



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

EAE PHP 2

SESSION 2019

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

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.

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	1500A	102	0386

Les complexes du fer

Le fer est le deuxième élément métallique le plus abondant sur Terre après l'aluminium. Il fait partie de la famille des éléments de transition.

L'intérêt suscité par la chimie des complexes des métaux de transition provient de la diversité de leurs applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique (photovoltaïque, capteurs), la métallurgie, la biologie.

L'importance industrielle de ces complexes réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques (sous forme de sels ou de complexes solubles de métaux de transition) offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène.

La chimie analytique met à profit la couleur de certains complexes pour la détection ou le dosage spectrophotométrique des ions métalliques, les propriétés d'oxydo-réduction de ces complexes ou l'insolubilité de certains complexes pour des dosages, mais surtout, elle dispose d'un très grand nombre de méthodes complexométriques pour doser et séparer les ions.

De nombreux complexes actuellement utilisés sont à base de métaux peu abondants (ruthénium, palladium ou platine) ; ils sont chers et parfois toxiques. Dans le cadre de la chimie verte, il est souhaitable de remplacer ces métaux rares par des métaux courants tels que le fer. De nombreuses recherches sont effectuées dans ce sens depuis quelques années.

Le fer est l'élément le plus impliqué dans les systèmes vivants et il est essentiel pour de multiples formes de vie (animaux, plantes, bactéries). Il existe beaucoup de métalloprotéines à fer responsables de fonctions très diverses, comme le transport du dioxygène (hémoglobine, myoglobine), le transfert d'électrons (cytochromes), le stockage du fer (ferritine) ou les catalyses d'oxydation (P450). Une déficience en fer provoque diverses conséquences pouvant entraîner des défauts de croissance et altérer le transport d'électrons requis pour certaines réactions biochimiques.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis. Le manque de soin, les fautes d'orthographe ou de syntaxe seront sanctionnés.

La résolution des questions portant un astérisque () après leur numéro nécessite des prises d'initiative de la part des candidats. Toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

Données

Extrait du tableau périodique des éléments

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Énergies orbitales en eV :

	C	N
$\varepsilon_{(2s)}$	-19,4	-25,6
$\varepsilon_{(2p)}$	-10,7	-12,9

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression standard P° . On rappelle que $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ et $C^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On prendra $\frac{RT}{F} \times \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	Na	S	Cl	Fe
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	32,0	35,5	55,8

Électronégativités (échelle de Pauling) : 1,2 pour Mg ; 1,8 pour Fe

Densité de la pentane-2,4-dione liquide : $d = 0,98$

Produits de solubilité K_S :



Constantes de formation de complexes β :

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\log \beta$	24,0	31,0

Potentiels standard d'oxydo-réduction :

	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{K}^+(\text{aq})/\text{K}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$	$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$
E° / V	0,77	-2,92	0,00	1,23	-0,76	0,54

Surtension anodique à courant nul sur électrode de platine :

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \eta_{a0} \approx 0,6 \text{ V}$; les autres systèmes sont rapides

Potentiel de l'électrode au calomel saturée par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

$$E_{\text{ECS}} = 0,248 \text{ V}$$

RMN ^1H : **gamme de déplacements chimiques :**

	HO-R	HO-C=C	H-C=C	CH ₃ -CO-R	-CH ₂ -CO-R	CH ₃ -C=C	CH ₃ -C
δ / ppm	0,7-5,5	15-20	4,5-6	2,1-2,2	2,4	1,6	0,9

Introduction

1. Expliquer comment établir la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer à partir de sa position dans le tableau périodique. Préciser le remplissage des cases quantiques de la sous-couche incomplète.
2. Définir les électrons de valence et indiquer leur nombre pour l'atome de fer.
3. L'ion fer(II) forme de nombreux complexes octaédriques. Justifier leur stabilité à l'aide d'une règle simple.

A - Étude de complexes colorés en solution aqueuse par spectroscopie visible.

A.1. Détermination de la constante de formation de l'ion $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Protocole :

Préparer :

- 250 mL d'une solution de nitrate de fer(III) à la concentration $C_F = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir du solide ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$),
- 1 L d'une solution d'acide perchlorique HClO_4 à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- 100 mL d'une solution de thiocyanate d'ammonium de concentration $C_S = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de thiocyanate d'ammonium solide.

Première série de mesures :

Dans 5 fioles jaugées de 100 mL, introduire $V_{F1} = 20,0 \text{ mL}$ de la solution de nitrate de fer(III), environ 60 mL de la solution d'acide perchlorique puis différents volumes précis V compris entre 0 et 15 mL, mesurés avec une burette graduée, de la solution de thiocyanate d'ammonium. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'acide perchlorique.

Deuxième série de mesures : procéder de même en introduisant seulement $V_{F2} = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de nitrate de fer(III).

Pour chaque série i , après avoir fait le « blanc » avec la solution ne contenant pas d'ions thiocyanate, mesurer l'absorbance A_i de chacune des solutions à 480 nm.

On précise que les ions perchlorate et nitrate sont de mauvais ligands.

Les résultats obtenus sont fournis ci-après (figure 1).

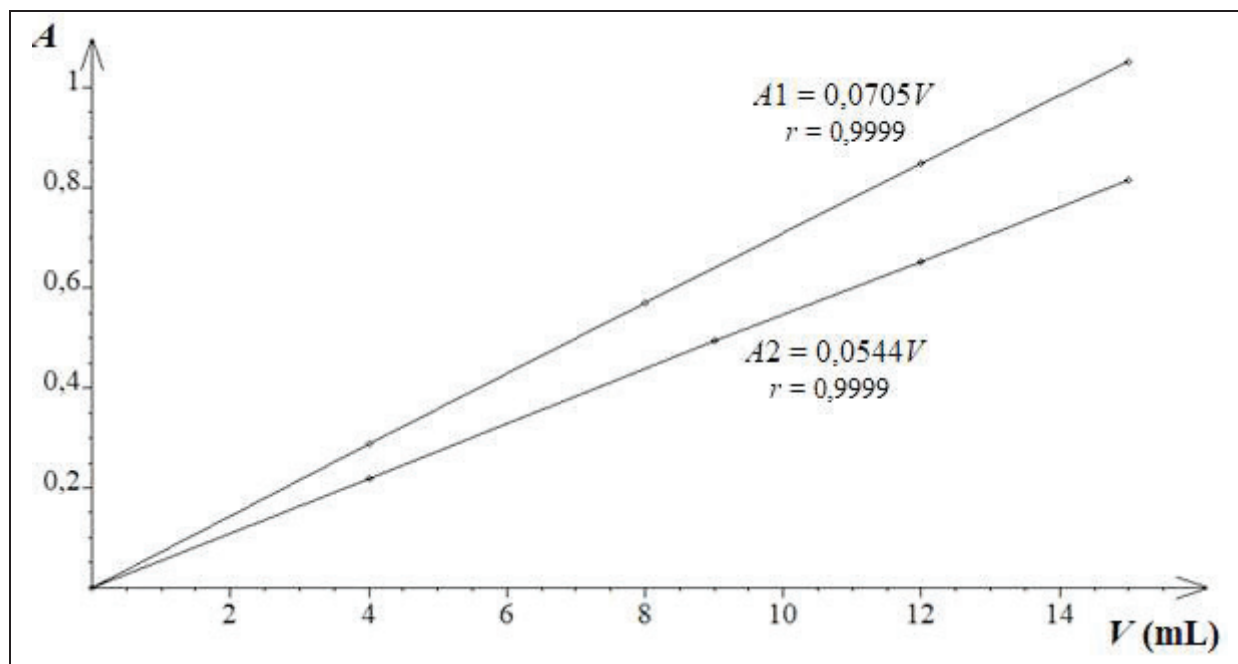
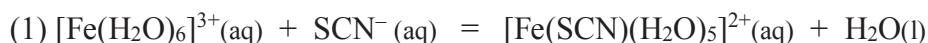


