

DS 05 : Chimie organique – Diagrammes binaires

Durée : 4h

I) Diagramme binaire solide-liquide de l'ammoniac [E3A PC 2016]

Plus grand satellite de Saturne, Titan est le seul satellite connu à posséder une atmosphère dense : la température moyenne au niveau du sol est de 94 K ; la pression y est du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique sur Terre (légèrement supérieure). La croûte du satellite Titan est formée essentiellement de glace composée majoritairement d'eau et d'ammoniac.

On se propose de construire ici une partie du diagramme binaire solide-liquide pour le mélange eau-ammoniac. Les courbes d'analyse thermique ci-dessous sont obtenues pour des mélanges eau-ammoniac soumis à un refroidissement à pression constante ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) tel que le transfert thermique se déroule à vitesse constante. $w_{\text{H}_2\text{O}}$ désigne la fraction massique en eau dans le mélange initialement à l'état liquide.

DOCUMENT 8 – ALLURE DES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE



	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	
$w_{\text{H}_2\text{O}}$	0,51	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00

DONNÉES :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g.mol}^{-1}$$

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\ell}$ désigne la fraction massique en eau dans la phase liquide.

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}^s$ désigne la fraction massique en eau dans la phase solide.

C1. Construire sur l'ANNEXE (en fin de sujet) le diagramme binaire solide-liquide du mélange eau-ammoniac.

C2. Déterminer la formule du composé défini qui apparaît sur le binaire pour $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51$.

C3. Déterminer les coordonnées de l'eutectique. Justifier par un calcul de variance la présence sur les courbes d'analyse thermique d'un palier à la température $T = 148 \text{ K}$.

Titan est sujet au cryovolcanisme : des volcans recrachent des panaches non pas de lave mais de liquides composés d'eau et d'ammoniac ; après éruption, ils se condensent sous forme solide à cause des très basses températures.

On suppose que le panache de liquide libéré par le volcan contient initialement une masse $m_1 = 8,0 \text{ kg}$ d'eau et une masse $m_2 = 2,0 \text{ kg}$ d'ammoniac à la température $T = 220 \text{ K}$. Au contact du sol, le mélange refroidit progressivement jusqu'à atteindre la température $T = 94 \text{ K}$.

C4. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 168 \text{ K}$.

C5. Indiquer la nature des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 140 \text{ K}$.

II) Diagramme binaire eau-éthanol [CCP PC Chimie 1 - 2008]

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la **Figure 1** sous une pression $P^\circ = 1$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température, θ , exprimée en degré Celsius :

Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

1. D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.
2. Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.
3. Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.
4. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines I à IV.
5. Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,9$. Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?
6. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,4 ; 0,9. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

7. Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,4$, donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la 1^{ière} bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.
8. Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.
9. Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.

