

EAD PHC 1

SESSION 2020

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 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.

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

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.

Partie à dominante CHIMIE

Le sujet comporte deux parties indépendantes. L'une analyse une synthèse d'un composé de la famille des triterpènes ; l'autre étudie des propriétés et applications d'ions complexes ferrocyanure et ferricyanure.

PARTIE 1
À PROPOS DE LA SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE LANCIFODILACTONE G

Les nortriterpènes sont des composés polycycliques en C₂₉, faisant partie de la famille des triterpènes (composés de six unités isopréniques) auxquels a été enlevé un groupe méthylène. On a pu extraire plus de cent nortriterpènes du schisandra, une liane vigoureuse à larges feuilles produisant des grappes de baies rouges appelées « baies aux cinq saveurs », qui sont très recherchées en Chine pour leurs propriétés médicinales reconstituantes. Certains de ces nortriterpènes, dont l'acétate de lancifodilactone G (LGA), montrent des propriétés inhibitrices envers des hépatites, des tumeurs ou encore envers le virus HIV-1.

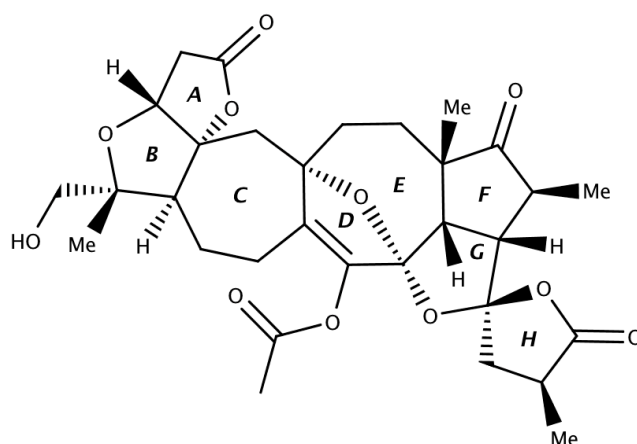


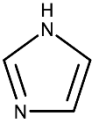
Figure 1 : acétate de lancifodilactone G (noté LGA)

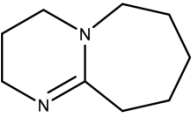
On se propose d'étudier certaines étapes de la synthèse totale de ce composé en analysant les travaux de deux équipes chinoises publiés dans *The Journal of Organic Chemistry (J. Org. Chem.* 2018, 83, 6893-6906 ; *J. Org. Chem.* 2018, 83, 6907-6923).

L'acétate de lancifodilactone G étant composé de huit cycles (notés A, B, C, D, E, F, G et H), la synthèse de cette molécule est particulièrement délicate. On étudiera d'abord la construction des cycles B et C (partie A), puis celle des cycles D, E, F, G et H (partie B) en enfin celle du cycle A (partie C).

Liste des abréviations utilisées

^t Bu-	<i>tert</i> -butyle (CH ₃) ₃ C-	iPr-	<i>isopropyle</i> (CH ₃) ₂ CH-
Ac-	acétyle CH ₃ CO-	TIPS-	<i>triisopropylsilyl</i>
Bn-	benzyle PhCH ₂ -	TBDMS- = TBS	<i>tert</i> butyldiméthylsilyl
Piv-	pivalyle ^t Bu-CO-	TES-	triéthylsilyl

CDMT	2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine	TEA	triéthylamine
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène	TBAF	fluorure de tétrabutylammonium
DCM	dichlorométhane	THF	tétrahydrofurane
DMAP	diméthylaminopyridine	PE	éther de pétrole
imid	imidazole 	TMTU	1,1,3,3-tétraméthylthiourée

DMP	periodinane de Dess-Martin	KHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de potassium
MoOPH	MoO ₅ , pyridine, hexaméthylphosphoramidate	LiHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
DBU			

t	triplet	s	singulet
m	multiplet	dd	douplet dédoublé
t.a.	température ambiante	e.e.	excès énantiomérique

Indications

Lorsqu'il est demandé d'écrire la structure d'un composé, celle-ci devra comporter tous les substituants, sans omettre la stéréochimie lorsqu'elle est connue. Cependant, quand l'énoncé propose des représentations simplifiées, on pourra utiliser ces dernières pour dessiner les molécules. L'écriture des mécanismes réactionnels devra être réalisée avec la plus grande précision possible. Dans un souci de gain de temps, cette écriture pourra se faire avec des groupes génériques pour représenter les parties non réactives des espèces. Néanmoins, la signification des groupes génériques devra être clairement explicitée.

PARTIE A : Construction du bicycle BC

La construction des cycles B et C se fait grâce à la succession d'étapes représentées figure 2.

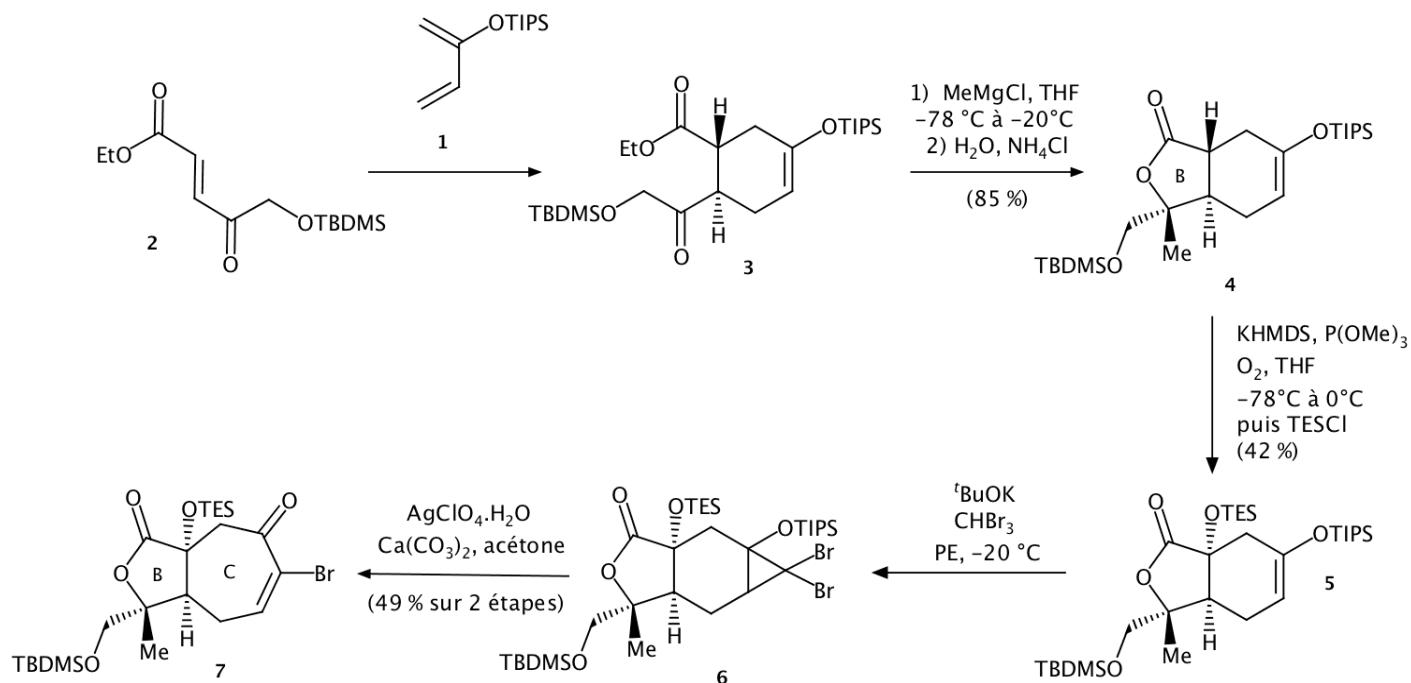


Figure 2 : synthèse des cycles B et C

La construction des cycles B et C repose entre autres sur la synthèse du composé **3** via une réaction de Diels-Alder entre les composés **1** et **2**.

- Q1-** Indépendamment de son mode de synthèse, combien de stéréoisomères le composé **3** présente-t-il ? Tous les stéréoisomères de **3** peuvent-ils être obtenus par la réaction de Diels-Alder de **1** avec **2** ? Justifier la réponse.
- Q2-** Quel(s) autre(s) régio-isomère(s) de **3** peut-on s'attendre à obtenir lors de la réaction de **1** avec **2** ?

Afin de prévoir la régio-sélectivité de la réaction par le modèle des orbitales frontières (modèle de Fukui), les composés **1** et **2** sont modélisés par les molécules **1m** et **2m** représentées figure 3.

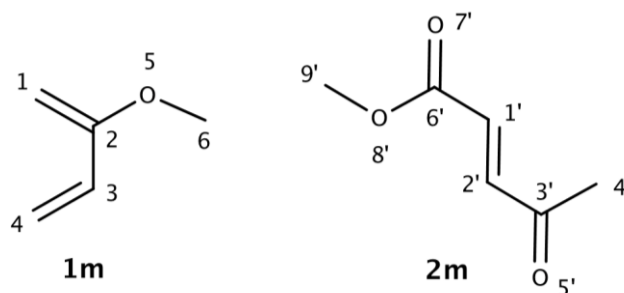


Figure 3 : structures de 1m et 2m

Les tableaux 1 et 2 donnent des informations sur les orbitales moléculaires des systèmes π de ces deux molécules **1m** et **2m**, obtenues selon la modélisation de Hückel par combinaison linéaire des orbitales atomiques 2p : énergie des niveaux électroniques et coefficients des combinaisons linéaires. On rappelle que dans le modèle de Hückel, les énergies des niveaux électroniques sont exprimées en fonction de deux paramètres notés α et β , tous deux négatifs et qu'un groupe méthyle est modélisé par une orbitale 2p contribuant pour 2 électrons à la conjugaison. Dans ces tableaux, la numérotation des atomes se réfère à celle de la figure 3.

