Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème I : Autour des sels d'iodate

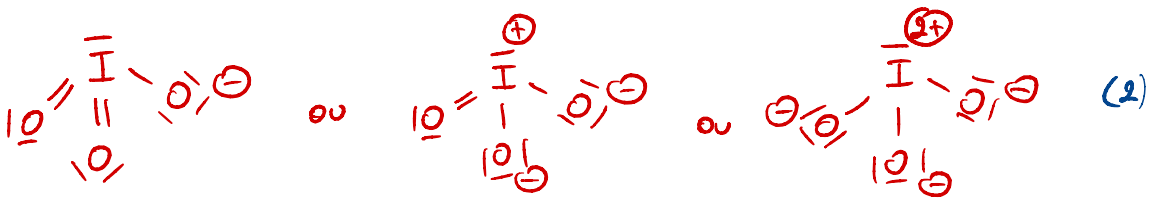
1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	Total Problème I
1	2	1	2	2	2	5	6	1	2	24

La plupart des minéraux contenant de l'iode contiennent des ions iodate, IO_3^-. L'un de ces minéraux est appelé salesite.

a) Donner le nombre d'oxydation de l'iode dans l'ion iodate.

+5 (1)

b) Dessiner la structure de Lewis de l'ion iodate.



ou ou (2)

pas de charge : -2 ; pas de paires libres : -1

c) Quel est l'angle de liaison O–I–O le plus probable dans l'ion iodate ? Marquer la bonne réponse.

(i.) < 109,5° (1)	ii. 109,5°	iii. > 109,5°

Les catastrophes nucléaires peuvent libérer des isotopes radioactifs de l'iode qui se fixent au niveau de la thyroïde. Une dose quotidienne d'iode équivalente à 130 mg d'iodure de potassium peut prévenir l'absorption de tels isotopes radioactifs. Puisque l'iodure de potassium se dégrade facilement, le gouvernement dispose d'un stock d'iodate de potassium plus stable, comme source d'iode.

d) Calculez la masse d'iodate de potassium qui contient la même quantité d'iode que 130 mg d'iodure de potassium.

$$m(KIO_3) = \frac{m(KI)}{M(KI)} \cdot M(KIO_3) \quad (1)$$

$$= \frac{0{,}130\ g}{166\ g \cdot mol^{-1}} \cdot 214\ g \cdot mol^{-1} = 0{,}168\ g \quad (1)$$

Les ions iodate réagissent avec les ions iodure en milieu acide pour donner du diiode.

e) Écrire une équation ionique (sans contre-ions) pour la réaction entre les ions iodate et les ions iodure en milieu acide.

$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$ (2)

Cette réaction est utilisée pour déterminer la quantité d'ions iodate dans un échantillon. Le diiode formé après réaction avec un excès d'iodure de potassium en milieu acide est titré avec une solution d'ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$). Au cours de la titration, le thiosulfate réagit avec le diiode pour donner des ions iodure et des ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$).

f) Écrire une équation ionique pour la réaction entre les ions thiosulfate et le diiode.

$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$ (2)

La salésite est un minéral de formule moléculaire $M(IO_3)Z$, contenant de l'iodate, un ion métallique M et un anion Z dans un rapport de 1:1:1. La masse molaire de ce minéral est de 255,46 $g \cdot mol^{-1}$.

1,000 g du minéral a été dissous dans 30 mL de HNO_3 2M. La solution résultante a été complétée à 100,0 mL avec de l'eau distillée, formant ainsi une solution mère.