Figure 1 : Courbes $A = f(V)$ et modélisations par régression linéaire (r est le coefficient de corrélation)

4. Écrire les formules mésomères les plus représentatives de l'ion thiocyanate SCN^- .
5. Ce ligand est qualifié d'ambident. Expliciter ce terme.
6. Décrire le protocole de fabrication de la solution de nitrate de fer(III) en précisant la masse de solide à peser ainsi que la verrerie utilisée.
7. Définir par une relation littérale la grandeur absorbance.
8. Écrire la loi de Beer-Lambert dans le cas d'une seule substance absorbante en explicitant les différents termes ainsi que leurs unités. Préciser les conditions de validité de cette loi.

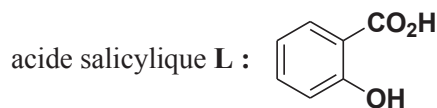
L'équation (1) de la réaction de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ est :



9. Justifier qualitativement pourquoi il est nécessaire de travailler en milieu acide.
10. À la longueur d'onde de travail, seuls les deux complexes figurant dans l'équation (1) absorbent. Donner l'expression de l'absorbance d'une solution contenant ces deux complexes.
11. Expliquer quel est l'intérêt de faire le « blanc » sur la solution ne contenant pas d'ions thiocyanate. En déduire l'expression des absorbances A_i mesurées.
12. Expliquer pourquoi les résultats de la figure 1 permettent de conclure que la réaction étudiée n'est pas quantitative.
13. (*) Déterminer la valeur de la constante de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ à partir des résultats expérimentaux.

A.2. Détermination d'un coefficient de partage

L'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) est un solide blanc légèrement soluble dans l'eau : à 25 °C, sa solubilité s dans l'eau est de 1,8 g/L. La solution est incolore.



14. Justifier la légère solubilité dans l'eau de l'acide salicylique.

15. L'acide 4-hydroxybenzoïque est plus soluble dans l'eau que l'acide salicylique ($s = 5$ g/L à 25 °C). Interpréter qualitativement.

On se propose de déterminer le coefficient de partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane, solvant organique non miscible à l'eau. Pour cela, on exploite les propriétés de ligand de l'acide salicylique, noté L : dans les conditions utilisées, les ions fer(III) forment un complexe de couleur violette avec un seul ligand L, qui sera noté symboliquement FeL (sans préciser sa charge). La réaction de complexation est quantitative.

Lorsqu'une solution aqueuse d'acide salicylique L est agitée en présence de dichlorométhane, il s'établit un équilibre de partage modélisé par l'équation : $L(aq) = L(org)$.

Le coefficient de partage P de l'acide salicylique L entre les deux solvants est défini par

$$P = \frac{[L]_{org}}{[L]_{aq}}$$
 où $[L]_{org}$ et $[L]_{aq}$ sont les concentrations respectives de L en phase organique et en phase aqueuse à l'équilibre.

Protocole. Première partie : tracé d'une courbe d'étalonnage.

On dispose d'une solution notée **F** de chlorure de fer(III) ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans l'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de solutions aqueuses S_i de L à différentes concentrations C_i .

Solution S_i	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
$C_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$

Préparer les mélanges suivants : 10,0 mL de S_i ($0 \leq i \leq 4$) + 2,0 mL de **F**. On obtient les solutions S'_i .

Faire aussi le mélange : 10,0 mL d'eau + 2,0 mL de **F**. Cette solution servira de « blanc » pour les mesures d'absorbance.

Le spectre d'absorption de la solution S'_0 présente un maximum à 532 nm.

À cette longueur d'onde, faire le « blanc », puis mesurer les absorbances A_i des solutions S'_i .

Le choix du blanc permet d'obtenir des absorbances proportionnelles à C_i .

Une régression linéaire de la courbe $A_i = f(C_i)$ donne le résultat suivant : $A_i = aC_i$ avec a égal à $410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; le coefficient de corrélation r vaut 0,9999.

Protocole. Deuxième partie : détermination du coefficient de partage.

Dans une ampoule à décanter, verser $V_{aq} = 25,0$ mL de la solution aqueuse S_0 et $V_{org} = 30,0$ mL de dichlorométhane. Bien agiter en dégazant régulièrement. Laisser décanter, puis prélever 10,0 mL de la phase aqueuse et ajouter 2,0 mL de solution **F**. L'absorbance de la solution obtenue vaut 0,193.

16. (*) Déterminer la valeur du coefficient de partage P en expliquant la démarche retenue.
17. Déterminer la valeur du rendement de cette extraction, défini comme le rapport de la quantité de L extraite à la quantité de L introduite.

Comparaison de l'efficacité d'une extraction simple et d'une extraction multiple.

18. Extraction simple : Soit un volume V_{aq} de phase aqueuse contenant n_0 mol de L. On l'agite dans une ampoule à décanter avec un volume V_{org} d'un solvant organique non miscible à l'eau. Après séparation des deux phases, la phase aqueuse contient n mol de L. Exprimer n en fonction de n_0 , V_{aq} , V_{org} et du coefficient de partage P entre les deux solvants.
19. Extraction multiple : Soit un volume V_{aq} de phase aqueuse contenant n_0 mol de L. On l'agite dans une ampoule à décanter avec un volume $v_{\text{org}} = V_{\text{org}}/k$ d'un solvant organique non miscible à l'eau ; on extrait une première fois. Après séparation des deux phases, la phase aqueuse contient n_1 mol de L. Cette phase aqueuse est extraite une deuxième fois avec le même volume v_{org} de solvant organique : après séparation des deux phases, la phase aqueuse contient n_2 mol de L. Après k extractions analogues, la phase aqueuse contient n_k mol de L. Exprimer n_1 , n_2 puis n_k en fonction de n_0 , V_{aq} , V_{org} , P et k .
20. Conclure sur l'efficacité d'une seule extraction avec un volume V_{org} par rapport à une extraction multiple (k fois) avec à chaque fois un volume V_{org}/k .

