_3 + v_{-3} - v_{-1} + v_1 + v_{-2} - v_2 & \text{Donc } v_4 &= v_1 - v_{-1} \\ (2) \quad \frac{d[F]}{dt} = 0 &= v_3 - v_{-3} \\ (3) \quad \frac{d[H]}{dt} = 0 &= v_2 - v_{-2} - v_4 \end{aligned}$$

$$\text{Vitesse de disparition de 1 : } v = -\frac{d[1]}{dt} = v_1 - v_{-1} = v_4 \quad \text{Donc } v = v_4 = k_4 \cdot [H^+] \cdot [H]$$

$$(2) \text{ nous donne que : } -k_4 \cdot [H^+] \cdot [H] + k_{-2} \cdot [2] \cdot [G] - k_{-2} \cdot [H^+] \cdot [H] = 0 \quad \text{Soit : } [G] = \frac{(k_4 + k_{-2}) \cdot [H] \cdot [H^+]}{k_2 \cdot [2]}$$

$$(1) \text{ nous donne que : } k_1 \cdot [1] \cdot [4] - k_{-1} \cdot [2] \cdot [G] - k_{-2} \cdot [H^+] \cdot [H] - k_2 \cdot [2] \cdot [G] = 0$$

$$\text{En remplaçant [G] par son expression : } k_1 \cdot [1] \cdot [4] - \frac{k_{-1}(k_4 + k_{-2}) \cdot [H] \cdot [H^+]}{k_2} + k_{-2} \cdot [H^+] \cdot [H] - (k_4 + k_{-2}) \cdot [H] \cdot [H^+] = 0$$

$$\text{Donc : } [H^+] \cdot [H] = \frac{k_1 \cdot [1] \cdot [4]}{\frac{k_{-1}}{k_2} (k_4 + k_{-2}) + k_4} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [1] \cdot [4]}{k_{-1} \cdot k_4 + k_{-1} \cdot k_{-2} + k_2 \cdot k_4}$$

$$\text{Finalement : } v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot [1] \cdot [4]}{k_{-1} \cdot k_4 + k_{-1} \cdot k_{-2} + k_2 \cdot k_4}$$

51. Si on considère que 4 est le seul complexe d'or qui s'accumule au cours de la réaction, donner la relation entre la concentration en 4 et la concentration totale en élément or C_{Au} . Indiquer si le mécanisme proposé est compatible avec la loi de vitesse :

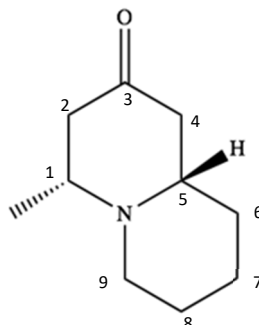
$$v = k \cdot [1] \cdot [Cat].$$

On a $[4] = C_{Au}$ donc on a bien un ordre 1 par rapport au catalyseur et 1 par rapport à l'allène 1.

52. Donner la signification du signe (-) présent dans le nom de la molécule d'épimyrtine.

(-) signifie **Lévogyre** : la molécule fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement **vers la gauche**. Son pouvoir rotatoire spécifique est **négatif**.

53. Donner le nombre de centres stéréogènes de la molécule de (-)-épimyrtine représentée ci-dessous et leur associer les descripteurs stéréochimiques correspondants.



Il y a deux C asymétriques : C₁ et C₅.

D'après les règles CIP :

C₁ : N > C₂ > CH₃ > H → **stéréodescripteur R**

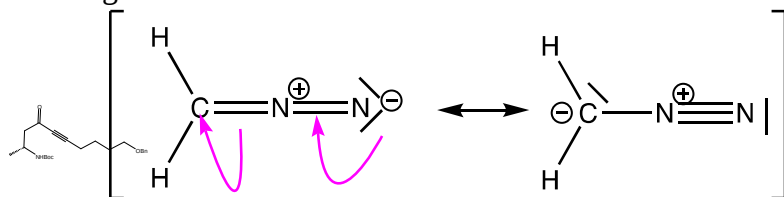
C₅ : N > C₄ > C₆ > H → **stéréodescripteur S**

54. Calculer le rendement global de la synthèse.

Il faut multiplier le rendement de chaque étape pour obtenir le rendement global.

