

SESSION 2022

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	101	0386

Modélisation en chimie

« Voici un savoir aux multiples visages, aux ramifications innombrables dans les profondeurs de la terre comme dans l'espace, qui intéresse aussi bien l'agriculture, l'industrie lourde et fine, que la pharmacie... Voici une science qui traverse les frontières, entre l'inerte et le vivant, entre le microscopique et le macroscopique. [...] Nouant les destins d'un individu et d'une molécule, la chimie définit les rapports très spécifiques entre l'homme et la matière : ni domination ni soumission, mais une perpétuelle négociation – par alliances ou corps à corps – entre des singularités ».¹

L'activité de modélisation est centrale dans la construction des connaissances scientifiques, permettant de représenter, d'interpréter ou de prévoir des phénomènes du monde matériel. Pratiquer la chimie exige de savoir choisir un modèle approprié et s'assurer de son domaine de validité, pour répondre à la question posée par le chimiste. Cette épreuve illustre quelques aspects de l'évolution des idées et de l'utilisation des modèles en chimie.

Plan

Partie A. De l'alchimie à la chimie	2
A.1. Étude du procédé de fabrication de l'élixir philosophal	2
A.2. Dépôts de cuivre : de la « transmutation » à l'électrodéposition	4
A.3. Production d'or et propriétés d'alliages argent-or	8
Partie B. Autour de la réactivité en synthèse organique	13
B.1. De l'ion cyanure au nitrile et à l'isonitrile	14
B.2. Étude du mécanisme de la réaction d'insertion de Nef	17

Le candidat attachera une grande importance à la clarté, la précision et la concision des réponses qui devront être justifiées avec soin. L'écriture symbolique et la schématisation seront réalisées elles aussi avec la plus grande rigueur possible.

Les questions sont de nature variée. Le barème tient compte de la durée nécessaire à leur résolution. Les questions fondamentales sont repérées par un astérisque * : elles doivent donner lieu à des réponses claires et concises.

De manière générale, toute prise d'initiative sera valorisée et les éléments de démarche présentés seront évalués, même si celle-ci n'a pas abouti.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

¹ Bensaude-Vincent B. & Stengers I. (2001) *Histoire de la Chimie*. Ed. La Découverte, Paris, p.9-15.

PARTIE A. DE L'ALCHIMIE A LA CHIMIE

La chimie est née de diverses pratiques artisanales des potiers, fondeurs, forgerons, orfèvres, verriers, peintres, teinturiers, parfumeurs, etc. Sans en être l'unique fondement, l'alchimie a joué un rôle crucial du début de notre ère au 18^{ème} siècle à travers le bassin méditerranéen et l'Europe. Si les doctrines alchimiques apparaissent souvent comme emmêlées, confuses et rivales, les alchimistes ont laissé un héritage empirique fondamental : la conception et le perfectionnement de procédés et de techniques, la fabrication de nouvelles substances, etc. Une des préoccupations des alchimistes était la découverte de la pierre philosophale qui devait permettre la transmutation de métaux, en particulier en argent ou en or. À l'état liquide, la pierre philosophale était appelée élixir philosophal ou panacée universelle, devant conférer la santé, une longue vie voire l'immortalité.

A.1. Étude du procédé de fabrication de l'élixir philosophal

Raymond Lulle était un philosophe, théologien, poète, missionnaire et alchimiste du 13^{ème} siècle. Son procédé de fabrication de l'élixir philosophal fut décrit un siècle plus tard dans les écrits de Riplée, puis cité par J.-B. Dumas (1837)². En voici un extrait :

« Il faut prendre, mon fils, le *mercure des philosophes*, et le calciner jusqu'à ce qu'il soit transformé en *lion vert* ; et après qu'il aura subi cette transformation, tu le calcineras davantage, et il se changera en *lion rouge*. Fais digérer au bain de sable ce *lion rouge* avec *l'esprit aigre des raisins*, évapore ce produit, et le mercure se prendra en une espèce de gomme qui se coupe au couteau ; mets cette matière gommeuse dans une cucurbitte lutée, et dirige sa distillation avec lenteur. Récolte séparément les liqueurs qui te paraîtront de diverse nature. Tu obtiendras un flegme insipide, puis de l'esprit et des gouttes rouges. Les ombres cymmériennes couvriront la cucurbitte de leur voile sombre, et tu trouveras dans son intérieur un véritable dragon, car il mange sa queue. Prends ce dragon noir, broye-le sur une pierre, et touche-le avec un charbon rouge : il s'enflammera, et prenant bientôt une couleur citrine glorieuse, il reproduira le *lion vert*. Fais qu'il avale sa queue, et distille de nouveau le produit. Enfin, mon fils, rectifie soigneusement, et tu verras paraître *l'eau ardente* et le *sang humain* ».

J.-B. Dumas, propose une première interprétation chimique de ce procédé, confirmée et enrichie en 1997, grâce aux connaissances sur le plomb et les techniques d'analyse courantes d'un laboratoire de chimie³ (analyses gravimétriques, diffraction des rayons X, chromatographies, spectroscopies UV-visible, IR, RMN ¹H et ¹³C). Cette sous-partie s'intéresse à la modélisation du procédé de fabrication de l'élixir philosophal à l'aide d'éléments théoriques actuels.

Le « mercure des philosophes » est le plomb métallique. Le « lion rouge » obtenu par calcination (chauffage intense en présence d'air) est principalement de l'oxyde de plomb de formule PbO.

Q1 - * Citer les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de plomb.

Q2 - * En déduire les principaux états d'oxydation du plomb.

² Dumas J.-B. (1837) *Leçons sur la philosophie chimique*. Bechet Jeune, Paris, pp.30-33.

³ Rodygin M. Y. & Rodygin I. V. (1997) *J. Chem. Ed.*, 74, 8, 949-950.

Le diagramme potentiel-pH du plomb est représenté ci-dessous (**fig.1**). Le tracé est réalisé pour une concentration de chaque espèce dissoute $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aux frontières. Les espèces chimiques prises en compte pour la construction du diagramme sont : Pb(s) , PbO(s) , $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$, $\text{PbO}_3^{2-}(\text{aq})$.

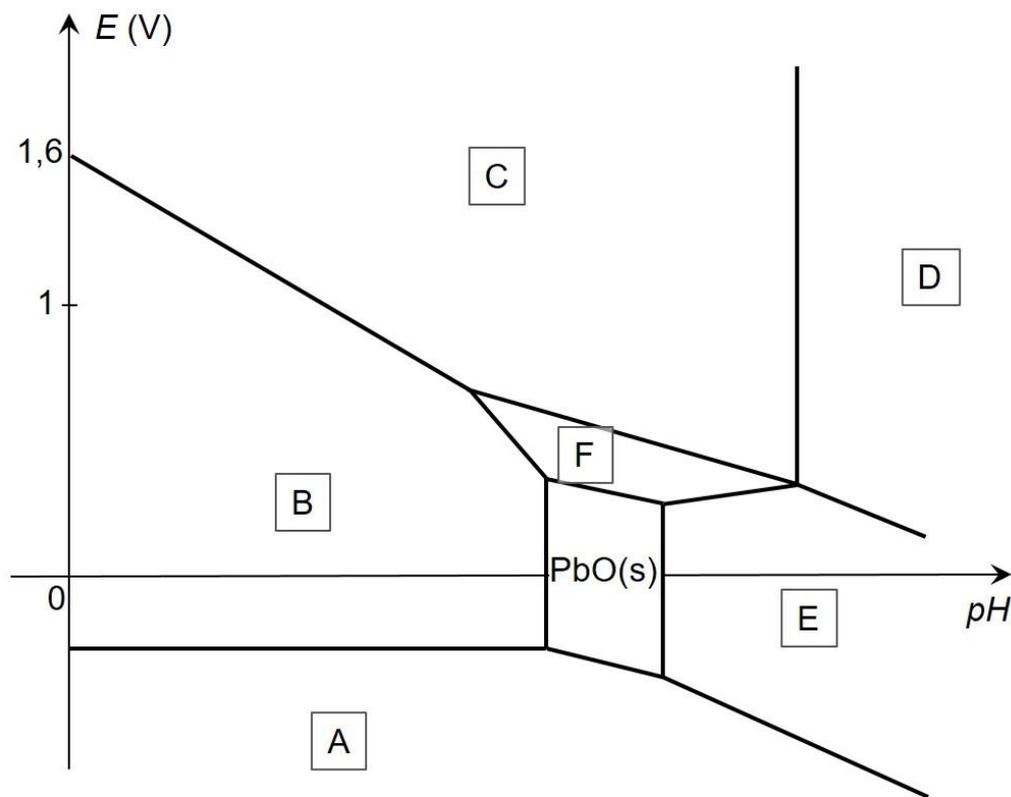


Fig.1. Diagramme potentiel-pH du plomb à 25 °C ($C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

- Q3 -** * Attribuer à chaque domaine du diagramme potentiel-pH précédent la formule d'une des espèces chimiques contenant l'élément plomb. Justifier.
- Q4 -** * Déterminer théoriquement la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de PbO(s) et Pb(s) , ainsi que les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO(s) .
- Q5 -** L'expérience montre que le plomb solide ne réagit pas avec une solution aqueuse acide. Interpréter cette observation en utilisant notamment le diagramme potentiel-pH du plomb.

L'« esprit aigre des raisins » est le vinaigre. La « matière gommeuse » obtenue est principalement de l'éthanoate de plomb (II).

- Q6 -** Proposer des équations de réactions chimiques modélisant la transformation du « mercure des philosophes » en « lion rouge », et la transformation de ce dernier en « matière gommeuse ».