10,00 mL de cette solution mère réagissent avec un excès d'iodure de potassium. Le diiode formé est titré avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,10 $mol \cdot L^{-1}$.

g) Calculer le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté au cours de la titration en supposant que la réaction des ions iodate avec les ions iodure est complète.

$$n(IO_3^-) = \frac{m(Ca(IO_3)OH)}{M(Ca(IO_3)OH)} \cdot \frac{V_1}{V_{tot}}$$ (1)

$$= \frac{1\ g}{255,46\ g \cdot mol^{-1}} \cdot \frac{10\ mL}{100\ mL} = 3,9145 \cdot 10^{-4}\ mol$$ (1)

$n(I_2) = 3 \cdot n(IO_3^-) = 1,1744 \cdot 10^{-3}\ mol$ (1)

$n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) = 2,3487 \cdot 10^{-3}\ mol$ (1)

$$V(S_2O_3^{2-}) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{c(S_2O_3^{2-})} = 23,49\ mL$$ (1)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens

Cependant, l'ion métallique M^{n+} de ce minéral réagit également avec les ions iodure pour former du diiode supplémentaire. Par conséquent, le volume réel de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire au titrage s'est avéré être de 27,40 mL.

h) Calculer le nombre de moles de diiode produit par la réaction d'une mole d'ion métallique M^{n+} avec un excès d'ions iodure.

Si vous n'avez pas pu obtenir de valeur dans la question g), supposez que la réponse était 15,67 *mL.*

$V(\text{excès}) = 27{,}40 - 23{,}49 = 3{,}91\ \text{mL}$ (1)

$n(I_2) = \frac{1}{2} \cdot 3{,}91 \cdot 10^{-3}\ \text{L} \cdot 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1{,}955 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$ (2)

$n(M^{n+})$ dans l'échantillon = $n(IO_3^-)$ calculé sous g)

$\Rightarrow \frac{n(I_2)}{n(M^{n+})} = \frac{1{,}955 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{3{,}9145 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}} \approx 0{,}5$ (3)

$\Rightarrow$ 0,5 mol I_2 est produit lors de la réaction de 1 mol du métal avec un excès d'ions I^-.

i) L'état d'oxydation de l'ion métallique M^{n+} dans le minéral peut s'écrire +n. Donner l'état d'oxydation de l'ion métallique après réaction avec les ions iodure. Cocher la bonne réponse.

(1)

i. +(n+2)	ii. +(n+1)	iii. +(n)	iv. +(n-1)	v. +(n-2)

Lorsque le minéral est dissous dans de l'acide nitrique, aucune réaction n'est observée.

j) En tenant compte de toutes les informations données dans le problème, choisir (encercler) dans la liste d'ions ci-dessous l'ion métallique M^{n+} et l'anion Z^{m-}.

(1)

M^{n+}	Sc^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Ga^{2+}	Zn^{2+}
Z^{m-}	F^{-}	Cl^{-}	Br^{-}	H^{-}	O^{2-}	OH^{-}	PO_4^{3-}	SO_3^{2-}

(1)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens

Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : Uranium

2a	2b	2c	2d	2e	2f	Total Problème II
1	5	9	4	4	2	25



L'uranium est un radioélément notamment connu pour son utilisation dans les centrales nucléaires. L'uranium naturel est composé de 2 isotopes principaux dont les proportions sont les suivantes : ^{238}U 99,3% et ^{235}U 0,7%. Leurs temps de demi-vie, c'est-à-dire, la durée nécessaire pour que la moitié des noyaux initialement présents se désintègrent, sont respectivement de 4,5 milliards d'années pour ^{238}U et 704 millions d'années pour ^{235}U.

La pechblende est un minerai d'uranium contenant en moyenne 1% d'octaoxyde de triuranium $(U_3O_8)_{(s)}$. Elle est la principale source d'uranium naturel. Afin d'en extraire l'élément radioactif, le minerai est dissout dans de l'acide nitrique pour former du nitrate d'uranyl $(UO_2(NO_3)_2)_{(aq)}$. Lors de la réaction de dissolution un dégagement gazeux de dioxyde d'azote est observé.

a) De quel type de réaction s'agit il ? Cocher la bonne réponse.

(1)

i. redox	ii. acide-base	iii. radioactive	iv. radicalaire

b) Donner l'équation pondérée de la dissolution de l'octaoxyde de triuranium par l'acide nitrique.