Niveau électronique	1	2	3	4	5	6
Énergie	$\alpha + 2,75\beta$	$\alpha + 1,80\beta$	$\alpha + 1,24\beta$	$\alpha + 0,54\beta$	$\alpha - 0,65\beta$	$\alpha - 1,69\beta$
Atome n°1	0,111	-0,245	0,187	-0,672	0,550	0,373
Atome n°2	0,305	-0,443	0,232	-0,366	-0,359	-0,628
Atome n°3	0,128	-0,354	0,531	0,283	-0,407	0,575
Atome n°4	0,047	-0,196	0,428	0,520	0,624	-0,341
Atome n°5	0,749	-0,250	-0,537	0,236	0,113	0,140
Atome n°6	0,562	0,719	0,397	-0,091	-0,024	-0,021

Tableau 1 : orbitales π de 1m

Niveau électronique	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
Énergie	$\alpha +$ 2,77 β	$\alpha +$ 2,41 β	$\alpha +$ 1,93 β	$\alpha +$ 1,57 β	$\alpha +$ 1,32 β	$\alpha + \beta$	$\alpha -$ 0,09 β	$\alpha -$ 1,13 β	$\alpha -$ 1,78 β
Atome n°1'	0,144	0,110	-0,317	0,159	-0,186	-0,500	0,444	-0,254	0,543
Atome n°2'	0,068	0,235	-0,175	0,317	-0,083	-0,500	-0,427	-0,288	-0,535
Atome n°3'	0,043	0,457	-0,021	0,337	0,077	0,000	-0,405	0,578	0,413
Atome n°4'	0,039	0,776	0,223	-0,546	-0,079	0,000	0,135	-0,130	-0,076
Atome n°5'	0,024	0,324	-0,023	0,594	0,240	0,500	0,370	-0,272	-0,148
Atome n°6'	0,332	0,031	-0,437	-0,067	-0,163	0,000	0,386	0,574	-0,433
Atome n°7'	0,188	0,022	-0,469	-0,118	-0,509	0,500	-0,353	-0,270	0,155
Atome n°8'	0,734	-0,072	-0,075	-0,183	0,599	0,000	-0,159	-0,152	0,094
Atome n°9'	0,535	-0,097	0,634	0,237	-0,494	0,000	0,042	0,027	-0,014

Tableau 2 : orbitales π de 2m

Q3- En explicitant la démarche, donner la structure du régio-isomère obtenu préférentiellement par réaction entre **1m** et **2m**, dans l'hypothèse d'un contrôle orbitalaire. Peut-on s'attendre à obtenir ce régio-isomère avec une très bonne régiosélectivité ?

Pour améliorer la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder entre **1** et **2**, de nombreux catalyseurs et de nombreuses conditions expérimentales ont été testés. Le catalyseur finalement le plus efficace est CBS-H (représenté figure 4) qui permet de synthétiser **3** avec un rendement de 95 % et un excès énantiomérique de 96 %.

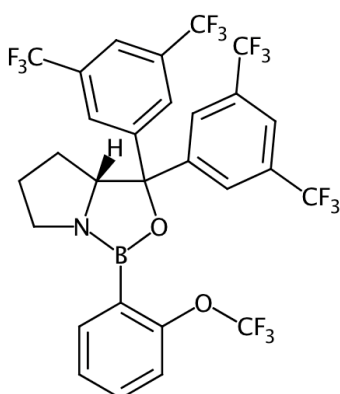


Figure 4 : structure du catalyseur CBS-H

Après purification, le composé **3** a été analysé par spectroscopie de RMN. Le spectre de RMN ^1H fait notamment apparaître les signaux décrits ci-dessous.

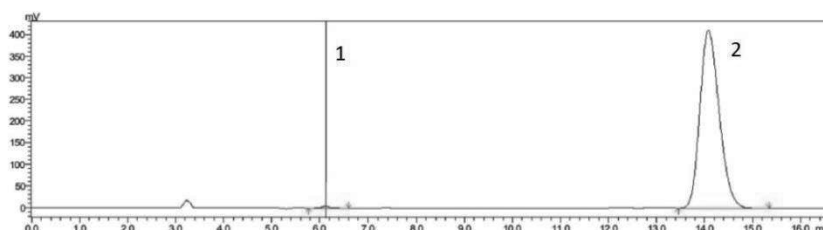
- ① : 4,85 ppm (dd, $J = 5,3$ Hz, $J = 2,5$ Hz, 1H)
- ② : 4,35 ppm (s, 2H)
- ③ : 1,24 ppm (t, $J = 7,1$ Hz, 3 H)
- ④ : 1,15 ppm (m, 3H)
- ⑤ : 0,92 ppm (s, 9H)
- ⑥ : 0,10 ppm (s, 6H)

Q4- Attribuer ces signaux aux noyaux d'hydrogène correspondants dans la molécule **3**.

Q5- Représenter un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la transformation de **3** en **4** (sans tenir compte de la stéréosélectivité). Expliquer en quoi cet exemple présente un intérêt pédagogique dans le cadre d'un cours sur les composés organomagnésiens.

Q6- Proposer un mécanisme réactionnel pour l'étape **5** \rightarrow **6** sachant qu'il se forme intermédiairement un carbène.

Le produit **7** obtenu à l'issue de l'étape **6** \rightarrow **7** a été analysé par HPLC chirale afin d'évaluer l'excès énantiomérique. Les résultats obtenus sont rassemblés figure 5.



No	Ret. Time	Area
1	6.119	55019
2	14.084	11446317
Total		11501337

Figure 5 : chromatogramme HPLC du produit obtenu à l'issue de l'étape 6 \rightarrow 7

Conditions : colonne chirale IC-H, éluant : i-PrOH/hexane = 2/8 (vol) ;

débit : 1 mL/min ; détection à 254 nm

Q7- Déterminer la valeur de l'excès énantiomérique avec lequel le composé **7** a été obtenu.

PARTIE B : Synthèse des cycles DEFGH

La synthèse du cycle D se fait en suivant les étapes représentées figure 6a.

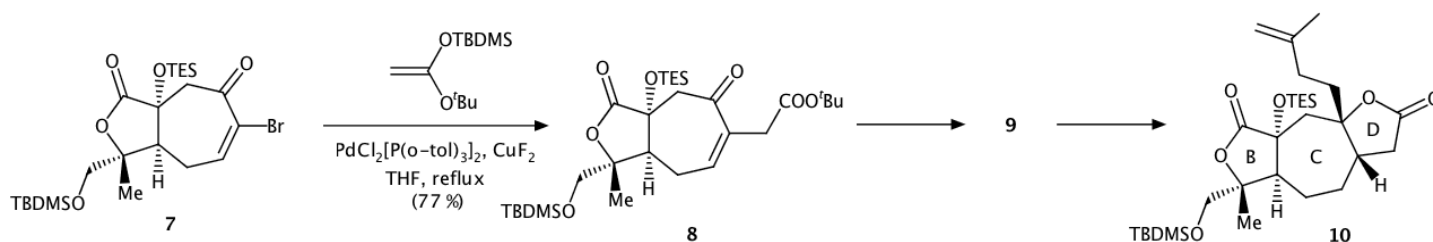


Figure 6a : construction du cycle D

Les molécules apparaissant au cours de ces étapes pourront être dessinées en utilisant les simplifications proposées figure 6b.

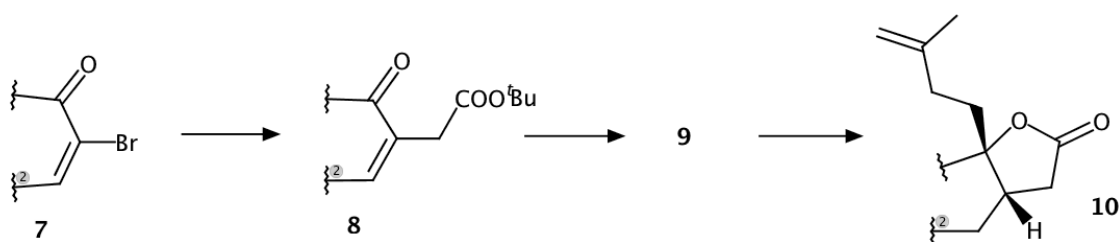


Figure 6b : construction du cycle D dans une représentation simplifiée

Q8- L'obtention de **10** à partir de **8** se fait en deux étapes. Donner la structure du composé intermédiairement formé **9**, et justifier l'ordre proposé pour les deux étapes. On ne cherchera pas à justifier la stéréosélectivité, les mécanismes et les conditions opératoires ne sont pas demandés.

La synthèse du cycle E se fait en suivant les étapes représentées figure 7a et figure 7b.

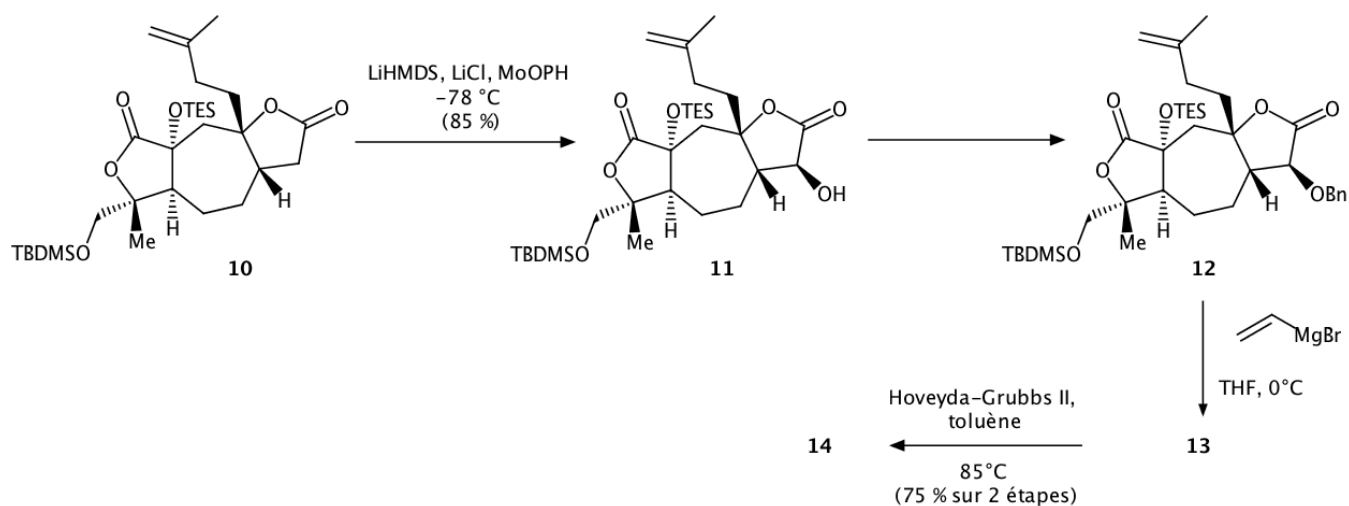


Figure 7a : construction du cycle E

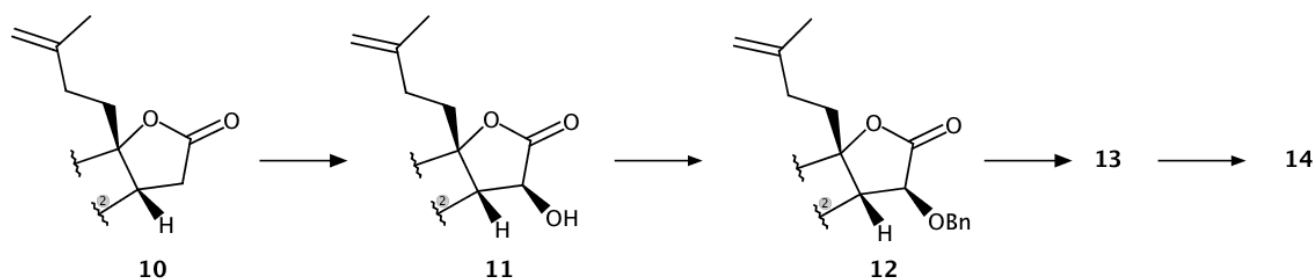


Figure 7b : construction du cycle E dans une représentation simplifiée

La synthèse des cycles F et G se fait en suivant les étapes représentées figure 8.

