

Devoir surveillé n°5
Samedi 21 mars 2026
4h00

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de deux parties notées A et B, une partie de chimie organique et une partie de chimie générale. Chacune de ces deux parties représente environ 50% des points. Les données pour l'ensemble de ces deux problèmes sont réunies en fin d'énoncé.

De nombreuses sous-parties ou questions sont indépendantes.

Si un candidat est amené à repérer ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les questions barrées sont des questions hors programme.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PARTIE A (Chimie organique)

Synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine

L'émergence de bactéries multi-résistantes à différentes classes d'antimicrobiens a intensifié, ces dernières années, les programmes de recherche en nouveaux antibiotiques. Les streptogramines sont des macrolides antibiotiques, utilisés dans le cas d'infections pulmonaires atypiques telles que la légionellose. Les effets secondaires et les interactions médicamenteuses sont limités, aucun germe bactérien ne présentant de résistance acquise aux streptogramines. La griséoviridine **1**, représentée **figure 1**, appartient à l'un des groupes des streptogramines :

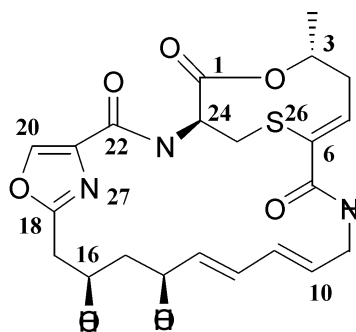
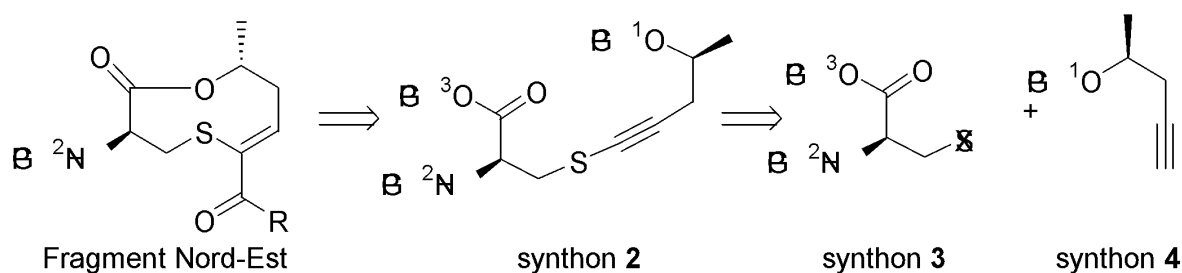


Figure 1 – Représentation de la griséoviridine **1**

Stéréochimie de la griséoviridine

1. La griséoviridine **1** est-elle chirale ? Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique (configuration absolue) *R* ou *S* des deux atomes de carbone numérotés **3** et **24** de la griséoviridine **1**.

On s'intéresse, dans la suite de ce problème, à une voie de synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** inspirée du mémoire de Thèse de G. Chaume : *Vers la synthèse totale de la griséoviridine, antibiotique de type streptogramine* (thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2003). Le schéma rétrosynthétique de l'élaboration de la lactone (ester cyclique) soufrée correspondant au fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** est présenté **figure 2** :



GP^i ($i = 1$ à 3) et X sont des groupes dont les structures seront précisées ultérieurement.

Figure 2 – Analyse rétrosynthétique de l'élaboration du fragment Nord-Est de la griséoviridine **1**

Nous étudions principalement la préparation des différents synthons, ainsi que l'étape de macrolactonisation du synthon **2** en fragment Nord-Est.

Obtention du synthon 4

Document 1 - Protocole expérimental

L'un des stéréoisomères du synthon 4, noté 4a, est préparé à partir de l'oxyde de propylène 5 en deux étapes présentées figure 3 :

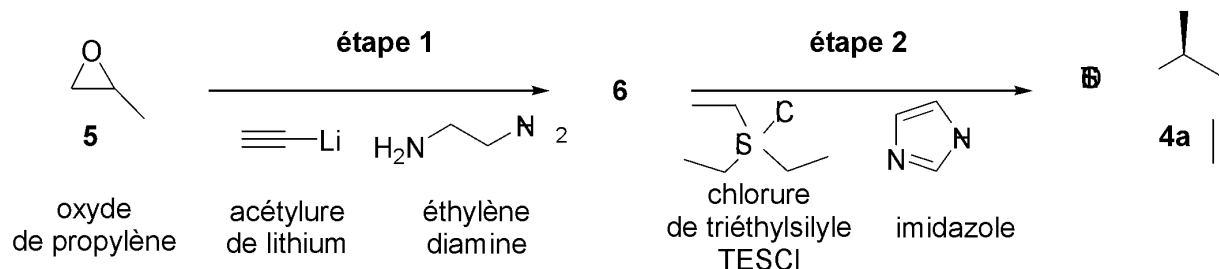


Figure 3 – Préparation de 4a

L'obtention du composé 6 (étape 1) se fait selon le protocole opératoire suivant :

À une suspension du complexe acétylure de lithium–éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé 6 (10 g, 80 mmol) de formule $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante (étape 2).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H du composé 6, réalisé dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente les signaux regroupés dans le tableau 1 :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,26	doublet	3 H
H_b	1,98	singulet large	1 H
H_c	2,04	triplet	1 H
H_d	2,29 - 2,39	multiplet	2 H
H_e	3,96	multiplet	1 H

Tableau 1 – Signaux du spectre RMN ^1H du composé 6

- Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène 5, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.
- Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium ? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote ?
- Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de 5 en 6. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.

- Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **6**.
- Écrire la formule topologique du composé **6**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.
- Expliquer l'intérêt des opérations de lavage des phases organiques regroupées. Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **6**.
- Attribuer les différents signaux, observés en RMN ^1H , aux protons du composé **6** désignés par une lettre indiciaire dans le **tableau 1** en justifiant leur multiplicité.
- Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour l'étape de transformation **5** \rightarrow **6**.
- Peut-on utiliser un mélange racémique d'oxyde de propylène **5** pour former sélectivement le stéréoisomère **4a**? Justifier. Représenter, dans le cas contraire, le stéréoisomère de **5a** permettant de former sélectivement **4a** à l'issue de ces deux étapes.
- Justifier que l'imidazole utilisé dans l'étape **2** est un composé basique. Indiquer le site responsable de cette propriété. Préciser le rôle de l'imidazole dans cette étape.

Obtention du synthon **3** : activation électrophile de la cystine

Document 2 - La cystine et le groupe Boc

La cystine, représentée **figure 4**, est un dipeptide naturel formé de deux unités cystéine liées par un pont disulfure (liaison soufre-soufre). La cystéine intervient notamment dans la synthèse de la mélanine, pigment naturel de la peau et des cheveux et dans celle du coenzyme A.

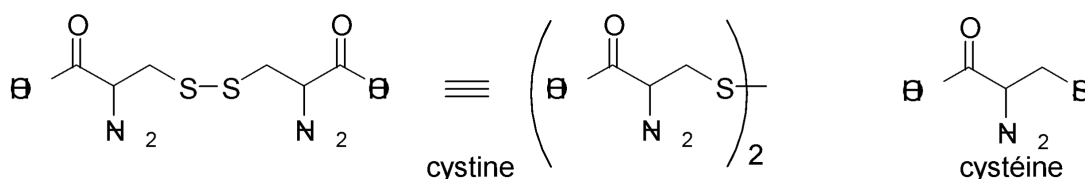


Figure 4 – Représentations de la cystine et de la cystéine

Le dicarbonate de di-*tert*-butyle, noté Boc_2O et représenté **figure 5**, permet la transformation, en présence de triéthylamine Et_3N , d'une amine primaire R_1NH_2 (ou secondaire $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$, avec R_1 et R_2 des groupes alkyles) en carbamate dont la formation s'accompagne de *tert*-butanol (2-méthylpropan-2-ol) et de dioxyde de carbone :

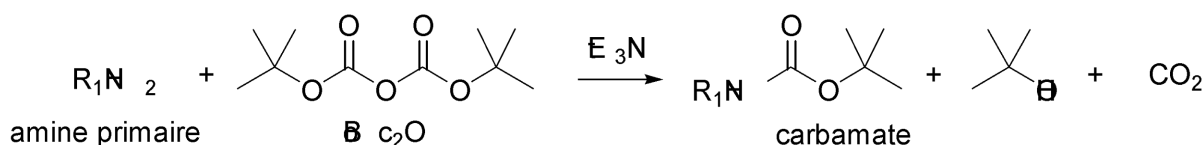


Figure 5 – Transformation d'une amine primaire en carbamate avec le dicarbonate de di-*tert*-butyle

- Préciser la nature de la transformation de la cystéine en cystine. Justifier votre réponse.

Le synthon **3** est préparé à partir de la D-(+)-cystine **7** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 6** :

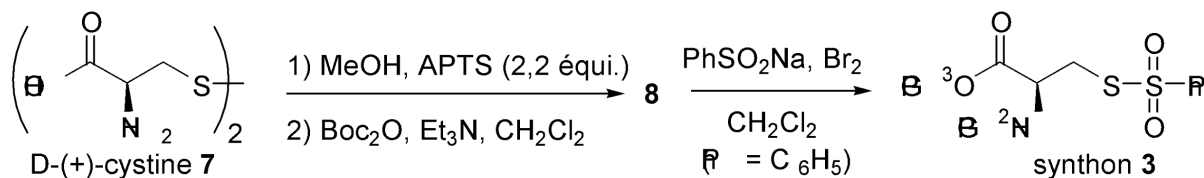


Figure 6 – Pr\u00e9paration du synthon 3

13. Repr\u00e9senter la formule topologique du compos\u00e9 **7b** form\u00e9 \u00e0 partir de la D-(+)-cystine **7** et du m\u00e9thanol en pr\u00e9sence de 2,2 \u00e9quivalents d'acide para-tolu\u00e8ne sulfonique (APTS). Pr\u00e9ciser le r\u00f4le de l'APTS, son int\u00e9r\u00eat et discuter des proportions (2,2 \u00e9quivalents) utilis\u00e9es. Proposer un m\u00e9canisme pour la formation de **7b**.
14. Proposer deux protocoles exp\u00e9rimentaux pouvant \u00eatre mis en \u0153uvre pour optimiser la formation du compos\u00e9 **7b** \u00e0 partir de la D-(+)-cystine **7**.
15. Repr\u00e9senter la formule topologique du compos\u00e9 **8**. Proposer un m\u00e9canisme pour la formation du *tert*-butanol, du dioxyde de carbone et du compos\u00e9 **8** \u00e0 partir de **7b**. Il est recommand\u00e9 d'adopter une \u00e9criture simplifi\u00e9e des mol\u00e9cules concern\u00e9es pour d\u00e9crire ce m\u00e9canisme.
16. Justifier que la transformation de **8** en synthon **3** permet d'activer l'\u00e9lectrophilie du soufre de la cyst\u00e9ine.