La décomposition thermique de sels d'acides organiques en présence d'oxydes métalliques, est connue pour être liée à la formation de cétones. L'« eau ardente » obtenue dans le procédé est la propanone. Le « sang humain » serait un mélange d'acétylacétionate de plomb (II) et d'éthanoate de plomb (II) en solution dans un mélange de propanone, d'acide éthanoïque et de pentane-2,4-dione (ou acétylacétone).

Q7 - * Représenter les formules de Lewis des bases conjuguées respectives de la propanone et de la pentane-2,4-dione, et donner une valeur approchée du pK_a pour chacun des deux couples acide/base. Proposer une explication pour rendre compte de la différence de valeur de pK_a entre les deux couples.

Q8 - * Proposer une représentation spatiale du complexe $Pb(acac)_2$ en explicitant la denticité du ligand acétylacétonate (acac), base conjuguée de la pentane-2,4-dione.

L'étude récente du procédé de Lulle s'appuie notamment sur trois techniques de spectroscopie : UV-visible, IR et RMN 1H .

Q9 - De manière synthétique, sur le cas de la pentane-2,4-dione, indiquer pour chacune de ces trois techniques d'analyse, la(les) information(s) extraite(s) des spectres et les informations apportées sur la structure de la pentane-2,4-dione.

La coloration rouge du « sang humain » obtenu lors du procédé de Lulle, proviendrait des produits formés en petite quantité par polycondensation de la pentane-2,4-dione.

Q10 - * Indiquer le lien existant entre la structure d'une entité chimique organique et le caractère coloré ou non coloré de l'espèce chimique associée.

Q11 - Proposer la formule semi-développée d'un dimère susceptible de se former au début de la polycondensation de la pentane-2,4-dione et pouvant conduire ensuite à des produits colorés. Justifier.

Q12 - Conclure en cinq lignes environ concernant la relation entre les phénomènes physico-chimiques et leurs représentations décrits dans le texte de Riplée, puis cités par J.B. Dumas.

A.2. Dépôts de cuivre : de la « transmutation » à l'électrodéposition

Depuis des siècles sont connus des procédés au cours desquels un objet en fer peut passer du gris foncé au rouge. Ce phénomène est longtemps resté un mystère, et des alchimistes y ont vu la réalisation de la transmutation du fer en cuivre. Aujourd'hui les chimistes modélisent ce phénomène différemment.



Fig. 2. Une plaque de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre (II)

Q13 - * Indiquer dans quelle mesure la situation photographiée à la **figure 2**, pouvait être interprétée par des alchimistes comme une transmutation du fer en cuivre.

- Q14** - * Décrire succinctement la transformation chimique telle qu'elle est interprétée aujourd'hui par les chimistes. Écrire l'équation de la réaction chimique modélisant cette transformation.
- Q15** - * Déterminer la valeur à 25 °C de la constante d'équilibre associée à la réaction précédente, en explicitant précisément la méthode utilisée. Commenter la valeur obtenue.

Depuis le 10^{ème} siècle la cémentation du cuivre métallique est utilisée à une grande échelle. D'autres procédés ont enrichi les possibilités de dépôt métallique. La suite de cette partie s'intéresse au dépôt électrolytique du cuivre et à des applications.

On souhaite réaliser des dépôts électrolytiques de cuivre. La modélisation du comportement d'un système électrochimique à partir des courbes intensité-potentiel peut permettre d'effectuer des prévisions dans certaines limites. Cette sous-partie vise à proposer des conditions expérimentales pour des électrolyses à réaliser.

Le système électrochimique étudié est constitué d'une anode en cuivre (plaque de cuivre) et d'une cathode en cuivre. Cette dernière est constituée d'une électrode de graphite dont une petite partie non protégée a été recouverte d'un dépôt de cuivre lors d'une électrolyse préalable (**fig. 3**). Les deux électrodes plongent dans une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,1 mol·L⁻¹ en milieu acide sulfurique à 1 mol·L⁻¹.

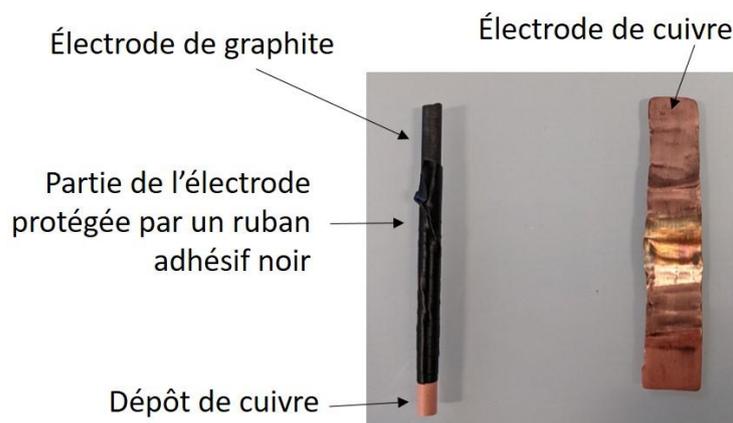


Fig. 3. Électrodes utilisées

On trace expérimentalement les courbes intensité-potentiel pour l'électrode de cuivre (**fig. 4**), dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol·L⁻¹ (courbe (a)) et dans une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,1 mol·L⁻¹ en milieu acide sulfurique à 1 mol·L⁻¹ (courbe (b)).

- Q16** - * Représenter le montage expérimental à effectuer pour tracer une courbe intensité-potentiel, en précisant le rôle de chaque électrode.
- Q17** - * Décrire la constitution d'une électrode au calomel saturée (ECS) et expliquer pourquoi elle peut être utilisée comme une électrode de référence.
- Q18** - * Reproduire les courbes intensité-potentiel (a) et (b) de la **figure 4**, et interpréter chaque partie à l'aide d'une équation de réaction électrochimique.
- Q19** - * Expliquer l'allure de la courbe (b) pour des potentiels compris entre -0,3 V (/ ECS) et -0,7 V (/ ECS), en précisant la nature des phénomènes en jeu et le(s) paramètre(s) dont dépend la valeur de l'intensité du courant.

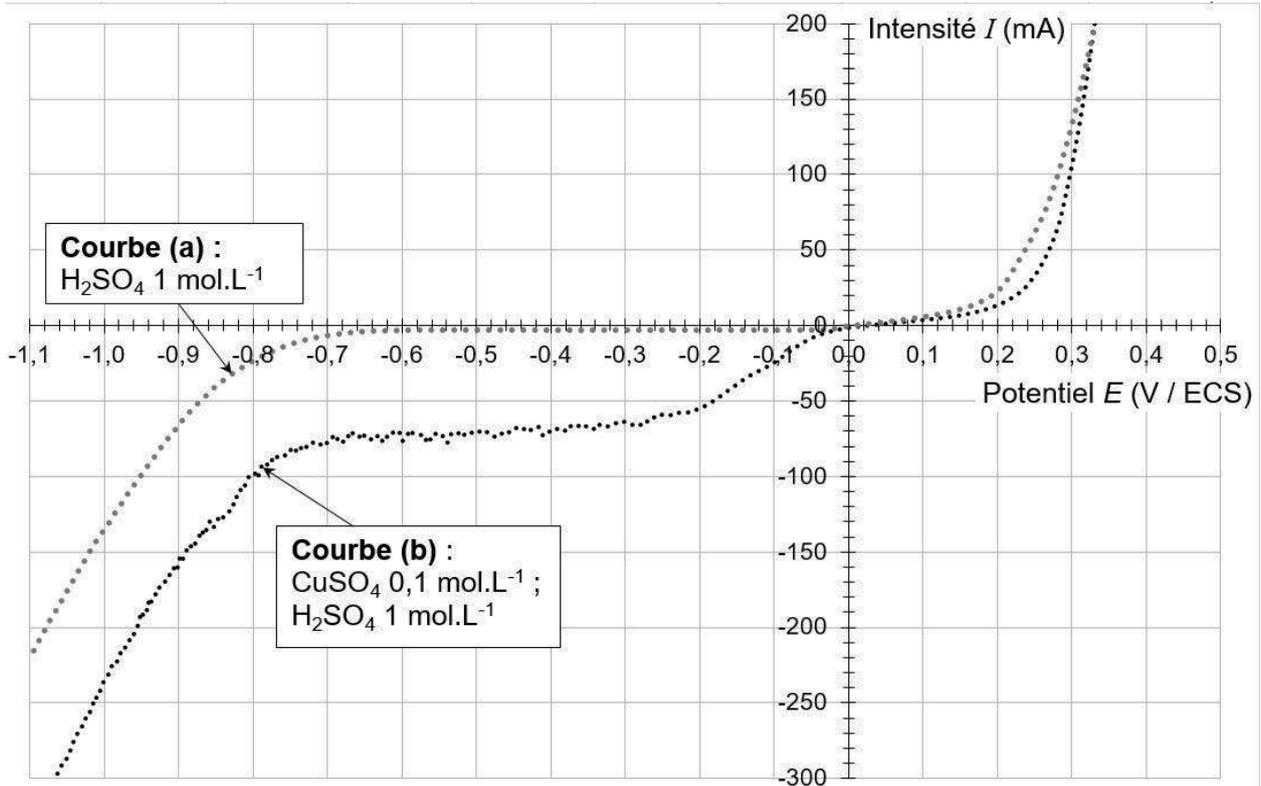


Fig. 4. Courbes intensité-potential pour une électrode de cuivre

On souhaite réaliser un dépôt électrolytique de cuivre avec le même système électrochimique.