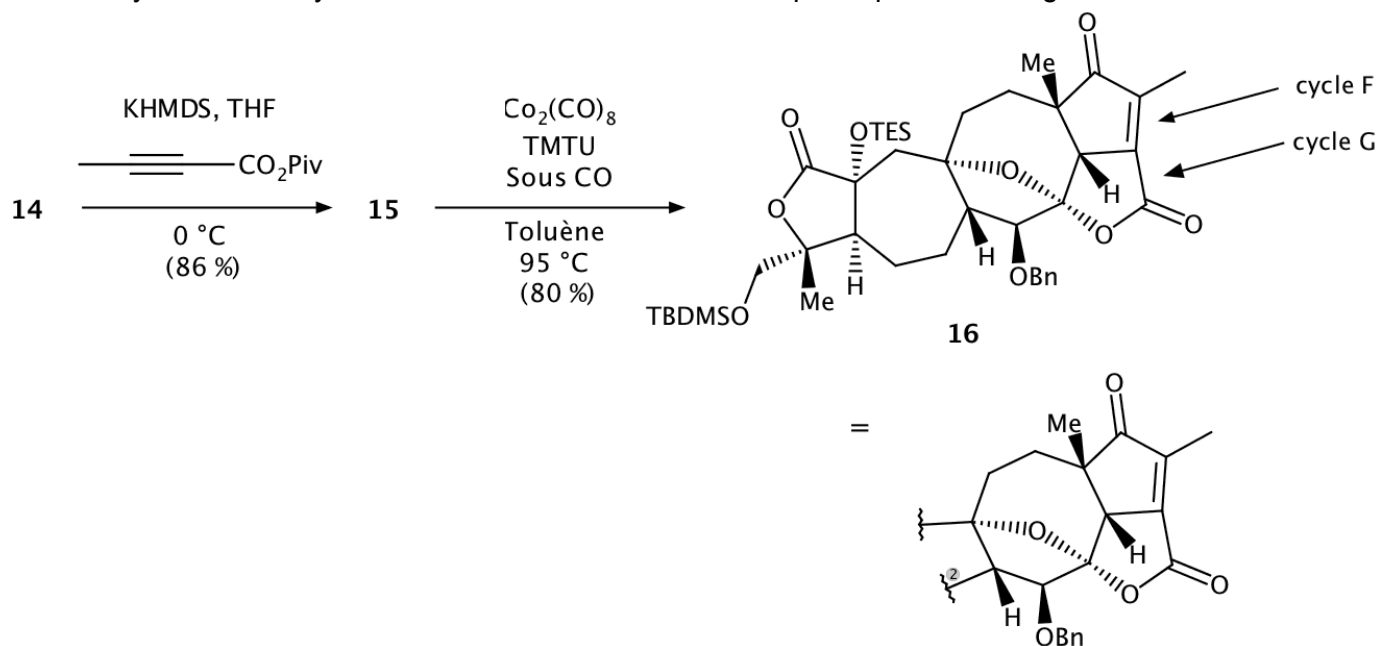


Figure 8 : construction des cycles F et G

Q9- Proposer des réactifs pour synthétiser **12** à partir de **11**. Quel est l'intérêt de cette étape ?

Q10- Donner la structure de l'hémiacétal **13** obtenu après hydrolyse. Peut-on interpréter la régiosélectivité observée ?

L'étape **13** → **14** permet de former le cycle E et fait intervenir le catalyseur Hoveyda-Grubbs de seconde génération.

Q11- Comment se nomme la réaction intervenant dans l'étape **13** → **14**, qui a valu le prix Nobel de chimie à Yves Chauvin, Robert Grubbs et Richard Schrock en 2005 ?

Q12- Représenter la structure du composé **14**.

L'étape **15** → **16** permet de synthétiser en une étape à la fois le cycle F et le cycle G. Il s'agit d'une réaction de cycloaddition de Pauson-Khand. Le cycle catalytique modélisant la réaction est représenté figure 9 (page suivante).

Q13- Écrire l'équation de la réaction de Pauson-Khand déduite de la figure 9.

Q14- Représenter la structure du composé **15**.

Q15- Qualifier la nature des étapes **B** → **C**, **C** → **D** et **F** → **G**.

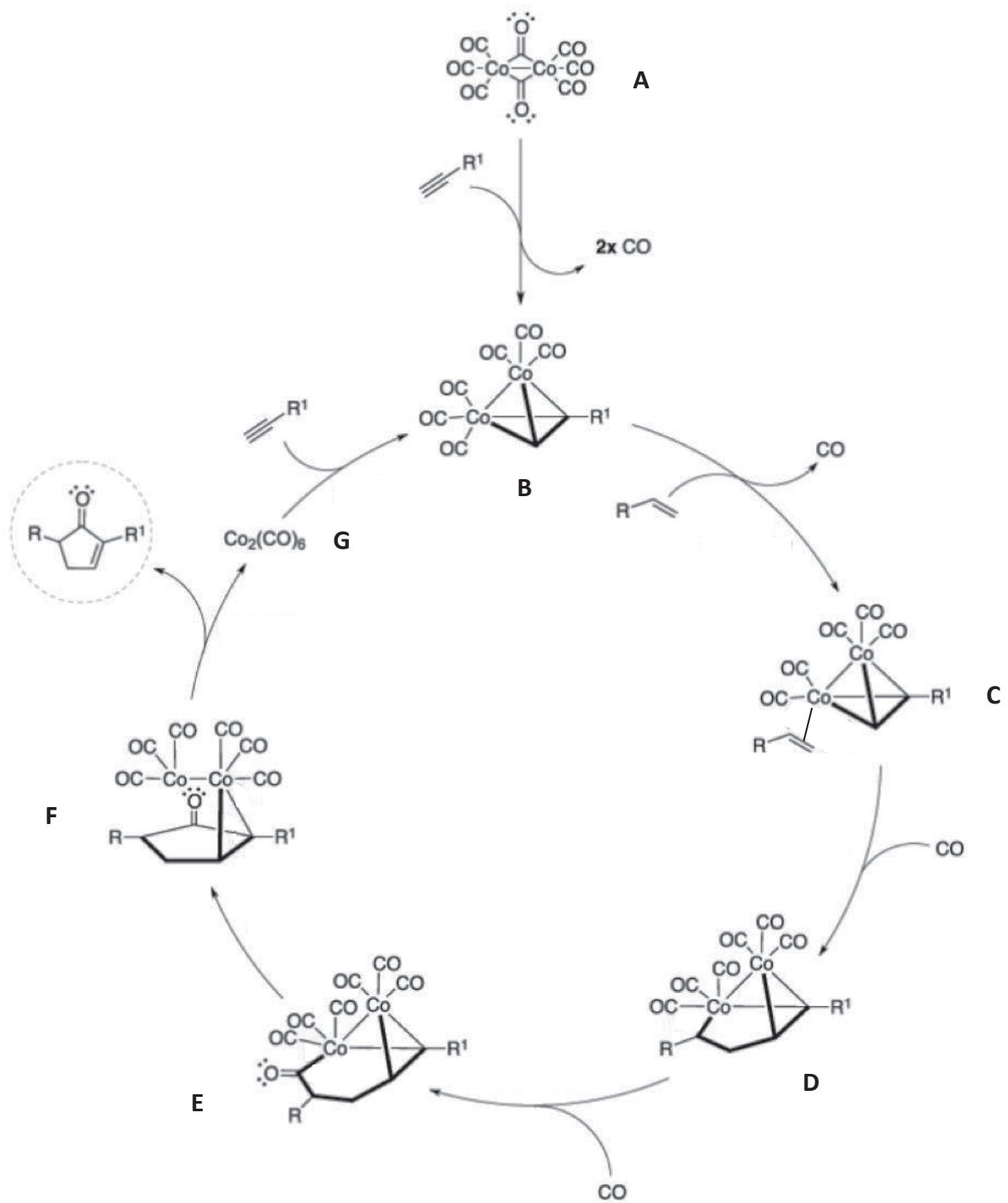


Figure 9 : cycle catalytique de la réaction de Paus-Khand

Enfin, pour obtenir le cycle H, on suit les étapes des figures 10a et 10b.

