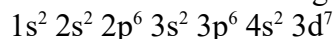


**DS n°6 – CORRECTION  
CONCOURS BLANC**

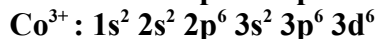
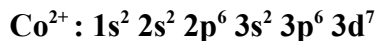
**Correction Problème n°1 : Le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 (Mines-Ponts PC 2020)**

1.

Co Z = 27 d'où la configuration électronique :



Pour obtenir les ions on commence par enlever les électrons dans la sous-couche 4s :



2.

On remarque l'espèce  $\text{HCoO}_2^-$ .

Calcul du no(Co) :  $\text{no}(\text{Co}) + 1 - 4 = -1$  soit  $\text{no}(\text{Co}) = +\text{II}$

Les espèces A et C ayant des frontières verticales entre elles et avec  $\text{HCoO}_2^-$ , A et C correspondent à des espèces avec  $\text{no}(\text{Co}) = +\text{II}$ .

Avec les données, on pense à  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ .

L'hydroxyde est à pH plus élevé que l'ion.

**A :  $\text{Co}^{2+}$  et C :  $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$**

Le domaine le plus bas correspond à  $\text{no}(\text{Co}) = 0$ .

**D :  $\text{Co}(s)$**

On remarque  $\text{CoO}_2$  pour lequel  $\text{no}(\text{Co}) - 4 = 0$  soit  $\text{no}(\text{Co}) = +\text{IV}$ .

On en déduit que le domaine B correspond à  $\text{no}(\text{Co}) = +\text{III}$ .

Avec les données, on pense à  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$ .

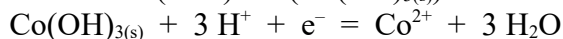
La frontière A/B n'étant pas horizontale, on exclut  $\text{Co}^{3+}$  (par ailleurs on peut voir en pointillé son domaine virtuel).

**B :  $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$**

Les deux lignes en pointillés correspondent aux frontières des couples de l'eau :

**(a) : couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et (b) : couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$**

frontière A ( $\text{Co}^{2+}$ ) / B ( $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$ ) :

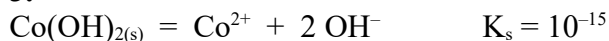


la loi de Nernst donne :  $E = E^\circ + 0,06/1 \cdot \log([\text{H}^+]^3/[\text{Co}^{2+}])$

$$E = E^\circ - 0,06 \cdot \log([\text{Co}^{2+}]) - 0,18 \cdot \text{pH}$$

**La pente vaut  $-0,18 \text{ V}$  par unité de pH.**

3.



on se place à la limite de précipitation :  $Q = K_s$

$$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_s$$

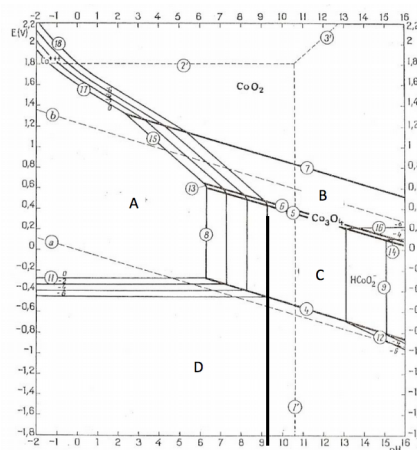
$$\text{pH} = 9,5 \text{ donne } \text{pOH} = 14 - 9,5 = 5,5 \text{ soit } [\text{OH}^-] = 10^{-5,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = K_s / [\text{OH}^-]^2 = 10^{-15} / (10^{-5,5})^2 = 10^{-6}$$

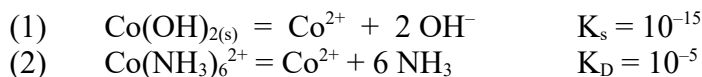
**La concentration maximale est de  $[\text{Co}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .**

Par lecture sur le diagramme, on lit **pH = 9,3**.

**Les deux résultats sont en accord.**



En milieu ammoniacal :



On considère  $[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par lecture de la suite de l'énoncé, on considère que dans le milieu ammoniacal,  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

(2) est à l'équilibre :  $Q_2 = K_D$

$$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6 / [\text{Co(NH}_3)_6^{2+}] = K_D$$

$$[\text{Co}^{2+}] = K_D \cdot [\text{Co(NH}_3)_6^{2+}] / [\text{NH}_3]^6$$

$$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-5} \times 0,01 / 1^6$$

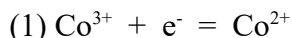
$$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_1 = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-7} \times (10^{-4,5})^2 = 10^{-16}$$

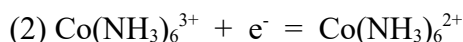
$Q_1 < K_s$ , donc la solution n'est pas saturée,  $\text{Co(OH)}_{2(s)}$  est absent.

**Il est bien possible d'obtenir une solution de Co(+II) à 0,010 mol.L<sup>-1</sup> en milieu ammoniacal.**

4.



$$E = E^\circ_1 + 0,06/1 \cdot \log([\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}])$$



$$E' = E^\circ_2 + 0,06/1 \cdot \log([\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]/[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}])$$

Toutes les espèces coexistent, le potentiel de la solution étant unique :  $E = E'$ .

$$E^\circ_1 + 0,06/1 \cdot \log([\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]) = E^\circ_2 + 0,06/1 \cdot \log([\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]/[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}])$$

$$E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0,06/1 \cdot \log([\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]) - 0,06/1 \cdot \log([\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]/[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}])$$

$$E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0,06 \cdot \log([\text{Co}^{3+}][\text{Co(NH}_3)_6^{2+}] / [\text{Co}^{2+}][\text{Co(NH}_3)_6^{3+}])$$

$$E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0,06 \cdot \log([\text{Co}^{3+}][\text{Co(NH}_3)_6^{2+}][\text{NH}_3]^6 / [\text{Co}^{2+}][\text{Co(NH}_3)_6^{3+}][\text{NH}_3]^6)$$

$$E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0,06 \cdot \log(K_{D3}/K_{D2})$$

$$E^\circ_2 = 1,77 + 0,06 \cdot \log(10^{-35}/10^{-5})$$

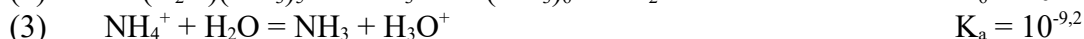
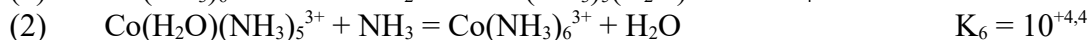
$$E^\circ_2 = -0,03 \text{ V}$$

$E^\circ$  diminue fortement en milieu ammoniacal.