- Q20** - * Estimer graphiquement la valeur de la tension minimale à appliquer lors de l'électrolyse pour obtenir un dépôt de cuivre. Expliquer.
- Q21** - Proposer des conditions opératoires qui permettraient de réaliser l'électrolyse de manière optimale. Justifier en s'appuyant notamment sur une estimation de la valeur du rendement à partir des courbes intensité-potential.
- Q22** - * Expliquer comment accéder expérimentalement à la valeur du rendement lors de la réalisation de l'électrolyse. Préciser les grandeurs mesurées et l'expression du rendement associée.

Le cuivre et ses alliages, en particulier les alliages cuivre-zinc (laitons) ont de nombreuses applications. L'extraction électrolytique des métaux contenus dans les déchets est potentiellement très attractive des points de vue économique et environnemental.

On considère maintenant que l'anode est un déchet métallique constitué de laiton.

- Q23** - À l'aide des informations disponibles et en traçant schématiquement des courbes intensité-potential, prévoir comment il serait possible d'obtenir sélectivement un dépôt de cuivre pur à la cathode lorsque l'anode est en laiton.

Le développement de métaux et d'alliages légers, résistants et facilement façonnables, est une priorité pour les industries automobile, aérospatiale et de défense : la réduction de la masse est nécessaire pour accroître l'efficacité énergétique et réduire l'impact environnemental. De nombreuses études cherchent à améliorer leurs propriétés, parmi lesquelles leur résistance à la corrosion. Une de ces études porte sur l'optimisation d'un dépôt électrolytique de cuivre sur un

alliage Mg-Li, selon une voie plus respectueuse de l'environnement que d'autres utilisant le chrome ou les cyanures⁴.

Le procédé mis en œuvre a permis d'obtenir une couche de cuivre dense, uniforme et fortement adhérente sur l'alliage Mg-Li. Des diagrammes d'Evans sont réalisés à partir de mesures expérimentales dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (3%), pour un alliage Mg-Li seul et pour ce même alliage Mg-Li recouvert de cuivre (fig.5).

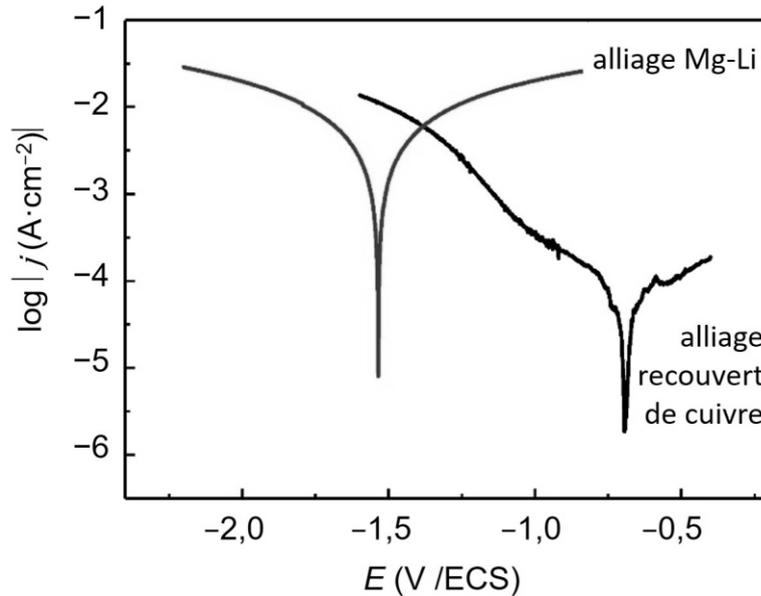


Fig. 5. Diagrammes d'Evans de l'alliage Mg-Li étudié et du même alliage recouvert de cuivre, dans une solution de chlorure de sodium (3,5%)

Des éléments de théorie cinétique appliqués à l'électrochimie permettent d'établir la relation de Butler-Volmer donnée ci-après, entre la densité de courant j et le potentiel E relatifs à l'électrode étudiée. La transformation qui se déroule à l'électrode est modélisée par une réaction électrochimique faisant intervenir un seul couple oxydant/réducteur Ox/Red : $Ox + n e^- = Red$. Le processus de transfert d'électrons au niveau de l'électrode régit seul la vitesse de la réaction électrochimique globale.

Relation de Butler-Volmer :

$$j = j^{\circ} \times \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \times (E - E_{eq}) \right] - j^{\circ} \times \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \times (E - E_{eq}) \right]$$

avec :

- j la densité de courant globale ($A \cdot m^{-2}$),
- j° la densité de courant d'échange ($A \cdot m^{-2}$),
- α le coefficient de transfert de charge (valeur positive inférieure à 1),
- n le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur,
- F la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$),
- R la constante des gaz parfaits ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),
- T la température à laquelle se déroule la réaction (K),
- E le potentiel de l'électrode (V),
- E_{eq} le potentiel d'équilibre de l'électrode (V).

⁴ Yin T. et al. (2013) *Surface & Coatings Technology*, 225, 119-125.

- Q24** - Indiquer à quoi se rapportent respectivement le premier terme et le second terme de la relation de Butler-Volmer.
- Q25** - Montrer que pour des valeurs de surtension élevées (approximation de Tafel), positives ou négatives, le potentiel E de l'électrode peut être exprimé selon une fonction affine de $\log |j|$.
- Q26** - En déduire, en s'appuyant sur les diagrammes d'Evans, les valeurs du potentiel de corrosion et de l'intensité de corrosion pour l'alliage Mg-Li étudié et pour l'alliage recouvert de cuivre. Expliciter la démarche utilisée à l'aide d'une représentation de l'allure du diagramme d'Evans.
- Q27** - Interpréter les valeurs obtenues puis discuter de l'intérêt de cette méthode de protection en cas de défauts ponctuels du revêtement en cuivre (trous, rayures par exemple).

A.3. Production d'or et propriétés d'alliages argent-or

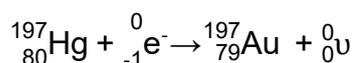
L'or a toujours exercé une fascination sur l'humanité qui a cherché pendant des siècles à fabriquer de l'or à partir de métaux moins nobles. La possibilité de la transmutation des alchimistes est fondée sur la théorie que les métaux ne sont pas des éléments mais des corps composés, dont la nature varie en fonction des proportions des différents constituants. Si les méthodes classiques de laboratoire n'ont jamais permis la transmutation d'un métal en un autre, de l'or a pu être produit pour la première fois au cours du 20^{ème} siècle lors de transformations nucléaires⁵.

L'or 197 est le seul isotope stable de l'or et le seul présent dans la nature. Il possède en outre 36 radioisotopes artificiels.

- Q28** - * Décrire la composition du noyau de l'or 197.

L'isotope 197 du mercure est produit artificiellement, il subit spontanément une transformation nucléaire en or 197. Deux réactions peuvent modéliser cette transformation :

- une réaction de désintégration β^+ du mercure 197 ;
- une réaction de capture électronique (CE) d'un électron de l'atome par le noyau de mercure 197, selon l'équation :



L'énergie libérée lors de la réaction de capture électronique est : $Q_{CE} = 600 \text{ MeV}$.

- Q29** - * Écrire l'équation de la réaction de désintégration β^+ du mercure 197 en or 197.
- Q30** - Par des considérations énergétiques quantitatives sur la désintégration β^+ du mercure 197 en or 197, montrer qu'entre les deux réactions envisagées, seule la réaction de capture électronique peut modéliser la transformation du mercure 197 en or 197.

Le diagramme énergétique simplifié de la transformation nucléaire du mercure 197 en or 197 est donné ci-après⁶ (**fig. 6**).

⁵ Wilkinson G. (1947) *Physical Review*, 73, 3.

⁶ Huang X. & Zhou C. (2005) *Nuclear data sheets*, 104, 283-426.

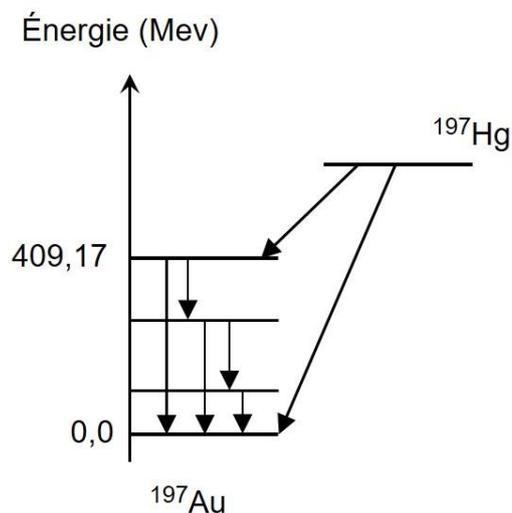


Fig. 6. Diagramme énergétique de la désintégration du mercure 197 en or 197

Q31 - Expliquer le déroulement de cette transformation, en précisant le cas échéant la nature du rayonnement observé.

On peut observer en outre l'émission d'un rayonnement X et l'émission d'électrons Auger.

Q32 - Proposer une interprétation.

Ainsi, si la production d'or de synthèse par transformation nucléaire semble possible d'un point de vue théorique, sa mise en œuvre à grande échelle n'est encore à ce jour ni matériellement ni économiquement viable. Au cours des siècles précédents, plusieurs procédés visant la synthèse de l'or ont cependant été décrits. Il était alors souvent suffisant d'obtenir une substance qui avait l'apparence de l'or métallique, que ce soit une autre espèce chimique de couleur jaune ou un alliage métallique à l'aspect doré.

Vitruve, architecte romain, rapporte que le roi Hiéron II de Syracuse (-306 - -214) aurait demandé à Archimède de vérifier si une couronne d'or qu'il s'était fait confectionner comme offrande à Jupiter était totalement en or ou bien si l'artisan n'avait pas mis de l'argent dedans. Archimède aurait cherché à déterminer la masse et le volume de la couronne pour la comparer à la masse du même volume d'or pur.