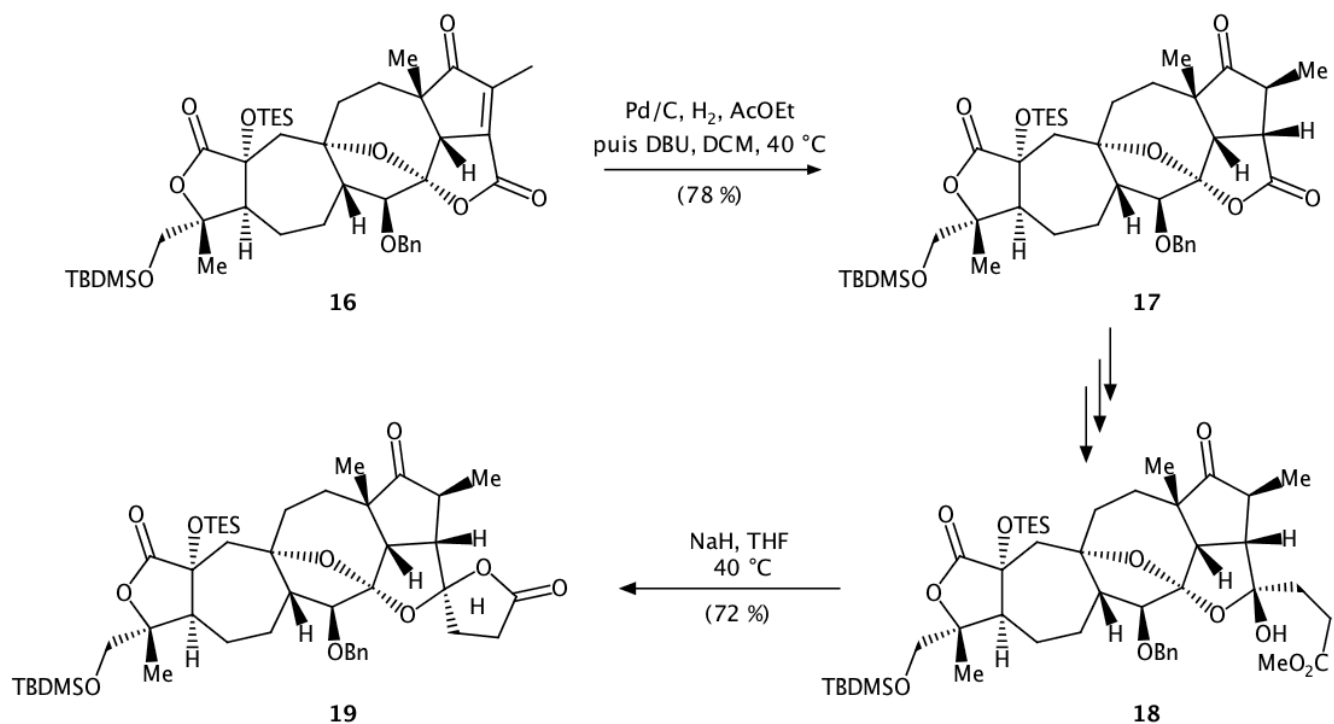


Figure 10a : construction du cycle H

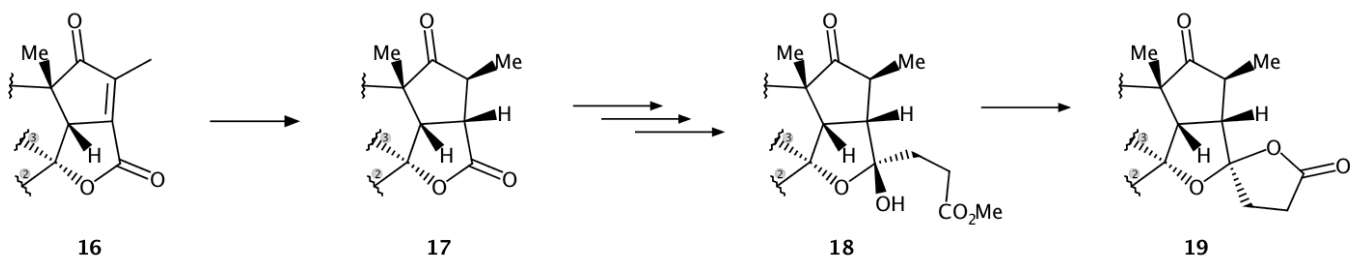


Figure 10b : construction du cycle H dans une représentation simplifiée

Q16- Expliquer le rôle du DBU dans l'étape 16 → 17.

PARTIE C : synthèse du cycle A et fin de la synthèse

Pour obtenir l'acétate de lancifodilactone G, il reste à construire le cycle A et à apporter certaines modifications sur les cycles déjà formés.

Les figures 11a et 11b montrent les étapes menant à la formation du cycle A.

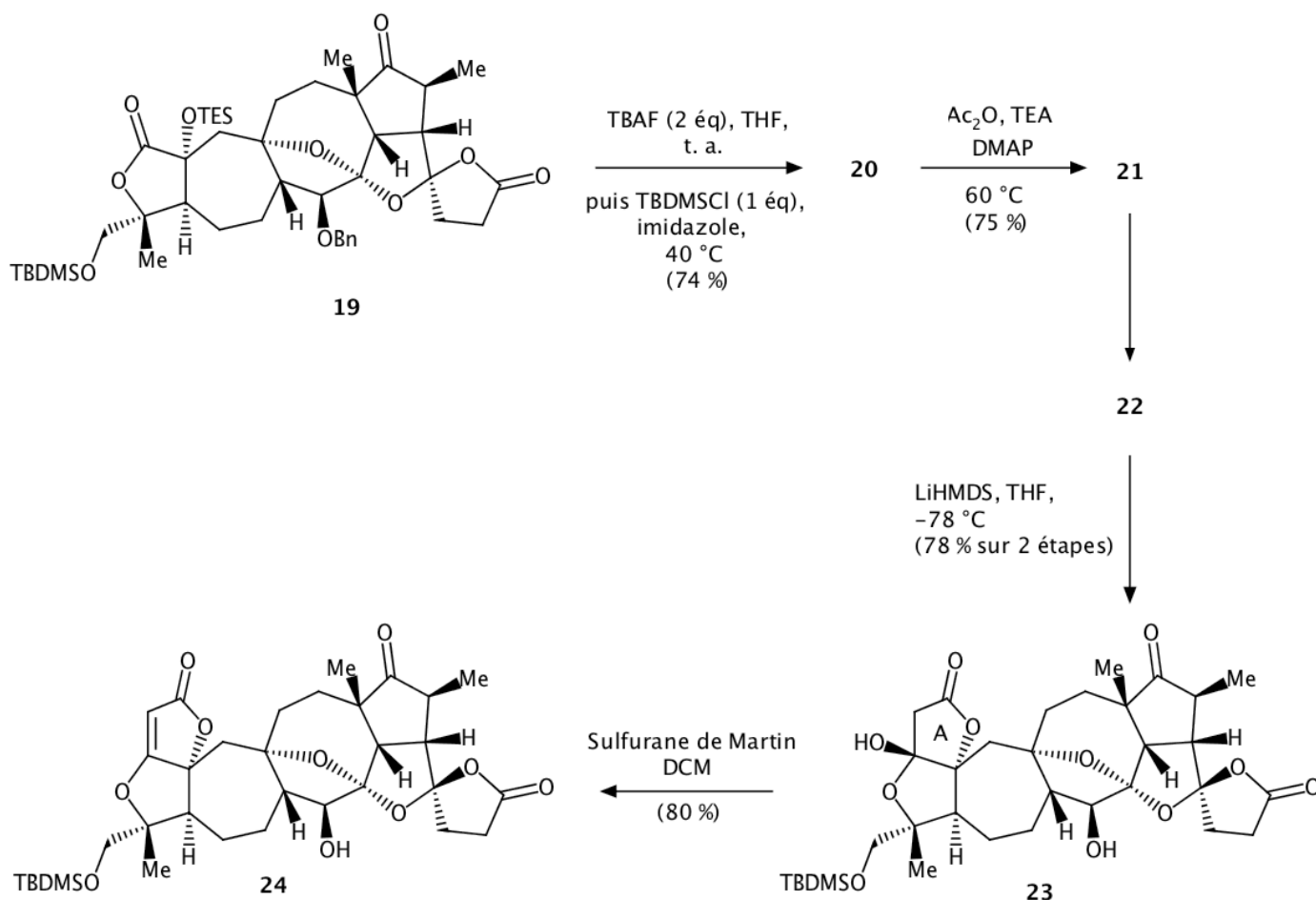


Figure 11a : construction du cycle A

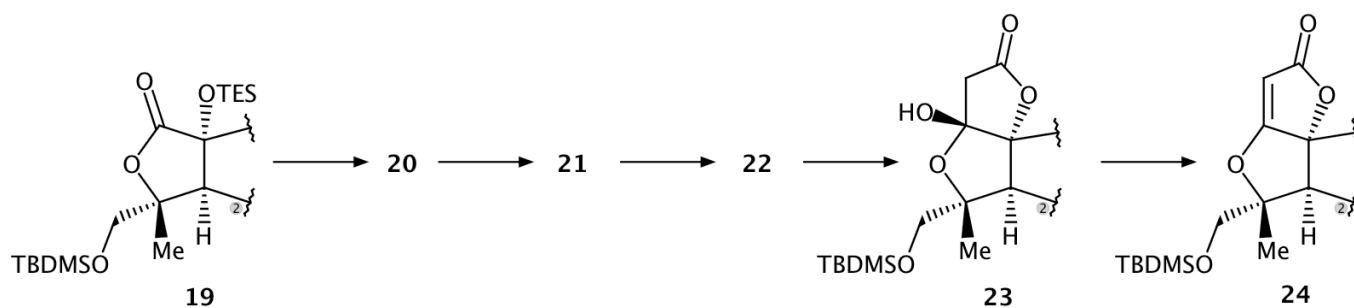


Figure 11b : construction du cycle A dans une représentation simplifiée

- Q17-** Interpréter les transformations intervenant au cours de l'étape **19** → **20** et représenter la structure de **20**.
- Q18-** Proposer des réactifs pour le passage de **21** à **22**, correspondant à la transformation inverse de celle effectuée de **11** à **12**. Justifier le rôle de l'étape **11** → **12**.
- Q19-** La transformation de **23** en **24** est réalisée avec le sulfure de Martin qui est un réactif de déshydratation. Quelles différences doit-on observer entre le spectre IR de **23** et celui de **24** ?

Les dernières étapes de la synthèse de l'acétate de lancifodilactone G sont présentées figure 12.

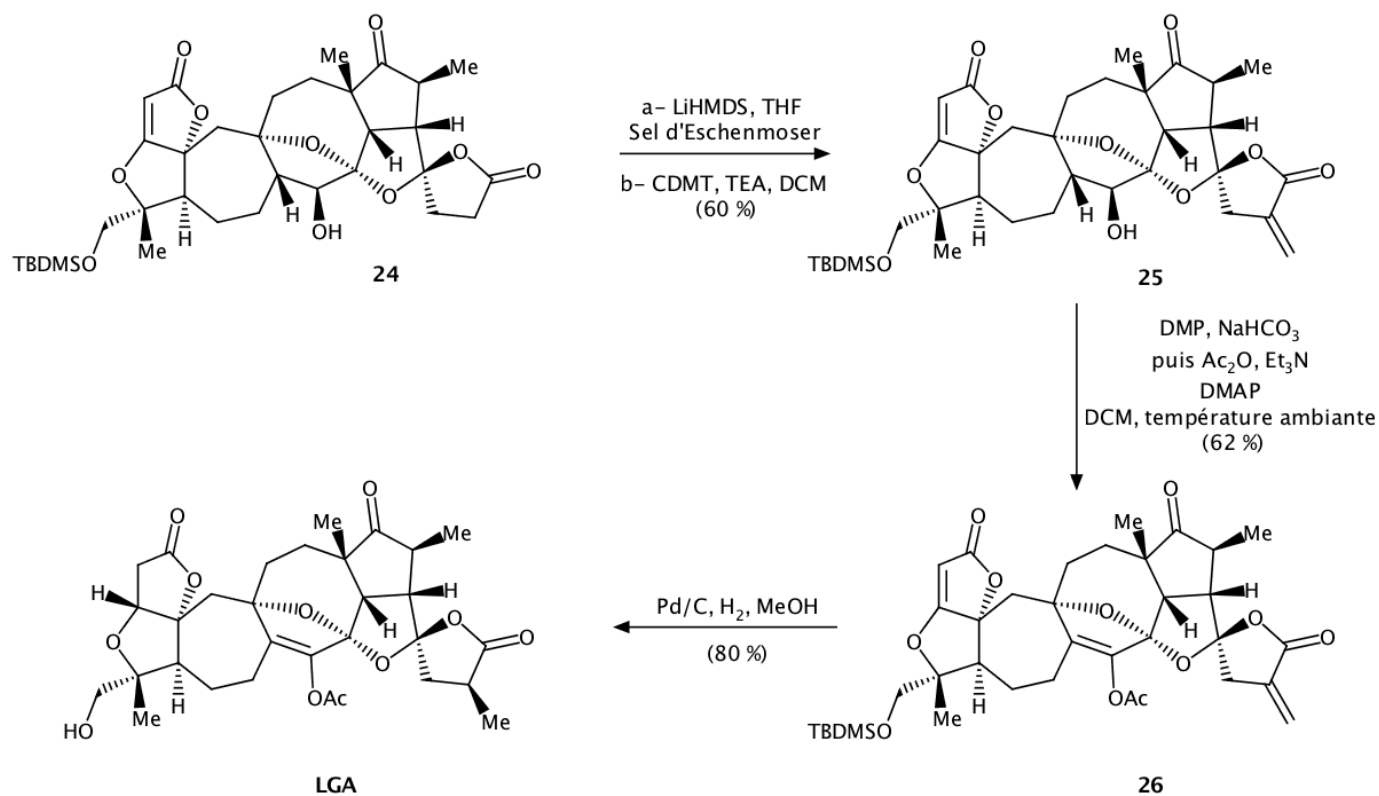


Figure 12 : fin de la synthèse de l'acétate de lancifodilactone G (LGA)

- Q20-** Indiquer les différentes étapes ayant lieu au cours de la transformation de **25** en **26**.
- Q21-** Pour fixer le groupe méthyle en α de la double liaison C=O sur le cycle H, pourquoi procède-t-on par méthylation en position α (étape **24** → **25**) puis par hydrogénation catalytique (étape **26** → **LGA**) et non pas de manière plus classique ?