**Co(+III) est bien moins oxydant donc plus stable en milieu ammoniacal.**

5.

Milieu acide :

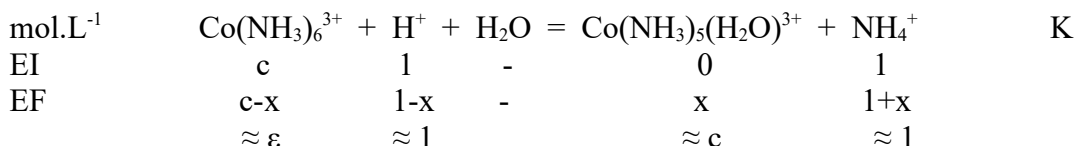


$$(1) = -((2)+(3))$$

$$K = 1/(K_6 \cdot K_a)$$

$$K = 1/(10^{+4,4} \cdot 10^{-9,2}) = 1/10^{-4,8}$$

$$K = 10^{+4,8}$$



$K = 10^{+4,8} > 10^3$ , on suppose la réaction quantitative soit  $x \approx c$ .  
de plus on considère  $\text{H}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  en large excès.

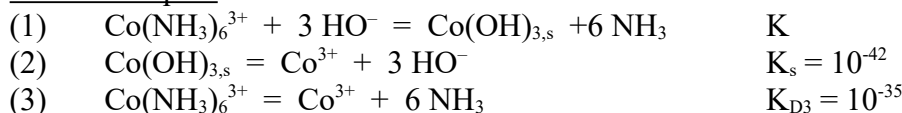
à l'équilibre de (1) :  $Q_1 = K$

$$\begin{aligned} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}][\text{NH}_4^+] / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}][\text{H}^+] &= K \\ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}] &= [\text{NH}_4^+] / (K \cdot [\text{H}^+]) \\ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}] &= 1 / (10^{+4,8} \times 1) = 10^{-4,8} \\ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}] &\approx 10^{-5} \end{aligned}$$

Cela donne  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$  à quasi 100 % et  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  à 0,001 %.

**On retrouve bien que la réaction est quasi-totale et l'ordre de grandeur des ions  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  inchangés en solution aux environs de 0,01 %.**

Milieu basique :



$$(1) = (3) - (2)$$

$$K = K_{D3} / K_s = 10^{-35} / 10^{-42}$$

$$K = 10^{+7}$$

à l'équilibre de (1) :  $Q_1 = K$

$$[\text{NH}_3]^6 / ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3) = K$$

On considère  $\text{NH}_3$  et  $\text{HO}^-$  en large excès ainsi  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

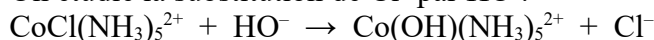
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = [\text{NH}_3]^6 / (K \cdot [\text{HO}^-]^3) = 1^6 / (10^{+7} \times 1^3)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

**On retrouve la valeur proposée.**

6.

On étudie la substitution de  $\text{Cl}^-$  par  $\text{HO}^-$  :



Dans le cas d'une  $\text{S}_{\text{N}}2$ , il n'y a qu'un seul acte élémentaire et :

$$v = k_0 \cdot [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]$$

7.

En large excès de  $\text{HO}^-$ , on se place en dégénérescence de l'ordre vis à vis de  $\text{HO}^-$  et  $[\text{HO}^-] = [\text{HO}^-]_0$ .

L'expression de la vitesse devient :

$$v = k_0 \cdot [\text{HO}^-]_0 \cdot [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}]$$

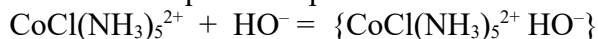
$$v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}] \text{ avec } k_{\text{obs}} = k_0 \cdot [\text{HO}^-]_0$$

**Le tracé de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de  $[\text{OH}^-]_0$  devrait donner une droite passant par l'origine.**

**On constate que les points expérimentaux ne sont pas répartis sur une droite, l'hypothèse d'un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  n'est donc pas valide.**

**8.**

On étudie l'équilibre rapide :



à l'équilibre  $Q = K$

L'énoncé précise que l'étude est réalisée pour « des degrés d'avancement faible », ainsi on peut considérer  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = a - x$ , les autres complexes de cobalt étant présents en concentration très faible.

$$\frac{[\{\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+} \text{HO}^-\}]}{([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}].[\text{HO}^-])} = K$$

$$x/((a - x).[\text{HO}^-]) = K$$

$$x = K.(a - x).[\text{HO}^-]$$

$$x = a.K.[\text{HO}^-]/(1+K.[\text{HO}^-])$$

**9.**

L'étape lente impose sa vitesse :  $v = k.[\{\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+} \text{HO}^-\}] = k.x$

On suppose un ordre 1 vis à vis de  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  avec une constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$ , ainsi :

$$v = k_{\text{obs}}.[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}]$$

Comme on se place pour un faible avancement,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}]_0 = a$ , et  $v = k_{\text{obs}}.a$ .

Il vient  $v = k.x = k_{\text{obs}}.a$ .

$$k.a.K.[\text{HO}^-]/(1+K.[\text{HO}^-]) = k_{\text{obs}}.a$$

$$\text{soit } k_{\text{obs}} = k.K.[\text{HO}^-]/(1+K.[\text{HO}^-])$$

**10.**

$$k_{\text{obs}} = k.K.[\text{HO}^-]/(1+K.[\text{HO}^-])$$

$$1/k_{\text{obs}} = 1/(k.K) \times 1/[\text{HO}^-] + 1/k$$

Dans le cas d'un mécanisme  $S_N2$  IP, le tracé de  $1/k_{\text{obs}}$  en fonction de  $1/[\text{HO}^-]$  doit donner une droite.

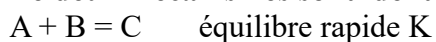
**On constate que les points expérimentaux sont bien répartis sur une droite ce qui valide le modèle cinétique.**

**L'ordonnée à l'origine de la droite vaut  $1/k$  d'où  $k$ .**

**La pente vaut  $1/(k.K)$  d'où  $K$  connaissant  $k$ .**

**11.**

**Le deux mécanismes sont identiques d'un point de vue cinétique :**



La présence de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le second mécanisme ne change rien car  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  étant le solvant.

On obtient de la même manière :  $k_{\text{obs}} = k'.K'.[\text{HO}^-]/(1+K'.[\text{HO}^-])$ .