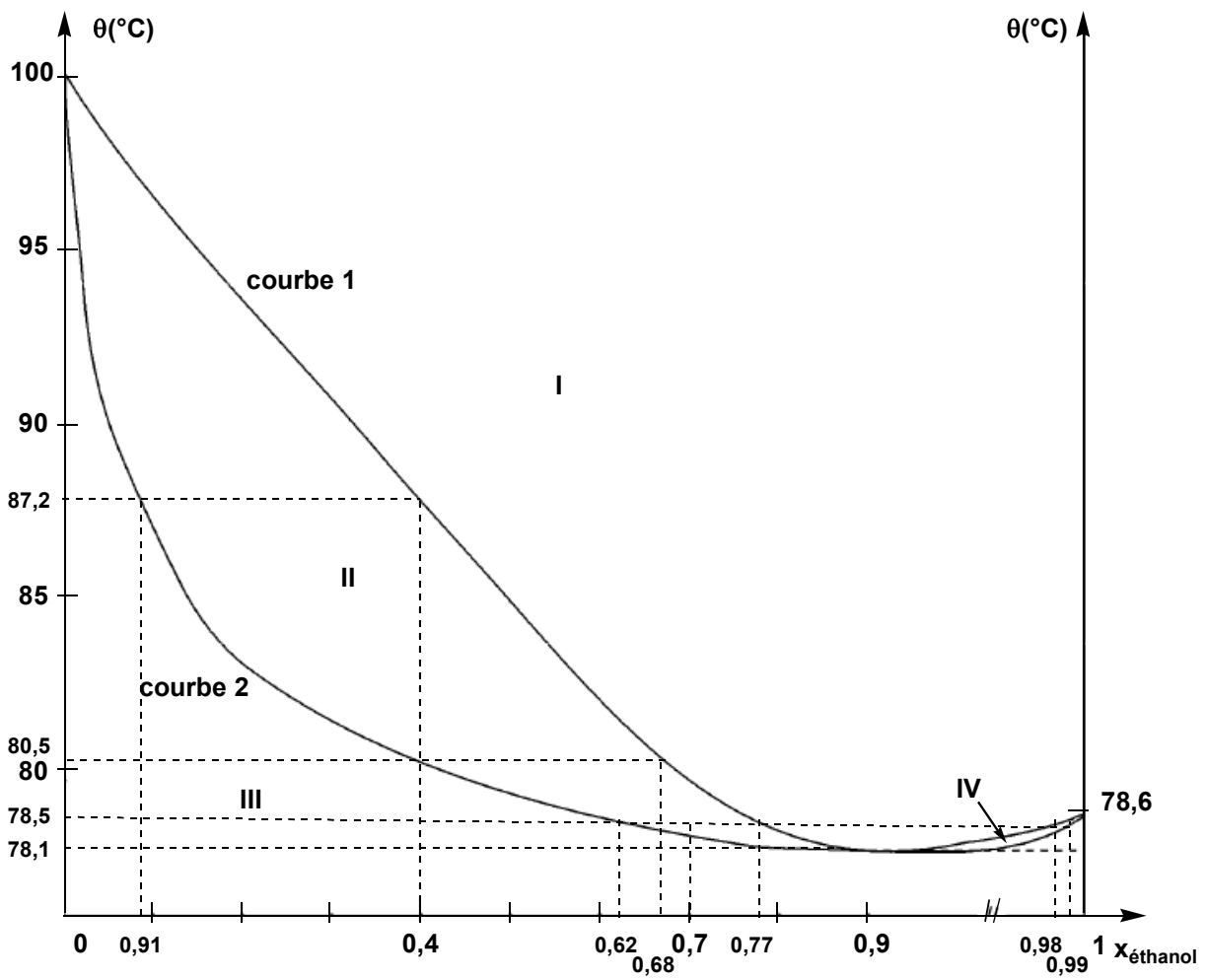


Figure 1 : diagramme binaire eau-éthanol

III) Alliage Plomb-Etain [CCP PC Chimie 1 - 2014]

Le diagramme de phase isobare ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) solide-liquide du plomb et de l'étain, représenté ci-après (figure 1), fait apparaître deux zones de miscibilité partielle à l'état solide du plomb dans l'étain, notée α et de l'étain dans le plomb, notée β . La composition du mélange est donnée en pourcentage massique en plomb noté w_{Pb} .

- 1 Indiquer la nature des différentes phases des domaines **I** à **IV**.
- 2 Quel est le nom du mélange présentant un pourcentage massique de 38,1 % en plomb ?
- 3 Représenter l'allure des courbes d'analyse de température, pour un refroidissement isobare de 350°C à 50°C , de mélanges de pourcentage massique respectivement 20 % et 38,1 % en plomb. Préciser, dans chaque cas, les phénomènes mis en jeu aux points particuliers de ces courbes. Justifier l'allure relative des portions de courbe par des calculs de variance.

Pour réaliser des soudures, on utilise couramment un alliage plomb-étain.

- 4 Quel pourcentage massique en plomb convient-il d'utiliser pour réaliser aisément ce type de soudure ?