PARTIE 2 À PROPOS DES IONS COMPLEXES FERROCYANURE ET FERRICYANURE
--

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} forment avec les ions cyanure les ions complexes octaédriques ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Ces complexes trouvent des applications variées :

- les ions ferrocyanure sont utilisés comme additifs alimentaires (E536) antiagglomérants dans le sel de table ; ils sont employés en œnologie pour éliminer les traces de métaux dans les vins blancs et rosés ;
- les ions ferricyanure sont utilisés en photographie argentique comme affaiblisseur de l'image (par oxydation de l'argent métallique) ; ils sont aussi employés pour réaliser la trempe du fer et de l'acier, ainsi qu'en chimie analytique.

Ces complexes sont également connus car ils interviennent dans la synthèse de pigments comme le bleu de Prusse ou bleu de Turnbull. Ces pigments sont en effet obtenus par réaction des ions Fe^{3+} avec les ions ferrocyanure, ou par réaction des ions Fe^{2+} avec les ions ferricyanure. Grâce à ses propriétés complexantes, le bleu de Prusse permet d'éliminer du corps humain le Césium 137 radioactif. Le bleu de Prusse est ainsi utilisé en cas d'accident nucléaire pour traiter les individus contaminés par les radiations.

La partie A est consacrée à l'étude de la structure électronique et orbitalaire du complexe ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Les parties B et C abordent des expériences faisant intervenir les ions ferrocyanure et/ou ferricyanure et pouvant être menées en séances de travaux pratiques avec des étudiants.

Les données utiles pour traiter les parties A, B et C sont fournies ci-dessous :

- Numéros atomiques Z

	C	N	O	Fe
Z	6	7	8	26

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Données thermodynamiques à 25°C

• Constantes d'acidité de l'acide ascorbique noté H_2A

$\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 4,2$; $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 11,8$

• Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$

• Constantes globales de formation des complexes :

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\log \beta_6^{\text{II}} = 24,0$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: $\log \beta_6^{\text{III}} = 31,0$

PARTIE A : Théorie des orbitales moléculaires (OM) appliquée au complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Q22- Proposer un schéma de Lewis pour l'ion cyanure.

Orbitales moléculaires des ligands

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure est donné figure 13. Les OM sont numérotées de ① à ⑧. Le système d'axes utilisé est représenté figure 14, Oz est l'axe internucléaire.

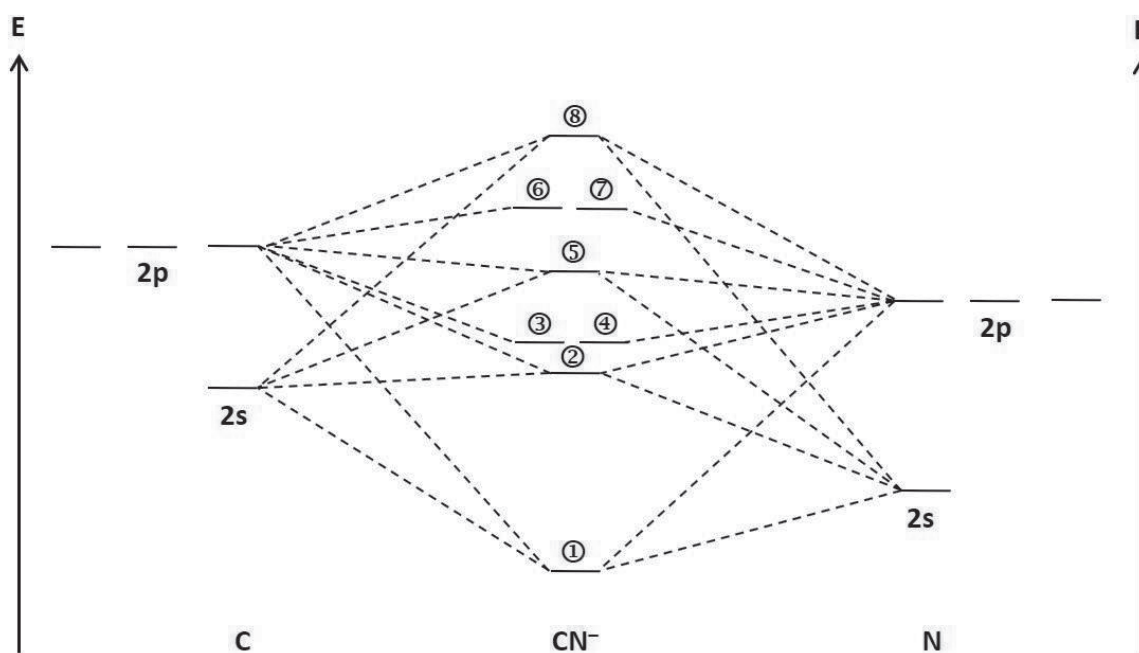


Figure 13 : diagramme d'OM de l'ion cyanure

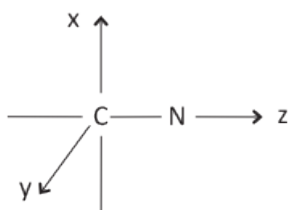


Figure 14 : système d'axes utilisé pour la description des orbitales de l'ion cyanure

Le contour d'isodensité de l'OM ⑤ est représenté figure 15.

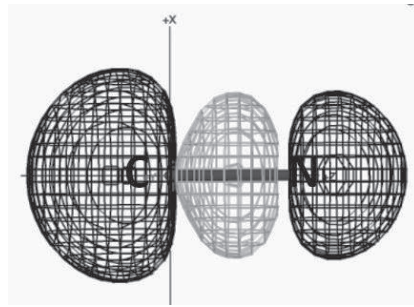


Figure 15 : contour d'isodensité de l'OM ⑤ issu de la base de données OrbiMol

On donne figure 16 les contours d'isodensité des OM ① à ④ et ⑥ à ⑧ de l'ion cyanure.

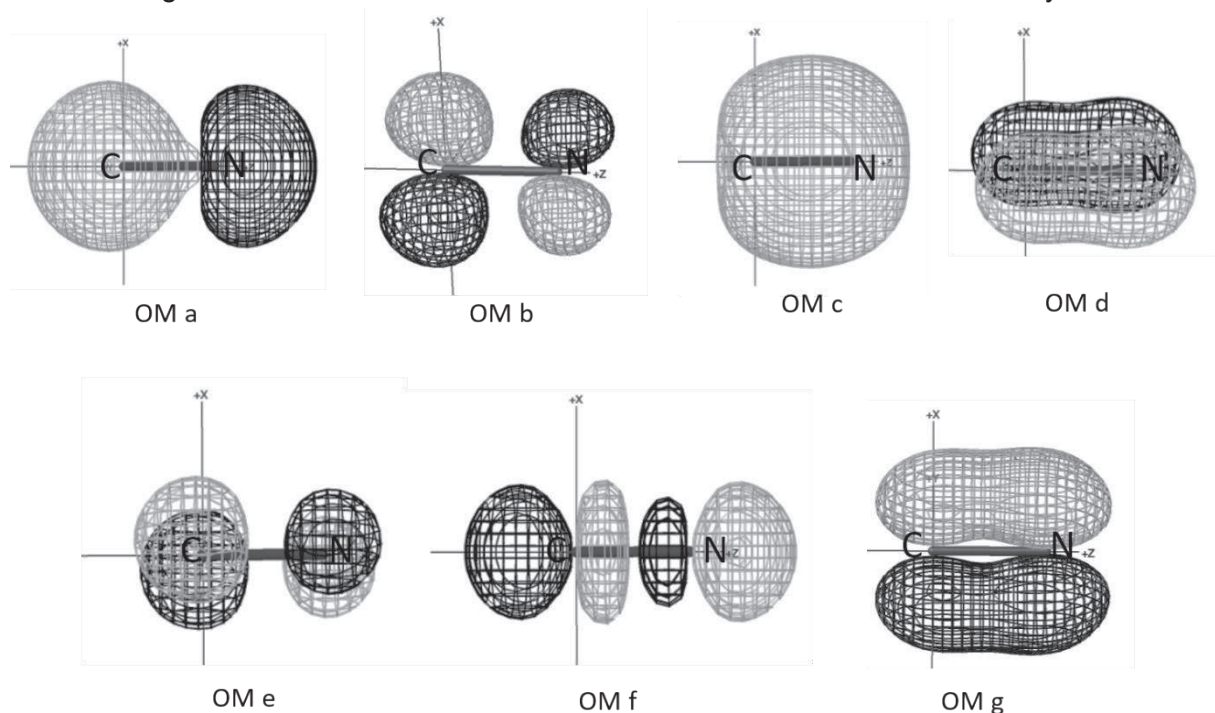


Figure 16 : contours d'isodensité d'OM de l'ion cyanure issus de la base de données OrbiMol

- Q23-** Attribuer ces courbes d'isodensité aux OM ① à ④ et ⑥ à ⑧ correspondantes.
- Q24-** Identifier les orbitales frontalières de l'ion cyanure.
- Q25-** On constate expérimentalement que dans le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, le fer est lié à l'atome de carbone du ligand cyanure. Comment interpréter cette observation dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires ? Dans le cadre du modèle de Lewis ?

Orbitales moléculaires du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion ferrocyanure, on utilise la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte de la position des ligands par rapport au système d'axes représenté figure 17.

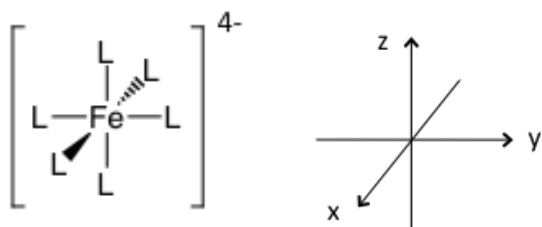


Figure 17 : système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe

On envisage deux fragments.

