

SESSION 2007

Filière PC (groupe PC)

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

Filières MP et PC (groupe I)

Épreuve optionnelle commune aux ENS de Paris et Lyon

CHIMIE

Durée : 5 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats. Il sera tenu compte dans la notation de la clarté et de la précision des réponses.

Le sujet se compose de deux problèmes totalement indépendants.

1^{ère} partie : Formation de particules à partir de précurseurs en solution aqueuse

Données numériques :

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

La formation de particules de taille contrôlée, en particulier à l'échelle nanométrique, est devenu un enjeu majeur pour un très grand nombre d'applications en optique, électronique, catalyse, magnétisme etc.... Parmi la multitude de voies de synthèse envisageables pour obtenir ces particules, celles qui font appel à des précurseurs en solution aqueuse sont particulièrement attrayantes, du fait notamment de leur simplicité de mise en œuvre et de leur faible coût. Dans ce problème, nous allons chercher à comprendre les conditions dans lesquelles un précurseur soluble peut engendrer la formation de particules de taille contrôlée : pour ce faire, nous nous intéresserons tout d'abord aux propriétés de l'eau solvant puis à celles des cations en solution aqueuse, avant d'aborder la problématique physico-chimique de la formation des particules.

Les parties A et B sont totalement indépendantes.

A L'eau et les cations en solution aqueuse

Dans cette partie, nous allons examiner plus en détail les propriétés de l'eau vis-à-vis des cations métalliques, en particulier son aptitude à former des liaisons de coordination, engendrant la formation de complexes présentant des propriétés acido-basiques.

A.1. Orbitales moléculaires de l'eau

La figure 1 représente la position des niveaux énergétiques des 4 orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie de la molécule d'eau, ainsi que celle des orbitales atomiques (OA) de valence des atomes constitutifs de celle-ci.

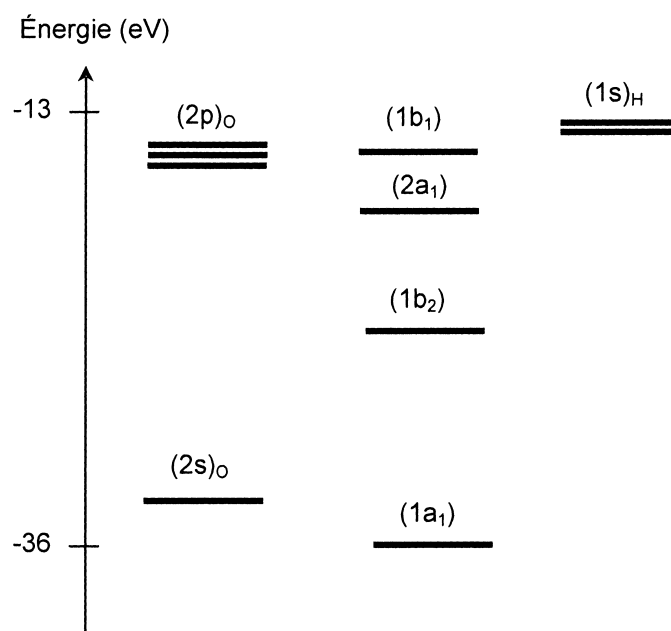


Figure 1 : Position relative des niveaux énergétiques correspondant aux 4 OM de plus basse énergie de la molécule d'eau par rapport aux OA des atomes constitutifs.

- A.1.1. Effectuer le remplissage électronique des niveaux d'énergie sur ce diagramme.
- A.1.2. Combien d'OM de plus haute énergie que celles représentées sur la figure 1 la molécule d'eau comporte-t-elle ? Justifier votre réponse.

On peut obtenir, de manière simple, des informations sur la forme des différentes OM de la molécule d'eau en considérant que celle-ci est constituée de deux fragments (*cf.* figure 2) : le premier est constitué par l'atome d'oxygène central, le second est constitué par les deux atomes d'hydrogène terminaux. Les orbitales associées à ce second fragment sont obtenues par la combinaison respectivement en phase (σ_{H-H}) et en opposition de phase (σ_{H-H}^*) des OA ($1s$)_H des 2 atomes d'hydrogène.

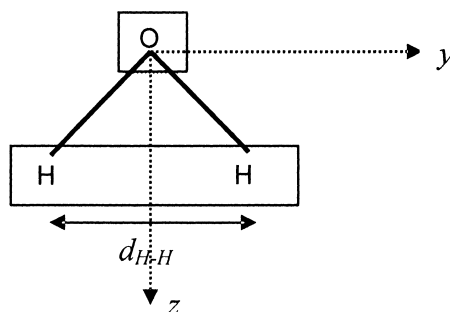


Figure 2 : Représentation schématique de la molécule d'eau et séparation en deux fragments (encadrés). L'axe x est orienté perpendiculairement au plan de la molécule.

- A.1.3. Représenter les différentes orbitales mises en jeu pour chacun des deux fragments de la molécule d'eau (on utilisera une représentation analogue à celle de la figure 3).
- A.1.4. La distance d_{H-H} entre les deux atomes d'hydrogène dans le fragment correspondant vaut environ 160 pm, alors que le rayon covalent de H vaut 32 pm. Que peut-on en déduire quant à l'écart énergétique entre les orbitales (σ_{H-H}) et (σ_{H-H}^*) ?
- A.1.5. L'OM ($1b_1$) est confondue avec l'une des orbitales représentées en A.1.3.
- A.1.5.1. Laquelle et pourquoi ?
- A.1.5.2. Préciser, en justifiant votre réponse, le caractère (liant, anti-liant, non liant) de l'OM ($1b_1$).
- A.1.6. L'orbitale (σ_{H-H}^*) ne peut interagir qu'avec une seule orbitale du fragment « O ». Cette interaction conduit notamment à la formation de l'orbitale ($1b_2$).
- A.1.6.1. Quelle orbitale du fragment « O » est mise en jeu dans cette interaction et pourquoi ?
- A.1.6.2. Compte tenu de la position relative des orbitales sur la figure 1, préciser le caractère (liant, anti-liant, non liant) de l'interaction conduisant à ($1b_2$). Justifier votre réponse.
- A.1.6.3. Représenter schématiquement l'OM ($1b_2$).
- A.1.7. L'OM ($1a_1$) est le résultat de l'interaction de trois orbitales, mais en première approximation, on peut considérer que seules deux de ces orbitales sont mises en jeu dans sa formation.
- A.1.7.1. Quelles sont ces deux orbitales ? Justifier l'approximation faite.
- A.1.7.2. Donner une représentation de cette OM.
- A.1.8. L'orbitale ($2a_1$) est représentée schématiquement sur la figure 3 :

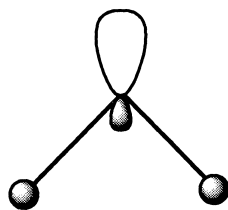


Figure 3 : Représentation schématique de l'OM ($2a_1$) de la molécule d'eau.