$U_3O_8 + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ UO_2(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 4\ H_2O$ (5)

Toutes les formules sont correctes : (1)
1 erreur dans les coefficients : (-2)
>1 erreur dans les coefficients : (-4)

c) Calculer l'activité de la solution de nitrate d'uranyl après dissolution d'un gramme de pechblende.

$m(U_3O_8) = 0{,}01\ g$ dans $1\ g$ de pechblende (1)

$n(U_3O_8) = \frac{m}{M} = \frac{0{,}01\ g}{842\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}19 \cdot 10^{-5}\ mol$ (1)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens

$n(U) = 3 \cdot n(U_3O_8) = 3{,}56 \cdot 10^{-5}$ mol (1)

$\Rightarrow n(^{238}U) = 0{,}993 \cdot n(U) = 3{,}54 \cdot 10^{-5}$ mol
$n(^{235}U) = 0{,}007 \cdot n(U) = 2{,}49 \cdot 10^{-7}$ mol } (1)

$\Rightarrow N(^{238}U) = n(^{238}U) \cdot N_A = 2{,}13 \cdot 10^{19}$
$N(^{235}U) = n(^{235}U) \cdot N_A = 1{,}50 \cdot 10^{17}$ } (1)

$\lambda(^{238}U) = \frac{\ln 2}{(4{,}5 \cdot 10^9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600)} = 4{,}89 \cdot 10^{-18}\ s^{-1}$ (1)

$\lambda(^{235}U) = \frac{\ln 2}{(704 \cdot 10^6 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600)} = 3{,}12 \cdot 10^{-17}\ s^{-1}$ (1)

$A = A(^{238}U) + A(^{235}U)$ (1)

$= \lambda(^{238}U) \cdot N(^{238}U) + \lambda(^{235}U) \cdot N(^{235}U)$

$= 1{,}05 \cdot 10^2$ Bq (1)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
FNR
André Losch Fondation
uni.lu Université du Luxembourg
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
Chamber of Commerce Luxembourg Powering Business
greiner Bio-One
Chambre des Salariés Luxembourg
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens APPHYLUX

Il est possible de reprécipiter l'uranium sous forme d'autunite $(Ca(UO_2)_2(PO_4)_2)_{(s)}$ en ajoutant de l'hydroxyapatite $(Ca_5(PO_4)_3OH)_{(s)}$ dans la solution acide contenant le nitrate d'uranyl.

d) Donner la réaction pondérée de la précipitation de l'autunite en milieu acide.

$2\ Ca_5(PO_4)_3OH + 6\ UO_2(NO_3)_2 + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 + 7\ Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O$ (4)

Toutes les formules sont correctes : (1)
1 erreur dans les coefficients : (-2)
>1 erreur dans les coefficients : (-3)

e) En envisageant une réaction complète, quelle est la masse d'autunite qui va-t-être récupérée ?

$n(UO_2(NO_3)_2) = 3 \cdot n(U_3O_8) = 3{,}56 \cdot 10^{-5}$ mol (1)

$n(Ca(UO_2)_2(PO_4)_2) = \frac{1}{2} \cdot n(UO_2(NO_3)_2) = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$ mol (1)

$m = n \cdot M = 1{,}78 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot 770{,}08\ g \cdot mol^{-1}$

$= 0{,}0137$ g (2)

Lors de la désintégration des noyaux radioactifs de ^{235}U, ceux-ci émettent des particules alpha ($^4_2\alpha$).

f) Écrire l'équation de la transmutation de ^{235}U.

$^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{231}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha$ (2)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens APPhiL asbl

Nom : _____

Prénom : _____

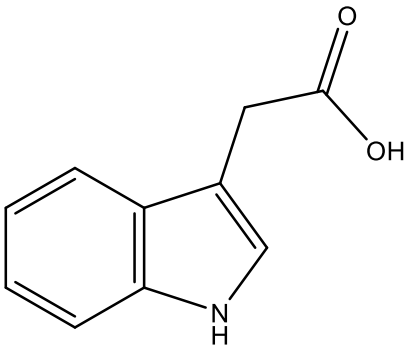
Lycée : _____

Problème III : Indol

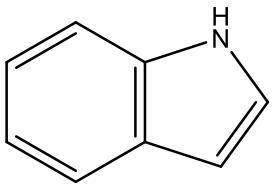
3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	Total Problème III
2	1	4	10	2	2	6	27

Introduction théorique

L'auxine ou acide indole-3-acétique compte parmi les phytohormones les plus importantes. Ce messager chimique est responsable de l'élongation des cellules végétales et intervient dans des phénomènes de phototropisme.