Formation du synthon 2 : formation de la liaison S-C

Le compos\u00e9 **4a** est trait\u00e9 \u00e0 basse temp\u00e9rature par une solution de m\u00e9thyllithium (MeLi) dans le THF. On observe alors un d\u00e9gagement gazeux. Lorsque celui-ci cesse, le synthon **3** est ajout\u00e9. Apr\u00e8s traitement op\u00e9ratoire usuel, le synthon **2** est alors isol\u00e9 avec un rendement de 74 % :

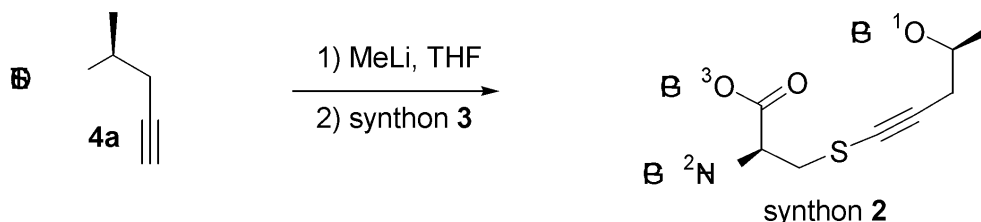


Figure 7 – Transformation du compos\u00e9 **4a** en synthon **2**

17. Indiquer la formule du gaz form\u00e9 ainsi que la nature de la transformation mise en jeu lors de sa formation.

L'hydrolyse du synthon **2** en alcool **9**, de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NS}$, est r\u00e9alis\u00e9e dans le m\u00e9thanol \u00e0 l'aide d'Amberlyst 15 solide. L'Amberlyst 15 est une r\u00e9sine dont le motif est repr\u00e9sent\u00e9 **figure 8** :

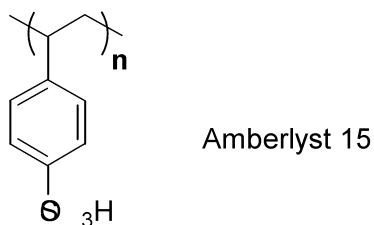


Figure 8 – Repr\u00e9sentation du motif de l'Amberlyst 15

18. Pr\u00e9ciser le r\u00f4le et l'int\u00e9r\u00eat de cette r\u00e9sine dans l'\u00e9tape de transformation de **2** en **9**.

L'action sur **9** d'une solution aqueuse de lithine (LiOH) conduit, avec un rendement sup\u00e9rieur \u00e0 90 %, \u00e0 la formation d'un solide ionique **10** dont l'hydrolyse acide conduit au compos\u00e9 **11** repr\u00e9sent\u00e9 **figure 9** :

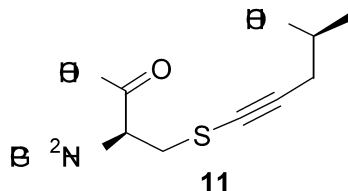


Figure 9 – Représentation du composé 11

19. Proposer une formule topologique pour les composés 9 et 10. Nommer la transformation 9 → 10.

Pourquoi les transformations 6 → 4a et 2 → 9 sont-elles nécessaires dans cette approche de synthèse du synthon 2 ?

Macrolactonisation selon la réaction de Mitsunobu

Document 3 – Réaction de Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu permet une transformation stéréosélective des alcools par activation de leur électrophilie. Elle est compatible avec une grande variété de groupes fonctionnels nucléophiles tels que les acides carboxyliques. Les conditions opératoires mettent en jeu les réactifs suivants : triphénylphosphine et diéthylazodicarboxylate ou DEAD représentés **figure 10**. Ces conditions permettent l'activation nucléophile de la fonction acide carboxylique par le DEAD et l'activation électrophile de la fonction alcool par la triphénylphosphine Ph_3P . La réaction de Mitsunobu a été développée pour réaliser, entre autres, à haute dilution des macrolactonisations schématisées de façon générale **figure 10** à partir d'acide carboxylique hydroxylé.

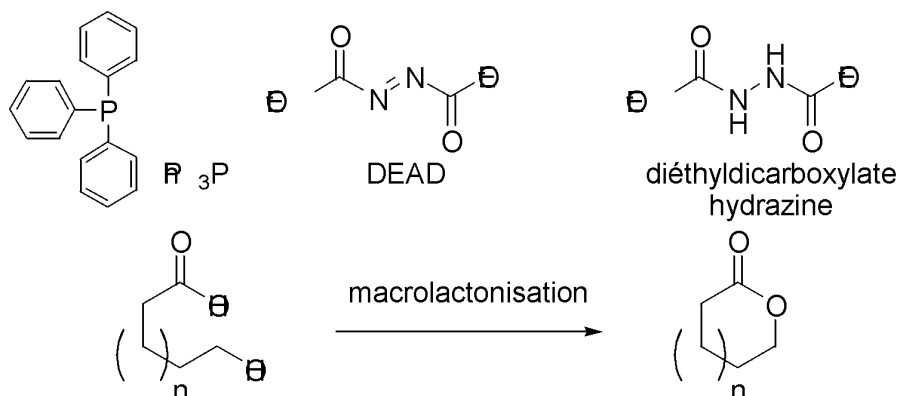


Figure 10 – Représentations de la triphénylphosphine, du DEAD, de la diéthyl dicarboxylate hydrazine et schématisation de macrolactonisation à partir d'acide carboxylique hydroxylé

Un des mécanismes décrit pour cette macrolactonisation stéréosélective est le suivant :

- **étape 1** : addition nucléophile de type 1,4 de la triphénylphosphine sur le DEAD ;
- **étape 2** : activation de la nucléophilie de l'acide carboxylique selon un équilibre acidobasique ;
- **étape 3** : activation de l'électrophilie de l'alcool et formation de diéthyl dicarboxylate hydrazine. représentée **figure 10** ;
- **étape 4** : macrolactonisation selon une étape concertée stéréosélective.