- A.1.8.1. Préciser, en justifiant votre réponse, le caractère (liant, anti-liant, non liant) de l'OM ($2a_1$).
- A.1.8.2. Quelle(s) OM traduit(en)t le caractère de base de Lewis de la molécule d'eau ? Discuter ce résultat en relation avec sa représentation de Lewis.

A.2. Électronégativités et charges partielles dans la molécule d'eau

Le calcul des charges partielles portées par les atomes dans la molécule d'eau peut être effectué à partir des intégrales de recouvrement relatives à chacune des OM occupées de la molécule d'eau. Cependant, il existe un modèle simple permettant, moyennant certaines approximations, de déterminer cette répartition des charges. Ce modèle repose sur le concept **d'électronégativité d'un édifice polyatomique**, qui sera défini ci-dessous en relation avec la notion d'électronégativité d'un atome isolé.

A.2.1. Rappeler la définition de l'électronégativité d'un atome isolé. Citer une échelle (autre que celle d'Allred et Rochow indiquée ci-dessous) permettant de conférer des valeurs numériques à ce paramètre.

A.2.2. Soit E l'énergie totale d'un atome isolé, de numéro atomique Z ($Z \gg 1$). On peut représenter la variation autour de Z de la fonction $E(N_e)$ (supposée continue et différentiable), où N_e représente le nombre total d'électrons de l'atome, selon le graphe de la figure 4 :

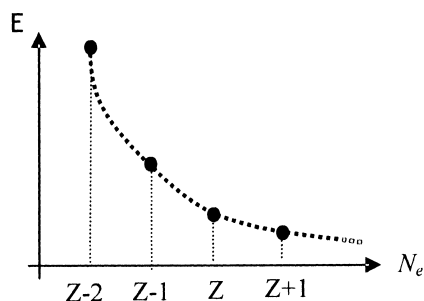


Figure 4 : Représentation de la variation de l'énergie totale E de l'atome isolé de numéro atomique Z en fonction de son nombre N_e d'électrons.

L'électronégativité absolue χ^* de l'atome isolé peut être définie comme l'opposé de la pente de la variation de l'énergie E en fonction du nombre d'électrons N_e :

$$\chi^* = - \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_Z$$

Par ailleurs, on rappelle l'expression du développement limité à l'ordre 2 d'une fonction $f(x)$ au voisinage d'une valeur x_0 :

$$f(x) = f(x_0) + (x - x_0) \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{x=x_0}$$

A.2.2.1. Définir l'énergie de première ionisation EI (> 0) et l'affinité électronique AE (> 0) de l'atome isolé en fonction de E .

A.2.2.2. En utilisant le développement limité ci-dessus pour E , exprimer χ^* en fonction de EI et AE . De quelle définition de l'électronégativité cette expression se rapproche-t-elle ?

A.2.3. Allred et Rochow ont proposé une autre définition de l'électronégativité basée sur la charge effective Z_{eff} du noyau et le rayon covalent r_a de l'atome :

$$\chi^* = a + b \frac{Z_{eff}}{r_a^2}$$

où a et b sont des constantes.

A.2.3.1. Définir la charge effective du noyau. Quel modèle est généralement utilisé pour estimer sa valeur ?

A.2.3.2. Quelle est la signification physique de l'électronégativité définie d'après Allred et Rochow ?

A.2.4. Pour une entité diatomique AB, on peut définir l'électronégativité en considérant que la liaison entre A et B entraîne un transfert électronique partiel du moins électronégatif (A) au plus électronégatif (B) des deux atomes. Ainsi A acquiert une charge partielle positive et B une charge partielle négative. De ce fait, l'électronégativité de A dans AB augmente par rapport à l'atome isolé et celle de B diminue : l'équilibre de la liaison entre A et B est atteint lorsque les électronégativités de A et B dans AB s'égalisent à une valeur commune, qui constitue l'électronégativité de AB.

Considérons un atome j dans un édifice polyatomique. On supposera que la présence des autres atomes induit une perturbation négligeable devant celle due à la charge partielle δ_j de cet atome. Dans ce cas, on peut exprimer l'électronégativité χ_j de j dans l'édifice polyatomique en fonction de la charge partielle δ_j qu'il porte dans cet édifice et de son électronégativité χ_j^* dans l'atome isolé, selon l'équation (1) :

$$\chi_j = \chi_j^* + k\sqrt{\chi_j^*}\delta_j \quad (1)$$

où k désigne une constante.

De façon analogue au cas d'une molécule diatomique, on considèrera que l'équilibre de la répartition des charges dans l'édifice polyatomique est atteint lorsque les électronégativités de chaque atome s'égalisent à une valeur commune appelée **électronégativité de l'édifice** et notée χ .

On peut alors écrire la condition de stabilité de l'édifice sous la forme : $\forall j, \chi_j = \chi$

A.2.4.1. Montrer que l'électronégativité χ de l'édifice polyatomique de charge totale z s'exprime en fonction des électronégativités des atomes isolés selon l'équation (2) :

$$\chi = \frac{\sum_j \sqrt{\chi_j^*} + kz}{\sum_j \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_j^*}} \right)} \quad (2)$$

A.2.4.2. Exprimer l'électronégativité de l'eau χ_{H_2O} en fonction de χ_H^* et χ_O^* .

Le calcul des valeurs de l'électronégativité d'une entité polyatomique requiert la calibration de la constante k par rapport à un composé de référence. Celui-ci est le fluorure de sodium pour lequel la charge partielle de l'atome de sodium δ_{Na} est égale à 0,75.