Auxine



Indole

La structure moléculaire de l'auxine est donnée ci-dessus. Il s'agit d'un dérivé de l'indole.

L'indole ou 2,3-benzopyrrole, est composé de deux cycles insaturés fusionnés. La règle de Hückel permet de prédire le comportement de tels cycles. Elle postule que la présence de 4n+2 électrons π permet la délocalisation de ces électrons et augmente la stabilité des molécules en question. Le cycle est dit aromatique. Au contraire les cycles ne présentant que 4n électrons π sont peu stables et sont dits antiaromatiques.

a) Indiquez le nombre d'électrons π de l'indole (*Remarque* : dans le cas de cycles contenant des hétéroatomes (N ou O par exemple) les électrons des doublets libres peuvent contribuer à l'aromaticité s'ils sont orientés vers l'intérieur du cycle).

10 (2)

b) L'acide indole-3-acétique est :

(i.)	aromatique (1)
ii.	antiaromatique
iii.	non aromatique

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens

L'auxine est transportée de façon unidirectionnelle dans les cellules végétales selon un mécanisme impliquant une réaction acide-base. On parle de transport polarisé de l'auxine. Dans la suite on utilisera les notations HA/A- pour désigner l'acide indole-3-acétique ($pK_a = 4{,}75$) et sa forme déprotonée.

c) Calculer le degré de dissociation α de l'auxine à pH = 7 et pH = 5.

$$K_a = \frac{\alpha \cdot [H_3O^+]}{1-\alpha}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (2)$$

$$pH = 7 : \alpha = \frac{10^{-4,75}}{10^{-4,75} + 10^{-7}} = 89{,}4\ \% \quad (1)$$

$$pH = 5 : \alpha = \frac{10^{-4,75}}{10^{-4,75} + 10^{-5}} = 64{,}0\ \% \quad (1)$$

Afin d'analyser les propriétés acido-basiques de l'acide indole-3-acétique, un chimiste prépare une solution tampon en ajoutant 1,362 g de méthanoate de sodium solide à 200 mL d'une solution d'acide méthanoïque ($pK_a = 3{,}75$) de concentration $c = 0{,}1$ M. Il ajoute une faible quantité d'acide indole-3-acétique et détermine le degré de dissociation α.

d) Quel volume de HCl ou de NaOH (c = 0,1 M) faudrait-il ajouter au mélange tampon pour que seulement 10% de l'acide indole-3-acétique soit présent sous forme déprotonée ?

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_a - K_a \cdot \alpha}{\alpha} \quad (1)$$

$$\Rightarrow pH = -\log \frac{10^{-4,75}(1-0{,}1)}{0{,}1} = 3{,}80 \quad (1)$$

$$n(HCOONa) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}362\ g}{68{,}1\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}02\ mol \quad (1)$$

$$n(HCOOH) = c \cdot V = 0{,}2\ mol \cdot L^{-1} \cdot 0{,}1\ L = 0{,}02\ mol \quad (1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{n(HCOO^-) + x}{n(HCOOH) - x} \quad (1)$$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens APPHYL-LASEL

$$\Leftrightarrow \quad X = \frac{10^{pH-pKa} \cdot n(HCOOH) - n(HCOO^-)}{1 + 10^{pH-pKa}} \qquad (2)$$