- Le premier fragment correspond à l'ion central métallique Fe^{2+} , placé au centre du système d'axes. Les orbitales à considérer sont les orbitales atomiques des sous-couches 3d, 4s et 4p.

- Le second fragment correspond à l'ensemble des six ligands CN^- disposés aux sommets d'un octaèdre.

Dans un premier temps, seules les interactions σ entre métal et ligands sont prises en compte, ce qui revient à étudier un complexe que l'on notera $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand uniquement σ -donneur. On admet que les orbitales du second fragment qu'il faut considérer sont celles représentées figure 18.

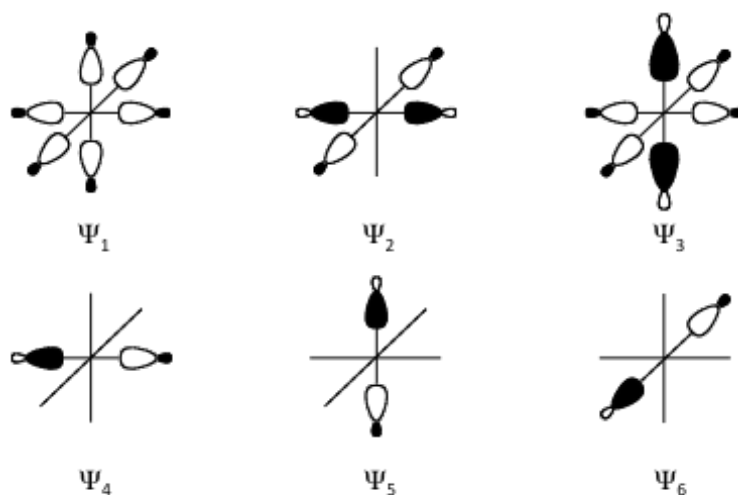


Figure 18 : représentation des orbitales du second fragment à considérer dans le cas de ligands L^- uniquement σ -donneurs

Le diagramme d'OM du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand σ -donneur est donné figure 19 (document réponse à rendre avec la copie).

Q26- Relier, sur le diagramme de la **figure 19**, fournie sur le document réponse à

rendre avec la copie, chaque OM ou groupe d'OM du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ aux orbitales de fragment dont il est issu.

Q27- Représenter conventionnellement une orbitale moléculaire $1e_g$ et une orbitale moléculaire $2e_g$.

Q28- Quels sont les niveaux qui correspondent aux orbitales du « bloc d » au sein du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$?

En plus de leur caractère σ -donneur, les ions cyanure manifestent aussi un effet π -accepteur.

Q29- Expliquer cet effet π -accepteur en indiquant quelles sont les orbitales d du métal et les orbitales moléculaires de l'ion cyanure impliquées.

On précise que l'énergie des orbitales des ligands intervenant dans cette interaction est plus élevée que celles des orbitales du bloc d dans le complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$.

Q30- À l'aide d'un schéma, expliquer la conséquence de l'interaction évoquée dans la question **Q29** sur les orbitales du « bloc d » du complexe.

Q31- Comparer l'éclatement du bloc d dans le cas du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand uniquement σ -donneur à l'éclatement dans le cas de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Indiquer, en justifiant la réponse, si le ligand CN^- conduit plutôt à des complexes à champ fort ou à champ faible.

Q32- La bande d'absorption infrarouge de la liaison C – N dans l'ion CN^- libre est située à $2\,250\text{ cm}^{-1}$, alors qu'elle est située à $2\,044\text{ cm}^{-1}$ dans $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Proposer une interprétation de cette observation.

Le spectre UV-visible d'une solution aqueuse contenant des ions ferrocyanure montre une bande d'absorption dont le maximum est situé à $\lambda = 322\text{ nm}$. Pour interpréter ce spectre, on utilise un diagramme de Tanabe-Sugano. On rappelle que les diagrammes de Tanabe-Sugano sont construits pour une configuration d^n donnée. Leur allure varie légèrement en fonction du rapport C/B (C et B étant des paramètres de Racah). La figure 20 (page suivante) montre le diagramme de Tanabe-Sugano tracé pour une valeur $C/B = 4,81$ et pour la configuration d^n correspondant à celle de l'ion Fe^{2+} .

Q33- À quelle transition correspond la bande à $\lambda = 322\text{ nm}$ sachant qu'il s'agit de la première transition autorisée par le spin ?

Q34- Estimer la valeur (exprimée en cm^{-1}) de l'éclatement du champ cristallin Δ_o dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. On donne le paramètre de Racah $B = 490\text{ cm}^{-1}$.

Q35- Commenter la valeur de Δ_o trouvée précédemment, en lien avec la nature du ligand et

avec l'énergie d'appariement $P = 19\ 150\ \text{cm}^{-1}$ dans le cas de l'ion Fe^{2+} .

- Q36-** Une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium assez concentrée est jaune pâle. Quelle transition est *a priori* responsable de la coloration de la solution ? Déterminer la valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption de cette transition et indiquer si elle permet de prévoir la coloration jaune d'une solution aqueuse de ferrocyanure.
- Q37-** Une solution aqueuse du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est de couleur verte (très pâle). Interpréter ce résultat, en lien avec les questions précédentes.

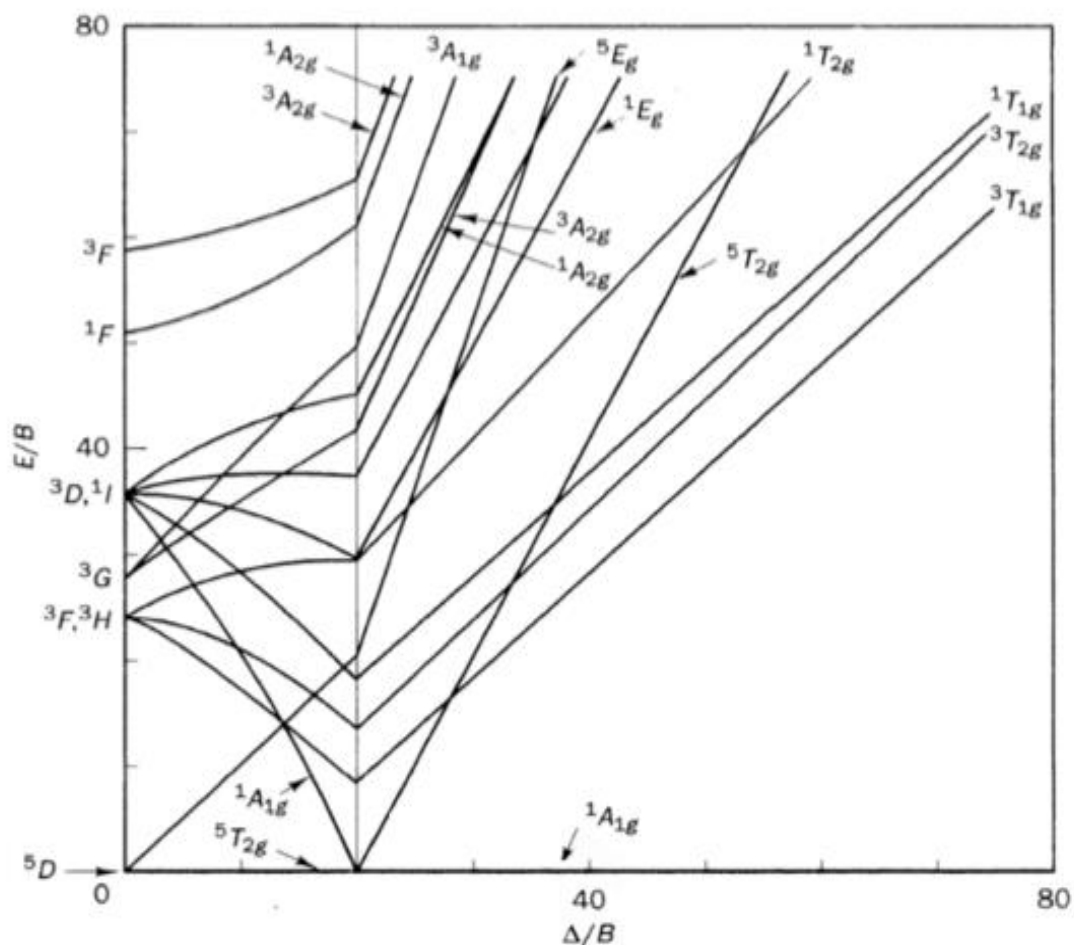


Figure 20 : diagramme de Tanabe-Sugano utilisé pour l'interprétation du spectre UV-visible d'une solution aqueuse de ferrocyanure

Q39- Déterminer l'expression de la vitesse de disparition des ions ferricyanure en fonction de la constante d'équilibre K_{A1} , d'une ou plusieurs constantes de vitesse des actes élémentaires et des concentrations des espèces $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, H_2A et H^+ . On appliquera les approximations usuelles.

Q40- Vérifier que dans certaines conditions que l'on précisera, la vitesse de disparition des ions ferricyanure peut se mettre sous la forme :

$$v_{d \text{ FeIII}} = k \times [\text{H}_2\text{A}]^\alpha \times [\text{Fe}^{\text{III}}]^\beta .$$

Exprimer k en fonction des grandeurs utiles et déterminer la valeur attendue dans le modèle retenu des ordres partiels α et β .

On souhaite confronter cette modélisation aux résultats expérimentaux et retrouver notamment les valeurs de α et β . L'ion ferricyanure étant la seule espèce absorbant de manière significative à 418 nm, la cinétique de la réaction est suivie par spectrophotométrie à cette longueur d'onde.

On réalise une expérience à 25 °C en suivant le protocole suivant :

- Faire le blanc du spectrophotomètre à $\lambda = 418 \text{ nm}$ avec de l'eau distillée.
- Dans un tube à essai, introduire 5,00 mL de solution n°1 (solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration $C_1 = 1,60 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et 10,0 mL de solution n°2 (solution aqueuse contenant un mélange d'acide chlorhydrique à $C_2 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de chlorure de potassium à $C_2' = 1,79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- Tout en déclenchant le chronomètre, ajouter rapidement 5,00 mL de solution n°3 (solution aqueuse de ferricyanure de potassium de concentration $C_3 = 3,20 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Bien mélanger. Verser un peu du mélange dans une cuve, puis placer la cuve dans le spectrophotomètre.
- Relever l'absorbance régulièrement.

Les valeurs de l'absorbance A mesurées à différentes dates t sont fournies dans le tableau 3.

t / s	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
A	0,3487	0,2862	0,2303	0,1877	0,1533	0,1261	0,1038	0,0863	0,0720	0,0606

Tableau 3 : valeurs d'absorbance au cours du temps lors du suivi spectrophotométrique de la cinétique de la réaction entre l'acide ascorbique et l'ion ferricyanure

Q41- Quel est le rôle de la solution n°2 ?