Le tableau 1 donne quelques valeurs numériques des électronégativités d'atomes isolés dans l'échelle d'Allred et Rochow.

atome j	χ_j^*	atome j	χ_j^*	atome j	χ_j^*
H	2,10	Si	1,74	Cu	1,75
Li	0,97	S	2,48	Zn	1,66
C	2,50	K	0,91	Ge	2,00
N	3,07	Ca	1,04	Zr	1,29
O	3,50	Ti	1,32	Ru	1,78
F	4,10	Cr	1,59	Ag	1,68
Na	1,01	Mn	1,63	Sn	1,89
Mg	1,29	Fe	1,72	Pt	2,00
Al	1,47	Ni	1,80	Au	2,02

Tableau 1 : Électronégativités χ_j^* d'atomes isolés j dans l'échelle d'Allred et Rochow.

A.2.4.3. Établir l'expression de k en fonction de δ_{Na} , χ_{Na}^* et χ_F^* . En déduire la valeur numérique de k .

A.2.4.4. Calculer la valeur de χ_{H_2O} , ainsi que les valeurs des charges partielles portées par chaque atome de la molécule d'eau.

A.2.5. Le moment dipolaire de l'eau liquide vaut 1,85 D (1 D = 0,33 10⁻²⁹ C m). D'autre part, la longueur de liaison O-H dans la molécule d'eau vaut d_{O-H} = 95 pm et l'angle HOH vaut environ 105°.

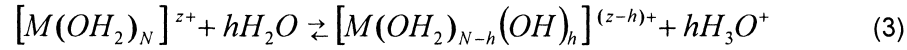
A.2.5.1. Que représente le symbole D ?

A.2.5.2. Représenter la direction du moment dipolaire de la molécule d'eau.

A.2.5.3. Déduire des données ci-dessus la valeur des charges partielles des atomes dans la molécule d'eau. Ce résultat est-il en accord avec celui du A.2.4.4 ? Proposer une interprétation pour les différences observées.

A.3. Propriétés acido-basiques des cations métalliques en solution aqueuse

Afin de pouvoir rendre compte des propriétés acido-basiques des cations métalliques en solution aqueuse, on considère l'équilibre suivant :



M désigne un élément métallique (ou assimilable à un métal comme Si) ;

h est appelé taux d'hydrolyse et N désigne la coordinence de M .

On s'intéresse tout d'abord à la charge partielle δ_{H_2O} de la molécule d'eau coordinante dans l'entité $[M(OH_2)_N]^{z+}$. Cette charge dépend essentiellement de la comparaison entre l'électronégativité du complexe χ et celle de la molécule d'eau isolée χ_{H_2O} déterminée en A.2.4.4.

A.3.1. En utilisant les résultats du A.2.4, montrer que l'on peut exprimer δ_{H_2O} en fonction du rapport de ces deux grandeurs, selon l'équation (4) :

$$\delta_{H_2O} = \frac{2\sqrt{\chi_H^*} + \sqrt{\chi_O^*}}{k} \left(\frac{\chi}{\chi_{H_2O}} - 1 \right) \quad (4)$$

A.3.2. Comparer les propriétés acido-basiques de l'eau coordinante par rapport à celles de l'eau solvant, dans le cas où χ est supérieur à χ_{H_2O} . Quelle en est la conséquence quant à la stabilité comparée des espèces $[M(OH_2)_N]^{z+}$ et $[M(OH_2)_{N-1}(OH)]^{(z-1)+}$ dans ce cas ?

A.3.3. On considère l'exemple du titane de coordinence 6 pour $z = 4$.

A.3.3.1. Quel est le nom du complexe $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$?

A.3.3.2. Calculer la valeur de δ_{H_2O} dans le complexe $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ d'électronégativité $\chi = 2,85$.

A.3.3.3. Que peut-on déduire de cette valeur quant à la stabilité de ce complexe dans l'eau ?

A.3.4. Dans la suite, on cherche à déterminer comment varie le taux d'hydrolyse h en fonction de la charge z , de la coordinence N et de l'électronégativité χ_M^* du métal.

A.3.4.1. Définir la coordinence. De quel paramètre dépend-elle principalement ?

A.3.4.2. Que représente z vis-à-vis de l'élément M ?

A.3.4.3. Préciser dans quel sens est déplacé l'équilibre (3) lorsque la charge z augmente. Justifier votre réponse.

A.3.5. Pour trouver l'expression du taux d'hydrolyse à l'équilibre de la réaction (3), on peut postuler que celui-ci est atteint lorsque les électronégativités des deux produits de la réaction sont égales. Pour simplifier, on se placera dans la suite à pH = 0, pour lequel on a $\chi_{H_3O^+} = 2,62$.

En utilisant les données du tableau 1 et par un calcul analogue à celui du A.3.1, on montre que le taux d'hydrolyse du cation à l'équilibre à pH = 0 s'exprime en fonction de z , N et χ_M^* selon l'équation (5) :

$$h \approx 1,36z - 0,24N + \left(\sqrt{\chi_M^*} - \frac{2,62}{\sqrt{\chi_M^*}} \right) \quad (5)$$

On s'intéresse aux éléments manganèse, titane et silicium dont les électronégativités respectives sont données dans le tableau 1.

A.3.5.1. À partir des résultats précédents, indiquer la (ou les) forme(s) prédominante(s) en solution aqueuse à pH = 0 des éléments suivants :

- Mn ($z = 2$, $N = 6$)
- Ti ($z = 4$, $N = 6$)
- Si ($z = 4$, $N = 4$)

A.3.5.2. Que peut-on déduire de ces résultats concernant l'influence de z et N sur le taux d'hydrolyse ?

A.4. Propriétés acido-basiques d'espèces neutres en solution aqueuse

On se place maintenant dans le cas où l'espèce métallique existe majoritairement en solution aqueuse, à un pH donné, sous la forme d'une espèce **de charge nulle** de formule générique $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]$.

A.4.1. Donner un exemple de métal remplissant cette condition à pH = 7 pour $z = 2$.

Selon la valeur de l'électronégativité χ_M^* du métal, l'espèce de charge nulle peut présenter plusieurs types de comportement : acide fort, base forte ou intermédiaire.

A.4.2. Écrire l'équation traduisant le comportement de monoacide fort de l'espèce $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]$. Même question pour le comportement de monobase forte.

A.4.3. Le comportement de monoacide fort de $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]$ est obtenu dès lors que la charge partielle de l'oxygène dans la base conjuguée est supérieure à celle de l'oxygène dans l'eau pure, c'est-à-dire lorsque l'électronégativité de la base conjuguée est supérieure à celle de l'eau pure. En effet, dans ce cas, le proton tend à être solvato préférentiellement par l'eau solvant plutôt que par l'eau présente dans la sphère de coordination du métal.