$$\Leftrightarrow \quad X = \frac{10^{0,05} \cdot 0,02 - 0,02}{1 + 10^{0,05}}$$

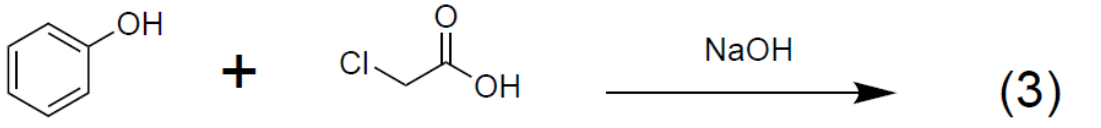
$$= 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \qquad (2)$$

$$V = \frac{X}{C} = \frac{1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 0,0115 \text{ L}$$

$$= 11,5 \text{ mL} \qquad (1)$$

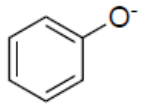
Le 2,4-D est un pesticide qui agit sur les cellules végétales de façon similaire à l'auxine. Cette molécule peut être synthétisée en deux étapes à partir de phénol.

Dans une première étape 1,9 mL de phénol (1), 95 % en masse, ρ = 1,053 g/mL, réagit avec 3 g d'acide chloroacétique (2) en milieu basique, selon le schéma suivant.



(1) (2)

L'hydroxyde de sodium permet la déprotonation du groupement alcool avec formation de l'anion phénolate.

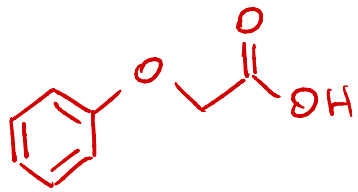


phenolate

e) Quelle(s) affirmation(s) est/sont correctes ?

- [x] Il se forme de l'eau en produit secondaire. (1)
- [ ] L'anion phénolate est un excellent réactif électrophile.
- [x] L'atome d'oxygène de l'anion phénolate porte trois doublets électroniques libres. (1)
- [ ] Le cation Na^+ agit comme acide de Brønsted-Lowry.

f) Dessiner la structure du produit intermédiaire (3).



(2)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens

g) Le rendement de cette réaction est de 55 %. Calculer la fraction molaire d'acide chloroacétique qui a réagi.

$$\omega = \frac{m_x}{m_{ls}} = \frac{n \cdot M}{\rho \cdot V}$$

$$\Leftrightarrow n(\text{phénol}) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot V}{M} = \frac{0{,}95 \cdot 1{,}053\ g \cdot mL^{-1} \cdot 1{,}3\ mL}{94\ g \cdot mol^{-1}}$$

$$= 0{,}02 \quad (\text{limitant}) \qquad (2)$$

$$n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{3\ g}{84{,}5\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}032\ mol \qquad (1)$$

(excès)

$$n(\text{produit}) = r \cdot n(\text{théorique})$$

$$= 0{,}55 \cdot 0{,}02\ mol = 0{,}011\ mol \qquad (1)$$

$$\frac{n(\text{produit})}{n_0} = \frac{0{,}011\ mol}{0{,}032\ mol} = 34{,}38\ \% \qquad (2)$$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPEL.LASBL

Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

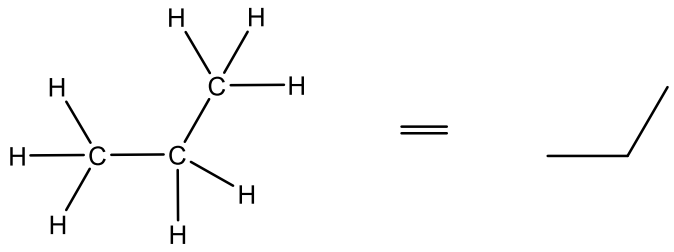
Problème IV : le couplage au palladium

4a	4b	4c	4d	4e	Total Problème IV
1	10	7	3	3	24

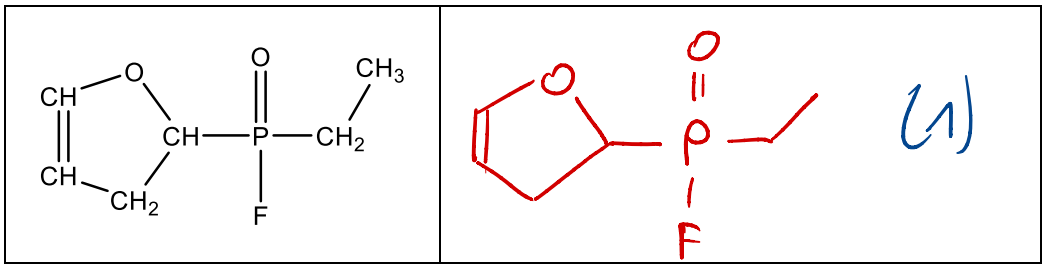
En chimie organique, la synthèse de molécules à intérêt thérapeutique est un enjeu important. Malgré la complexité de certaines molécules-cibles, des stratégies de synthèses impressionnantes ont été mises en place afin d'aboutir à des composés de plus en plus compliqués.

Un outil très important en chimie organique est le *couplage au palladium*, employé pour former des liaisons carbone-carbone –souvent difficiles à créer. Le couplage au palladium est un procédé catalytique, ou des *complexes* de palladium sont utilisées pour catalyser des réactions autrement inenvisageables.

Sous forme de squelette (topologique), tous les atomes d'hydrogène sont omis et les liaisons entre les atomes de carbone sont représentés par des traits tels que :



a) Représentez la molécule ci-dessous sous forme squelettique :



N.B. : La lettre **R** dans une structure peut représenter un groupement quelconque.

Les métaux de transition forment des arrangements très compliqués, appelés *complexes*. Ces derniers sont souvent représentés sous la forme simplifiée [M], omettant l'entourage moléculaire non-relevant pour la réaction considérée.

Le centre métallique a un nombre d'oxydation noté en chiffre romains près du métal en question :

$[Pd^{II}]$ | nombre d'oxydation: 2

Considérez les réactions élémentaires suivantes :

Transmétallation :

$[M_1^Y] - R + [M_2^Y] \rightarrow [M_1^Y] + [M_2^Y] - R$

Addition oxydante :

$R - X + [M^Y] \rightarrow R - [M^{Y+2}] - X$

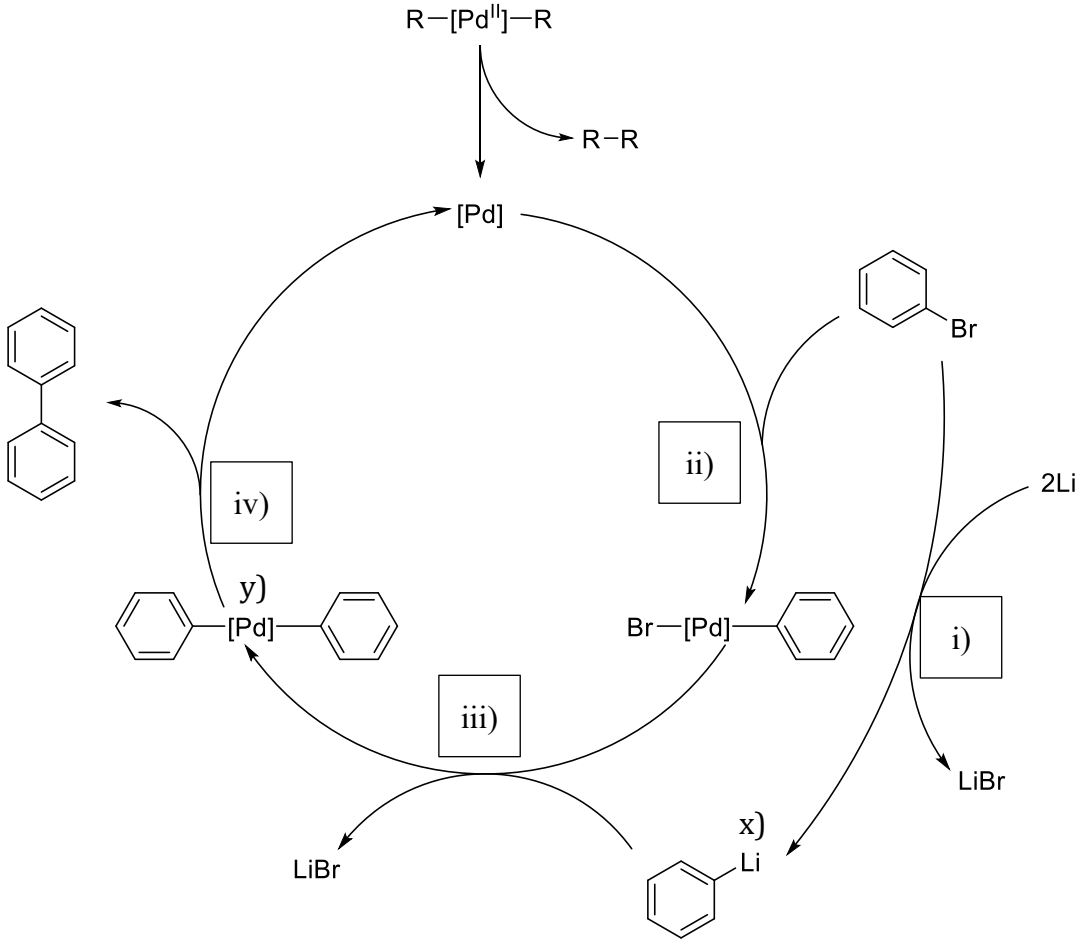
Echange halogène (X) - métal (M) :