20. Montrer que le DEAD présente deux types de sites électrophiles. Questions BONUS : Proposer un mécanisme pour la macrolactonisation à partir des quatre étapes décrites (**document 3**). ~~Quel peut être le moteur de la réaction de Mitsunobu par analogie avec une réaction connue ?~~ Nommer le mécanisme limite de l'**étape 4** et préciser la nature de sa stéréosélectivité.)

L'étape de macrolactonisation stéréosélective est réalisée à haute dilution à partir du composé 11.

21. Représenter la formule topologique de la macrolactone **12** formée dans ces conditions à partir de **11**.
Aminocarbonylation

La lactone **12** est transformée en iodolactone **13**, représentée **figure 11**, selon une suite de transformations non décrites. L'iodolactone **13**, en solution dans l'acétonitrile CH_3CN , est traitée à 50°C par du monoxyde de carbone (8 bar), de l'amine propargylique, en présence du complexe de palladium $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, noté PdCl_2L_2 avec $\text{L} = \text{PPh}_3$. On obtient alors le fragment Nord-Est selon une réaction d'aminocarbonylation mise au point par R.F. Heck, prix Nobel de Chimie en 2010.

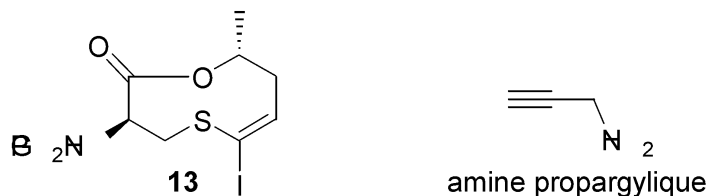


Figure 11 – Représentations de l'iodolactone **13** et de l'amine propargylique

Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est présenté **figure 12** dans laquelle l'iodolactone **13** est notée $\text{R}'\text{-I}$ et l'amine propargylique R_1NH_2 .

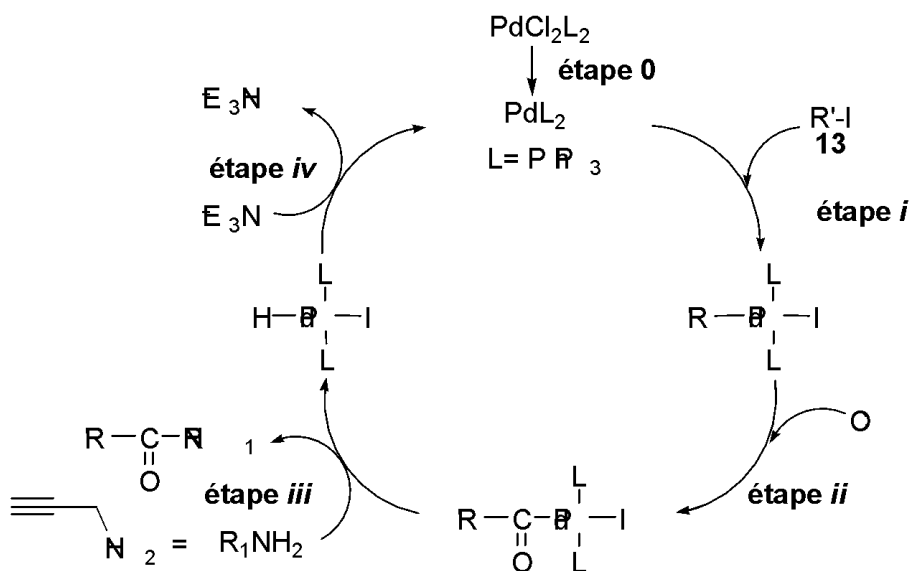


Figure 12 – Cycle catalytique proposé pour la réaction d'aminocarbonylation

22. Écrire l'équation de la réaction d'aminocarbonylation réalisée à partir de l'iodolactone. Préciser la nature de la catalyse.
23. Identifier le précurseur et le catalyseur de cette transformation. Déterminer la variation du degré d'oxydation du palladium au cours de l'**étape 0** du cycle catalytique et indiquer la nature des **étapes i, ii** et **iv**.
24. Représenter la formule topologique du fragment Nord-Est obtenu à partir de **13**.

On étudie grâce à la théorie des orbitales moléculaires la nature de la liaison Pd-CO du complexe formé lors de l'étape *ii* du cycle catalytique. On indique, **figure 13**, les niveaux d'énergie et la représentation conventionnelle de l'une des OM du monoxyde de carbone :