A.4.3.1. En utilisant ce critère et les résultats du A.2.4, montrer que la limite du comportement de monoacide fort de $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]$ est obtenue lorsque $\sqrt{\chi_M^*}$ est solution d'une équation du second degré de la forme :

$$X^2 + \lambda_a X - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (6)$$

où λ_a représente une constante.

En faisant l'approximation : $\frac{\chi_{H_2O}}{\sqrt{\chi_H^*}} - \sqrt{\chi_H^*} \approx \frac{k}{5}$, on obtient : $\lambda_a \approx \frac{k}{5}(z-4)$

A.4.3.2. Compte tenu des résultats ci-dessus, l'espèce $\text{Si}(\text{OH})_4$ présente-t-elle un comportement de monoacide fort dans l'eau ? Un autre élément du tableau 1 que Si présente-t-il ce type de comportement pour $z = 4$?

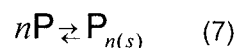
A.4.3.3. Comment évolue la valeur seuil de χ_M^* pour le comportement d'acide fort de $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]$ lorsque z augmente ? Justifier votre réponse.

B Formation de particules à partir de précurseurs en solution aqueuse : étude de la nucléation

Le processus de formation de particules solides à partir de précurseurs en solution peut être décomposé en 4 étapes : formation d'un précurseur de charge nulle, nucléation, croissance, vieillissement. La formation du précurseur de charge nulle a été abordée précédemment (A.4). Dans cette partie, nous allons nous intéresser au processus de nucléation, successivement du point de vue thermodynamique et cinétique.

B.1. Aspects thermodynamiques de la nucléation

Le processus de nucléation homogène correspond à la formation de germes solides $\text{P}_{n(s)}$ à partir de n précurseurs P en solution, que l'on peut décrire par l'équilibre (7) :



La variation d'enthalpie libre associée à ce processus, effectué dans des conditions isotherme et isobare, est notée : $\Delta G_{nuc} = G(\text{P}_{n(s)}) - G(n\text{P})$.

On cherche à l'exprimer en fonction :

- des potentiels chimiques du précurseur P respectivement dans la solution liquide (μ_L) et dans le solide (μ_S) ;
- de la tension interfaciale (ou tension superficielle) solide-liquide : $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N}$ ($\gamma > 0$),

où A représente l'aire de l'interface solide-liquide créée au cours de la réaction de nucléation.

On considérera que le potentiel chimique du germe $\text{P}_{n(s)}$ est égal au produit $n \cdot \mu_S$.

N.B. Dans la suite, les quantités de matière considérées sont microscopiques (exprimées en nombre de particules et non pas en nombre de moles) et les potentiels chimiques se réfèrent également à des quantités microscopiques et non molaires.

- B.1.1. On rappelle les expressions de l'enthalpie libre G et de sa différentielle dG pour un système physico-chimique solide-liquide formé de j constituants chacun en quantité N_j , en fonction de l'énergie interne U , du volume V , de la pression P , de la température T , de l'entropie S , des potentiels chimiques des constituants $\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P,N_{k \neq j},A}$ et de l'aire A de l'interface solide-liquide :

$$G = U + PV - TS + \sum_j N_j \mu_j + \gamma A \quad (8)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_j \mu_j dN_j + \gamma dA \quad (9)$$

- B.1.1.1. Proposer une expérience simple permettant de mettre en évidence le rôle joué par la tension interfaciale.
- B.1.1.2. Exprimer ΔG_{nucl} en fonction de n , μ_L , μ_S , γ et A pour une nucléation réalisée en conditions isobare et isotherme.
- B.1.1.3. À partir des équations (8) et (9), donner l'expression de la variation $d\gamma$ au cours de la nucléation réalisée en conditions isobare et isotherme. De quelle relation cette expression constitue-t-elle une variante ?
- B.1.2. Considérons maintenant l'équilibre du précurseur entre la phase solide et la solution, en l'absence d'effets de tension interfaciale. On définit le **taux de sursaturation** en solution Σ comme le rapport de la concentration réelle de P en solution, notée C_L , et de la solubilité du solide, notée C_S : $\Sigma = \frac{C_L}{C_S}$.
- B.1.2.1. Quelle est la valeur de Σ lorsque la phase solide et la solution sont à l'équilibre thermodynamique ?
- B.1.2.2. Établir la relation entre μ_S , μ_L et Σ (on assimilera activités et concentrations).
- B.1.3. Dédurre de B.1.1 et B.1.2 l'expression de ΔG_{nucl} en fonction de Σ , γ et A .
- B.1.4. L'aire A de la surface du germe solide peut être exprimée en fonction du volume moléculaire (ou atomique) V du précurseur P et du nombre n de précurseurs contenus dans le germe solide.

- B.1.4.1. En supposant le germe de géométrie sphérique et en négligeant tout volume interstitiel, montrer que :

$$A = n^{2/3} [36\pi V^2]^{1/3}$$

- B.1.4.2. En déduire l'expression de $\Delta G_{nucl} = f(n)$.
- B.1.4.3. À quelle condition sur Σ , $\Delta G_{nucl} = f(n)$ présente-t-elle un extremum ?

On supposera cette condition réalisée dans la suite.

- B.1.4.4. Quelle est la nature de cet extremum ? Que représente-t-il vis-à-vis de la réaction de nucléation ?

B.1.5. On cherche à calculer le nombre n^* de précurseurs contenus dans les germes critiques, c'est-à-dire ceux correspondant au seuil de nucléation spontanée.

B.1.5.1. Définir n^* vis-à-vis de la relation $\Delta G_{nucl} = f(n)$.

B.1.5.2. Montrer que n^* vérifie l'équation (10) :

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3V^2}{3(k_B T \ln \Sigma)^3} \quad (10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

B.1.5.3. En déduire l'expression du rayon r^* du germe critique en fonction de V , γ et Σ .

B.1.5.4. Discuter l'influence de γ et Σ sur r^* . Ce résultat était-il intuitivement prévisible ? Expliquer pourquoi.

B.1.5.5. Comment évolueraient spontanément des germes ne possédant pas le rayon r^* pour une valeur donnée de la sursaturation ? Justifier votre réponse.

B.1.5.6. Application numérique : $V = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$; $\gamma = 0,1 \text{ J m}^{-2}$.

Calculer n^* et r^* à 300 K pour $\Sigma = 10$ et $\Sigma = 100$. Commenter les valeurs obtenues.