**Les résultats expérimentaux ne permettent pas de discriminer entre le mécanisme  $S_N2$  IP et le mécanisme  $S_N1$  CB.**

## 12.

Pour le mécanisme  $S_N2$  IP, le ligand  $HO^-$  provient de  $HO^-$  lors de la première étape :

$$f = \frac{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans } HO^-}{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans solvant (eau)}}$$
$$f = \frac{[^{16}OH^-]/[^{18}OH^-]}{[H_2^{16}O]/[H_2^{18}O]} = \frac{[^{16}OH^-] \cdot [H_2^{18}O]}{[H_2^{16}O] \cdot [^{18}OH^-]}$$
$$f = K_{ech}$$
$$f = 1,040$$

Pour le mécanisme  $S_N1$  CB, le ligand  $HO^-$  provient de  $H_2O$  lors de la troisième étape :

$$f = \frac{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans solvant (eau)}}{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans solvant (eau)}}$$
$$f = 1$$

**Expérimentalement,  $f = 1,005$  (+/- 0,001), la valeur est proche de 1 aux incertitudes près et non de 1,040 (+/- 0,003).**

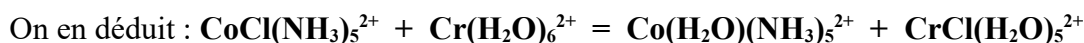
**Le mécanisme  $S_N1$  CB est donc celui qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux.**

$f$  est différent de 1,000 car **une fraction minoritaire du produit est formée par le mécanisme  $S_N2$  IP.**

## 13.

Analyse des résultats expérimentaux :

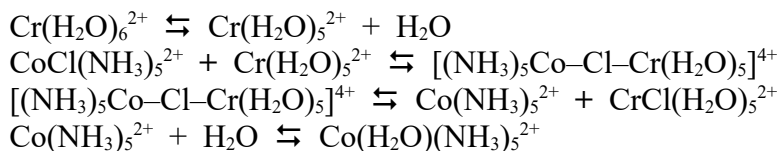
- il y a disparition du  $Co(+III)$  (violet) et formation de  $Cr(+III)$  (vert)
- on constate que le spectre du produit final est proche de celui de  $CrCl^{2+}$  et non de celui de  $CrCl_2^+$
- ce résultat est confirmé par la non précipitation de  $AgCl$  qui se produit avec  $CrCl^{2+}$  alors qu'il y a précipitation de  $AgCl$  en présence de  $CrCl_2^+$ .
- Le ligand chlore est totalement transféré, il n'y a pas de  $Cl^-$  libre



Mécanisme :

Le ligand  $Cl^-$  est directement transféré de  $Co^{3+}$  à  $Cr^{2+}$  sans passage en solution, car en présence de  $^{36}Cl^-$  en solution on ne retrouve aucun ligand  $^{36}Cl^-$  dans le complexe de  $Cr^{2+}$ .

On peut envisager un mécanisme avec **formation d'un complexe bimétallique avec un ligand  $Cl^-$  pontant.**



#### 14.

La figure représente la moitié de la maille et donc 4 petits cubes parmi 8. On remarque que parmi ces 4 petits cubes, il y a deux groupes de 2. Chaque petit cube possède des ions  $O^{2-}$  en cubique faces centrées, les ions  $Co^{3+}$  occupent certains sites octaédriques, les ions  $Co^{2+}$  occupent certains sites tétraédriques. Il suffit de faire le décompte dans les deux cubes supérieurs par exemple.

Dans une maille cubique faces centrées :

- les sites tétraédriques sont dans les 8 petits cubes ; il y a 8 sites T ;
- les sites octaédriques sont aux milieux des 12 arêtes ( $12 \times 1/4 = 3$ ) et au centre du cube (1), il y a 4 sites O.

Etude des deux petits cubes supérieurs

#### Sites T

Dans le cube supérieur gauche, il y a 2 sites occupés ; aucun dans le cube supérieur droit.

Donc parmi les  $2 \times 8 = 16$  sites T, seuls 2 sont occupés soit  $2/16$ .

**Taux d'occupations des sites T :  $1/8$**

#### Sites O

Dans le cube supérieur gauche, il y a  $6 \times 1/4 = 3/2$  sites occupés ; dans le cube supérieur droit, il y en a  $6 \times 1/4 + 1 \times 1 = 5/2$ .

Donc parmi les  $2 \times 4 = 8$  sites O, il y en a  $3/2 + 5/2 = 4$  sites occupés soit  $4/8$ .

**Taux d'occupations des sites O :  $1/2$**

#### 15.

Dans les deux cubes supérieurs :

population en  $Co^{2+}$  : 2

population en  $Co^{3+}$  : 4

population en  $O^{2-}$  :  $2 \times (8 \times 1/8 + 6 \times 1/2) = 8$

Dans la maille complète d'arête  $a = 808,4 \cdot 10^{-12}$  m, il faut multiplier ces populations par 4, soit 24 ions cobalt et 32 ions oxyde.

$$\rho = (24 \cdot M(Co) + 32 \cdot M(O)) / (N_A \cdot a^3)$$

$$\rho = (24 \times 59 \cdot 10^{-3} + 32 \times 16 \cdot 10^{-3}) / (6 \cdot 10^{23} \times (808,4 \cdot 10^{-12})^3)$$

$$\rho = 6,08 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

**$\rho = 6,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  en accord avec la valeur de l'énoncé de  $6,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$**

#### 16.

La maille a pour arête a.

Les cubes représentés ont pour arête  $a/2$ .

Le site T est au centre d'un cube d'arête  $a/4$ .

Il y a contact entre le site T et l'ion  $O^{2-}$  sur le quart de la diagonale d'un cube d'arête  $a/4$  :

$$r(O^{2-}) + r(T) = 1/4 \times (a\sqrt{3}/4) = a\sqrt{3}/8$$

$$r(T) = a\sqrt{3}/8 - r(O^{2-})$$

$$r(T) = 49 \text{ pm}$$

On remarque que  $r(Co^{2+}) > r(T)$ , **les ions  $Co^{2+}$  sont légèrement trop volumineux, ils occupent les sites T en déformant localement la maille.** Cela semble possible car seul  $1/8$  des sites T sont occupés ce qui permet une certaine souplesse à la maille.

17.

La réaction étudiée est :



$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$  se décompose si la réaction évolue spontanément dans le sens direct :  $d\xi > 0$ .

La condition d'évolution spontanément est  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ , il faut donc  $\Delta_r G < 0$ .

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

$$\text{avec } Q = \frac{P(\text{O}_2)^{1/2}}{1 \cdot 1^3/1}$$

Dans l'air à 1 bar, il y a 20 % de  $\text{O}_2$  soit  $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ .

Il faut donc

$$\Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q < 0$$

$$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ + RT \cdot \ln Q < 0$$

$$\text{car } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ + T \cdot (R \cdot \ln Q - \Delta_r S^\circ) < 0$$

$$T > -\Delta_r H^\circ / (R \cdot \ln Q - \Delta_r S^\circ)$$

$$\text{car } (R \cdot \ln Q - \Delta_r S^\circ) < 0$$

Calcul de  $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ(298) = 1/2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CoO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}))$$

$$\Delta_r H^\circ(298) = 1/2 \times 0 + 3 \times (-238) - (-910)$$

$$\Delta_r H^\circ(298) = 196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de  $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 1/2 \cdot S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3 \cdot S_m^\circ(\text{CoO}(\text{s})) - S_m^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}))$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 1/2 \times 205 + 3 \times 52,8 - 114,4$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 146,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On se place dans l'**approximation d'Ellingham** et on considère  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendant de la température.

$$T > -196.103 / (8,3 \times \ln(0,21/2) - 146,5)$$

$$T > 1280 \text{ K}$$

**$\text{Co}_3\text{O}_4$  se décompose sous air pour des températures supérieures à 1280 K.**

18.

D'après le bilan :  $n(e^-)/8 = n(\text{Co}_3\text{O}_4)/1$  où  $n(e^-)$  est le nombre de mol d'électrons produits pour  $n(\text{Co}_3\text{O}_4)$  mol de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  consommé.

$$Q = n(e^-) \cdot F = 8 \cdot n(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot F = 8 \cdot m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot F / M(\text{Co}_3\text{O}_4)$$

$$\text{Pour } m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 1 \text{ g} ; M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 241 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = 3200 \text{ C}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1/3600 \text{ A} \cdot \text{h}$$

$$Q = 0,89 \text{ Ah}$$

**On obtient une capacité spécifique de 890 mAh.g<sup>-1</sup>.**

**Cette capacité est plus du double des matériaux typiques ce qui se révèle très intéressant.**

**19.**

$$\rho = m/V = n.M/V$$

$$V = (n.M)/\rho$$

Calcul du volume de n mol de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

$$V = n \times M(\text{Co}_3\text{O}_4)/\rho(\text{Co}_3\text{O}_4)$$

$$V = n \times 241 / 6,1$$

$$\mathbf{V = 40.n}$$

Si la décharge est totale, on forme 4n mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  et 3n mol de Co

soit un volume :

$$V' = 4n \times M(\text{Li}_2\text{O})/\rho(\text{Li}_2\text{O}) + 3n \times M(\text{Co})/\rho(\text{Co})$$

$$V' = 4n \times 30 / 2 + 3n \times 59/8,9$$

$$\mathbf{V' = 80.n}$$

Le volume de la batterie **double** entre l'état chargé et l'état déchargé ce qui peut **poser de gros problème pratique pour le stockage de la batterie.**



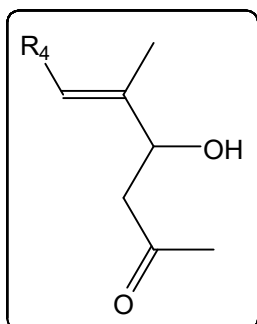
### Correction Problème n°2 : Synthèse d'analogues du péloruside A (CCINP PC 2022)

#### Q1.

La liaison ① résulte d'une réaction d'**aldolisation** croisée.

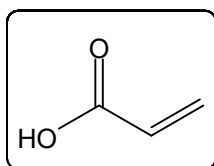
La liaison ② résulte d'une réaction d'**estérification**.

Le fragment 1 est donc :



#### Q2.

L'acide prop-2-énoïque a pour formule :



#### Q3.

Pour réaliser une réaction d'estérification **quantitative**, on retire l'eau au fur et à mesure de sa formation par **distillation de l'hétéroazéotrope eau-cyclohexane** à l'aide d'un **montage Dean-Stark**.

Pour **catalyser** la réaction, on ajoute de l'**APTS** (TsOH).

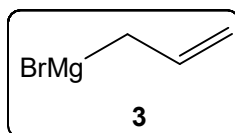
#### Q4.

Si on commence pour créer la liaison ①, l'aldolisation croisée crée une fonction alcool. **Il y a donc ensuite un problème de sélectivité entre les deux fonctions alcool pour réaliser l'estérification.** Les deux alcools étant secondaires il y aurait peu de différence de réactivité.

**Il faut commencer par faire l'estérification (liaison ②) puis réaliser l'aldolisation (liaison ①) en faisant attention à ne pas saponifier l'ester formé (base encombrée comme tBuO<sup>-</sup> et non HO<sup>-</sup>).**

#### Q5.

D'après le composé **5**, **3** a 3 atome de C :



Pour préparer **3**, on utilise comme **réactifs** : **Mg<sub>(s)</sub>** et **Br-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>**.

On utilise un **solvant aprotique**, base de Lewis comme le **diéthyléther** (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ou le THF.

Il faut **éviter toute trace d'eau** qui détruirait l'organomagnésien : **solvant anhydre**, **verrerie séchée** à l'étuve, **garde à CaCl<sub>2</sub>** pour éliminer l'humidité de l'air.

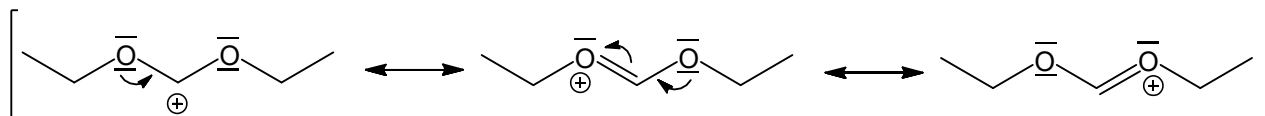
La réaction étant **fortement exothermique**, il faut un **bain eau-glace** à proximité si la réaction s'emballe et il faut **introduire goutte à goutte le composé bromé** dans le ballon contenant le magnésium solide à l'aide d'une ampoule de coulée.

L'introduction goutte à goutte permet aussi d'**éviter la couplage de Wurtz** (RMgBr + RBr → R-R + MgBr<sub>2</sub>)

**Q6.**

On réalise une **Substitution Nucléophile**.

Elle est plutôt de type  $SN_1$  car le C de **4** est tertiaire donc encombré et le carbocation est stabilisé par délocalisation de la charge.



**4** possède deux groupes nucléofuges :  $EtO^-$  et  $PhO^-$ .

Plus le groupe nucléofuge est une base faible, meilleur il est nucléofuge.

$PhO^-$   $pK_a$  proche de 10,  $EtO^-$   $pK_a$  proche de 16.