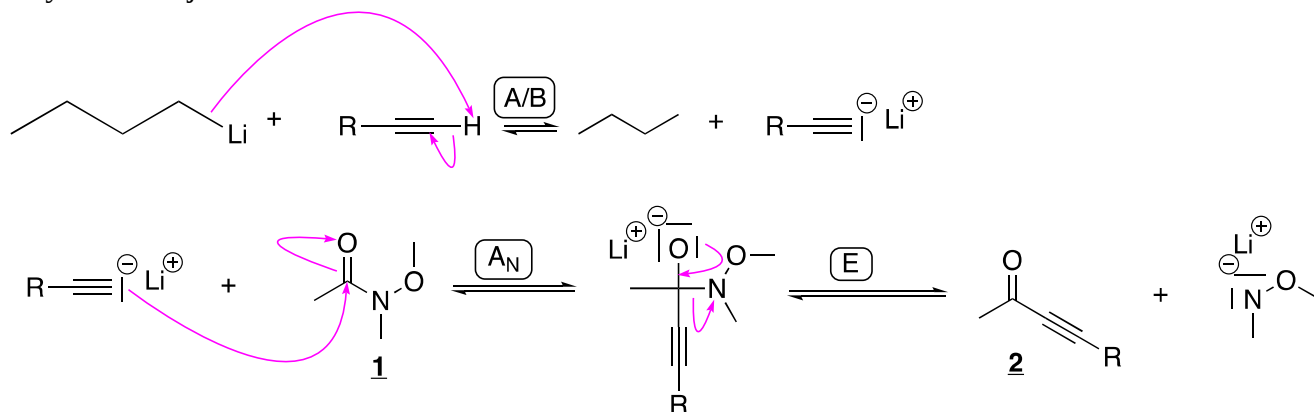
$$\text{Rdt} = 0,84 * 0,71 * 0,78 * 0,80 * 0,84 * 0,80 = \boxed{0,25}$$

55. Proposer une représentation de Lewis de la molécule de diazométhane H₂CN₂ et donner sa géométrie.

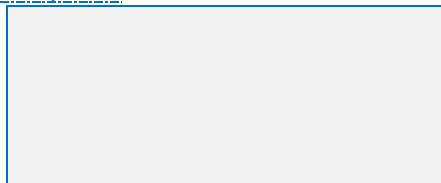


Selon la méthode VSEPR, la géométrie est de type AX₃E₀ autour du C, soit **trigonale plane** et de type AX₂ autour de N, soit **linéaire**.

56. Proposer un mécanisme d'obtention de 2. Les auteurs utilisent plus de 2 équivalents de butyllithium : justifier.



Composé 2 :



Le mécanisme proposé est une **AN + E**.

Les auteurs utilisent plus de 2 équivalents de BuLi car 1 équivalent déprotone le H de l'amine.

57. Justifier les conditions opératoires soulignées dans le protocole.

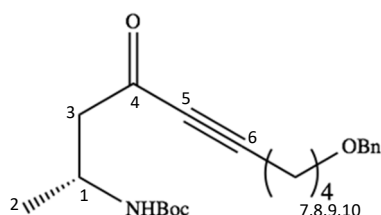
- Sous atmosphère d'argon : pour éviter la présence d'humidité.
- THF anhydre : pour éviter également la présence d'eau.

En effet, la réaction A/B entre le BuLi (pK_A 50) et H_2O (pK_A 14) est thermodynamiquement très favorisée et l'organolithien serait détruit par l'eau.

58. Donner le rôle de chacune des étapes f, g et h du traitement du mélange réactionnel.

- Etape f : neutraliser le reste de BuLi par une réaction A/B
- Etape g : Faire passer le composé d'intérêt **2** qui pourrait rester dans la phase aqueuse vers la phase organique
- Etape h :
 - o Le lavage à l'eau salée est une étape de relargage : sert à présécher la phase organique et les molécules organiques ne passent pas dans l'eau.
 - o Le séchage sur Na_2SO_4 anhydre sert à éliminer toutes les molécules d'eau résiduelles de la phase organique.
 - o L'évaporation sous pression réduite sert à éliminer le solvant pour récupérer le brut réactionnel.