B.2. Aspects cinétiques de la nucléation

On peut définir la vitesse de nucléation comme le nombre J de germes formés par unité de temps et de volume. En négligeant la durée d'induction éventuelle due à la réaction chimique de surface, la vitesse de nucléation s'exprime par l'équation (11) :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (11)$$

B.2.1. Quelle est la signification physique de J_0 dans l'équation (11) ?

B.2.2. Que représente ΔG^* vis-à-vis de la réaction de nucléation ?

B.2.3. En utilisant les résultats du B.1, montrer que ΔG^* satisfait l'équation (12) :

$$\Delta G^* = \frac{n^*}{2} k_B T \ln \Sigma \quad (12)$$

B.2.4. En déduire une loi cinétique $J = f(\Sigma)$.

B.2.5. La réaction de nucléation possède-t-elle un ordre ? Justifier votre réponse.

B.2.6. Comparer la vitesse de nucléation pour $\Sigma = 10$ et $\Sigma = 100$. Que peut-on en conclure ?

B.2.7. Lorsque deux solides présentent une similitude structurale, la tension interfaciale entre les deux solides est plus faible que la tension interfaciale solide-solution.

En déduire une méthode permettant d'augmenter la vitesse de nucléation.

B.2.8. À partir des résultats de B.1.5.5 et B.2.3, expliquer pourquoi, une fois la nucléation démarrée, il est possible d'obtenir un ensemble homogène de particules de taille nanométrique.

2^{ème} partie : Parfumerie et chimie organique

Les composés musqués sont couramment utilisés en parfumerie pour leur odeur propre et pour leur effet fixateur. Les muscs naturels, dont le prix de revient est très élevé, sont peu utilisés de nos jours. Les progrès considérables de la chimie organique ont permis de synthétiser en quantités importantes des muscs synthétiques appartenant à neuf familles chimiques différentes.

Des recherches ont montré que, malgré leurs différences, ces molécules avaient des éléments de structure en commun : un groupe comportant un atome d'oxygène ou d'azote et un groupe t-butyle. Si ces éléments sont dans une relation spatiale convenable, en terme de distances et d'angles, le composé présente l'odeur musquée. Chacun de ces éléments peut être remplacé par un élément différent mais équivalent du point de vue des interactions avec le récepteur. Une fois ces caractéristiques établies, il devient plus facile de concevoir de nouvelles molécules ou de modifier des molécules existantes pour obtenir de nouveaux muscs.

En parfumerie, quatre produits odorants d'origine animale sont utilisés : la civétone, la muscone, l'ambre gris et le castoréum. Dans la suite de ce sujet, on ne s'intéressera qu'aux trois premiers produits.

Les parties C, D et E sont indépendantes.

Dans ces trois parties, les formules demandées des molécules peuvent être des formules semi-développées ou des formules topologiques sauf avis contraire. Dans l'écriture des mécanismes, des formules de Lewis sont exigées.

C Détermination de la structure de la civétone

La civétone est présente à l'état naturel dans les glandes odoriférantes d'un mammifère africain, la civette ou chat musqué d'Afrique. La structure de cette molécule a été déterminée par le chimiste suisse d'origine croate L. S. Ruzicka en 1926 (prix Nobel 1939). La civétone est maintenant synthétisée par l'industrie de la parfumerie. Comme pour d'autres composés, son odeur est agréable (senteur florale) lorsque sa concentration est faible.

Dans cette partie, on s'intéressera à la détermination de la structure de la civétone **A**.

C.1. L'analyse quantitative d'une masse $m = 6,25$ mg de **A** fournit 18,7 mg de dioxyde de carbone et 6,75 mg d'eau. La masse molaire de **A** (molécule ne contenant que les éléments C, H, O) a été déterminée par spectrométrie de masse et est égale à 250 g mol^{-1} .

(masses molaires atomiques : H : 1 g mol^{-1} ; C : 12 g mol^{-1} ; O : 16 g mol^{-1})

- C.1.1. Déterminer la formule brute moléculaire de **A**.
- C.1.2. Calculer le nombre d'insaturations dans cette molécule.
- C.2. Une solution de dibrome dans le toluène se décolore rapidement en présence de **A**.
- C.2.1. Qu'indique cette réaction ?
- C.2.2. Détailler le mécanisme de cette réaction dans le cas général.
- C.3. Une solution alcoolique de 2,4-dinitrophénylhydrazine en présence d'acide sulfurique donne un précipité jaune-orangé en présence de **A**.
- C.3.1. Quelle donnée structurale indique cette réaction ?
- C.3.2. Détailler le mécanisme de ce type de réaction.
- C.3.3. Quel est le nom de la fonction obtenue ?
- C.4. **A** peut être hydrogéné en **B** en présence de palladium sur charbon ou nickel de Raney. Une mole de **A** absorbe une mole de dihydrogène. **B** conduit également à un précipité jaune-orangé lors de l'ajout de 2,4-dinitrophénylhydrazine.
- C.4.1. Qu'en déduire sur la structure de **B** ?
- C.4.2. Qu'est-ce que le nickel de Raney ? Comment est-il obtenu ?
- C.4.3. Détailler le mécanisme d'hydrogénation.
- C.5. En milieu basique, une mole de **B** se condense facilement avec une mole de benzaldéhyde pour donner **C**.
- C.5.1. Quelle indication peut-on en déduire sur la structure de **B** ?
- C.5.2. Quel est le nom de la réaction **B** → **C** ?
- C.5.3. Détailler le mécanisme de cette réaction.
- C.5.4. Interpréter en justifiant, le spectre RMN ¹H dans CDCl₃ du benzaldéhyde donné sur la figure 5 (déplacement chimique, attribution).