**$PhO^-$  étant une base plus faible que  $EtO^-$ ,  $PhO^-$  est meilleur nucléofuge.**

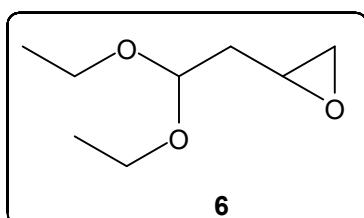
**Q7.**

On note les H avec le même numéro que le C auquel ils sont liés.

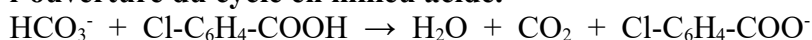
$\delta$ (ppm)	H	intégration	couplage
1,20	$H_6$	6H	couplage avec 2 $H_5$ d'où triplet
2,40	$H_3$	2H	couplage avec 1 $H_4$ et 1 $H_2$ d'où doublet de doublets
3,45 – 3,70 déblindé à cause d'1 O	$H_5$	4H	couplage avec 3 $H_6$ d'où quadruplet
4,52 très déblindé à cause des 2 O	$H_4$	1H	couplage avec 2 $H_3$ d'où triplet
5,09 H éthylénique	$H_1$	2H	couplage avec 1 $H_2$ mais aussi entre eux car non équivalents d'où multiplet
5,80 H éthylénique	$H_2$	1H	couplage avec 2 $H_1$ et 2 $H_3$ d'où multiplet

**Q8.**

On réalise une époxydation de **5** (gain de un O comme le montre la formule brute) :



**$HCO_3^-$  est utilisé pour neutraliser l'acide carboxylique formé provenant du mCPBA afin d'éviter l'ouverture du cycle en milieu acide.**



### Q9.

Pour réaliser des lavages, on utilise une **ampoule à décantier**.

D'après les données  $E^\circ(\text{mCPBA}) \approx E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) > E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ .

**Le thiosulfate est un réducteur, il permet d'éliminer l'excès de mCPBA** (qui est un bon oxydant).

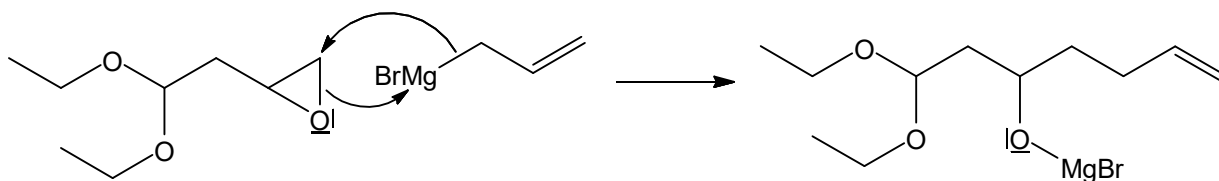
Le papier iodo-amidonné contient des ions  $\text{I}^-$ . En présence de mCPBA, ils sont oxydés en  $\text{I}_2$  qui donnent une coloration bleu grâce à l'amidon. **Le papier iodo-amidonné permet de révéler la présence de mCPBA**. Tant que le papier iodo-amidonné prend une coloration bleu, des lavages au thiosulfate sont nécessaires pour détruire le mCPBA restant.

### Q10.

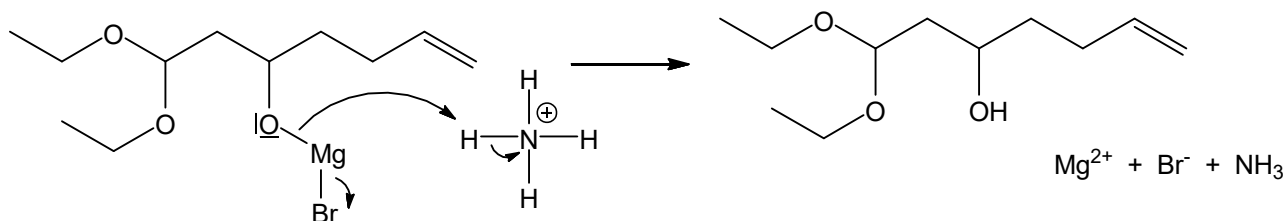
L'ouverture de l'époxyde est de type  $\text{S}_\text{N}2$  donc sensible à l'encombrement, l'organomagnésien attaque le C le moins encombré. **La réaction est régiosélective**.

Le C attaqué par l'organomagnésien ne devient pas asymétrique. **La réaction n'est pas stéréosélective**.

$\text{S}_\text{N}2$  :



puis hydrolyse acide :



### Q11.

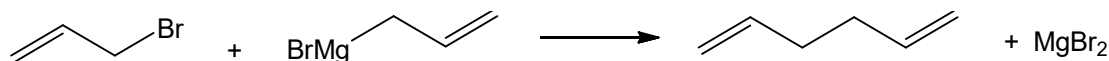
On forme l'alcoolate qui par réaction de  $\text{S}_\text{N}2$  intramoléculaire redonner **6**.

Pour former l'alcoolate,  **$\text{HO}^-$  convient** car la réaction intramoléculaire est très favorisée ; mais il est aussi possible d'utiliser  $\text{H}^-$  ou  $\text{NH}_2^-$ .

### Q12.

$\text{MgBr}_2$  est formé par la **réaction de Wurtz**.

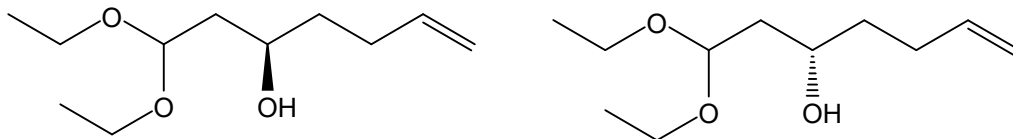
Selon la réaction :



Pour limiter cette réaction, **on introduit goutte à goutte le composé bromé à l'aide d'une ampoule de coulée** dans un ballon contenant un excès de  $\text{Mg}$  solide.

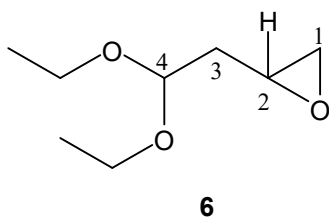
**Q13.**

7 possède un carbone asymétrique, il y a donc **deux stéréoisomères de configuration**.



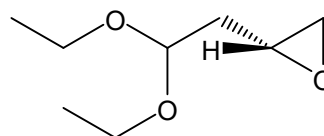
Ce sont deux **énantiomères** donc ils ont les **mêmes propriétés physiques** (solubilités, températures d'ébullition) et sont alors **difficilement séparables** par les techniques classiques (recristallisation ou distillation).