La suite de cette partie porte sur une modélisation des alliages argent-or.

L'or cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc).

Q33 - * Représenter la maille conventionnelle d'un cristal d'or et indiquer la coordinence de l'atome d'or dans une telle structure.

Q34 - * Déterminer la valeur de la masse volumique ρ_{Au} de l'or.

Q35 - * Déterminer la valeur maximale du rayon d'un atome sphérique susceptible de s'insérer au sein d'un site octaédrique, sans déformation du réseau.

Q36 - * En déduire le type d'alliage prévu pour le système argent-or.

On considère le diagramme isobare d'équilibre solide-liquide du système binaire Ag-Au reproduit ci-après (**fig. 7**). Ce diagramme théorique a été construit en utilisant le modèle du mélange binaire idéal.

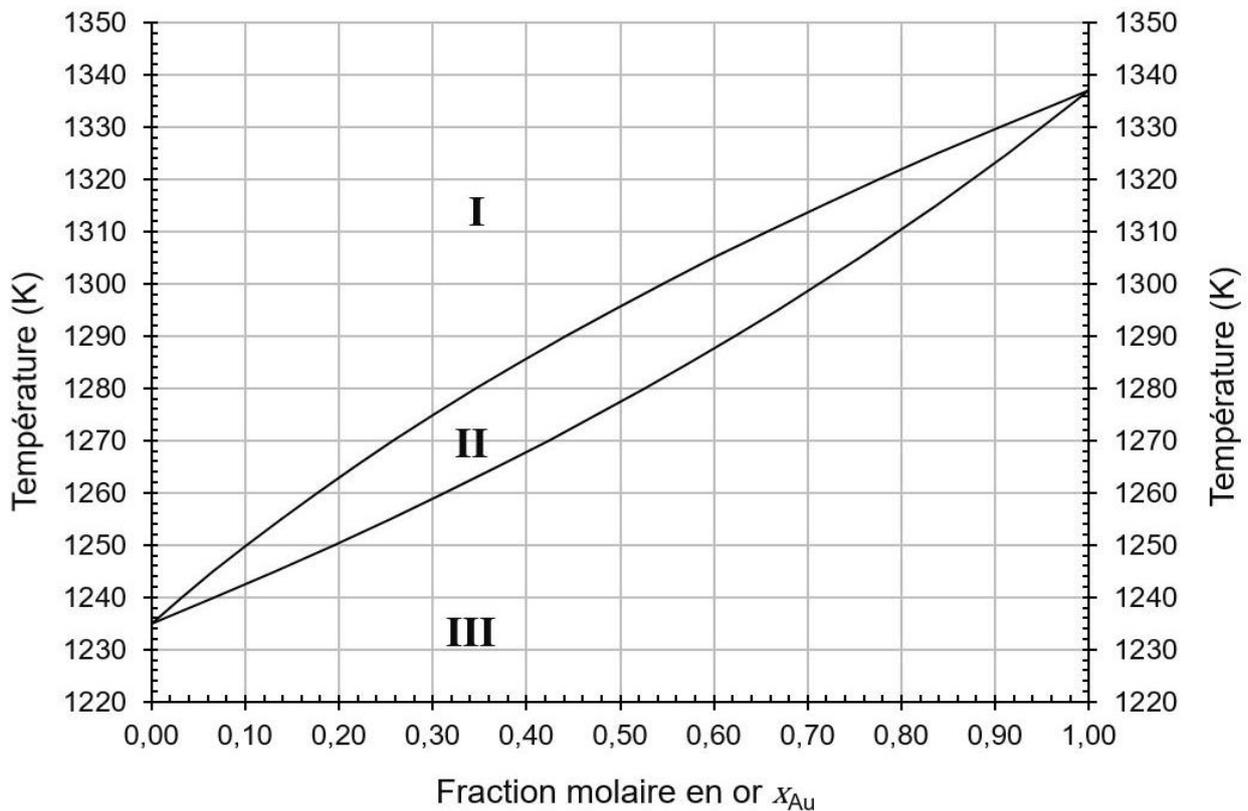


Fig. 7 Diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour Ag-Au (modèle du mélange idéal)

- Q37** - * Reproduire l'allure du diagramme (**fig. 7**) en précisant les noms des courbes et en indiquant le nombre et la nature des phases en présence.
- Q38** - * Déterminer la valeur de la variance dans chaque domaine du diagramme. Donner la signification de ces valeurs.

On considère un alliage argent-or constitué de 13,9 g d'or et 2,4 g d'argent. Cet échantillon est placé à la température de 1310 K.

- Q39** - * Déterminer la composition des deux phases en présence à l'équilibre ainsi que leurs quantités de matière respectives.

Les questions suivantes visent à retrouver les équations des courbes du diagramme précédent (**fig. 7**) dans le cas d'un mélange binaire idéal, avant d'évaluer la validité de ce modèle en le confrontant aux données expérimentales.

Les notations suivantes sont utilisées :

- μ_i^{j*} potentiel chimique du constituant i pur dans la phase j (liquide L ou solide S) ;
- T_i^* température de fusion du constituant i pur, à la pression P ;
- $\Delta_{fus}H_i^*(T,P)$ enthalpie molaire de fusion du constituant i pur à la température T et la pression P ;
- x_i^j fraction molaire en constituant i dans la phase j .

Q40 - Établir la relation suivante :

$$\frac{\mu_i^{L^*}(T, P)}{T} - \frac{\mu_i^{S^*}(T, P)}{T} = - \int_{T_i^*}^T \frac{\Delta_{fus} H_i^*(T, P)}{T^2} dT.$$

Q41 - * Donner l'expression du potentiel chimique μ_i^j du constituant i dans la phase j, dans le cas d'un mélange idéal.

Q42 - En négligeant l'influence de la température sur l'enthalpie de fusion, montrer que les courbes du diagramme de phases pour un mélange solide idéal sont décrites par les relations suivantes :

$$\ln \left(\frac{x_{Ag}^L}{x_{Ag}^S} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_{Ag}^*(T_{Ag}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Ag}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\alpha(T) ;$$

$$\ln \left(\frac{x_{Au}^L}{x_{Au}^S} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_{Au}^*(T_{Au}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Au}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\beta(T) .$$

où $\alpha(T)$ et $\beta(T)$ désignent des fonctions de la température.

Q43 - En déduire les deux expressions des fractions molaires de l'or en fonction de $\alpha(T)$ et de $\beta(T)$: $x_{Au}^L(\alpha, \beta)$ et $x_{Au}^S(\alpha, \beta)$.

Ces dernières relations permettent de calculer les valeurs des couples $(x_{Au}^L; x_{Au}^S)$ pour différentes valeurs de température, et donc de construire le diagramme théorique précédent (fig. 7). Le diagramme tracé expérimentalement⁷ est donné ci-dessous (fig. 8).

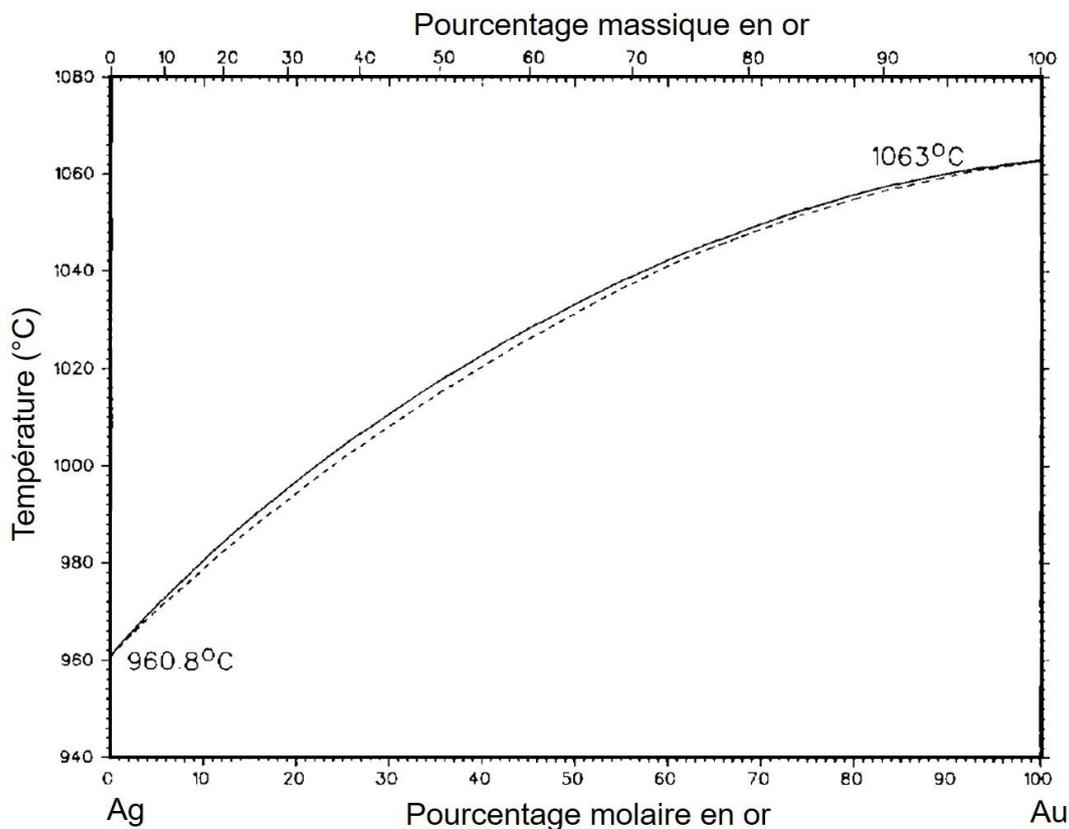


Fig. 8. Diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour Ag-Au (résultats expérimentaux)

⁷ Elliott R. P. & Shunk F. A. (1980) *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1, 2, 45-47.