B - Étude de complexes du fer avec les ions cyanure

Les ions cyanure CN^- forment avec les ions fer(II) et fer(III) des complexes très stables de formules $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

21. Nommer le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

B.1. Structure électronique du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

On s'intéresse à la formation de liaisons métal-ligand par interactions entre les orbitales atomiques (OA) d de l'ion Fe^{2+} et les orbitales moléculaires (OM) des ligands CN^- .

22. Donner les noms et les représentations conventionnelles des OA d de l'ion Fe^{2+} .
23. Préciser lequel des deux éléments C ou N est le plus électronégatif.
24. Faire la liste des OA à prendre en compte pour construire le diagramme d'OM de l'ion cyanure.
25. Indiquer quels sont les critères généraux pour que des orbitales puissent interagir.
26. En déduire, à l'aide de raisonnements sur les symétries, quelles sont les interactions à considérer pour construire les OM de l'ion cyanure (l'axe internucléaire sera placé sur l'axe Oz d'un repère Oxyz).
27. La figure 2 donne le diagramme d'OM de CN^- , les OM étant numérotées de 1 à 8. Indiquer parmi ces 8 OM quelles sont les OM σ et les OM π et représenter conventionnellement les OM 3 (ou 4) et 6 (ou 7).
28. Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

29. Le ligand CN^- est σ -donneur. Définir ce terme puis donner un exemple d'interaction orbitale qui explique cet effet. Schématiser cette interaction et justifier la position spatiale du centre métallique Fe par rapport aux atomes C et N du ligand.
30. Le ligand CN^- est π -accepteur. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) explique(nt) cet effet. Schématiser une telle interaction.
31. Expliquer quelle est la conséquence de cet effet π -accepteur sur la longueur de la liaison CN dans le complexe par rapport à celle de l'ion libre CN^- .

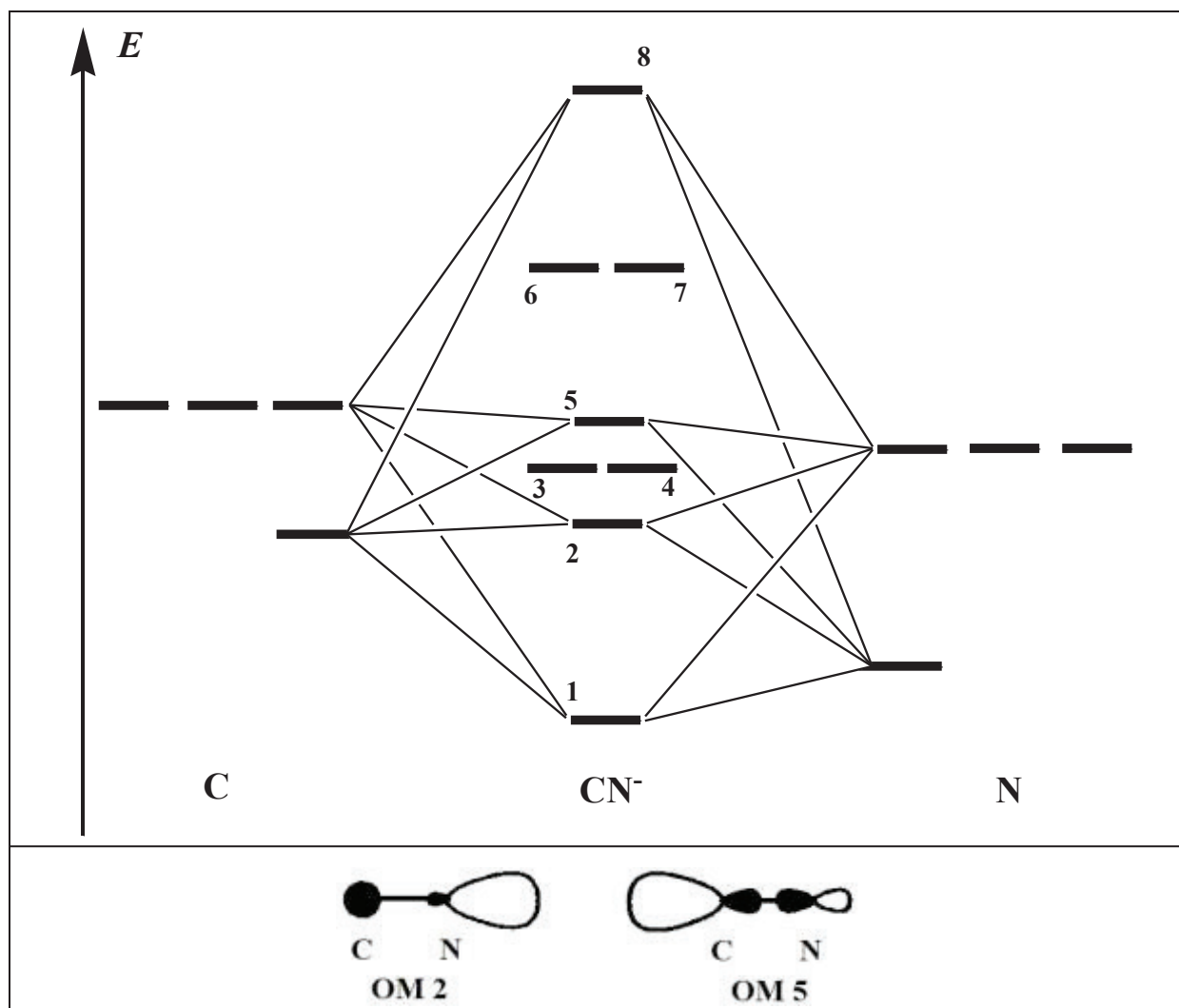


Figure 2 : Diagramme d'OM de l'ion cyanure et représentations conventionnelles des OM 2 et 5

B.2. Potentiométrie

32. Indiquer la nature de l'électrode indicatrice à utiliser pour mesurer le potentiel d'oxydo-réduction (ou potentiel redox) du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Justifier ce choix.
33. Définir l'état standard de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en solution aqueuse à 25 °C.
34. Déterminer la valeur du potentiel standard d'oxydo-réduction du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ à 298 K. Conclure sur l'influence de la complexation par les ions cyanure sur le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II).