**Q14.**



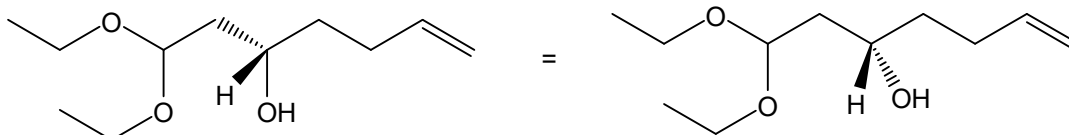
**6**

Ordre de priorité :  $O > C_1(OHH) > C_3(C_4HH) > H$   
Pour être *R*, il faut placer le H à l'avant.



**(2R)-6**

La configuration du carbone asymétrique n'est pas affectée par l'ouverture de l'époxyde, on obtient majoritairement l'énantiomère de **7** :



**Q15.**

**7** est présent sous forme de deux énantiomères *R* et *S*.

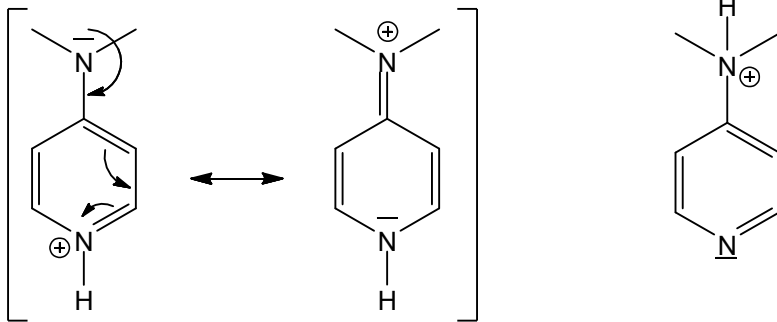
Avec l'acide (*R*)-acétylmandélique, **7** peut réaliser une estérification et donner **deux esters diastéréoisomères** (*RR* et *RS*).

Des diastéréoisomères n'ayant pas les mêmes propriétés physiques, leurs spectres RMN  $^1H$  ne sont pas identiques.

**En comparant l'aire des certains signaux**, il est possible de déterminer la proportion de chaque diastéréoisomères et donc celle des énantiomères de **7**.

**Q16.**

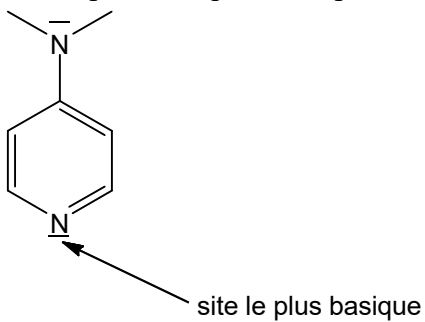
On compare la stabilité des acides correspondants :



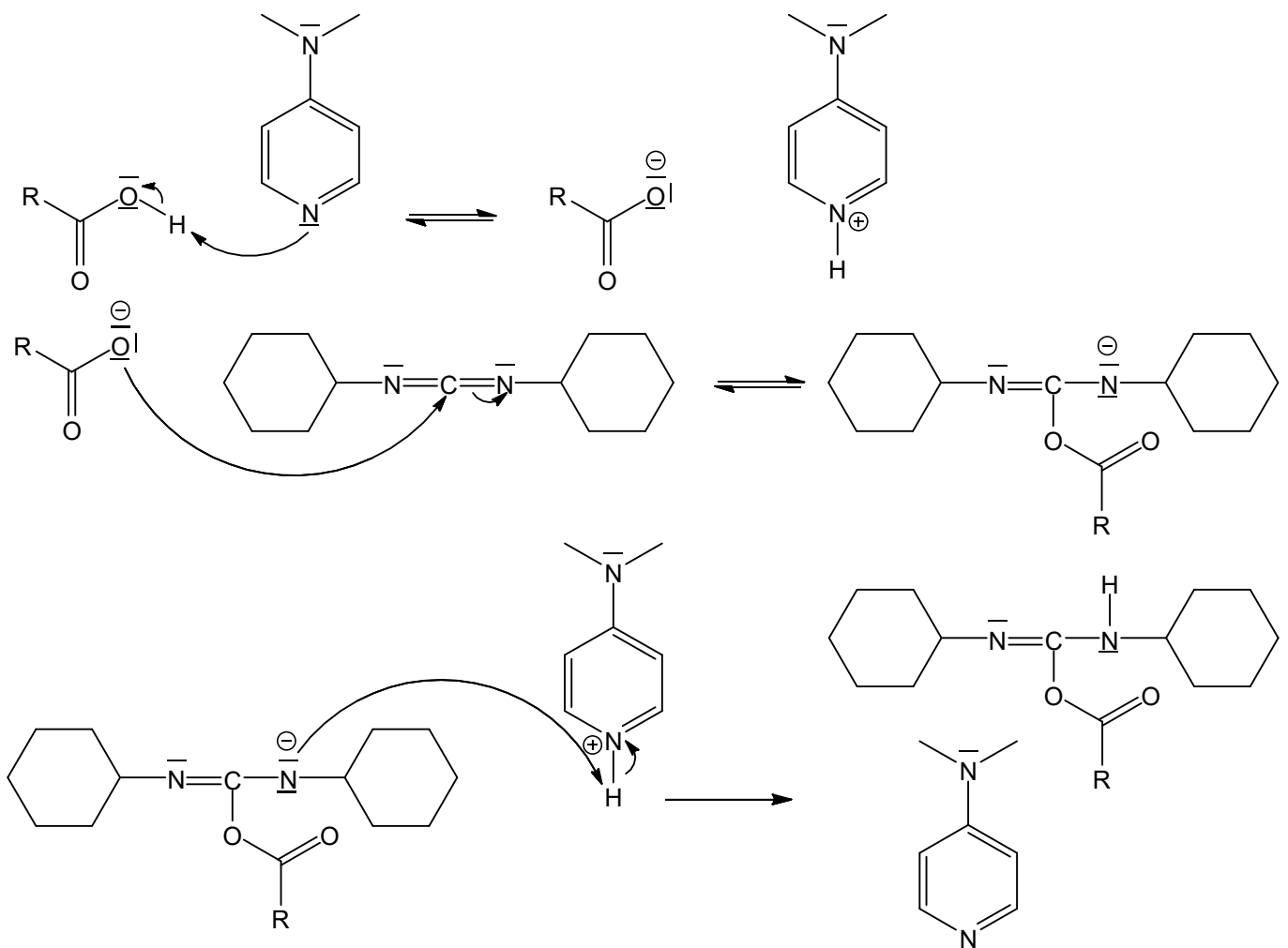
stabilisé par délocalisation de la charge

pas de délocalisation possible

Le site le plus basique correspond à la forme acide la plus stable, soit :



Mécanisme :



**Q17.**

Il se produit ensuite un **mécanisme d'addition nucléophile suivie d'élimination** pour former l'ion acylium.