Q44 - Conclure en justifiant si le modèle du mélange idéal est adapté au cas du mélange argent-or.

Il est nécessaire de faire évoluer le modèle utilisé, du modèle du mélange idéal vers un autre modèle plus adapté, le modèle du mélange non idéal régulier.

On définit l'enthalpie libre de mélange $\Delta_m G$ comme la variation de l'enthalpie libre lors de la formation isobare et isotherme d'un mélange à partir des espèces chimiques le constituant, prises dans leur état le plus stable.

Q45 - En considérant l'alliage argent-or comme un mélange binaire idéal, exprimer l'enthalpie libre molaire de mélange $\Delta_m G^j$ dans la phase j en fonction des potentiels chimiques μ_{Ag}^{j*} de l'argent pur et μ_{Au}^{j*} de l'or pur, ainsi que des fractions molaires en argent x_{Ag}^j et en or x_{Au}^j .

Q46 - En déduire les expressions de l'enthalpie molaire de mélange $\Delta_m H^j$ et de l'entropie molaire de mélange $\Delta_m S^j$ pour le mélange idéal argent-or en phase j .

Q47 - Proposer une interprétation du résultat obtenu pour $\Delta_m H^j$.

Dans le cas d'un mélange non idéal, l'enthalpie libre molaire d'excès est définie par la différence entre l'enthalpie libre molaire du mélange et l'enthalpie libre molaire du mélange idéal : $\Delta G_{ex}^j = G^j - G^{id,j}$.

Dans le modèle du mélange non idéal régulier, on pose $\Delta G_{ex}^j = \Omega^j \times x_{Ag}^j \times x_{Au}^j$ avec Ω^j un paramètre indépendant de la température. On note a_i^j l'activité du constituant i du mélange en phase j : $a_i^j = x_i^j \times \gamma_i^j$, où γ_i^j désigne le coefficient d'activité du constituant i dans la phase j .

Q48 - Donner la relation entre le potentiel chimique μ_i^j du constituant i dans la phase j et son activité a_i^j dans le cas d'un mélange non idéal.

Q49 - En déduire l'expression de ΔG_{ex}^j en fonction de γ_{Ag}^j , γ_{Au}^j , x_{Ag}^j , x_{Au}^j , R et T .

Dans le modèle du mélange non idéal régulier on a ainsi :

$$\ln \gamma_{Au}^j = \frac{\Omega^j}{RT} \times (x_{Ag}^j)^2 \quad ; \quad \ln \gamma_{Ag}^j = \frac{\Omega^j}{RT} \times (x_{Au}^j)^2 .$$

Q50 - À partir des relations obtenues à la question **Q42**, déterminer de nouvelles relations qui permettraient de tracer les courbes du diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour le système binaire Ag-Au, en tenant compte du modèle du mélange non idéal régulier.

La figure ci-dessous (**fig.9**) confronte des résultats expérimentaux et les deux courbes tracées dans le cadre du modèle du mélange non idéal régulier⁸. D'après les auteurs de l'étude ce modèle est plus adapté pour représenter le comportement du système argent-or.

⁸ Guisbergs et al. (2016) *ACS Nano*, 10, 188-198.

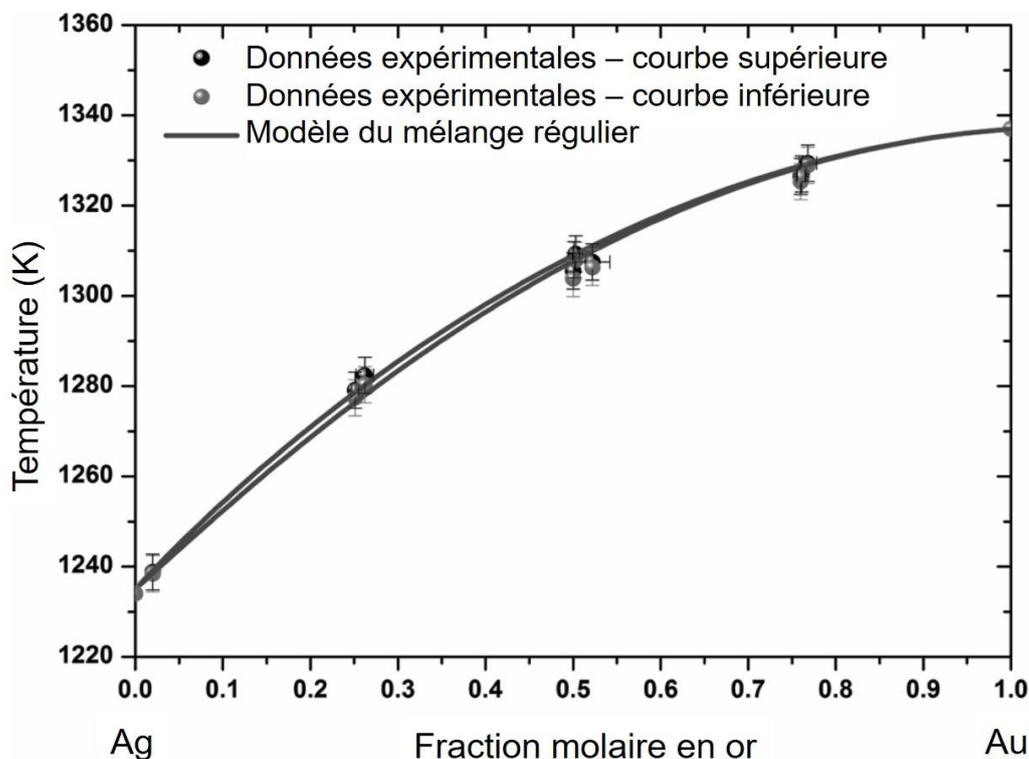


Fig. 9. Diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour Ag-Au (modèle du mélange non idéal régulier)

Une étude a conduit à la valeur $\Omega^S = -15,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le mélange argent-or solide⁹.

- Q51** - Déterminer si ΔG_{ex}^J pour un mélange non idéal régulier constitue une contribution entropique ou une contribution enthalpique à l'enthalpie libre du mélange.
- Q52** - En déduire alors la signification du signe de la valeur de Ω^S .
- Q53** - Proposer des éléments d'explication pouvant justifier que le mélange binaire argent-or est plutôt bien caractérisé par le modèle relativement simple du mélange régulier.

PARTIE B. AUTOUR DE LA REACTIVITE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

Les isonitriles sont des espèces chimiques organiques de formule générale R-NC. Ces isomères des nitriles ont été découverts en 1867 mais n'ont été réellement étudiés qu'à partir de 1960. Cette partie s'intéresse à quelques aspects de la chimie des isonitriles en utilisant des modèles de structure et de réactivité.

⁹ Hassam S. *et al.* (1988) *Metallurgical Transactions A.*, 19A, 409-416.

B.1. De l'ion cyanure au nitrile et à l'isonitrile

L'espèce chimique la plus simple liant le carbone et l'azote est l'ion cyanure CN^- .

Q54 - * Proposer les schémas de Lewis représentatifs pour l'ion cyanure CN^- et pour un nitrile de votre choix. On détaillera la méthode utilisée pour l'ion cyanure.

On considère la transformation chimique suivante¹⁰ permettant d'obtenir un nitrile à partir de l'ion cyanure :



Q55 - * Proposer un mécanisme réactionnel pour modéliser cette transformation à l'échelle microscopique.

Q56 - Proposer une explication rendant compte de la sélectivité de cette réaction.

L'ion cyanure possède deux sites nucléophiles, mais c'est le site carboné qui réagit en général avec les électrophiles plutôt que le site azoté. Une interprétation de la réactivité nucléophile de l'ion cyanure peut s'effectuer à l'aide du modèle quantique des orbitales moléculaires (OM) (fig. 10).

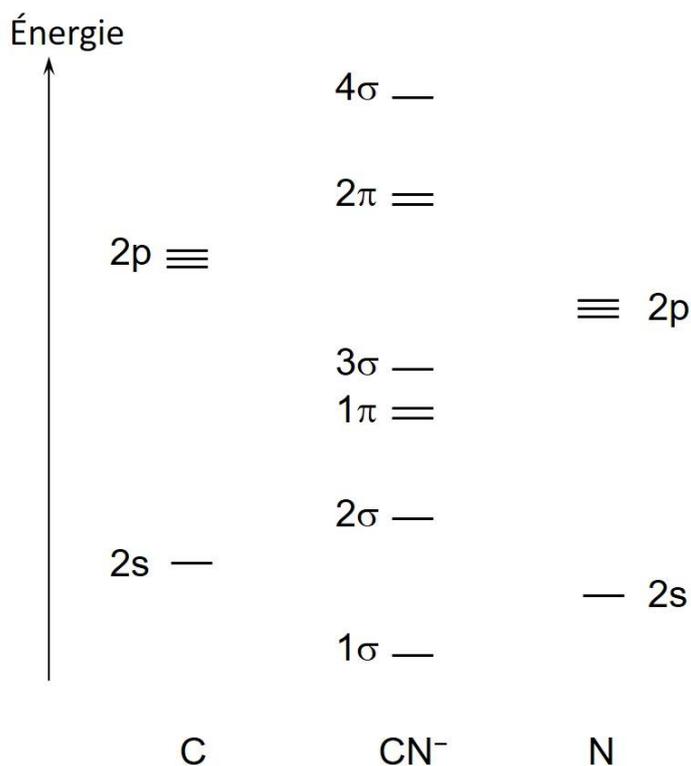


Fig. 10. Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure

Q57 - * Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence du carbone et de l'azote.