35. Une solution aqueuse à $\text{pH} = 7$ contient un mélange d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ de concentration C_1 égale à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de concentration C_2 égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'ions K^+ . Représenter, pour un domaine de potentiel variant de -1 V à $+2 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène, l'allure de la courbe courant-potentiel de ce système lorsque l'électrode de travail utilisée est en platine, en précisant les coordonnées de certains points. On considèrera que les constantes de diffusion de tous les solutés sont identiques.

Étude d'un sel mixte $\text{K}_x \text{Zn}_y (\text{Fe}(\text{CN})_6)_z$.

Certains solides ioniques sont formés à partir de plus de deux ions et sont appelés sels mixtes. On cherche à déterminer la formule d'un tel solide par potentiométrie.

Protocole :

Placer dans un bécher un volume V_0 égal à $25,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à la concentration C_0 égale à $2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume V_0 égal à $25,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à la même concentration. Plonger dans la solution une électrode de platine et une électrode au calomel saturée (ECS). Les relier au voltmètre. Doser à l'aide d'une solution de sulfate de zinc de concentration $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dès la première goutte de réactif titrant versé, on observe la formation d'un précipité.

La figure 3 donne la courbe de titrage potentiométrique obtenue $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$ en fonction du volume V de réactif titrant versé ; le volume à l'équivalence vaut $9,4 \text{ mL}$.

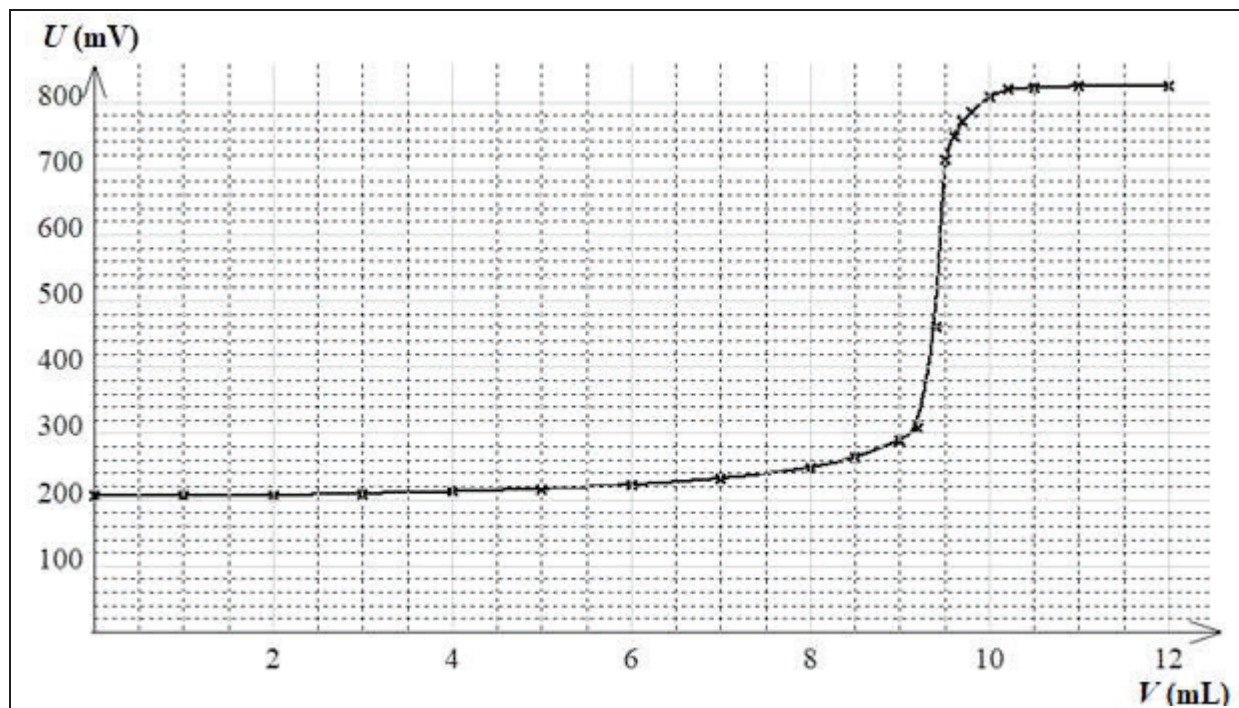


Figure 3 : Courbe de titrage potentiométrique

36. Faire un schéma annoté de l'électrode au calomel saturée. Expliquer pourquoi cette électrode peut servir d'électrode de référence.
37. Dédire du sens de variation de la courbe de titrage lequel des deux complexes du fer a réagi avec les ions zinc.

38. Déterminer la valeur expérimentale du rapport des nombres stœchiométriques $\frac{y}{z}$ du solide $K_x Zn_y (Fe(CN)_6)_z$.
39. En déduire la nécessité d'une co-précipitation des ions potassium et zinc et la formule du sel mixte en prenant pour (x, y, z) les plus petits entiers possibles.
40. La structure cristalline de ce sel mixte est la suivante : les anions complexes occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, les cations métalliques occupant certains sites octaédriques et tétraédriques, chaque type de site n'accueillant que des ions de même nature. Préciser la localisation de ces deux types de sites et montrer que les ions Zn^{2+} ne peuvent pas occuper les sites octaédriques.
41. En déduire la nature et le taux d'occupation des sites occupés par chaque cation.
42. Exprimer la masse volumique de ce solide, en fonction notamment du paramètre de maille a .

Influence de la précipitation du sel mixte sur les propriétés redox du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Dans un bécher, on introduit $V_0 = 20,0$ mL de la solution contenant $[Fe(CN)_6]^{4-}$ à la concentration C_0 égale à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 50 mL d'eau puis on verse 5,0 mL d'une solution contenant des ions triiodure I_3^- à la concentration C_1 égale à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

43. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange, calculer sa constante d'équilibre à 298 K et en déduire la liste des espèces majoritaires dans l'état final.

On ajoute alors 20,0 mL de la solution de sulfate de zinc à $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il se forme un solide et la solution prend une couleur brune caractéristique des ions triiodure.

44. Interpréter les observations expérimentales lors de l'ajout des ions zinc et écrire l'équation de la réaction correspondante.
45. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.
46. Conclure sur l'influence de la précipitation du complexe sur les propriétés redox du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

C - Transition de spin

On considère un complexe octaédrique modèle entre l'ion Fe^{2+} et 6 ligands L ne mettant chacun en jeu qu'une seule OA s. La figure 4 rappelle la structure du bloc d d'un tel complexe ainsi que la forme des OM concernées.