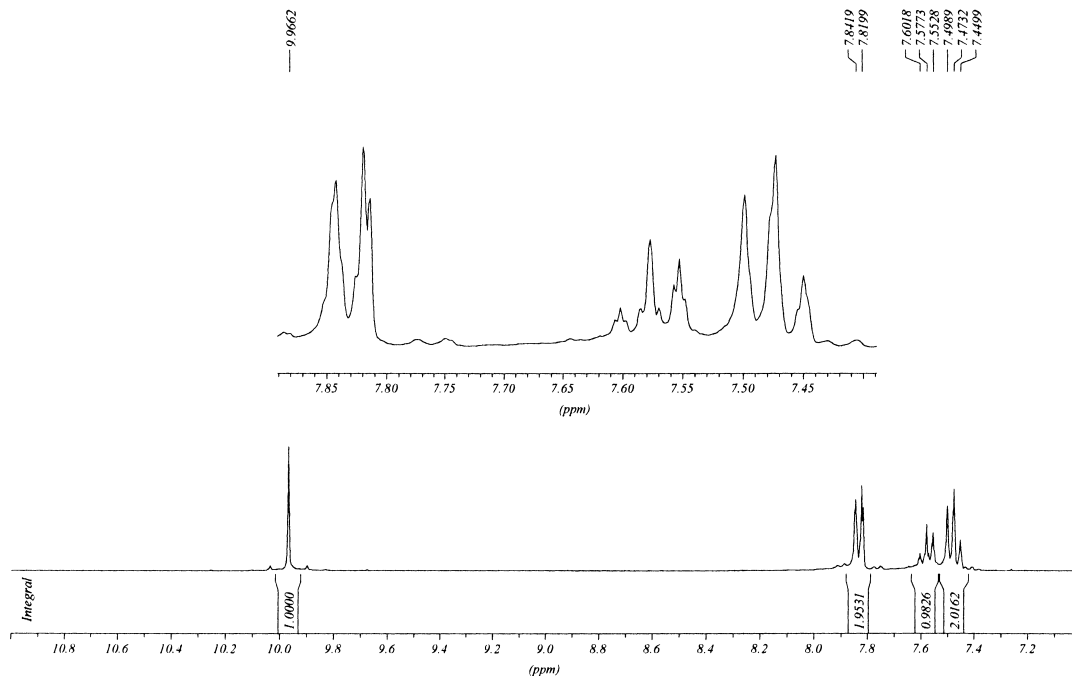


Figure 5 : Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du benzaldéhyde.
(les valeurs sous le spectre correspondent à l'intégration des signaux)

C.6. **B** lors de l'action du trioxyde de chrome en milieu acide sulfurique conduit à l'acide heptadécanedioïque ($\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$).

C.6.1. Dessiner la formule de **B**.

C.6.2. Écrire l'équation chimique correspondant à l'action du trioxyde de chrome (couple $\text{CrO}_3/\text{Cr}^{3+}$) sur **B**.

C.7. **A** subit une réduction de Clemmensen (transformation du groupe $\text{C}=\text{O}$ en groupe CH_2) pour donner **E**, puis est placé en présence de permanganate de potassium concentré en milieu acide sulfurique pour conduire à **D**. La molécule **F**, obtenue par oxydation directe de **A** par le permanganate de potassium, est elle-même oxydée par l'acide nitrique fumant et chaud. Ceci conduit à un mélange équimolaire d'acide octanedioïque et d'acide nonanedioïque.

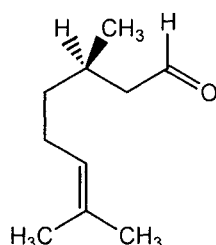
C.7.1. Proposer un réactif pour une réduction de Clemmensen.

C.7.2. Grâce à toutes ces données, dessiner les formules de **A**, **D**, **E** et **F**.

D Synthèse de la muscone

La muscone est présente dans quelques plantes comme les racines de l'angélique et les graines d'ambrette. Mais le musc est la sécrétion odorante d'une glande abdominale du chevroton porte-musc qui vit dans les montagnes d'Asie et qui sécrète cette molécule pendant les périodes de rut. Ce composé est utilisé pour obtenir une note animale, sensuelle, qui donne de l'ampleur aux parfums. Des composés de synthèse possédant la même odeur ont vu le jour.

D.1. Le (+)-citronellal est une substance naturelle dont la formule chimique est :



- D.1.1. Expliquer la signification du (+) dans le (+)-citronellal.
- D.1.2. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- D.1.3. Indiquer éventuellement l'(es) atome(s) de carbone asymétrique et sa (leur) configuration absolue.
- D.1.4. Donner le nom en nomenclature systématique du (+)-citronellal.
- D.2. En présence d'éthane-1,2-diol en milieu anhydre et d'acide paratoluènesulfonique (APTS) en quantité catalytique, le (+)-citronellal conduit à **2**.
- D.2.1. Dessiner la formule de l'acide paratoluènesulfonique.
- D.2.2. Quelle réaction indésirable pourrait advenir en remplaçant l'acide paratoluènesulfonique par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ?
- D.2.3. Détailler le mécanisme de la réaction conduisant à **2**. Quel est son nom ?
- D.2.4. Dessiner la formule de **2**.
- D.3. La molécule **2** en présence d'ozone conduit à **3** après une hydrolyse oxydante.
- D.3.1. Représenter la formule de Lewis de l'ozone.
- D.3.2. Quel est le rôle de l'hydrolyse oxydante ?
- D.3.3. Dessiner la formule de **3**.
- D.3.4. Quel sous-produit obtient-on ?
- D.4. La molécule **3** en présence de diazométhane (molécule linéaire de formule CH₂N₂) dans le dichlorométhane donne **4**.
- D.4.1. Représenter les différentes formules mésomères du diazométhane. Indiquer celle qui représente le plus la réactivité du diazométhane.

- D.4.2. Sachant que la première étape est une réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et le diazométhane, proposer un mécanisme pour la deuxième étape élémentaire de la transformation **3** → **4**.
- D.4.3. Dessiner la formule de **4**.
- D.5. La molécule **4** subit une hydrolyse ménagée en milieu acide et conduit à **5**. Ce dernier est oxydé en **6** qui est traité par le chlorure de thionyle pour obtenir **7**.
- D.5.1. Dessiner les formules de **5**, **6** et **7**.
- D.5.2. Écrire l'équation chimique associée à la transformation **6** → **7**.
- D.5.3. Cette réaction **6** → **7** est-elle totale ou équilibrée ? Justifier votre réponse.
- D.6. L'alcool oléique **8** est le (Z)-octadéc-9-én-1-ol, de formule brute $C_{18}H_{36}O$. En présence de tribromure de phosphore, **8** conduit à **9** qui est alors soumis à l'action du magnésium dans le diéthyléther anhydre pour donner **10**.
- D.6.1. Dessiner les formules de **8**, **9** et **10**.
- D.6.2. Écrire l'équation chimique de formation de **10** à partir de **9**.
- D.6.3. Dessiner le montage de cette synthèse. Citer deux moyens différents pour faire démarrer la réaction si cela est nécessaire.
- D.7. **10** est ensuite traité par le chlorure de cadmium ($CdCl_2$) pour donner **11** qui réagit avec **7** pour conduire à **12**.
- D.7.1. Sachant que la transformation **10** → **11** est une réaction de transmétallation comme avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), écrire l'équation chimique de la formation de **11**.
- D.7.2. La liaison C-Cd ayant un caractère plus covalent que la liaison C-Mg, que peut-on en déduire sur la réactivité des organocadmiums par rapport aux organomagnésiens mixtes vis-à-vis de la double liaison C=O ?
- D.7.3. Dessiner la formule de **12**.
- D.8. L'ozonolyse de **12** en milieu réducteur conduit à **13**, qui contient 17 atomes de carbone. **13** est ensuite oxydé en **14** qui réagit avec le méthanol en milieu acide pour donner **15**.
- D.8.1. Dessiner les formules de **13**, **14** et **15**.
- D.8.2. Donner un agent réducteur couramment utilisé lors des ozonolyses réductrices.
- D.8.3. Détailler le mécanisme de formation de **15** à partir de **14**.
- D.9. Une cyclisation de diesters terminaux a été mise au point en 1926 par Bouveault et Locquin (cf. figure 6).