¹⁰ Allen C. F. H. (1928) *Organic Syntheses*, 8, 52.

- Q58** - * Donner les principes de construction du diagramme d'orbitales moléculaires. On expliquera de manière succincte ce qui différencie une orbitale moléculaire σ d'une orbitale moléculaire π .
- Q59** - * Reproduire le diagramme (**fig. 10**) puis effectuer le remplissage électronique des différents niveaux atomiques et moléculaires, à l'état fondamental.

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure est schématisée ci-dessous (**fig. 11**). Les valeurs numériques indiquées sont les valeurs des charges nettes des atomes (Mulliken).

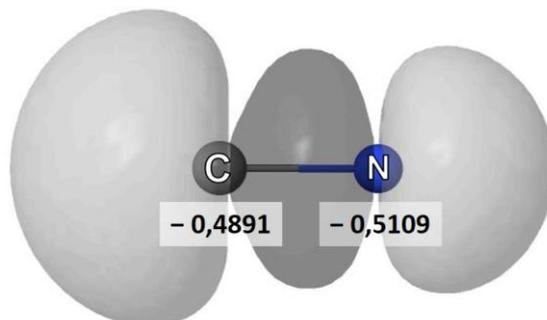


Fig. 11. Orbitale moléculaire HO de l'ion cyanure (d'après *Orbimol v4.1*).

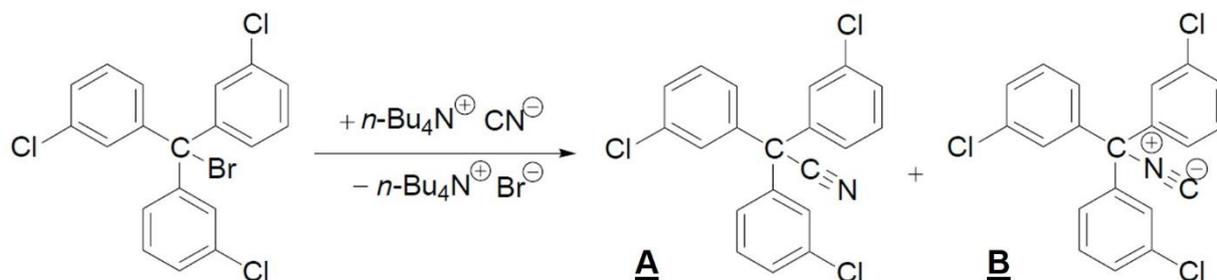
- Q60** - * Expliquer l'allure de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure et représenter les interactions orbitales à l'origine de celle-ci.

Le site nucléophile carboné de l'ion cyanure est le site nucléophile qui réagit préférentiellement avec les électrophiles, comme dans les substitutions nucléophiles par exemple. On fait l'hypothèse (H) que des conditions expérimentales (nature des réactifs, solvant, etc.) favorisant un mécanisme S_N1 par rapport à un mécanisme S_N2 , conduiraient à une réaction préférentielle avec le site nucléophile azoté.

- Q61** - À l'aide du modèle orbitalaire, discuter de la réactivité relative des deux sites nucléophiles de l'ion cyanure ainsi que de l'hypothèse (H) effectuée.

Pour valider cette hypothèse, une série d'expériences est réalisée, dont celle décrite ci-après.

À une solution de cyanure de tétra-*n*-butylammonium dans l'acétonitrile MeCN anhydre, on ajoute une solution de bromo-tris(3-chlorophényl)méthane dans le benzène anhydre. Après une heure d'agitation à 20 °C, les solvants sont évaporés et le résidu est extrait. La transformation est schématisée ci-dessous¹¹ :



- Q62** - * Expliquer pourquoi la structure du bromo-tris(3-chlorophényl)méthane est compatible avec un mécanisme réactionnel du type S_N1 .

¹¹ Tishkov A. A. & Mayr H. (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 142-145.

Les extraits des spectres de RMN ^1H du nitrile A, de l'isonitrile B, et du produit obtenu lors de cette synthèse sont donnés ci-après (**fig. 12**).

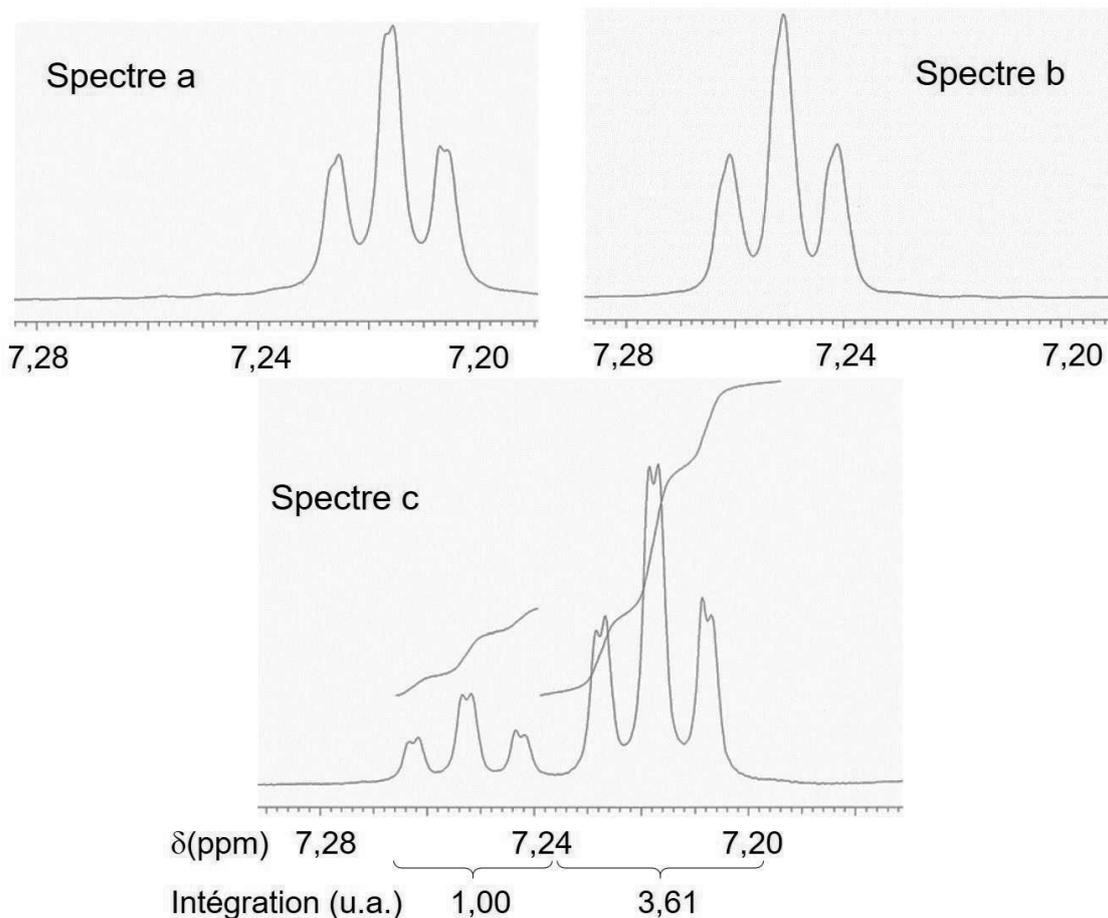


Fig. 12. Extraits des spectres de RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6) du nitrile A (spectre a), de l'isonitrile B (spectre b) et du résidu obtenu lors de la synthèse (spectre c)

Q63 - Attribuer le signal étudié dans les extraits de spectre de RMN ^1H précédents (**fig. 12**). On expliquera sa multiplicité et la différence de valeur du déplacement chimique entre le nitrile A et l'isonitrile B.

Q64 - À l'aide des spectres de RMN ^1H précédents, déterminer le pourcentage d'isonitrile B dans le produit obtenu. Conclure sur l'hypothèse (H) effectuée.

Dans la suite de cette partie, on s'intéresse à la réactivité comparée des isonitriles et des nitriles.

Q65 - * Donner deux schémas de Lewis représentatifs de la structure du méthylisonitrile de formule CH_3NC .

Q66 - En déduire pourquoi l'atome de carbone du groupe isonitrile peut être considéré à la fois comme un site nucléophile et un site électrophile, à l'origine de la réactivité ambivalente des isonitriles.

Ci-après sont schématisés les diagrammes d'orbitales moléculaires¹², limités aux orbitales frontalières, pour un isonitrile R-NC et un nitrile R-CN (**fig. 13**). On note HO l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et BV l'orbitale moléculaire la plus basse vacante.

¹² Patil P. (2012) *Thèse de doctorat*, École Polytechnique, Paris ; Csonka I. P. et al. (2004) *J. Mass Spectrom.*, 39, 1456-1466.