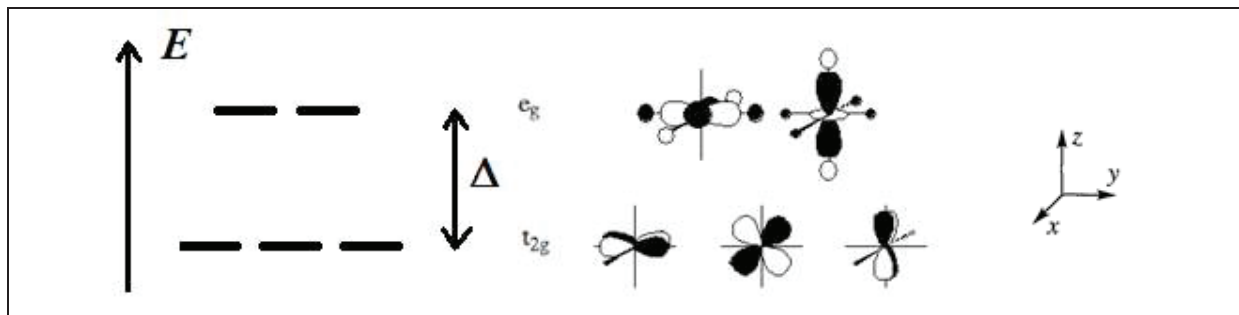
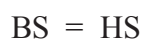


Figure 4 : OM du bloc d d'un complexe octaédrique

On note P l'énergie d'appariement de deux électrons et Δ l'intensité du champ de ligand.

47. Dans le cas d'un complexe octaédrique de l'ion Fe^{2+} , peupler le bloc d dans le cas où $\Delta < P$ (champ faible) et dans le cas où $\Delta > P$ (champ fort). Attribuer les qualificatifs haut spin (HS) ou bas spin (BS) à chaque cas et préciser les propriétés magnétiques du complexe.

Lorsque les valeurs de Δ et de P sont voisines, le passage d'un état de spin à l'autre est possible sous l'action d'une variation de température, de pression ou de lumière : c'est la transition de spin. Cette transformation, qui peut être traitée comme un changement d'état ou une réaction chimique, est modélisée par « l'équation de réaction » :

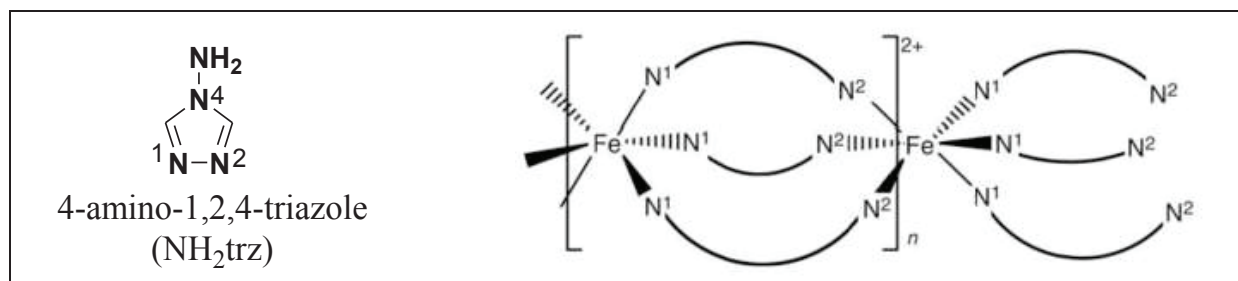


L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont positives. Ces deux grandeurs seront considérées indépendantes de la température.

Soit un système formé de n mol de complexe. Lorsque les interactions entre complexes sont faibles, le mélange HS + BS peut être considéré comme idéal. La fraction molaire de HS est notée x . La pression est constante et égale à 1 bar.

48. Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_i^{\text{idéal}}$ d'un constituant i dans un mélange idéal à une température T en fonction de son potentiel chimique standard μ_i° à cette température et de sa fraction molaire x_i .
49. Exprimer la condition d'équilibre entre les deux formes BS et HS à la température T . En déduire une relation entre l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, la fraction molaire x et la température T .
50. On note $T_{1/2}$ la température d'équilibre à laquelle les deux formes coexistent à la même fraction molaire. Exprimer $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$. Déterminer sa valeur pour $\Delta_r H^\circ = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
51. Indiquer quelle est la forme majoritaire à basse température.

Lorsque les interactions entre complexes sont plus importantes, le modèle du mélange idéal n'est plus valable. C'est le cas par exemple du solide $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ dans lequel les ligands NH_2trz sont liés à deux ions Fe^{2+} par les atomes d'azote 1 et 2 pour former une chaîne macromoléculaire monodimensionnelle représentée sur la figure 5.



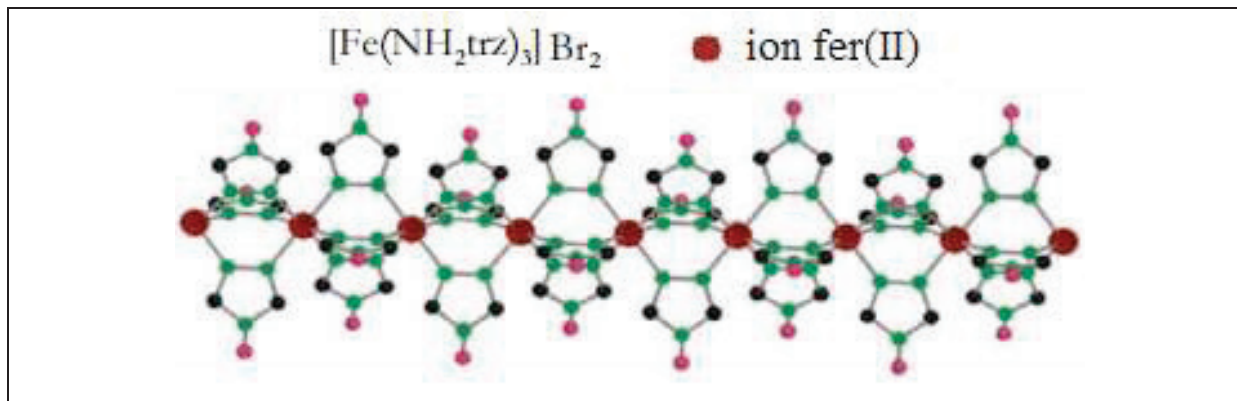


Figure 5 : Formule du ligand NH₂trz et structure du solide [Fe(NH₂trz)₃]Br₂

52. Afin de tenir compte des interactions entre HS et BS, les expressions suivantes des potentiels chimiques ont été proposées $\mu_{HS} = \mu_{HS}^{idéal} + \gamma(1-x)^2$ et $\mu_{BS} = \mu_{BS}^{idéal} + \gamma x^2$, γ étant un terme positif indépendant de la température. En déduire la nouvelle condition d'équilibre à la température T . Exprimer, à l'équilibre, T en fonction de x , $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et γ .
53. On pose $C = \frac{\gamma}{2RT_{1/2}}$, $T_{1/2}$ étant la température d'équilibre à laquelle les deux formes coexistent à la même fraction molaire. L'influence de la valeur de γ sur les courbes à transition de spin est représentée sur la figure 6 pour les mêmes valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ que dans l'étude précédente. Indiquer la particularité rencontrée dans le cas où $C > 1$.