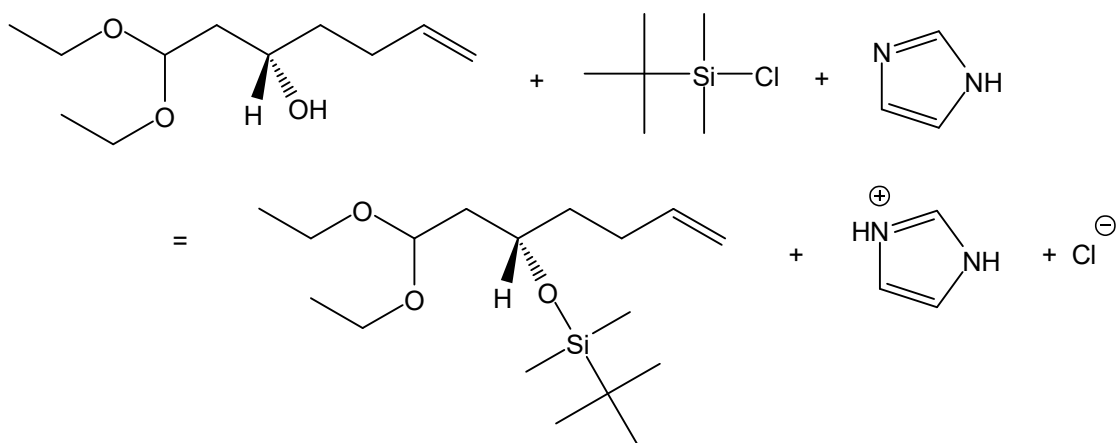
**L'ion acylium est bien plus électrophile que l'acide carboxylique à cause de la charge +** et donc réagir bien plus vite avec l'alcool.

De plus la **DMAP est un meilleur nucléofuge que HO<sup>-</sup>** (car c'est une base plus faible).

Pour ces deux raisons, l'ion acylium est plus réactif que l'acide carboxylique vis à vis de l'alcool.

**Q18.**

Équation-bilan :

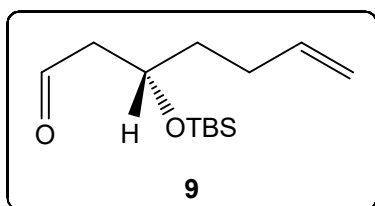


**Q19.**

La bande intense à **1725 cm<sup>-1</sup>** correspond à une **liaison C=O**.

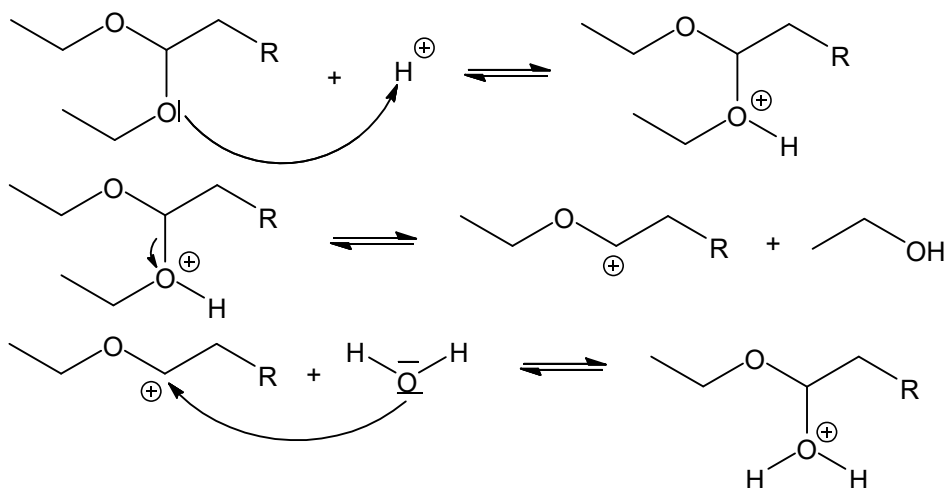
Le signal à **9,71 ppm** correspond à un **H d'aldéhyde**. Comme il donne un **triplet**, c'est qu'il a **2 H voisins** : H-CO-CH<sub>2</sub>-

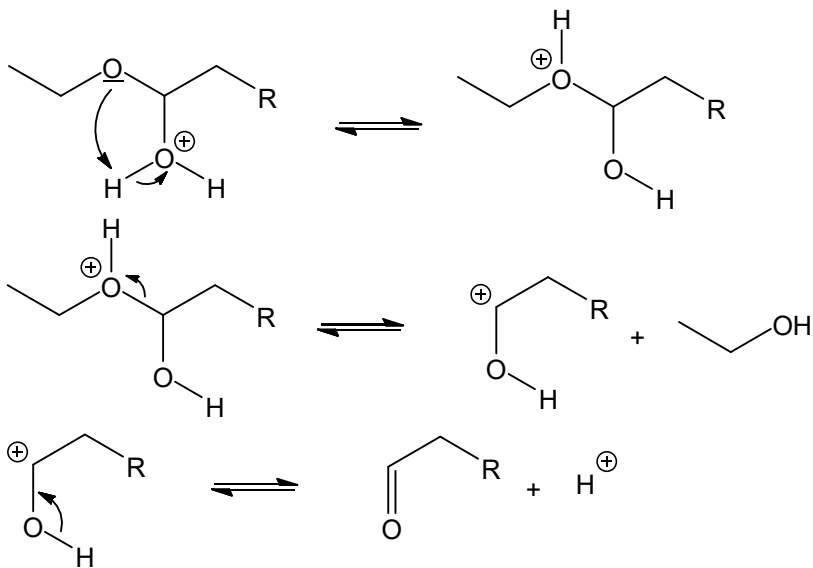
d'où



Mécanisme :

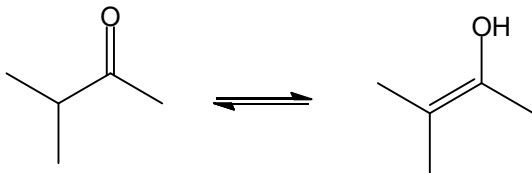
CF<sub>3</sub>COOH apporte les ions H<sup>+</sup>.