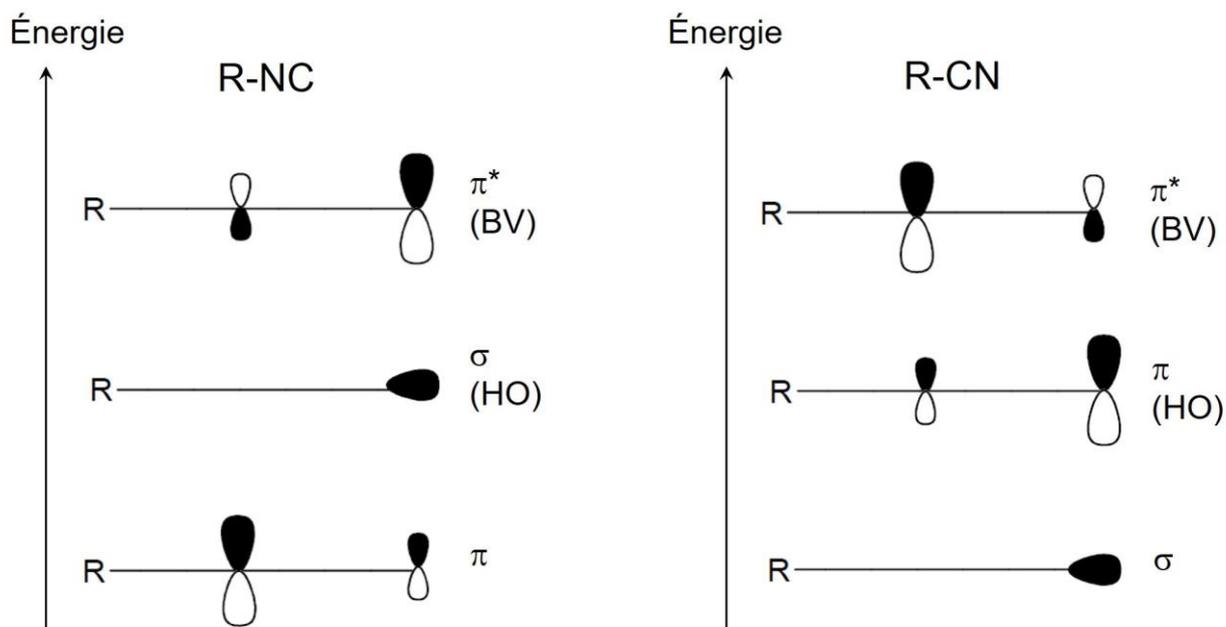


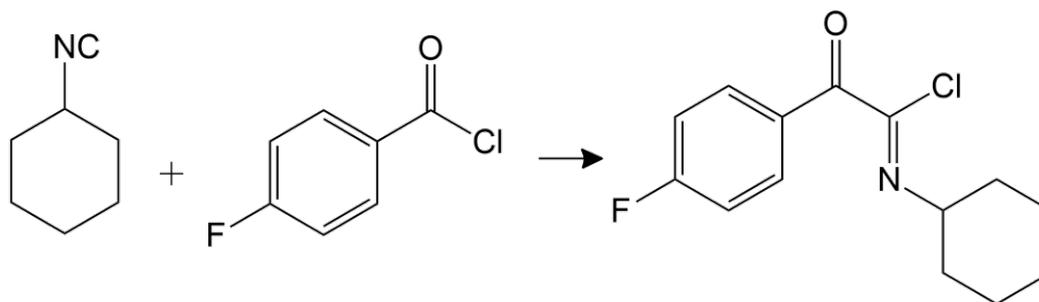
Fig. 13. Orbitales frontalières schématiques pour un isonitrile et un nitrile

Q67 - Comparer la réactivité d'un isonitrile à celle d'un nitrile, vis-à-vis d'un réactif nucléophile et vis-à-vis d'un réactif électrophile.

B.2. Étude du mécanisme de la réaction d'insertion de Nef

La réaction d'insertion de Nef entre un isonitrile et un chlorure d'acyle a connu peu d'applications depuis sa découverte au 19^{ème} siècle. Le renouveau de la chimie des isonitriles, suite à l'intérêt croissant de la recherche sur les réactions multicomposants, lui a donné un regain d'intérêt.

On s'intéresse dans cette dernière partie à la réaction entre le cyclohexylisonitrile et le chlorure de 4-fluorobenzoyl, dont l'équation est donnée ci-dessous :



L'écriture simplifiée des formules chimiques des espèces chimiques et de l'équation de la réaction pourra être utilisée avec *Cy* pour le cyclohexyle et *pFPh* pour le groupe parafluorophényle.

Q68 - * Donner le mécanisme réactionnel usuellement rencontré qui modélise la réaction entre un nucléophile anionique noté Nu^- et un dérivé d'acide du type R-CO-X .

Q69 - * En déduire la formule du produit qu'on devrait obtenir suite à la réaction entre le cyclohexylisonitrile, considéré comme seulement nucléophile, et le chlorure de 4-fluorobenzoyl.

La recherche du mécanisme réactionnel de la réaction d'insertion de Nef par des méthodes issues de la chimie théorique¹³, n'a pas permis d'obtenir une structure tétraédrique stable comme dans le mécanisme usuellement rencontré. Cet écart avec le mécanisme attendu proviendrait de la proximité entre le chlorure nucléophile et l'acylnitrilium électrophile qui déstabilise la structure tétraédrique au point qu'elle devienne un complexe activé et non un intermédiaire réactionnel.

Q70 - * Expliquer ce qui différencie un complexe activé d'un intermédiaire réactionnel.

L'étude théorique conduit donc à envisager un mécanisme concerté pour la réaction d'insertion de Nef.

Q71 - Proposer un mécanisme réactionnel.

Q72 - Proposer une représentation du complexe activé.

La valeur de la barrière énergétique de la réaction étudiée ici est évaluée théoriquement à 19,7 kcal·mol⁻¹. La publication ne fournit pas d'estimation de l'incertitude associée.

Une étude cinétique est réalisée afin d'évaluer la validité de l'étude théorique, en comparant la valeur de l'énergie d'activation issue des calculs de chimie théorique à celle obtenue expérimentalement.

On réalise le suivi cinétique de la réaction entre le cyclohexylisonitrile et le chlorure de 4-fluorobenzoyl, dans le benzène deutéré C₆D₆. Chaque mélange réactionnel initial est réalisé dans les proportions stœchiométriques.

Q73 - * En supposant un mécanisme réactionnel comportant un seul acte élémentaire, établir l'expression de la loi cinétique, avec k la constante de vitesse, puis proposer une méthode de traitement des données obtenues qui permettrait de déterminer la valeur de la constante de vitesse k .

Q74 - * Expliquer comment peut être déterminée expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation pour une réaction, connaissant les valeurs de la constante de vitesse à différentes températures.

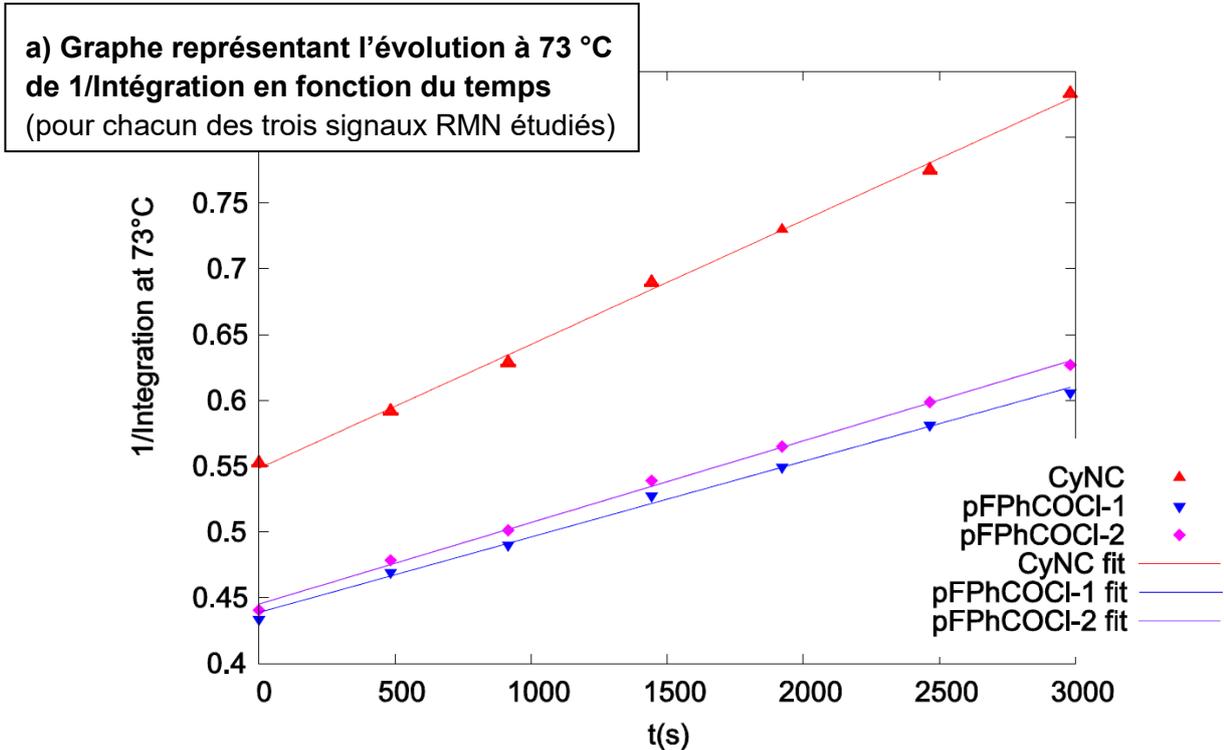
L'évolution de la concentration des réactifs et du produit est obtenue grâce à l'intégration de signaux de RMN ¹H particuliers : le signal de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone fonctionnel du cyclohexyle ($\delta = 2,01$ ppm pour le réactif et $\delta = 3,83$ ppm pour le produit), et les deux signaux associés aux quatre atomes d'hydrogène aromatiques ($\delta = 6,49$ ppm pour le réactif et $\delta = 6,65$ ppm pour le produit pour le premier signal, et $\delta = 7,61$ ppm pour le réactif et $\delta = 7,88$ ppm pour le produit pour le second signal).