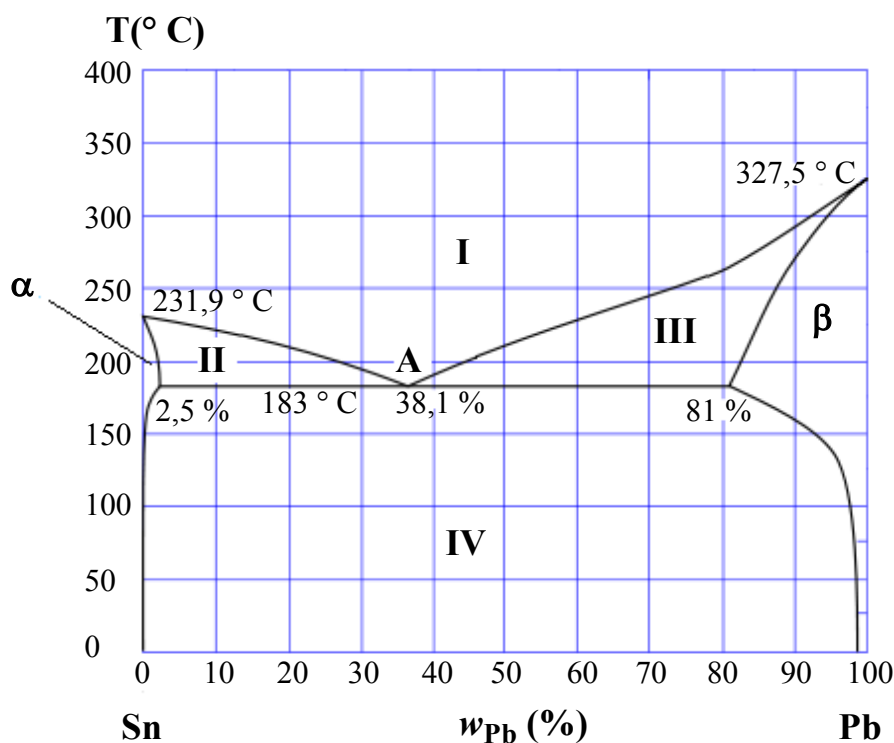
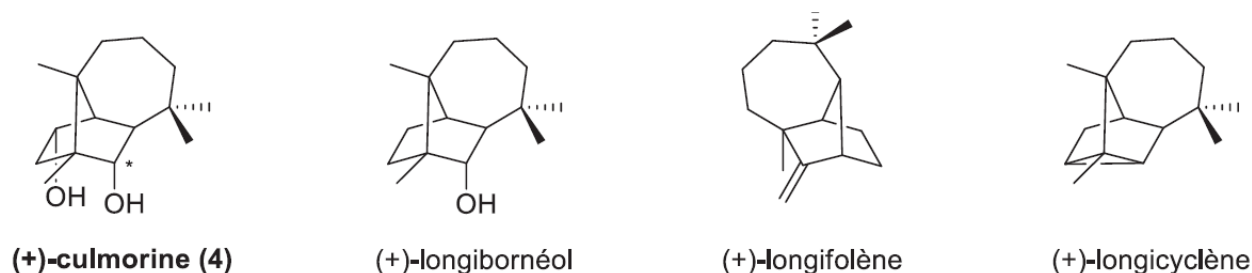


Figure 1 : diagramme de phase isobare solide-liquide du plomb-étain ($P^\circ = 1 \text{ bar}$)

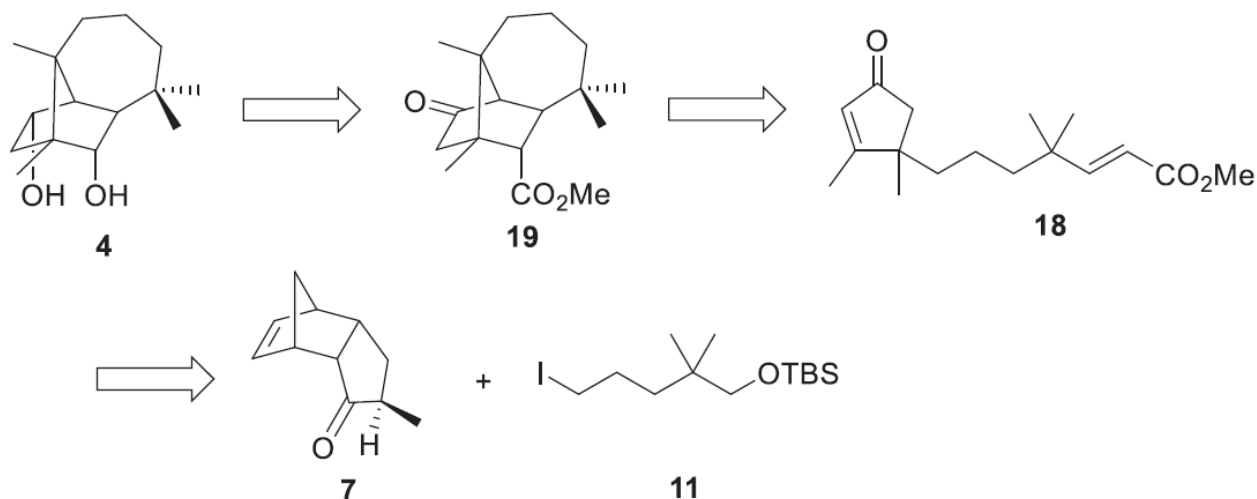
IV) Synthèse de la culmorine [E3A PC 2016]

La culmorine (4) est un produit naturel appartenant à la famille des sesquiterpènes. Cette molécule possède un squelette tetracyclique original de type [6.3.0.0]undécane commun à quelques produits naturels.