59. Attribuer les signaux RMN des protons du composé **2** en utilisant comme repère la numérotation des atomes de carbone proposée ci-dessous. Justifier la multiplicité des signaux et expliquer l'allure des signaux à 2,66 et 2,80 ppm. Un signal disparaît en présence de D_2O . Préciser lequel et écrire l'équation de réaction associée.



2

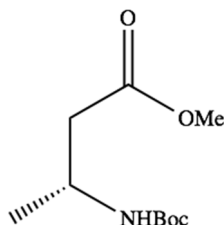
δ (ppm)	Signal	Intégration	Constante de couplage J	Nombre de voisins/ Caractéristiques	Attribution
1,2	Doublet	3H	6,8 Hz	1 voisin	3H du C2
1,43	Singulet	9H		9H équivalents, sans voisin	9H du Boc
1,69-1,74	Multiplet	4H			2 CH2 des C8 et C9
2,40	Triplet	2H	6,7 Hz		CH2 du C7
2,66	Doublet dédoublé	1H	$J_{AB} = 16,2$ Hz $J_{AX} = 6,2$ Hz		H du C3
2,80	Doublet dédoublé	1H	$J_{AB} = 16,2$ Hz $J_{AX} = 5,3$ Hz		H du C3
3,5	Triplet	2H	$J = 5,8$ Hz	Déblindé à cause du O	CH2 du C10
4,05-4,14	Multiplet	1H		1H, 5 voisins	H du C1
4,50	Singulet	2H		0 voisin	CH2 du Benzyle
4,74	Singulet large	1H		Très déblindé, large	H du N
7,29-7,35	Multiplet	5H		H aromatiques	H du phényle

Sur le C_3 : deux H diastéréotopiques.

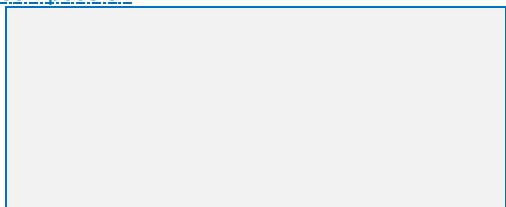
Deux couplages différents : un couplage géminale J₂ (JAB) avec l'autre proton sur C₃ (les deux protons ne sont pas isochrones) et un couplage J₄ avec le H de C₁ (JAX) : on observe alors un doublet dédoublé.

Le signal qui disparaît en présence de D₂O est celui correspondant au H porté par l'atome d'azote. C'est une transformation A/B d'équation de réaction : $\text{RR'NH} + \text{D}_2\text{O} = \text{RR'ND} + \text{HOD}$

60. Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction du composé ci-dessous conduit à un autre composé **6**. Identifier ce composé. Expliquer pourquoi le composé **2** ne peut pas être obtenu par cette réaction.

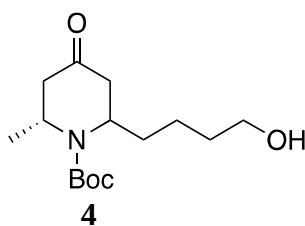
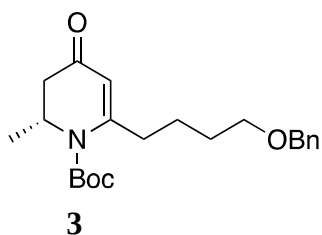


Composé **6** :



Pas d'obtention de la cétone car la cétone est plus électrophile que l'ester donc plus réactive vis-à-vis de l'AN. (chimiosélectivité)

61. En s'appuyant sur les résultats concernant l'hydroamination du Tableau 1, représenter les molécules **3** et **4**.



Il y a hydroamination pour former **3** suivie d'une hydrogénation concomitante à la déprotection de l'alcool pour former **4**.

62. En s'appuyant sur le mécanisme de la réaction de formation de **4** à partir de **3**, expliquer la formation du composé **4** qui possède les descripteurs stéréochimiques attendus.

La catalyseur solide (et donc les H) vont se fixer du côté le moins encombré de la molécule, soit vers « l'avant » de **3**.

63. Conclure sur l'avantage d'utiliser un catalyseur à base d'or dans cette synthèse.

En permettant la réaction intramoléculaire, le catalyseur permet de conserver la stéréochimie induite par l'utilisation de la D-alanine et par suite de ne former que la (-)-épimyrtine.