Les expériences sont menées pour cinq valeurs de température différentes.

Quelques extraits représentatifs des résultats obtenus lors de l'étude¹⁴ sont reproduits ci-après (**fig. 14**).

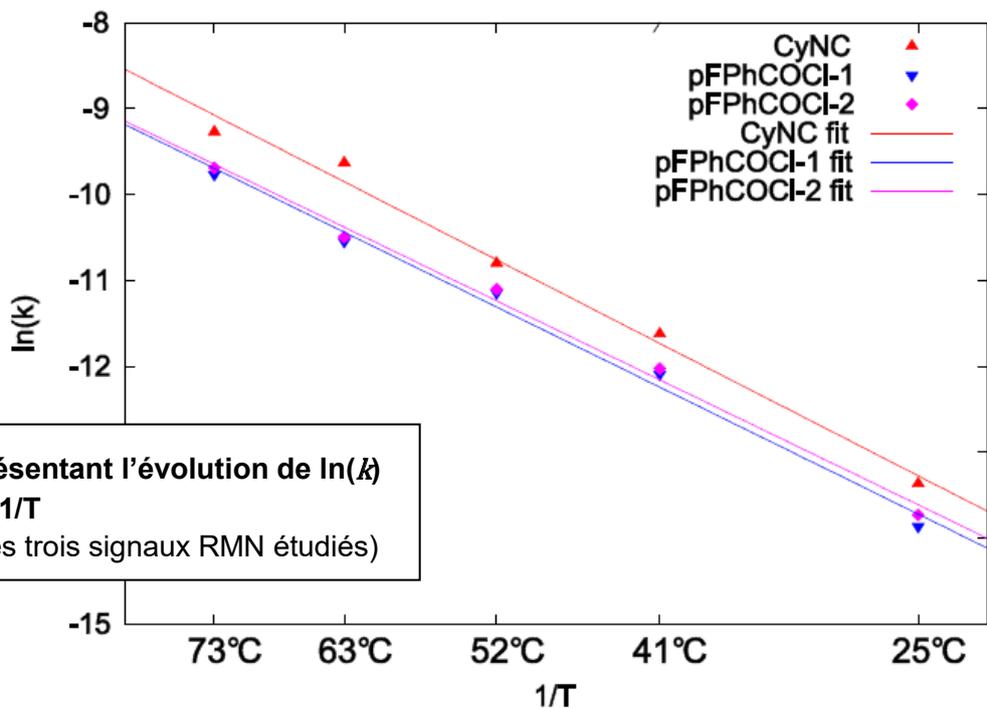
¹³ Chéron *et al.* (2013) *L'actualité chimique*, 375-376, 91-97 ; Chéron *et al.* (2011), *J. Phys. Chem. A*, 115, 10106-10112.

¹⁴ Chéron *et al.* (2011), *J. Phys. Chem. A*, 115, 10106-10112.



b) Valeurs de $10^7 \times k$
(pour chacun des trois signaux RMN étudiés)
(unités arbitraires)

Temperature (°C)	CyNC	pFPhCOCl-1	pFPhCOCl-2
73	948	290	316
63	655	133	140
52	204	75	76
41	87	31	30
25	15	6	6



c) Graphe représentant l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$
(pour chacun des trois signaux RMN étudiés)

d) Valeur moyenne de l'énergie d'activation

$$E_a = 17,4 \pm 2,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

où ce qui suit \pm est l'incertitude-type

Fig. 14. Extraits bruts des résultats obtenus dans l'étude cinétique

Dans l'étude a été représentée l'évolution de l'inverse de l'intégration des signaux de RMN en fonction du temps, au lieu de l'inverse de la concentration des réactifs.

- Q75** - Discuter des conséquences éventuelles de cette méthode sur la détermination des valeurs de constante de vitesse, et au final sur celle des valeurs d'énergie d'activation.
- Q76** - Déterminer si la loi de cinétique résultant d'un mécanisme à un acte élémentaire est compatible avec les résultats obtenus.
- Q77** - La vérification expérimentale de la loi cinétique permet-elle de conclure à elle seule au caractère concerté de la réaction ? Expliquer.
- Q78** - Discuter de la compatibilité entre la valeur de l'énergie d'activation obtenue lors de l'étude cinétique (**fig. 14**) et celle obtenue lors de l'étude théorique précédente ($19,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en estimant notamment la valeur de l'écart normalisé (ou z-score). Conclure.

Données générales

Grandeurs fondamentales	1
Masses atomiques et masses de particules	1
Caractéristiques de l'or et de l'argent	2
Données thermodynamiques à 25 °C	2
Données électrochimiques à 25 °C	2
Rayonnements électromagnétiques	3
Constantes de couplages en RMN ¹ H	3
Tableau périodique des éléments	4

GRANDEURS FONDAMENTALES

- Constante d'Avogadro : N_A $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : F $9,649 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : R $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante de Boltzmann: k_B $1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante de Planck : h $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Charge élémentaire : e $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Masse de l'électron : m_e $9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- Célérité de la lumière (dans le vide) c $2,9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : ϵ_0 $8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

À 25 °C :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$$

Conversion d'unité : 1 cal = 4,184 J

MASSES ATOMIQUES ET MASSES DE PARTICULES

Unité de masse atomique : $1 \text{ u} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg} = 931,49 \text{ MeV}/c^2$

- Isotope ¹⁹⁷Hg : $m(^{197}\text{Hg})$ $196,967\,212 \pm 0,000\,004 \text{ u}$
- Isotope ¹⁹⁷Au : $m(^{197}\text{Au})$ $196,966\,569 \pm 0,000\,001 \text{ u}$
- Proton : m_p $938,27 \text{ MeV}/c^2$
- Neutron : m_n $937,57 \text{ MeV}/c^2$
- Électron, positon : m_e $0,511 \text{ MeV}/c^2$

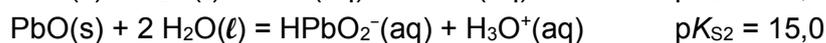
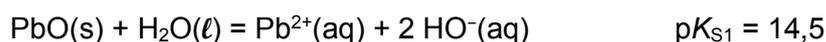


CARACTERISTIQUES DE L'OR ET DE L'ARGENT

Espèce chimique	Or	Argent
Masse volumique à 20 °C (kg·m ⁻³)	-	1,05×10 ⁴
Température de fusion (K)	1 337	1 235
Enthalpie de fusion (kJ·mol ⁻¹)	12,552	11,297
Électronégativité (Pauling)	2,54	1,93
Rayon métallique (pm)	144	144
Structure cristalline	Cubique à faces centrées	Cubique à faces centrées
Paramètre de maille (pm)	407,5	408,0

DONNEES THERMODYNAMIQUES A 25 °C

- Produit de solubilité



- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

DONNEES ELECTROCHIMIQUES A 25 °C

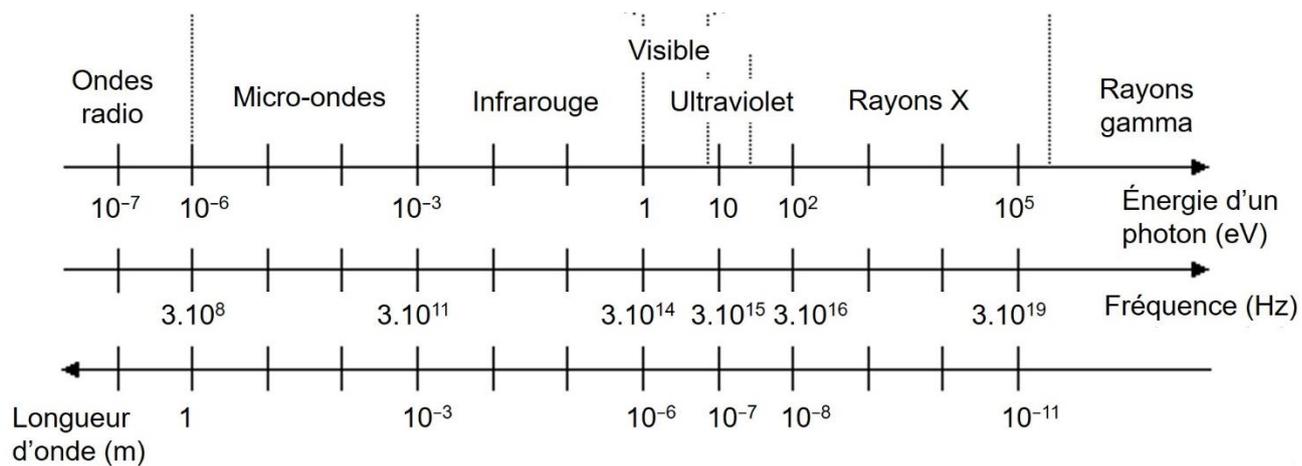
- Potentiel standard d'oxydoréduction

Couple	O ₂ (g)/H ₂ O(l)	Cu ²⁺ (aq)/Cu(s)	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)	Fe ²⁺ (aq)/Fe(s)	Zn ²⁺ (aq)/Zn(s)
E° (V) (/ESH)	1,23	0,34	0,00	-0,44	-0,76

- Potentiel de l'électrode au calomel saturée, notée ECS

$$E_{ECS} = 0,245 \text{ V (/ESH)}$$

RAYONNEMENTS ELECTROMAGNETIQUES



CONSTANTES DE COUPLAGES EN RMN ^1H

Structure			
J (Hz)	6 à 10	1 à 3	0 à 1