Q42- Que permettent de confirmer les résultats de cette expérience ? On justifiera en détail la réponse à l'aide de développements numériques. Déterminer la valeur de k à 25 °C pour cette expérience, en admettant que la valeur de α est bien celle déterminée dans la question **Q40**.

Q43- Proposer un protocole expérimental permettant de vérifier la valeur de l'ordre partiel α .

Pour étudier l'influence du pH sur la cinétique de réaction, on réalise de nouvelles expériences à 25 °C pour différentes valeurs de pH. L'exploitation des résultats conduit au graphique de la figure 23.

k en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

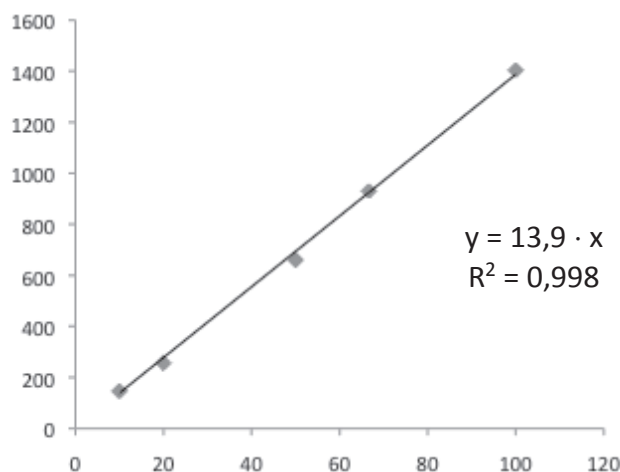


Figure 23 : étude de l'influence du pH sur la constante de vitesse k à 25 °C

$$y = 13,9 \cdot x$$

$$R^2 = 0,998$$

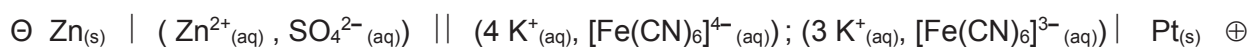
$1/[\text{H}^+]_0$ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Q44- Que permettent de vérifier les résultats de la figure 23 ?

Q45- Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_2 à 25 °C.

PARTIE C : Détermination de grandeurs de réaction

De nombreuses piles commerciales renferment du zinc (pile saline, pile alcaline, ...). On se propose dans cette partie de déterminer des grandeurs standard de réaction grâce à une pile à base de zinc, d'ions ferrocyanure et d'ions ferricyanure. Il s'agit de la pile suivante :



Q46- Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile (avec des nombres stœchiométriques entiers minimaux). Calculer la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K.

On souhaite déterminer les grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction d'oxydoréduction en étudiant l'influence de la température sur la tension à vide e de la pile.

La pile est fabriquée en reliant par un pont salin au nitrate de potassium deux béchers contenant :

- à gauche, une lame de zinc trempant dans 30 mL de solution aqueuse de sulfate de zinc à $C_4 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- à droite, une électrode de platine trempant dans 30 mL d'une solution aqueuse contenant des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ chacun à la concentration $C_5 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La pile entière est placée dans un cristalliseur (rempli d'eau) posé sur un agitateur magnétique chauffant. On met en route le chauffage, l'agitation et on mesure la température de la pile ainsi que la tension à vide correspondante.

Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe $e = f(T)$ représentée figure 24.

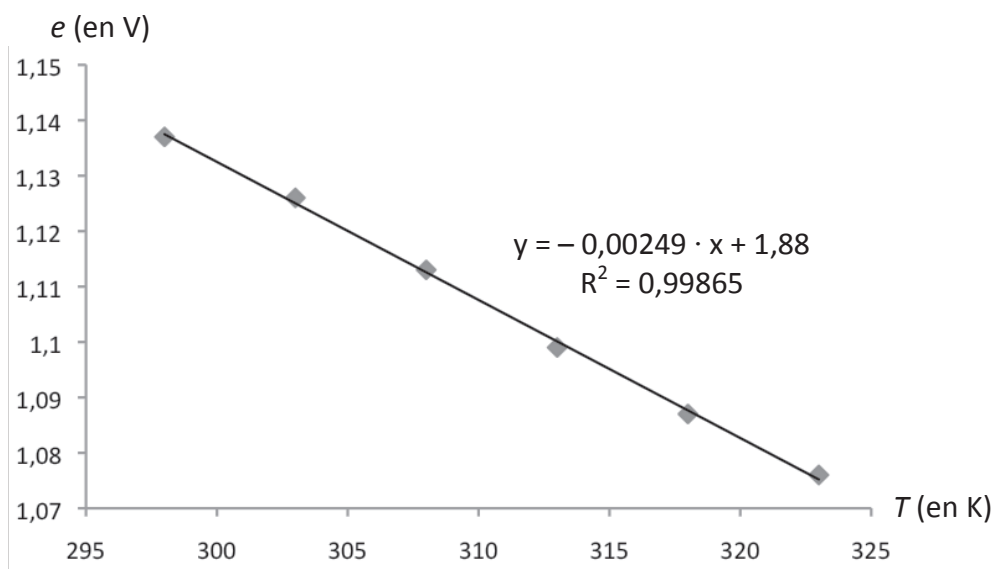


Figure 24 : évolution de la force électromotrice e de la pile avec la température

- Q47-** Pourquoi peut-on considérer que les concentrations des espèces actives sont constantes lors des mesures ?
- Q48-** Exploiter les résultats de la figure 24 pour calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, en explicitant la démarche.
- Q49-** À l'aide des résultats de la question **Q48**, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction étudiée, à 298 K. Comparer avec celle calculée dans la question **Q46**.

Partie à dominante physique

Le sujet comporte trois parties indépendantes. La première explore quelques éléments de sécurité d'une balançoire, la suivante analyse le phénomène interférentiel expliquant les couleurs des ailes de papillon et la troisième analyse la montée de la sève des arbres.

De la physique dans un jardin

"Grâce à Kelvin, grâce à l'erreur du grand physicien¹,
les physiciens, les astronomes, les géologues
et les biologistes commenceront à engager
un dialogue beaucoup plus riche."

Jean-Claude Ameisen, Sur les épaules de Darwin.

Cette étude vise à comprendre quelques phénomènes du quotidien qu'expliquent la physique et la chimie.

I. Avec une balançoire

Résistance des cordages

Les cordes d'une vieille balançoire d'un jardin menacent de rompre. Comment choisir les nouveaux cordages pour que la sécurité soit assurée ?

La balançoire est constituée d'une planche de bois de masse m suspendue à deux cordes inextensibles de longueur identique l . On considère que la personne de masse M assise au centre de la balançoire est immobile sur celle-ci. Ainsi l'étude du système {personne-planche} se réduit à celle du mouvement de son barycentre G . On néglige la masse des cordes devant celle du système. L'étude est effectuée dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

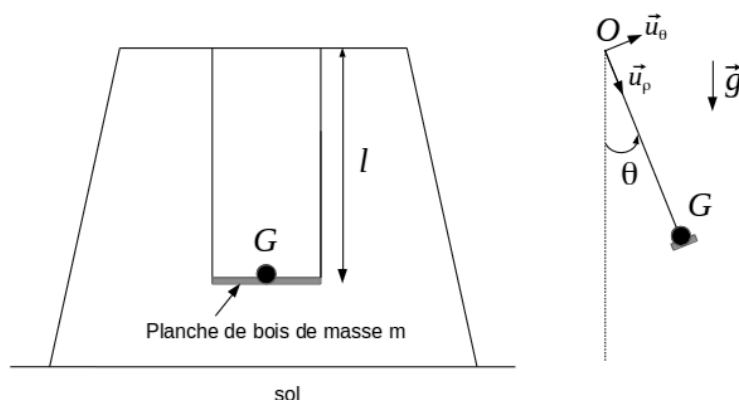


Figure 1. Modélisation de la balançoire et de son occupant (vues de face et de profil)

1. Définir un référentiel galiléen. Définir le référentiel terrestre.
À quelle(s) condition(s) le référentiel terrestre peut-il être considéré comme galiléen ?
2. Lors du mouvement de balancier, les normes des tensions (nommées plus simplement tensions par la suite) $T(\theta)$ s'exerçant sur chacune des cordes sont identiques. Déterminer l'expression de la tension $T(\theta)$ en fonction de M , m , l , $v(\theta)$ - norme de la vitesse du point G de la balançoire avec la personne assise - et de θ , l'angle que font les cordages avec la verticale (figure 1).
3. En quel point de la trajectoire, le risque de rupture est-il le plus élevé ? Justifier votre réponse.

¹sur l'estimation de l'âge de la Terre et du Soleil

4. La fiche technique d'un cordage en polypropylène donne les informations suivantes :

Diamètre (en mm)	Résistance à la rupture (en kg)	Poids (en kg) de 100 m de corde
8	1050	3

Peut-on choisir ce cordage en toute sécurité ?

Vous prendrez soin d'explicitier votre démarche, en précisant les hypothèses retenues. Vous choisirez éventuellement des valeurs numériques réalistes pour des grandeurs non précisées dans l'énoncé.

Résistance des os

Augmenter la hauteur du portique de la balançoire pourrait faire craindre des chutes de hauteur trop importantes, responsables de fractures. Ce risque est étudié dans cette partie.

Pour de faibles déformations, les os peuvent être modélisés comme des solides de longueur L et de section S , légèrement élastiques. L'application d'une force longitudinale (aussi appelée axiale), sur l'os fait varier sa longueur L de δL . On modélise la variation de longueur par la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \frac{|\delta L|}{L} = E\epsilon$$

avec E le module d'Young et F le module de la force axiale appliquée.

σ définit la contrainte appliquée et ϵ la déformation associée. On considère que l'os se brise lorsque la déformation ϵ atteint la valeur maximale $\epsilon_{max} \approx 2 \cdot 10^{-2}$.

5. Quelle est l'unité d'un module d'Young dans le système international d'unité (USI) ?

On prendra $E = 15 \cdot 10^9$ USI dans le cas d'une contrainte axiale appliquée à l'os.

6. Qualitativement, pour une même intensité de force, pour quel type de contrainte, axiale ou transversale, le risque de fracture est-il le plus probable ?

7. Pour des déformations axiales, en modélisant un os par un ressort vérifiant la loi de Hooke, déterminer l'ordre de grandeur de la raideur équivalente k .

Pour la question suivante, on prendra $k = 4 \cdot 10^6$ USI.

8. Un enfant fait une chute verticale d'une hauteur H . Donner un ordre de grandeur de la hauteur de chute H_{max} qu'il pourrait supporter, sans risque de fracture, en atterrissant jambes tendues. On supposera qu'il part sans vitesse initiale et que son énergie mécanique initiale est intégralement convertie en énergie élastique dans les os.

Dans cette question, vous choisirez des valeurs numériques réalistes pour les grandeurs non précisées dans l'énoncé.

Remarque : en fait, ce modèle sous-estime manifestement la hauteur de chute H_{max} car l'enfant amortit aussi sa chute grâce aux muscles en pliant les jambes.