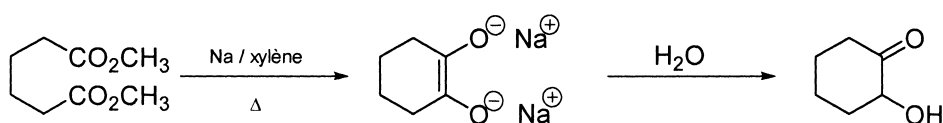


Figure 6 : Cyclisation de diesters terminaux selon Bouveault et Locquin.

La molécule **15** est ensuite mise en présence d'éthane-1,2-diol en milieu acide. Le produit **16** ainsi obtenu est alors soumis à la méthode de Bouveault et Locquin pour donner **17**. Ce dernier réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine pour donner un précipité jaune-orange.

D.9.1. Dessiner les formules de **16** et **17**.

D.9.2. Obtient-on une espèce unique ou un mélange d'espèces pour la transformation **16** → **17** ? Justifier votre réponse.

D.9.3. La cyclisation de Bouveault et Locquin doit-elle être effectuée en milieu dilué ou concentré ici ? Justifier votre réponse.

D.10. Dans le tétrahydrofurane anhydre, 4 moles de **17** réagissent avec 1 mole de tétrahydroaluminat de lithium. Après hydrolyse, **18** est obtenu.

D.10.1. Dessiner la formule de **18**.

D.10.2. Détailler le mécanisme de formation de **18**.

D.10.3. Aurait-on pu utiliser de l'éthanol comme solvant ? Justifier votre réponse.

D.11. **19** ($C_{16}H_{28}OBr_2$) est obtenu par l'action du bromure d'hydrogène dans l'acide acétique sur **18**. Le traitement de **19** par le zinc dans le méthanol par réaction d'élimination conduit à **20** ($C_{16}H_{28}O$), qui est ensuite soumis à l'action du dihydrogène selon une catalyse hétérogène pour obtenir la (-)-muscone.

Dessiner les formules de **19**, **20** et de la (-)-muscone.

E Synthèse de l'ambre gris

Les parfumeurs utilisent l'ambre gris pour fixer les parfums volatils. Cette substance est une concrétion qui provient des intestins du cachalot. L'ambre gris flotté est expulsé spontanément par le cachalot ou libéré après sa mort naturelle au cours de la décomposition de son cadavre. Son exploitation n'est donc pas nuisible à l'espèce, d'ailleurs très protégée. L'ambre plus léger que l'eau, flotte au gré des courants. Au fil du temps il se décolore sous l'action conjuguée du soleil et de l'eau et s'affine naturellement.

Après quelques mois de séchage, son odeur nauséabonde de poisson laisse place à une senteur ambrée caractéristique, aux accents de rivage marin auxquels se mêle parfois une vague odeur de thé. Après une macération à froid de plusieurs mois dans l'alcool pur, il constitue un produit d'une finesse remarquable, utilisé comme fixateur dans les parfums d'excellente qualité. Son prix, extrêmement élevé, en fait une matière précieuse utilisée avec parcimonie par les parfumeurs. C'est pourquoi, de nombreuses synthèses ont été mises au point pour synthétiser l'ambre gris.

Une des multiples synthèses de l'ambre gris se fait à partir d'un acide naturel extrait de cosses de graines de l'*Hymenaea courbaril* var. *altissima*, l'acide (-)-ozique **1'**. La figure 7 décrit cette synthèse.