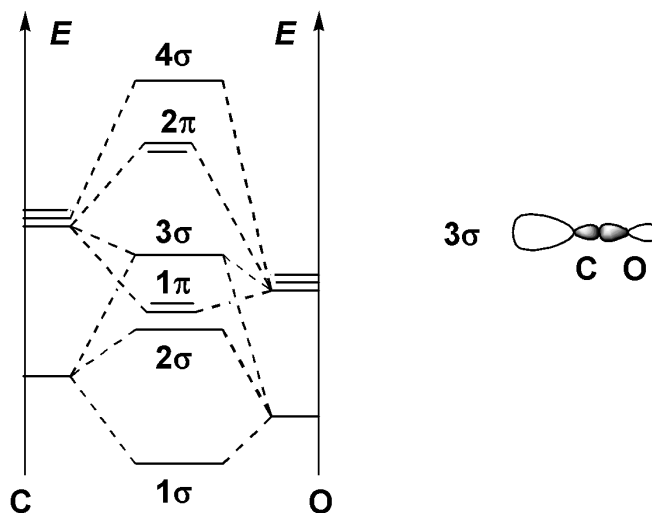


Figure 13 – Représentation du diagramme d'énergie des OM de CO

Pour l'étude de la liaison Pd-CO par la théorie des orbitales moléculaires, on se limite pour les orbitales du palladium aux seules OA *d* et pour celles de CO à ses seules OM frontalières. La liaison métal-CO dans un complexe organométallique peut être décrite par deux phénomènes :

- transfert électronique du ligand vers le métal appelé donation ;
- transfert électronique du métal vers le ligand appelé rétrodonation.

On suppose que le ligand carbonyle CO est lié au palladium selon l'axe *Oz*, axe internucléaire de la liaison CO.

25. Justifier que les énergies des orbitales atomiques 2s, 2p de l'oxygène sont plus faibles que celles du carbone. Ecrire la configuration électronique du monoxyde de carbone dans son état fondamental. Quel est l'ordre de liaison ?
26. Représenter un schéma de Lewis du monoxyde de carbone en accord avec cet ordre de liaison. Indiquer, à partir de ce schéma, l'atome du ligand CO qui se lie au métal.
27. Identifier les OM frontalières de CO. Proposer une représentation conventionnelle des OM basses vacantes de CO. En déduire une schématisation des interactions orbitales responsables des phénomènes de donation et de rétrodonation mis en jeu dans la liaison Pd-CO.

PARTIE B (Chimie générale)

Complexes du platine et de l'or

Le platine est un élément chimique de symbole Pt ayant pour configuration électronique à l'état fondamental : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$. Il s'agit d'un métal dense, malléable et facile à travailler, résistant à la corrosion, connu depuis l'Antiquité. Sa couleur grise a souvent entraîné la confusion avec l'argent terni d'où son nom : en espagnol, *plata* signifie argent.

Sa structure cristallographique à l'état solide est une structure cubique faces centrées, de paramètre de maille $a_{\text{Pt}} = 392 \text{ pm}$, jusqu'à sa température de fusion ($T_{\text{fus}} = 1768^\circ\text{C}$). On le trouve généralement aux nombres d'oxydation + II et + IV sous forme complexée par des ligands tels que les ions chlorures Cl^- .

28. Déterminer le numéro atomique du platine ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.
29. Indiquer si la configuration électronique du platine respecte les règles de remplissage électronique.

Étude structurale du platine

30. Représenter la maille élémentaire du platine en perspective, puis en projection cotée sur un plan de face. Préciser le nombre d'atomes de platine par maille élémentaire.
31. Exprimer, puis calculer le rayon métallique R_{Pt} du platine, sachant que la structure est compacte et que le modèle de sphères dures indéformables est applicable.

Le platine est souvent associé à d'autres métaux nobles pour réaliser des alliages. Les alliages platine-rhodium sont élaborés dans le but de réaliser des thermocouples permettant des mesures de températures élevées (jusqu'à 1800°C). Parmi ceux-ci, étudions l'alliage $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$ (où 75 et 25 représentent des pourcentages massiques) utilisé notamment pour les thermocouples utilisés dans les verreries industrielles.

Le rhodium cristallise également dans un système cubique à faces centrées, jusqu'à sa température de fusion ($T_{\text{fus}} = 1964^\circ\text{C}$), avec un paramètre de maille $a_{\text{Rh}} = 380 \text{ pm}$. Le rayon métallique du rhodium vaut $R_{\text{Rh}} = 134 \text{ pm}$.

32. Démontrer, en justifiant votre réponse, que l'hypothèse de solution solide d'insertion du rhodium dans la maille de platine est absurde. En déduire le type de solution solide seulement envisageable.

~~Le diagramme binaire (partiel) isobare solide-liquide platine-rhodium est représenté sur le document-réponse, sous une pression $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$, avec en abscisse la fraction massique en rhodium, w_{Rh} et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius. La partie intéressante pour l'alliage $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$ a été agrandie.~~

- ~~33. Quel enseignement tire-t-on de l'observation de ce diagramme ? Est-ce cohérent avec la réponse à la question 32. ?~~
34. Identifier les deux courbes, les trois domaines qu'elles définissent ; déterminer la variance du système dans chacun d'eux.

~~Étudions un mélange contenant 25 kg de rhodium et 75 kg de platine permettant l'obtention de l'alliage $Pt_{75}Rh_{25}$, ce mélange est fondu, homogénéisé vers $2000^{\circ}C$, puis refroidi lentement.~~

~~35. Déterminer :~~

- ~~• la fraction massique w_{Rh} de cet alliage ;~~
- ~~• la température de début de solidification du mélange ;~~
- ~~• la teneur approximative en rhodium du premier cristal formé ;~~
- ~~• la composition en fraction massique de la dernière goutte qui disparaît ;~~
- ~~• la température de fin de solidification ;~~
- ~~• les masses et la composition des phases à $1900^{\circ}C$.~~

~~36. Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de cet alliage en mentionnant les températures de rupture de pente et la nature des phases en présence durant chaque étape du processus de solidification jusqu'à la température ambiante.~~

Complexes du platine – Étude du complexe $[PtCl_4]^{2-}$

Les ions du platine donnent de nombreux complexes, parmi lesquels on peut citer le complexe $[PtCl_4]^{2-}$.