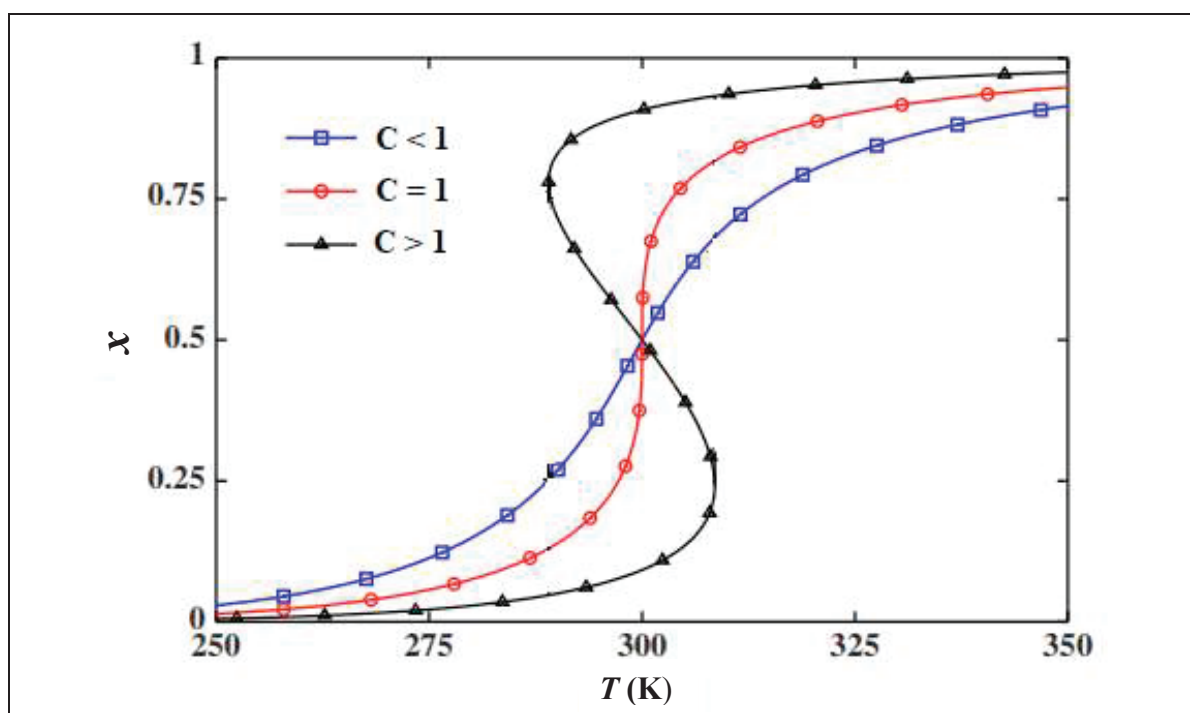
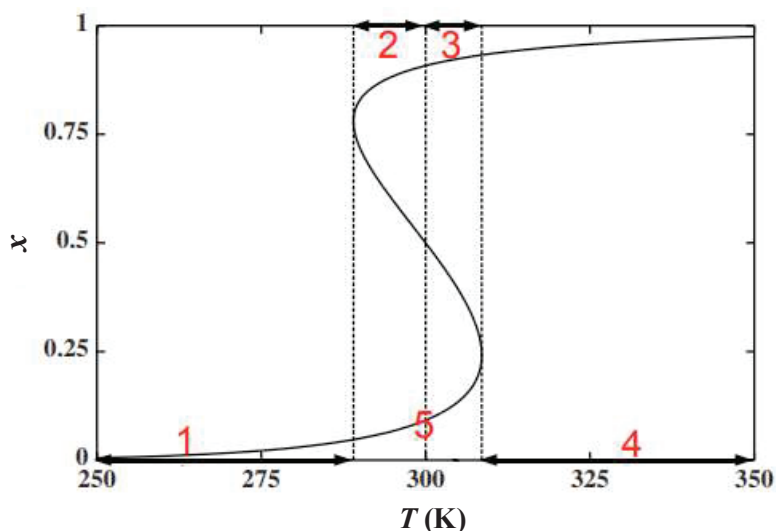


Figure 6 : Courbes $x = f(T)$ pour différentes valeurs de C

54. Tracer l'allure de la courbe $x = f(T)$, pour $C > 1$, lorsqu'on réalise le balayage de température suivant : augmentation de température de 250 K à 350 K, suivi d'une diminution de température de 350 K à 250 K.

55. Un tel matériau est dit « à effet mémoire ». Expliquer et proposer une application possible de ce phénomène.
56. Exprimer l'enthalpie libre molaire G_m du système constitué d'un mélange HS + BS de fraction molaire x en HS à la température T . Préciser quelle propriété possède cette grandeur à l'équilibre.
57. (*) En déduire, pour $C > 1$, l'allure des courbes $G_m = f(x)$ à une température choisie dans les cinq domaines définis sur la courbe ci-dessous.



D - Les complexes du fer en chimie organique

D.1. Synthèse d'un sidérophore : la danoxamine

Peu soluble en conditions aérobiques et en milieu neutre ou alcalin, le fer est peu biodisponible. Au cours de l'évolution, les microorganismes ont développé diverses stratégies d'acquisition du fer. L'une consiste à synthétiser des molécules, appelées « sidérophores », formant des complexes très stables avec le fer(III) dans le milieu. Une fois dans la cellule microbienne, le fer est libéré du complexe fer(III)-sidérophore et donc mis à disposition des besoins métaboliques.

On se propose d'étudier la synthèse d'un sidérophore, la danoxamine, dont la formule chimique et la structure du complexe avec le fer(III) sont données dans la figure 7.