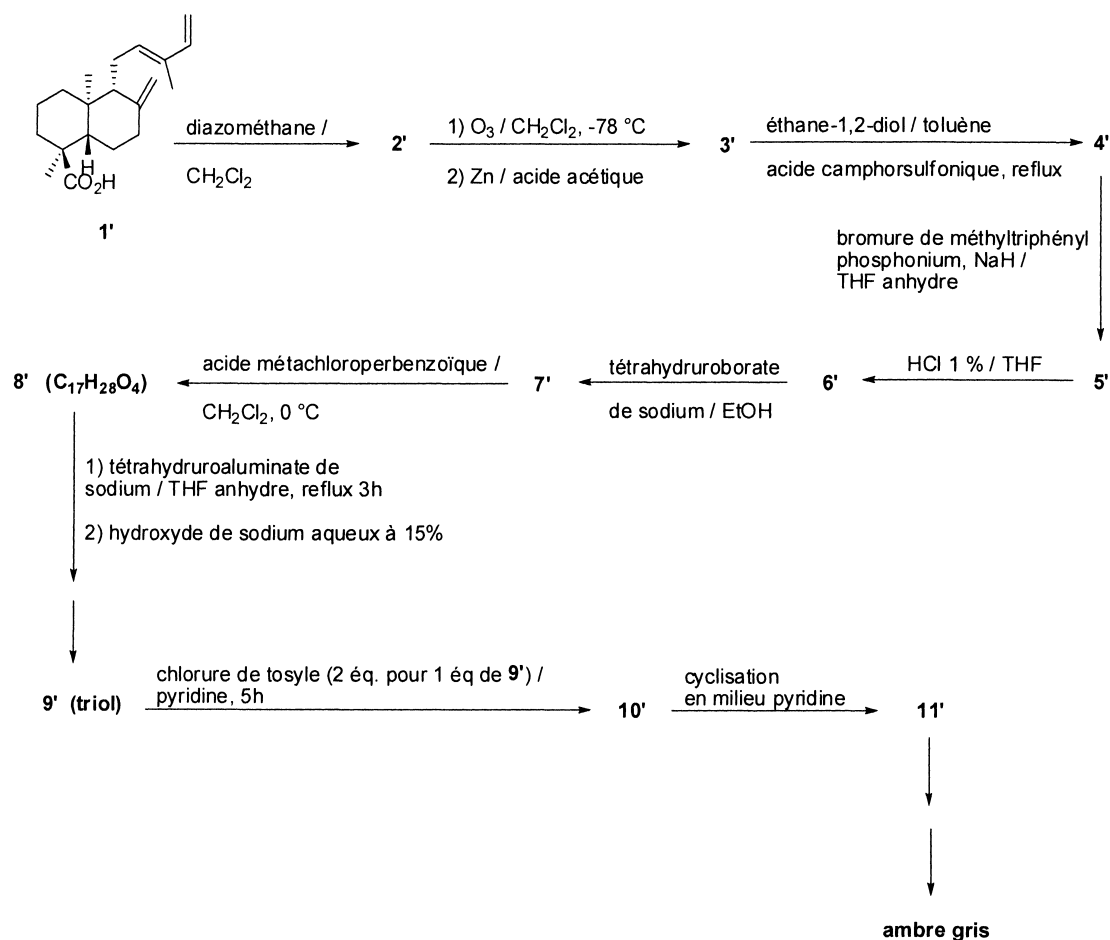


Figure 7 : Schéma de synthèse de l'ambre gris à partir de l'acide (-)-ozique.

E.1. À partir de l'acide (-)-ozique **1'**, on obtient rapidement en présence de diazométhane (cf. D.4) dans le dichlorométhane le composé **2'**. Cette réaction permet d'obtenir l'ester correspondant. Dans un réacteur, **2'** subit une ozonolyse, puis le produit intermédiaire est mis en présence de zinc dans l'acide acétique. On obtient **3'** avec un rendement de 85 %.

Dessiner les formules de **2'** et **3'**.

E.2. À une solution de **3'** dans le toluène sont additionnés 1,2 équivalents d'éthane-1,2-diol et une quantité catalytique d'acide camphorsulfonique. Après une heure de reflux en utilisant un montage de Dean-Stark, la réaction est terminée. Après différents traitements, **4'** est obtenu.

E.2.1. Dessiner la formule de **4'**.

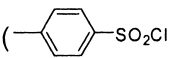
E.2.2. Quel est le rôle du montage de Dean-Stark ? Quelles sont les conditions nécessaires pour utiliser un tel dispositif ?

E.3. En présence de bromure de méthyltriphenylphosphonium et d'hydruure de sodium dans le tétrahydrofurane (THF) anhydre, **4'** est transformé en **5'**.

E.3.1. Dessiner la formule de **5'**.

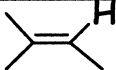
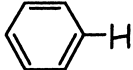
E.3.2. Quel est le nom de la transformation **4'** \rightarrow **5'** ?

E.3.3. Pourquoi ces réactions présentent-elles en général de bons rendements ?

- E.3.4. Écrire l'équation chimique de la réaction faisant intervenir l'hydrure de sodium.
- E.3.5. Comment est synthétisé le bromure de méthyltriphénylphosphonium ?
- E.4. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 % est ajoutée à une solution de **5'** dans du THF. La molécule **6'** est ainsi obtenue et est aussitôt traitée avec du tétrahydroborate de sodium dans l'éthanol pour conduire à **7'**.
- E.4.1. Dessiner les formules de **6'** et **7'**.
- E.4.2. Détailler le mécanisme de la transformation **6'** → **7'**.
- E.5. Une solution d'acide métachloroperbenzoïque est additionnée à une solution de **7'** dans le dichlorométhane, à 0 °C. Lorsque la réaction est achevée, le mélange réactionnel est lavé successivement avec une solution aqueuse de sulfite de sodium (Na₂SO₃) et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). Après séchage et évaporation, le composé **8'** (C₁₇H₂₈O₄) obtenu est purifié.
- E.5.1. Dessiner la formule de **8'**.
- E.5.2. Pourquoi lave-t-on avec une solution aqueuse de sulfite de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium ?
- E.6. Une suspension de tétrahydroaluminat de lithium (1 mmol) dans du THF anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution de **8'** (0,34 mmol). Après 3 heures de reflux, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 15 % est ajoutée au mélange réactionnel. Après de multiples traitements, des cristaux incolores de **9'** sont obtenus par recristallisation. **9'** est un triol.
Dessiner la formule de **9'**.
- E.7. Le mélange de deux équivalents de chlorure de tosylo (, symbolisé par TsCl) et d'un équivalent de **9'** dans de la pyridine conduit à **10'** après plusieurs heures. Cette réaction est analogue à celle des chlorures d'acyle sur un alcool primaire.
- E.7.1. Dessiner la formule de **10'**.
- E.7.2. Pourquoi utilise-t-on de la pyridine dans la réaction **9'** → **10'** ?
- E.7.3. Proposer un mécanisme pour cette transformation.
- E.8. En milieu pyridine, le composé **10'** subit une cyclisation pour conduire à **11'**.
- E.8.1. Dessiner la formule de **11'**.
- E.8.2. Proposer un mécanisme pour cette transformation.
- E.9. Après plusieurs étapes permettant de transformer le groupe -CH₂OTs en groupe -CH₃, on obtient l'ambre gris.
Dessiner la formule de l'ambre gris.

Annexe

Déplacements chimiques moyens de quelques espèces de protons (δ est exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence). R est un radical aliphatique, Ar est un radical aromatique.

motif	δ (en ppm)	motif	δ (en ppm)
-CH ₃	0,8-1,0	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2,0-3,5
-CH ₂ -	1,2-1,4	$\text{X}-\text{CH}-$ Pour X= >C=O , >N< , -Br, -I	2,0-3,6
-CH-	1,4-1,6	$\text{X}-\text{CH}-$ Pour X= -Cl, -F, -O	3,5-4,5
Ar-CH ₃	2,2-2,4		4,5-7,5
Ar-CH ₂ -	2,6-2,8		6,5-9,0
Ar-CH-	2,9-3,1	R-CHO	9,5-10,0