On s'intéresse à la géométrie de ce complexe. La **figure 14** représente les diagrammes d'Orbitales Moléculaires (O.M.) de complexes ML_n , dans lesquels les niveaux d'énergies des O.M. obtenues par interaction des orbitales atomiques d'un élément central métallique M avec n ligands L (n = 4 ou 6) sont représentés en fonction de la géométrie des complexes.

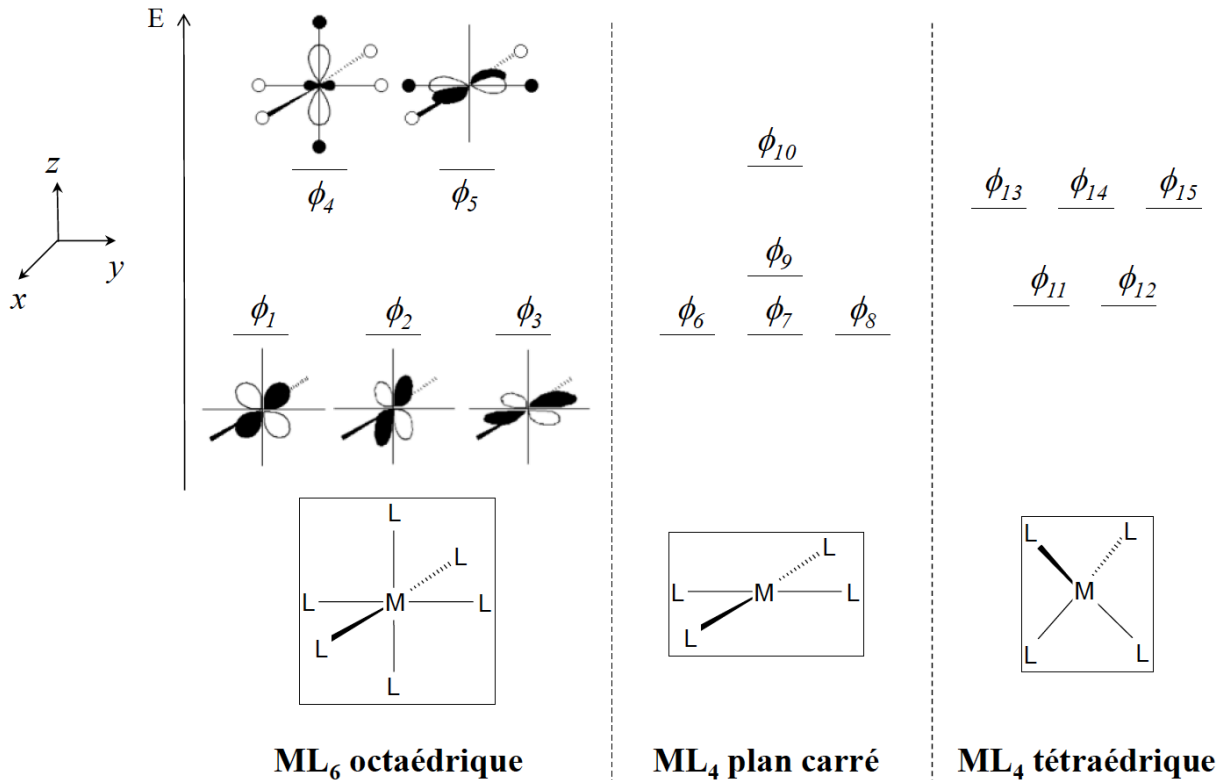


Figure 14

- ~~37. Identifier et nommer les orbitales du métal figurant le diagramme d'orbitales moléculaires Φ_i ($i=1$ à 5) du complexe ML_6 octaédrique de la **figure 14**. Expliquer la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques d.~~
38. Sachant que la géométrie ML_4 plan carré peut être obtenue à partir de la géométrie ML_6 octaédrique en éloignant à l'infini les deux ligands L situés le long de l'axe z, interpréter les variations des énergies des O.M. Φ_i ($i = 6$ à 10) par rapport à celles des O.M. Φ_i ($i = 1$ à 5) sur la **figure 14**. Représenter les O.M. Φ_9 et Φ_{10} .
39. Expérimentalement, on constate que le complexe de platine $[PtCl_4]^{2-}$ est diamagnétique. En déduire la géométrie adoptée par ce complexe à l'aide de la **figure 14**. Justifier.
(Indice : Le nombre d'électrons placé ici sur le diagramme d'Orbitales Moléculaires correspond au nombre d'électrons de valence du Platine auxquels on retranche le nombre d'oxydation du platine dans le complexe considéré ($[PtCl_4]^{2-}$ ici) ; $Z(Pt) = 78$)

Le platine n'est oxydé ni par de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$ (aq)) ni par une solution aqueuse d'acide nitrique (H_3O^+ (aq) + NO_3^- (aq)). En revanche, un mélange de ces deux acides, appelé eau régale, permet d'oxyder le platine en complexe $[PtCl_4]^{2-}$ (aq).