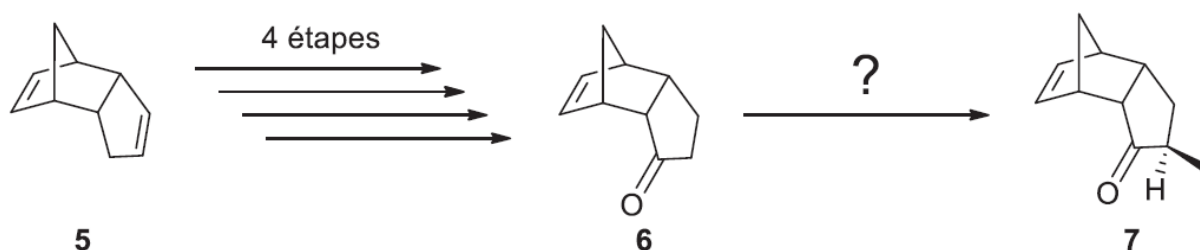
La (-)-culmorine a été isolée pour la première fois comme métabolite secondaire du champignon *Fusarium culmorum*. Elle présente une activité antifongique vis-à-vis d'une grande variété de champignons, en particulier contre des souches du blé et du maïs.

Nous nous proposons d'étudier dans ce problème une des synthèses totales de la (±)-culmorine développée par le groupe de Ihara. La synthèse proposée repose sur l'approche rétrosynthétique suivante :



- E1.** La forme naturelle de la culmorine est la (-)-culmorine. Que signifie le symbole (-) ?
- E2.** Combien de carbones stéréogènes (asymétriques) possède la culmorine ?
- E3.** Déterminer le descripteur stéréochimique (*R*) ou (*S*) associé à l'atome de carbone indiqué par une étoile (*) de la (+)-culmorine. On s'appliquera à justifier l'ordre de priorité attribué selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

La synthèse du fragment 7 utilise comme précurseur le dicyclopentadiène 5.



Celui-ci se forme spontanément par dimérisation du cyclopentadiène :



E4. À quelle réaction chimique correspond la dimérisation du cyclopentadiène ?

E5. Quel autre diastéréoisomère aurait pu être obtenu ?

On donne ci-dessous les orbitales frontalières du cyclopentadiène :

OM	Energie	C1	C2	C3	C4	C5
HO	$\alpha + 0,62\beta$	0,37	-0,37	-0,60	0	0,60
BV	$\alpha - 0,87\beta$	-0,32	-0,32	0,60	-0,29	0,60

Note : Les paramètres α et β sont tous deux négatifs.

E6. Représenter schématiquement les orbitales frontalières du cyclopentadiène.

E7. À l'aide des orbitales moléculaires du cyclopentadiène, justifier la stéréosélectivité observée.

PARTIE I : PRIX NOBEL ET HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCÈNES

L'hydrogénation des alcènes est d'une grande importance pour la synthèse organique et ses applications industrielles.

À température ambiante et pression atmosphérique, le dihydrogène ne réagit pas avec les alcènes à une vitesse appréciable. En revanche, divers métaux de transition peuvent catalyser la réaction, qui devient alors très rapide.

Nous étudierons la réduction catalysée par du nickel métallique finement divisé (P. SABATIER, Prix NOBEL de chimie en 1912), puis par des complexes du rhodium (G. WILKINSON, Prix NOBEL de chimie en 1973) et enfin nous verrons que cette hydrogénation catalytique peut parfois être stéréosélective (W. S. KNOWLES et R. NOYORI, Prix NOBEL de chimie en 2001).

Généralités sur les hydrogénations

1. Donner la définition d'un *catalyseur*.

2. Donner le diagramme d'énergie potentielle d'une réaction $A \rightarrow B$ (supposée élémentaire et endothermique) non catalysée, et la même réaction catalysée.