$R - X + 2M \rightarrow R - M + MX$

Elimination réductrice :

$R - [M^{Y+2}] - X \rightarrow R - X + [M^Y]$

b) Pour le cycle catalytique suivant, nommer les étapes élémentaires i) à iv) et indiquer les nombres d'oxydation des métaux marqués x) et y).



i)	échange halogène-métal	(2)
ii)	addition oxydante	(2)
iii)	transmétallation	(2)
iv)	élimination réductrice	(2)

x)	+1	(1)
y)	+2	(1)

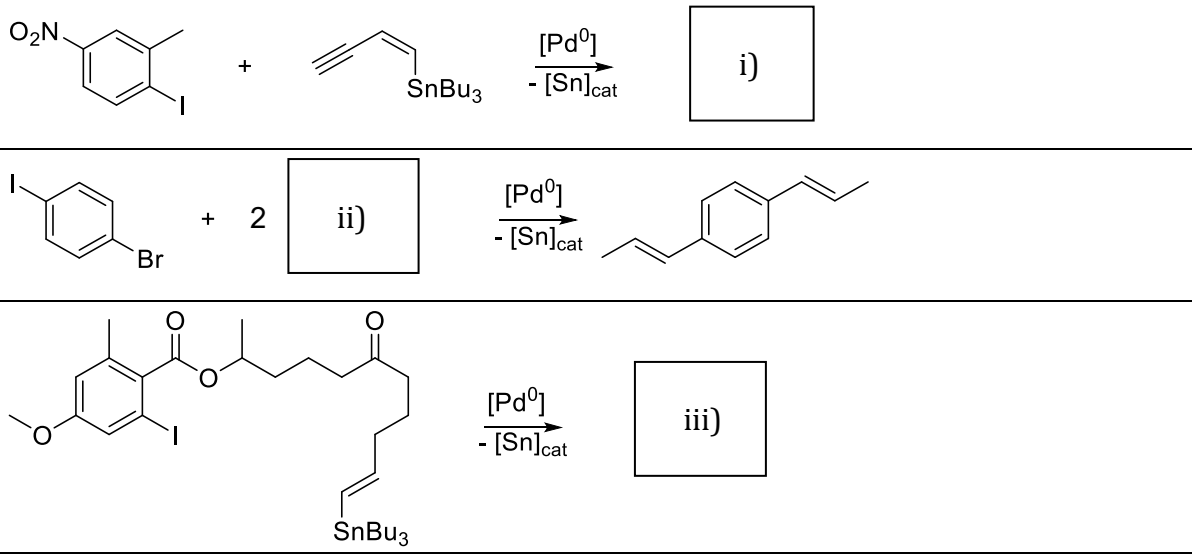
Plusieurs versions du couplage au palladium ont été mises en place au fil des années. Une des plus importantes est celui de Stille, dont le schéma général est représenté ci-dessous :