40. Justifier quantitativement que le platine ne peut pas être oxydé par une solution d'acide nitrique d'un point de vue thermodynamique. Pour cela, on écrira notamment l'équation de la réaction la plus favorable thermodynamiquement et on calculera sa constante d'équilibre à 298 K.
41. Déterminer, à partir des données, le potentiel standard du couple $[PtCl_4]^{2-}$ (aq) / Pt (s), à 298 K. Détailler la démarche. En déduire que le platine métallique ne peut pas être oxydé par de l'acide chlorhydrique, en adoptant la même démarche que précédemment.
42. Déduire qualitativement pourquoi l'eau régale peut oxyder le platine d'un point de vue thermodynamique et écrire l'équation de réaction correspondant.
43. A l'aide de tracé de courbes de courant-potentiel appropriées, justifier si l'oxydation du platine par l'eau régale présente ou non un blocage cinétique.

Ce complexe sert notamment à la synthèse de $[PtCl_2(NH_3)_2]$, utilisé dans le traitement de différents cancers tel que les cancers du poumon, de l'ovaire ou les lymphomes.

44. Quel est le degré d'oxydation du platine dans le complexe $[PtCl_2(NH_3)_2]$? Déterminer le nombre d'électrons de valence pour ce complexe en justifiant la réponse.
45. Représenter les deux configurations possibles pour ce complexe, nommées *cis*-platine et *trans*-platine ; indiquer leur relation de stéréoisomérisation.

Étude du complexe $[AuCl_4]^-$

Le chlorure d'or (III), qui se présente sous la forme d'un complexe $[AuCl_4]^-$ en présence d'acide chlorhydrique, est l'une des espèces chimiques les plus communes contenant de l'or. Elle est notamment utilisée pour améliorer la conservation des photos argentiques depuis le XIX^{ème} siècle, ou encore comme catalyseur dans certaines réactions organiques où il constitue une alternative non toxique aux sels de mercure.

Pour synthétiser ce complexe, il est possible d'oxyder l'or solide à l'aide d'eau régale, comme pour le complexe précédemment étudié. Historiquement, ce procédé a été utilisé lors de la Seconde Guerre

Mondiale par le chimiste hongrois Georges de Hevesy qui, voulant éviter le vol par les Nazis du prix Nobel en or de Max von Laue et James Franck, a dissous les deux médailles dans l'eau régale. La solution ainsi obtenue a permis plus tard de récupérer l'or pour refabriquer les deux médailles.

Pour récupérer l'or métallique à partir d'une solution contenant le complexe, il est possible d'ajouter un réducteur tel que l'acide méthanoïque HCOOH.

46. Écrire l'équation de la transformation reformant l'or à partir du complexe et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K.

A l'échelle industrielle cependant, la synthèse du complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ est réalisée dans un réacteur, préalablement vidé d'air, dans lequel un courant de dichlore gazeux en excès à la pression $P = 10$ bar est envoyé sur des copeaux d'or, l'enceinte étant maintenue à une température constante de 250°C . La réaction, très rapide, permet la synthèse de l'espèce AuCl_3 gazeuse qui est entraînée par le courant de dichlore gazeux dans un tube incliné menant à un réservoir réfrigéré à température ambiante où se dépose le solide AuCl_3 , l'excès de dichlore gazeux étant recyclé vers le réacteur. A partir de 100 g d'or métallique, on obtient 121g de chlorure d'or AuCl_3 solide (identifié par diffraction des rayons X). AuCl_3 (s) est ensuite transformé quantitativement en $[\text{AuCl}_4]^-$ (aq) par dissolution en milieu aqueux chlorhydrique concentré.

47. A partir entre autres des données, discuter du choix de la température de 250°C maintenue dans l'enceinte du réacteur lors de la synthèse du chlorure d'or (III).

48. Justifier les conditions de pression élevée utilisées dans l'enceinte du réacteur permettant la synthèse quantitative du chlorure d'or (III).

49. Calculer et commenter le rendement obtenu lors de la synthèse.

La **figure 15** représente le graphique donnant l'évolution des pourcentages des différents complexes $[\text{AuCl}_x(\text{HO})_y]^-$ (aq) (où les indices x et y sont des entiers positifs ou nuls tels que $x + y = 4$) en fonction du pH, les lettres de **A** à **E** étant relatives à chacun des complexes :

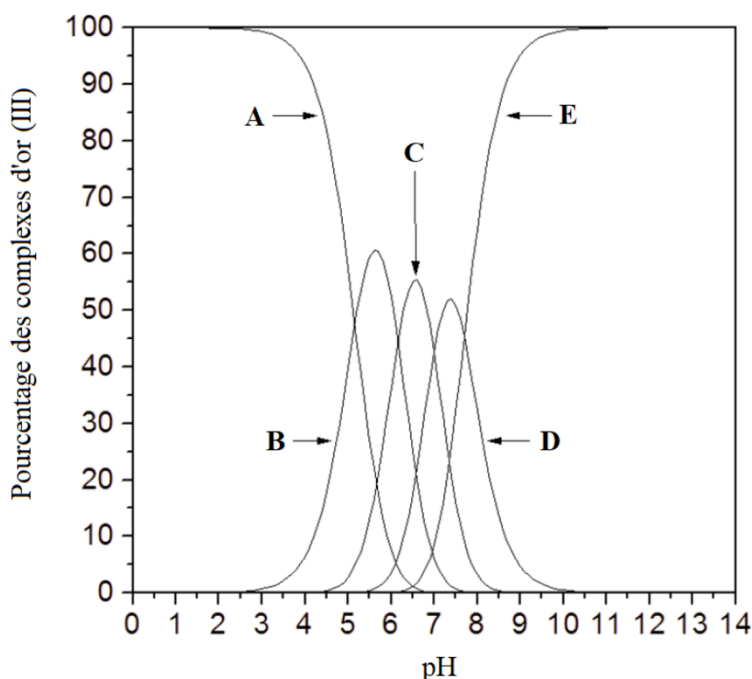


Figure 15

50. Donner en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces chimiques **A** à **E** apparaissant sur le graphique de la **figure 15**. Quel intervalle de pH à l'équilibre est compatible avec la prédominance du complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ en solution ?