Sur ce type de diagramme, on met souvent en abscisse CR , que signifie CR ?

3. L'utilisation du Nickel de SABATIER comme catalyseur implique un processus hétérogène.

3.a. Définir la catalyse hétérogène et rappeler les principales étapes d'un mécanisme en catalyse hétérogène.

3.b. Le nickel est un métal de transition, qu'est-ce qu'un *métal de transition* ?

4. Le catalyseur de WILKINSON est un complexe de métal de transition soluble dans le milieu réactionnel.

4.a. Expliquer pourquoi l'utilisation de ce catalyseur implique une catalyse homogène.

4.b. Définir la notion de *complexe*.

Le nickel de RANEY.

En 1926, M. RANEY développe un nouveau catalyseur à base de nickel : « le nickel de RANEY ». Il s'est vite avéré beaucoup plus efficace que le nickel de SABATIER. Même si l'appellation est courante, c'est une marque déposée, le terme utilisé généralement est « nickel spongieux ».

5. Stéréochimie de l'hydrogénation des alcènes sur le nickel de RANEY®.

Donner la formule du (ou des) produit(s) obtenu(s) lors de l'hydrogénation catalytique sur du nickel de RANEY® du (*E*)-3,4-diméthylhex-3-ène. Justifier la réponse en précisant le déroulement stéréochimique de l'hydrogénation des alcènes avec ce catalyseur.

Préciser les descripteurs stéréochimiques (configurations absolues) des éventuels atomes de carbone asymétriques du (ou des) produit(s) obtenu(s).

6. Hydrogénation catalytique des alcynes.

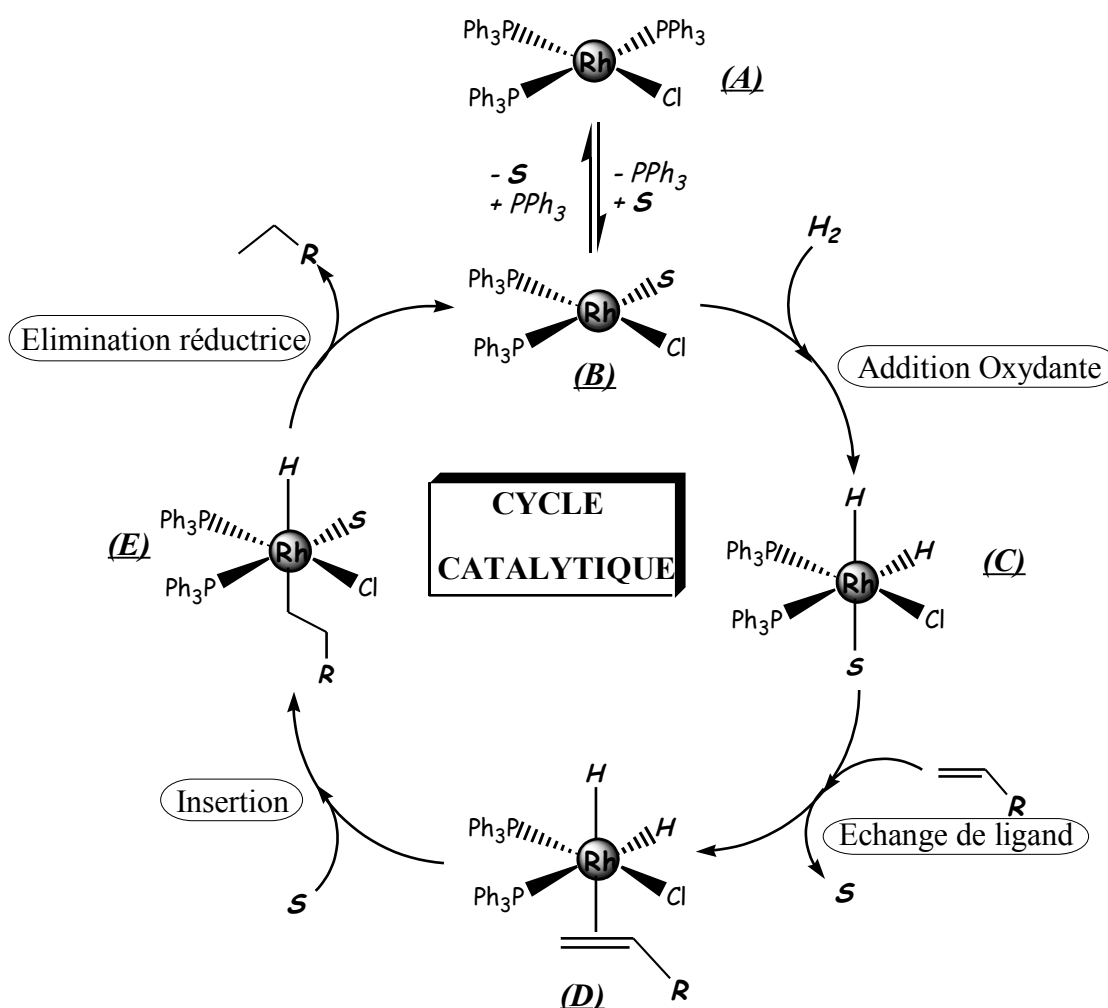
6.a. Quel est le produit d'hydrogénation des alcynes avec le nickel de RANEY® ?