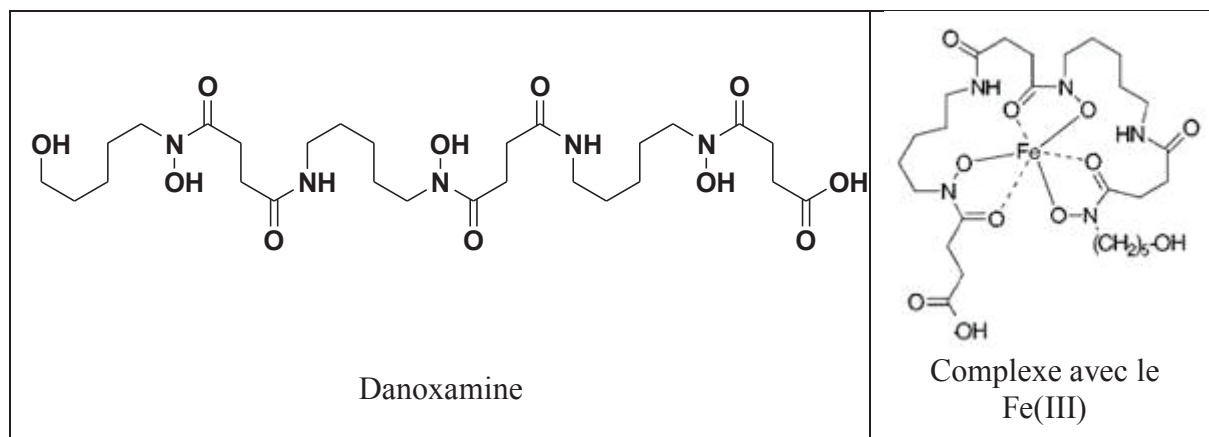
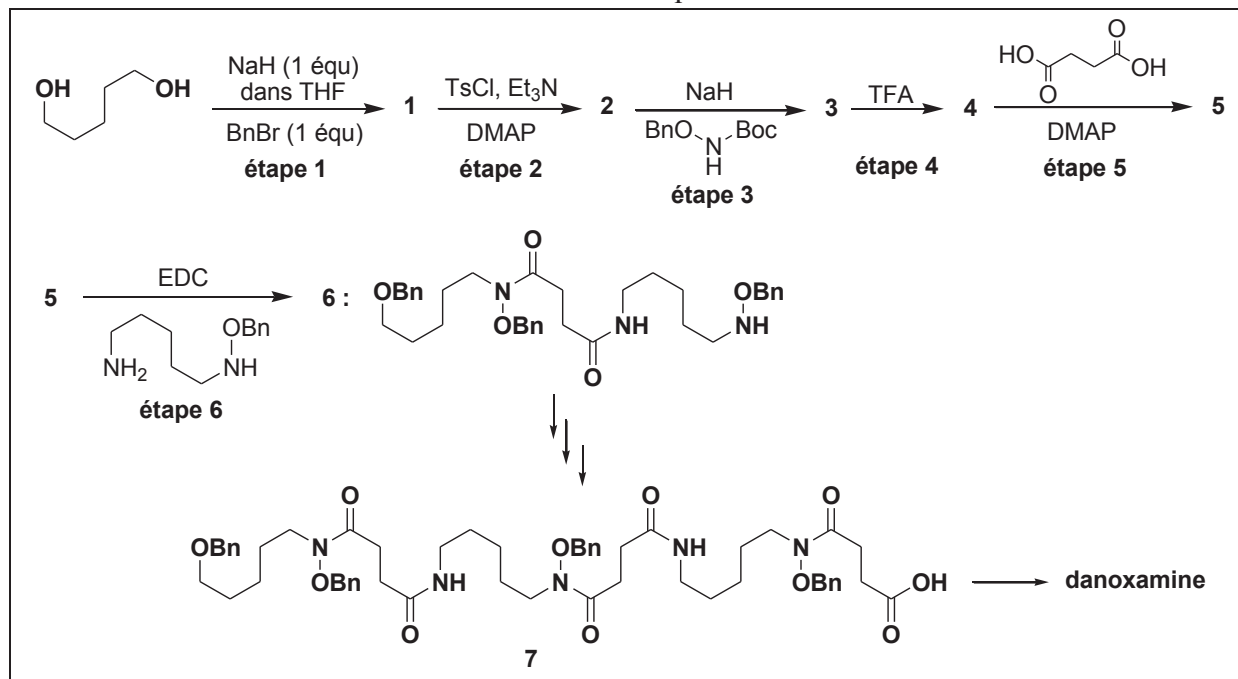


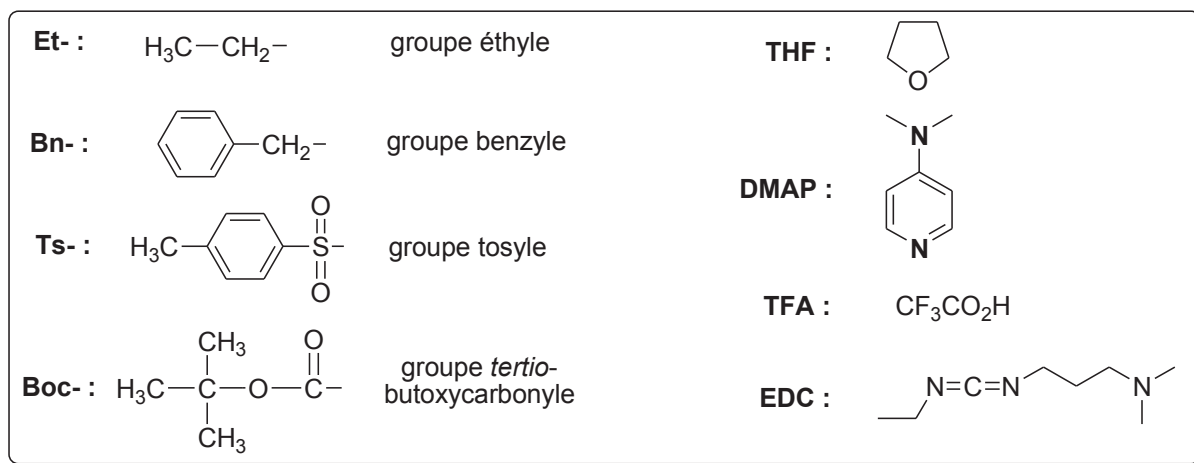
Figure 7 : Formules de la danoxamine et de son complexe avec l'ion Fe(III)

58. Les complexes mettant en jeu des ligands polydentes comme la danoxamine sont appelés des chélates. Ils possèdent des constantes de formation plus élevées que les complexes analogues ne faisant intervenir que des ligands monodentes : c'est l'effet chélate. En comparant, à l'aide d'un raisonnement thermodynamique qualitatif, le complexe Fe-danoxamine et un complexe FeL_6 où L est un ligand oxygéné monodente, justifier cet effet chélate et préciser si c'est un effet enthalpique ou entropique.

Le schéma de synthèse de la danoxamine est donné dans le **document 1**, la signification des abréviations dans le **document 2** et une réactiothèque dans le **document 3**.



Document 1 : Synthèse de la danoxamine



Document 2 : Liste des abréviations

La déprotection du groupe Bn se fait par hydrogénolyse : action de H_2 catalysée par du palladium sur charbon [Pd/C].

La déprotection du groupe Boc se fait par action de l'acide trifluoroacétique (TFA).