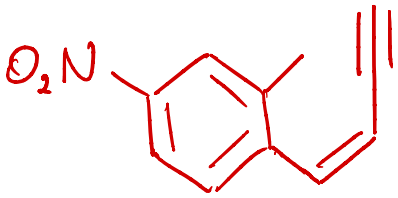
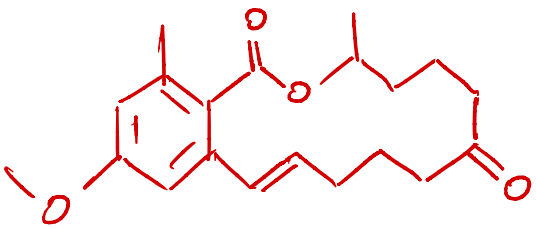
$$R_1{-}SnR'_3 \quad + \quad R_2{-}X \xrightarrow{[Pd^0]} R_1{-}R_2 \quad + \quad XSnR'_3$$

Avec : R_1 et R_2 des substituants non-saturés, R' des chaînes alkyles et X un halogène.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
FNR Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPEL.LUXPHY

c) Considérer les réactions ci-dessous et donner une structure manquante possible sous forme de formules squelettiques.



i)	 (2)
ii)	 (2)
iii)	 (3)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
FNR
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois

Dans les complexes utilisés, le palladium peut intervenir dans des différents états d'oxydation, qui peuvent varier en fonction de leurs configurations électroniques.

Dans la plupart des cas, il est énergétiquement plus favorable pour un élément ou un ion d'avoir une orbitale d complètement ou à moitié remplie, plutôt qu'un électron isolé ou même deux électrons dans une orbitale s. Cela est dû à la stabilisation électronique qui résulte de la symétrie des configurations électroniques et des interactions entre électrons.

Exemples :

- Pour l'argent, la configuration électronique attendue serait $[Kr]5s^2 4d^9$, mais l'argent adopte plutôt $[Kr]5s^1 4d^{10}$. Ici, le fait d'avoir une orbitale 4d complètement remplie (plus stable) est privilégié par rapport à une configuration où l'orbitale d serait incomplète.
- Pour le molybdène, la configuration attendue serait $[Kr]5s^2 4d^4$, mais Mo préfère adopter $[Kr]5s^1 4d^5$. Ici, la moitié remplissage de l'orbitale 4d est stabilisante car elle réduit les répulsions électroniques.

d) Donner les configurations électroniques des atomes ou ions suivantes, en considérant les explications fournies ci-dessus.

i)	Pd^0	$[Kr]\,(5s^0)\,4d^{10}$ (1)
ii)	Pd^{2+}	$[Kr]\,(5s^0)\,4d^{8}$ (1)
iii)	Pd^{4+}	$[Kr]\,5s^1\,4d^{5}$ (1)

L'élément palladium est constitué de six isotopes stables, avec une occurrence naturelle de :

- ^{102}Pd : 1,02 %
- ^{104}Pd : 11,14 %
- ^{106}Pd : 27,33 %
- ^{108}Pd : 26,46 %
- ^{110}Pd : 11,72 %

e) Identifier le sixième isotope stable du palladium.

$$M(Pd) = \frac{102 \cdot 1{,}02 + 104 \cdot 11{,}14 + 106 \cdot 27{,}33 + 108 \cdot 26{,}46}{100} + \frac{110 \cdot 11{,}72 + x \cdot 22{,}33}{100}$$ (1)

$$\Leftrightarrow 106{,}5 \cdot 100 = 8306{,}46 + x \cdot 22{,}33$$

$$\Leftrightarrow x \approx 105 \quad (2)$$