6.b. Citer un catalyseur permettant l'hydrogénation des alcynes en alcènes.

Le catalyseur de Wilkinson

Dans les années 60, G. Wilkinson a développé un catalyseur soluble qui permet l'hydrogénation à 25°C et sous 1 bar des alcènes en phase homogène. C'est un complexe du rhodium (I), avec trois ligands triphénylphosphine (PPh₃) et un ligand chlorure. Ce complexe, noté (A), est stable à l'état solide, mais en solution dans l'éthanol, il perd un ligand triphénylphosphine qui est remplacé par une molécule de solvant pour donner (B). C'est le complexe (B) qui est ensuite engagé dans le cycle catalytique dont le mécanisme est donné ci-dessous.

On se propose ici d'étudier deux étapes, ainsi que certaines propriétés des complexes des métaux de transition et du rhodium.



Réaction d'addition oxydante.

7. La synthèse d'un organomagnésien est aussi une réaction d'addition oxydante : d'un dérivé halogéné sur le métal magnésium (Z = 12).

7.a. Écrire l'équation-bilan de la synthèse du bromure d'éthylmagnésium.

7.b. Classer (en justifiant) par ordre de réactivité croissante les dérivés chlorés, bromés et iodés.

7.c. Proposer une justification de ce terme d'addition oxydante.

7.d. On peut utiliser un étheroxyde comme solvant lors des synthèses magnésiennes. Donner la représentation de Lewis d'un organomagnésien du type RMgX , ainsi que celle de l'éthoxyéthane, appelé aussi diéthyléther (on fera figurer tous les doublets libres et les éventuelles lacunes électroniques).

7.e. Représenter alors l'interaction possible entre l'organomagnésien et les molécules d'éthoxyéthane et justifier le choix de cet étheroxyde comme solvant.

7.f. Pourquoi lors de la mise en œuvre expérimentale, dispose-t-on d'un bain d'eau froide que de diiode ?

8. Dans le complexe (C), le rhodium a une structure stable avec une couche externe à 18 électrons avec, entre autres, deux ligands hydrure et un ligand triphénylphosphine (PPh_3). Justifier en donnant une formule de Lewis que la triphénylphosphine puisse bien jouer le rôle de ligand, de même pour le ligand hydrure.

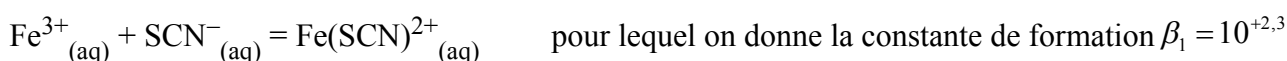
Réaction d'échange de ligands en solution aqueuse.

Les réactions d'échange de ligands sont aussi très courantes avec les complexes inorganiques en solution aqueuse.

On s'intéresse à la réaction d'échange de ligands en solution aqueuse sur un complexe du fer.

9. Dans un bécher contenant 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} à la concentration initiale $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 0,010 mol de thiocyanate de potassium solide $\text{KSCN}_{(s)}$. La variation de volume est négligeable par rapport au volume initial.

Il se forme alors le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, d'après l'équilibre :



9.a. Quel est le nom du complexe formé ?

9.b. Calculer, à l'équilibre, les concentrations en ions Fe^{3+} , en ions SCN^{-} , et en complexe.