Exercice Supplémentaire (Partie indépendante)

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide-vapeur du mélange H₂O / HCl sous une pression de 1 bar est représenté sur la figure. (En abscisse est portée la fraction massique en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C.)

51. Préciser la nature des domaines A, B, C et D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D et B d'une part, et A d'autre part, puis entre D et B d'une part, et C d'autre part. Quelle est la particularité du point E ?
52. Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène dans 1 kg d'eau
53. La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.
 - a. Convertir ce pourcentage massique en pourcentage molaire.
 - b. Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution
54. Une masse $m = 1$ kg de cette solution commerciale est portée à 90 °C, sous une pression de 1 bar. Déterminer :
 - a. La masse de la phase liquide
 - b. La masse de la phase vapeur
 - c. La masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur
 - d. La masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide

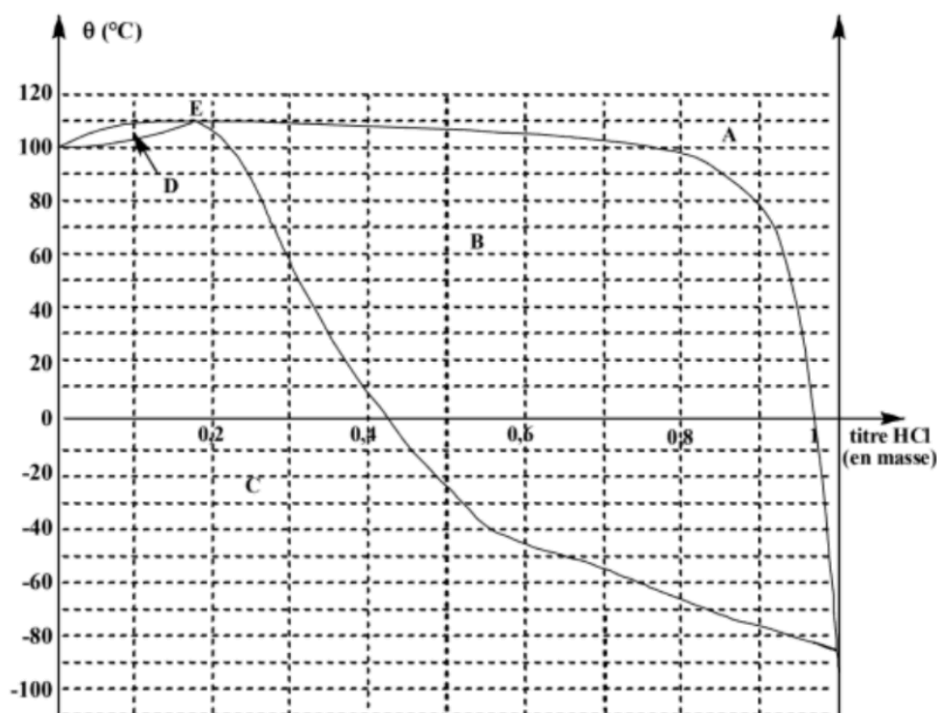


Figure 15 : Diagramme eau-acide chlorhydrique

FIN

DONNÉES

Numéros atomiques

Élément	H	C	N	O	Cl	Xe
Z	1	6	7	8	17	54

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	O	Cl	Pt	Rh	Au
M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	35,5	195	103	197,0

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	Cl _{2(g)}	Au(s)	AuCl _{3(g)}
Δ _f H° (kJ·mol ⁻¹)	0	0	-115

Constante de formation globale de [PtCl₄]²⁻ à 298 K : β = 10¹⁵

Potentiels standards (supposés indépendants de la température)

Couple	H ⁺ _(aq) /H _{2(g)}	NO ₃ ⁻ _(aq) /NO _(g)	Cl _{2(g)} / Cl ⁻ _(aq)	Pt ²⁺ _(aq) / Pt	[AuCl ₄] ⁻ _(aq) /Au	CO ₂ /HCOOH
E° (V)	0	0,96	1,36	1,19	0,90	-0,11

Surtensions seuils cathodiques en réduction (surtensions anodiques supposées nulles)

Couple	H ₃ O ⁺ _(aq) /H _{2(g)} sur Pt	NO ₃ ⁻ _(aq) /NO _(g) sur Pt
η _{c,0} (V)	-0,1	-0,02

Constante de Faraday : F = 96 500 C·mol⁻¹

Constante d'Avogadro : N_A = 6,02·10²³ mol⁻¹

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹ Å

298 K : RTln(10)/F = 0,06 V

Constantes d'acidité à 298 K : Ordre de grandeur de quelques pK_a de couples acido-basiques

couples	RCOOH/ RCO ₂ ⁻	R-NH ₂ / RNH ₃ ⁺	RSH/RS ⁻	ROH/RO ⁻	RC≡CH/RC≡C ⁻	H ₂ /H ⁻
pK _a	4 – 5	9 – 10	10 – 13	16 – 19	25	35

Données RMN ¹H :

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	H-C≡C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ¹H

	-CH-CH-	cis-CH=CH-	trans-CH=CH-	HC≡C-CH-
J (Hz)	6 – 20	0 – 12	12 – 18	1 – 3

Valeurs de constantes de couplage en RMN ¹H