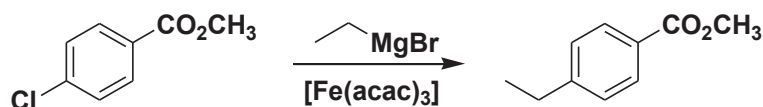
Document 3 : Réactiothèque

59. Donner les formules des composés **1** à **4** et indiquer le but des étapes 1, 2 et 4.
60. Étape 1 : proposer un mécanisme et justifier son choix.
61. Étape 2 : la DMAP, utilisée en très petite quantité, catalyse la réaction. Expliquer quel est son site le plus nucléophile. Indiquer quel est le rôle de la triéthylamine Et_3N , puis proposer un mécanisme pour l'étape 2.
62. Étape 3 : indiquer le type de réaction et justifier sa facilité.
63. Étape 4 : l'acide trifluoroacétique (TFA) est beaucoup plus fort que l'acide acétique (éthanoïque). Justifier.
64. Étape 5 : en présence de DMAP, un acide carboxylique a une réactivité analogue à celle d'un chlorure d'acyle. Sachant que **4** et l'acide butanedicarboxylique sont introduits mole à mole, en déduire la formule de **5**.
65. À l'aide de certains des réactifs déjà utilisés, proposer une voie de synthèse de **7** à partir de **6**.
66. Proposer une méthode permettant de passer de **7** à la danoxamine.

D.2. Catalyse de réactions organiques par les complexes du fer

De nombreuses réactions en chimie organique utilisent des catalyseurs à base de métaux rares, chers et/ou toxiques (platine, palladium, ruthénium...). Depuis quelques années, dans le cadre de la chimie verte, des travaux de recherche ont été réalisés dans le but de remplacer ces métaux par le fer, élément abondant et peu coûteux. Il a été montré que la plupart des réactions classiques de la chimie organique pouvaient être catalysées par des complexes à base de fer, certains mécanismes faisant intervenir des états d'oxydation inhabituels du fer.

La base conjuguée de la pentane-2,4-dione (acétylacétone) est un ligand, noté acac^- , qui forme avec l'ion Fe^{3+} un complexe de formule $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilisé notamment comme catalyseur dans des réactions de couplage permettant la création de liaison C-C. Par exemple :



67. Écrire la formule semi-développée de la pentane-2,4-dione et justifier son acidité remarquable ($\text{p}K_a \approx 9$) par comparaison à la propanone ($\text{p}K_a \approx 20$).
68. Décrire le spectre RMN ^1H attendu de la pentane-2,4-dione, en précisant le nombre, l'intégration et la multiplicité des signaux.
69. (*) Le spectre RMN ^1H expérimental de la pentane-2,4-dione en solution dans le chloroforme deutéré CDCl_3 est décrit dans le tableau 1 (δ est le déplacement chimique).

δ / ppm	15,4	5,5	3,55	2,15	1,95
intégration	peu précise	9,5	4,0	12,0	57,0

Tableau 1 : Spectre RMN ^1H de la pentane-2,4-dione

Expliquer comment ce spectre peut être interprété en invoquant la présence d'une seconde espèce en équilibre avec la pentane-2,4-dione dont on donnera la formule. Attribuer les différents signaux.

70. Calculer le pourcentage de chaque espèce dans l'échantillon analysé.

Le complexe $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est synthétisé selon le protocole suivant.

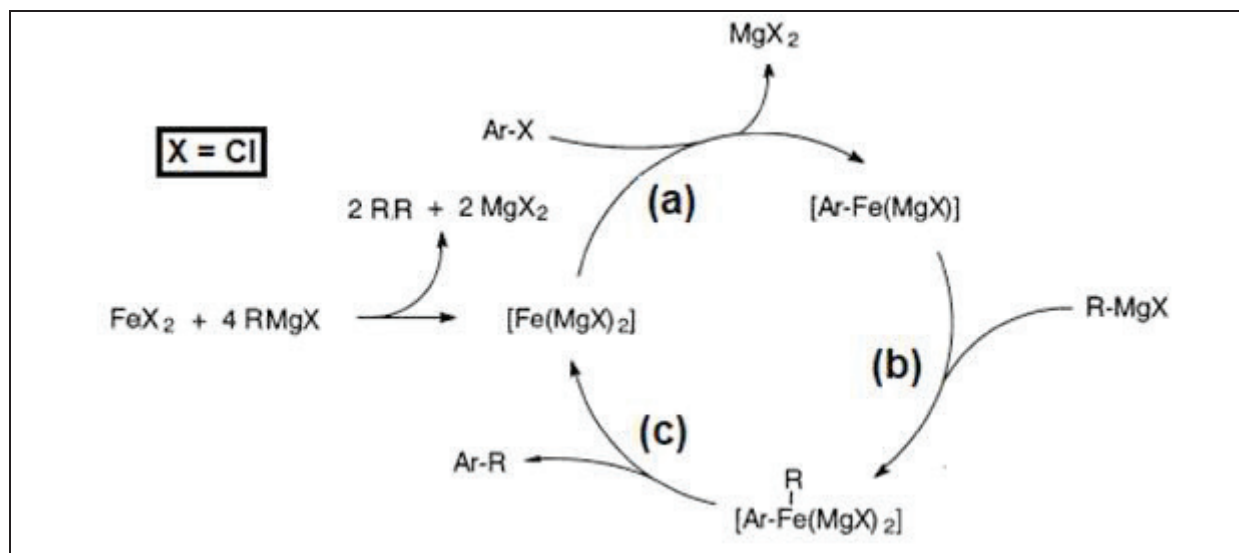
Dissoudre 500 mg de chlorure de fer(III) hexahydraté dans 5 mL d'eau permutée placée dans un erlenmeyer. Dans un bécher, dissoudre 1000 mg d'éthanoate de sodium trihydraté dans un minimum d'eau. Ajouter goutte à goutte cette solution à celle de chlorure de fer(III). Ajouter ensuite 1,0 mL de pentane-2,4-dione tout en agitant le mélange. Poursuivre l'agitation pendant 10 min. Essorer le solide sur büchner et le laver avec de l'eau permutée froide. Après séchage à l'étuve, mesurer sa température de fusion. Recristalliser dans du propan-2-ol. Après séchage à l'étuve, on obtient 0,56 g de complexe.

71. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du complexe puis calculer son rendement.

72. Indiquer quel est le but d'une recristallisation. Rappeler son principe et préciser les propriétés que doit posséder le propan-2-ol pour que l'opération soit efficace.

73. Sachant que le complexe $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est octaédrique, indiquer par quel(s) site(s) le ligand acac^- se lie au centre métallique. Déterminer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe.

Pour interpréter la réaction de couplage, le cycle catalytique représenté dans le document 4 a été proposé.



74. Écrire l'équation de la réaction de couplage.

75. Donner la formule du catalyseur.

76. Déterminer le degré d'oxydation du fer dans les trois complexes du cycle.

77. Nommer les étapes (b) et (c).

FIN