10. On ajoute dans la solution précédente (sans variation de volume) 0,100 mol d'ions fluorure F^{-} .

Les ions fluorure peuvent former avec les ions Fe^{3+} , un complexe FeF^{2+} de constante de formation $\beta_1' = 10^{+5,1}$.

10.a. Écrire la réaction d'échange de ligands et calculer sa constante.

10.b. En faisant l'hypothèse que cette réaction d'échange de ligands est totale, calculer les concentrations de tous les ions présents en solution.

Les complexes dans le modèle du champ cristallin.

11. Donner la représentation habituelle et le nom des orbitales d.

12. Expliquer pourquoi pour un complexe octaédrique, dans la théorie du champ cristallin, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes.

13. On s'intéresse au titane, élément de numéro atomique $Z = 22$.

13.a. Quelles sont les configurations électroniques de l'atome de titane et de l'ion Ti^{3+} dans l'état fondamental ?

13.b. Préciser l'occupation des orbitales d de l'ion métallique Ti^{3+} dans le complexe octaédrique hexaaquatitane (III) dans l'état fondamental.

13.c. Le spectre d'absorption de ce complexe présente une bande large avec un maximum vers 493 nm. Expliquer pourquoi l'ion Ti^{3+} est pourpre en solution aqueuse. Quel est le phénomène responsable de l'absorption de la radiation ? En déduire l'écart énergétique (en électrons-volts, eV) entre les orbitales d. **Données** : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s et $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

Le rhodium.

Le rhodium appartient à la famille des platinoïdes (on dit aussi « métaux du groupe platine », MGP). Elle comprend six métaux étroitement apparentés qui se trouvent généralement ensemble : le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et l'osmium. Au début du XIXe siècle, le platine et, plus tard, le palladium et le rhodium ont pu être séparés de leurs minerais respectifs dans lesquels ils se trouvent à l'état natif.

14. Citer un métal n'appartenant pas à la famille des platinoïdes se trouvant lui aussi à l'état natif dans le minerai.

15. Le rhodium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille noté a_{Rh} , égal à 380 pm. On donne la masse molaire atomique $M_{Rh} = 102,9$ g.mol⁻¹.

15.a. Dessiner la maille et indiquer la coordinence du rhodium.

15.b. Calculer la masse volumique du rhodium.

15.c. Calculer le rayon maximum r_{max} que peut avoir un atome qui occupe les sites octaédriques du réseau sans le déformer.

PARTIE II : SYNTHÈSE TOTALE ET PRIX NOBEL

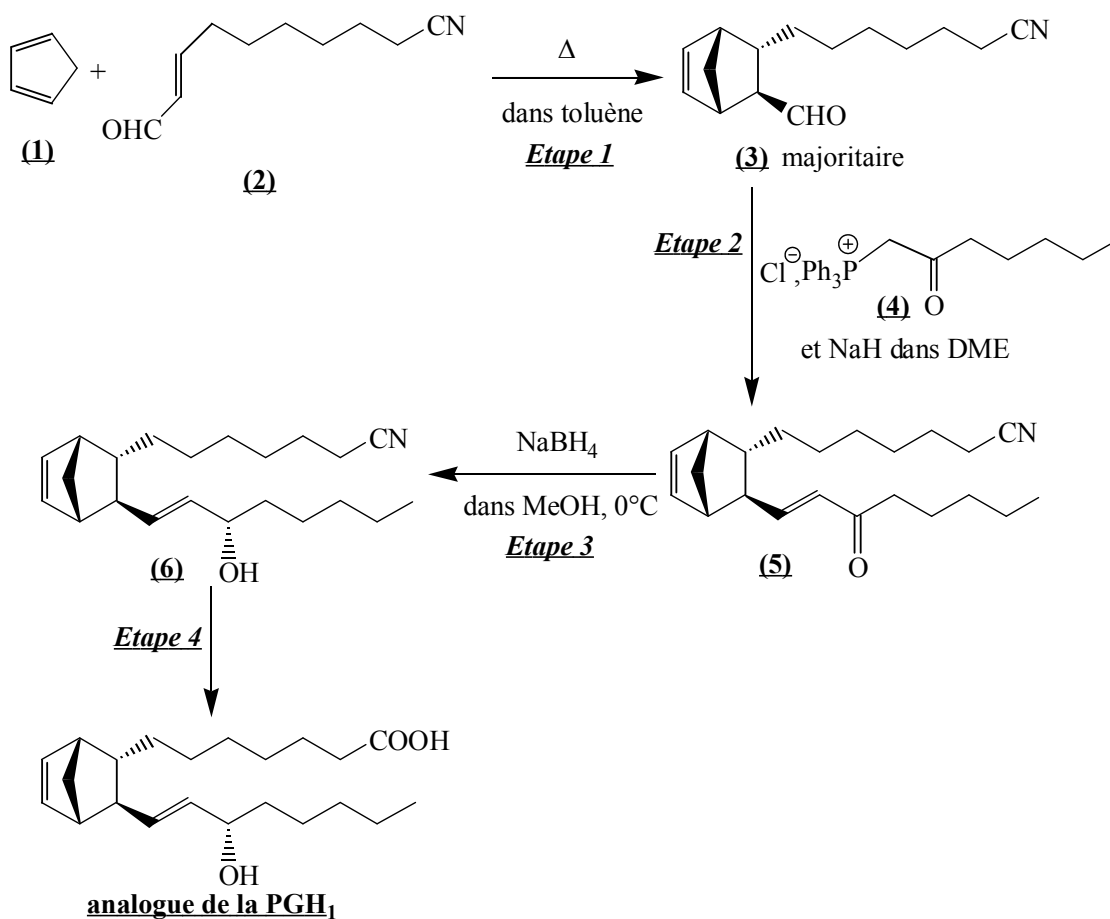
En 1990, E. J. COREY reçoit le Prix NOBEL de chimie pour son apport au développement de la théorie et de la méthodologie en synthèse organique.