**Q20.**

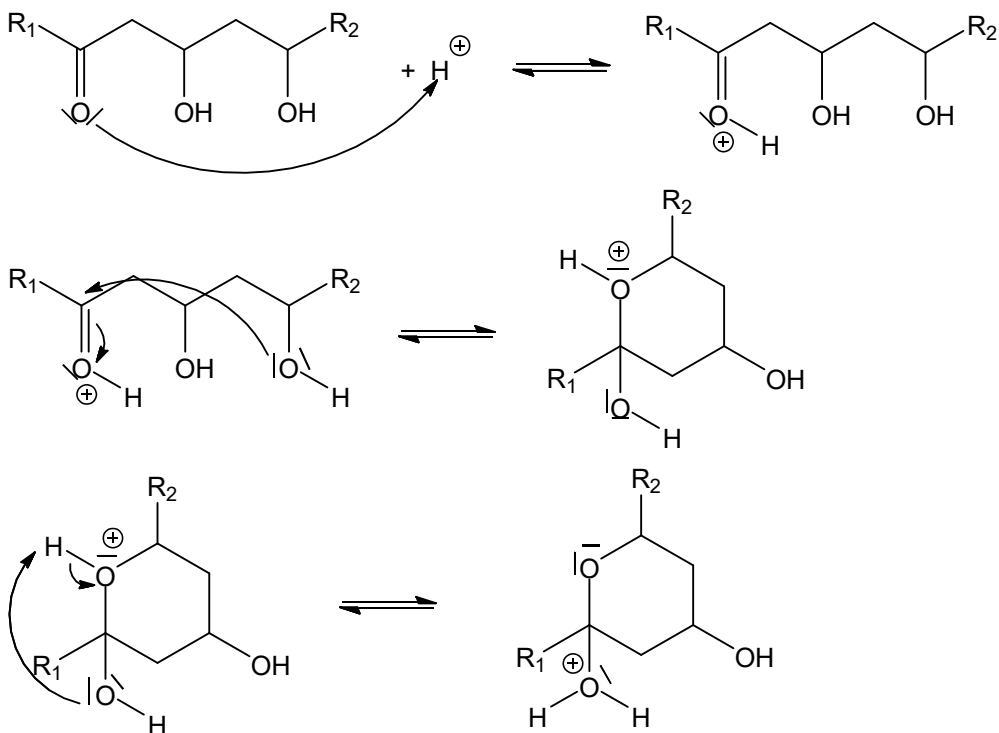
C'est un équilibre de **tautomérie céto-énolique** catalysé par  $\text{HO}^-$ .

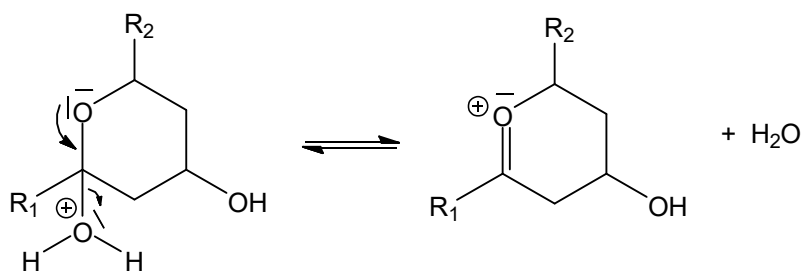


On réalise une aldolisation croisée avec le **méthanal 10** :  $\text{H}_2\text{C=O}$ .

**Q21.**

Le CSA apporte les ions  $\text{H}^+$ .



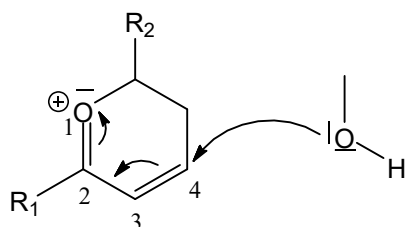


L'élément « moteur » de la formation du cation oxocarbenium est la **formation d'une double liaison C=C conjuguée avec la double liaison C=O** ce qui est très stable.

Dans l'addition de Michael, le méthanol joue le rôle du nucléophile et le cation oxocarbenium le rôle de l'électrophile.

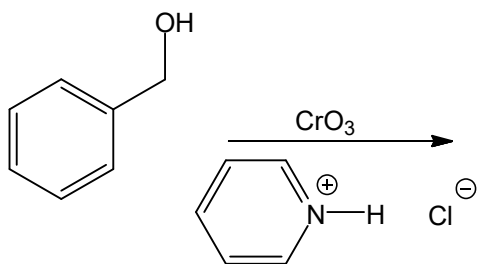
**La cation intervient donc avec sa BV. C'est OF1 car  $E(\text{OF}2) < E(\text{OF}1)$ .**

**Afin de maximiser le recouvrement, le nucléophile attaque le carbone qui possède le coefficient le plus élevé en valeur absolue, c'est à dire C<sub>4</sub>.**

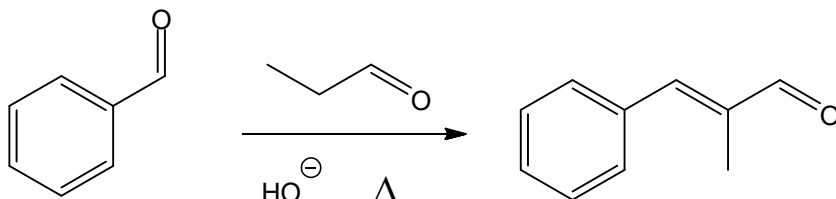


**Q22.**

- Oxydation ménagée de l'alcool primaire en aldéhyde à l'aide du **réactif de Corey (PCC)** :



- Aldolisation croisée suivie d'une crotonisation en **milieu basique et à chaud** :





**Q23.**

$[\text{PdCl}_4]^{2-}$  joue le rôle de **catalyseur** dans le cycle principal.  
 $\text{CuCl}_2$  joue le rôle de **co-catalyseur**.

**A → B : substitution de ligands**

**C → D : insertion 1,2**

**D → E : élimination non réductrice**

**Q24.**

Entrant	Sortant
$1/2 \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$2 \text{H}^+$	$\text{Cl}^-$
$2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$
$\text{CH}_2=\text{CH-R}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{R-CO-CH}_3$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+$

soit l'équation-bilan :  $\text{CH}_2=\text{CH-R} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{-CO-R}$

**Q25.**

L'énoncé précise que seules les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  monosubstituées réagissent, donc on ne considère que la réactivité de la double liaison monosubstituée.

En revanche, lors de l'insertion 1,2 (passage de C à D), le groupe  $-\text{OH}$  peut se fixer sur le C terminal, on obtient alors D' qui mène à l'isomère de fonction du fragment 1 (**aldéhyde/cétone**).

On obtient alors :