Grâce à ses méthodes originales, il a pu synthétiser plus d'une centaine de produits naturels importants. Les synthèses totales les plus intéressantes concernent des produits d'intérêts médicaux comme par exemple les prostaglandines et leurs analogues.

Nous nous intéressons ici à la synthèse d'un analogue de la prostaglandine PGH_1 publiée en 1971.

On se propose d'étudier les trois premières étapes (dont les réactions ont permis à leurs auteurs de recevoir le Prix NOBEL de chimie).

La synthèse (légèrement simplifiée) se déroule de la façon suivante :



Étude de l'ÉTAPE 1 : Réaction de DIELS-ALDER

La première étape met en jeu une réaction de DIELS-ALDER.

Cette réaction entre un diène et un alcène fut découverte en 1928 par O. DIELS et K. ALDER.

L'importance de cette réaction en synthèse fut saluée par l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1950 à ces deux chercheurs.

16. Quel est le produit obtenu si l'on chauffe un mélange gazeux équimolaire de buta-1,3-diène et d'éthène (ou éthylène) ?

Donner le mécanisme de cette réaction montrant le déplacement des électrons.

17. On s'intéresse aux produits obtenus lors de l'addition de deux alcènes isomères de configuration sur le buta-1,3-diène.

17.a. Lorsque l'on fait réagir le buta-1,3-diène sur le (*E*)-pent-2-ène, on obtient un mélange racémique. Quels sont les produits obtenus ?

17.b. Quel(s) produit(s) obtient-on si l'on part du (*Z*)-pent-2-ène ?

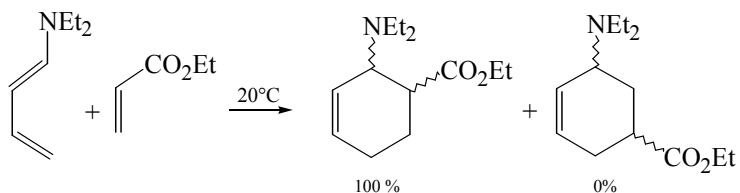
17.c. Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre les produits obtenus aux deux questions précédentes ? Comment qualifie-t-on ce type de réaction ?

18. Cette réaction est aussi fortement **régiosélective**.

Même si ce n'est pas une réaction ionique, on peut, dans certains cas, prévoir la formation

préférentielle d'un isomère en examinant les charges présentes dans la forme mésomère chargée la plus représentative du diène et de l'alcène.

On veut justifier la régiosélectivité observée dans la réaction suivante (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie) :



18.a. Quels sont les effets électroniques (inductifs et mésomères) des groupements -NEt₂ et -CO₂Et ?

18.b. Quelle est pour chaque réactif la forme mésomère chargée la plus représentative ?
Expliquer alors la régiosélectivité observée.

Annexe pour l'exercice I