II. En observant un papillon

L'observation attentive des ailes transparentes de différents insectes comme des petits Hymenoptera and Diptera, des mouches de drosophile, montre des belles irisations colorées dues à des phénomènes interférentiels. Les images ci-dessous (figures 2a et 2b) sont extraites de l'article de Ekaterina Shevtsova et al, "Stable structural color patterns displayed on transparent insect wings", PNAS, 668-673, 2010.

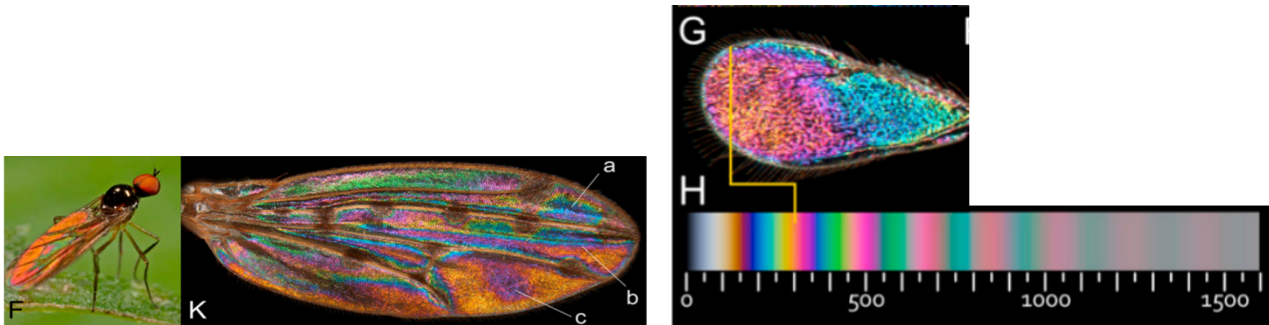


Figure 2a

(F) A male *Ocydromia glabricula* (Hybotidae) from the Netherlands displaying its WIP in a green environment.

(K) Right wing of the model taxon *Drosophila guttifera* (Drosophilidae). This wing is of the male holotype, collected in Florida. WIP image of the same wing as it appears simply by viewing it against a black background.

Figure 2 b

(G) WingInterferencePattern of female *Asecodes congruens*. (H) Computer generated (Adobe® 1998 RGB rendered) Newton series scale of two-beam interference colors (28) viewed in air at perpendicular angle of light incidence. The scale gives approximate thickness of a wing membrane in nanometres.

L'aile de ces insectes est modélisée dans la suite comme un film mince d'indice n et d'épaisseur e plongé dans l'air d'indice $n_a = 1,00$ (figure 3) avec $n > n_a$.

- Un faisceau lumineux monochromatique éclaire la surface du film mince en faisant un angle θ avec la normale du film. Tracer les trajets des rayons lumineux, issus d'un unique rayon incident, après le point A, en recopiant et en complétant la figure 3 sur votre copie. Préciser la nature des phénomènes subis par la lumière et les angles que font les différents rayons lumineux avec la normale.

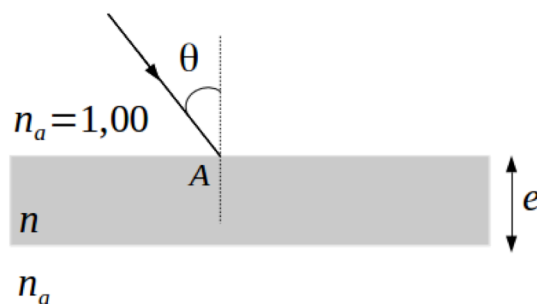


Figure 3. Film mince

Afin d'expliquer les couleurs observées en reflet sur les ailes, on adopte les modèles suivants.

- Seuls les deux premiers rayons réfléchis sont pris en compte dans l'étude :

- celui qui se réfléchit sur l'aile sans y pénétrer (noté rayon 1) ;
 - celui qui a pénétré dans l'aile et qui est ressorti après une unique réflexion sur l'interface film-air (noté rayon 2).
- Environ 5 % de l'intensité initiale se retrouve dans chacun de ces rayons réfléchis émergents (rayons 1 et 2) ; on suppose identiques les intensités lumineuses, I_0 , des deux rayons réfléchis.
 - La lumière émise par une source lumineuse, le soleil dans cette étude, peut être décrite par la propagation, le long d'un rayon lumineux, d'un champ scalaire $s(M, t)$ appelé « amplitude de l'onde » ou « vibration lumineuse » qui est proportionnelle à une composante électrique du champ électromagnétique constitutif de l'onde lumineuse.

Le modèle de l'aile de papillon est, dans les questions 10 à 14, testé avec une lumière incidente monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide.

- 10.** Préciser pourquoi les deux ondes réfléchies (modélisées par les rayons 1 et 2) interfèrent entre elles à l'infini.
- 11.** Exprimer le déphasage $\Delta\Phi$ entre les deux rayons 1 et 2 qui interfèrent à l'infini en fonction des indices n_a et n , et de distances parcourues par ces rayons.
Indications :
- *On rappelle qu'il y a un déphasage supplémentaire de π lors de la réflexion sur un milieu d'indice plus réfringent.*
 - *Le calcul complet du déphasage en fonction de θ et e n'est pas demandé.*

On montre que :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} 2e \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2\theta} - \pi$$

- 12.** À quelles conditions observe-t-on des interférences constructives (respectivement destructives), à l'infini, entre les deux rayons 1 et 2 ?
- 13.** Donner l'intensité lumineuse à l'infini $I_\lambda(\theta)$ résultant de l'interférence des rayons 1 et 2, de longueur d'onde λ , issu d'un même rayon incident arrivant sous l'angle d'incidence θ .
- 14.** En déduire les épaisseurs locales possibles d'une aile, d'indice de réfraction $n = 1,57$, éclairée en incidence normale par une radiation de longueur d'onde $\lambda = 600$ nm, et qui apparaît de couleur jaune.
Les résultats sont-ils cohérents avec la figure 2b ? En déduire alors l'épaisseur locale de l'aile.

L'aile étudiée aux questions précédentes est maintenant éclairée en lumière blanche.

- 15.** Comment varie la couleur de l'aile en fonction de l'angle d'incidence de la lumière sur l'aile ? Quelle est la couleur observée pour un éclairage en incidence rasante ? Vous justifierez précisément votre réponse.

III. Montée de la sève des arbres

Cette partie, qui étudie différents mécanismes possibles à l'origine de la montée de la sève des arbres, s'appuie sur le texte "La montée de la sève" de R. Lehoucq ("Pour la science" N°272, p 108-109, juin 2000 [1]) dont des extraits sont présentés au fil des questions.

"L'aspect le plus surprenant de la circulation de la sève dans les végétaux est la hauteur à laquelle ce liquide peut s'élever, plus de 100 mètres pour les plus grands arbres comme les séquoias. Quel mécanisme est-il capable de faire monter un liquide aussi haut ? La sève est le sang des végétaux. Elle véhicule l'eau, mais aussi les substances nutritives et les déchets que les différentes parties de la plante doivent recevoir et éliminer. La circulation se fait à travers des vaisseaux, qui jouent le même rôle que les vaisseaux sanguins d'un animal, constitués d'une structure de cellules mortes vidées de leur protoplasme. Ces vaisseaux forment des conduits continus d'un diamètre compris entre 20 et 400 micromètres selon les plantes. "

Extrait de [1]

L'effet de la capillarité dans la montée de la sève n'est pas étudié ici car on peut montrer qu'il n'est pas prépondérant.

Données

Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie de vaporisation de l'eau à 20°C	$\Delta h_{vap} = 2,45\cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Irradiation solaire moyenne au niveau du sol (dans le centre de la France)	$3,4 \text{ kWh}/\text{m}^2/\text{jour}$

Effet de « la poussée atmosphérique »

16. Quelle est la pression $P(h)$ au sommet d'une colonne d'eau liquide statique, supposée incompressible, de hauteur h , de masse volumique ρ , et dont la base est à la pression atmosphérique P_0 ?
17. En déduire la hauteur maximale que peut atteindre la sève en l'assimilant à de l'eau liquide supposée incompressible et statique. Commenter le résultat obtenu au regard de la problématique de l'étude.

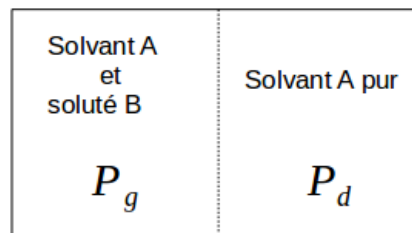
"La concentration de la sève en éléments nutritifs varie au cours du cycle annuel. Certains arbres, comme les érables qui donnent un délicieux sirop, ont, au printemps, une sève dont la concentration en sucre est bien supérieure à celle du sol qui entoure les racines. Or, lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane perméable à l'eau mais imperméable au soluté (comme l'est la paroi des racines), l'eau diffuse de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. Cette diffusion induit une pression, appelée pression osmotique [...]. La pression osmotique de la sève des érables vaut environ 2 atmosphères et permettrait à la sève de s'élever d'à peu près 21 mètres. C'est encore insuffisant, mais la pression osmotique contribue à la montée printanière de la sève, lorsque la sève des racines est concentrée en matières nutritives produites lors de l'été précédent."

Extrait de [1]

Effet de « la pression osmotique »

Cette partie vise à quantifier l'ordre de grandeur de la pression osmotique et son effet sur la montée de la sève. L'étude est réalisée sur le système suivant :

- un récipient, constitué de deux compartiments, de même volume V et à la même température T , séparés par une membrane semi-perméable, perméable au solvant A mais non au soluté B ;
- le compartiment de gauche G contient une solution supposée idéale et celui de droite D le solvant pur.



On rappelle que le potentiel chimique du composant i dans un mélange idéal à la température T et à la pression P s'écrit :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

où $\mu_i^0(T, P)$ représente le potentiel chimique du composant pur pour une température et une pression fixées et x_i sa fraction molaire dans le mélange idéal.

- 18.** Le solvant doit vérifier la condition d'équilibre : $\mu_{A,gauche} = \mu_{A,droite}$. En déduire que les deux compartiments ne peuvent pas être à la même pression si le système est à l'équilibre.

À température constante, pour un corps pur de potentiel chimique μ^0 , de volume molaire v , à la pression P , une variation élémentaire du potentiel chimique s'écrit : $d\mu^0 = v dP$. Le solvant A étant ici de l'eau, supposé incompressible, il vient :

$$\Delta\mu_A^0 = \mu_A^0(T, P_g) - \mu_A^0(T, P_d) = v_A \Delta P = v_A (P_g - P_d).$$

- 19.** En supposant la solution très diluée et le solvant incompressible, montrer que la surpression Π qui s'exerce dans le compartiment de gauche, appelée pression osmotique, est de la forme $\Pi = \frac{RT}{V} n_B$ où n_B est le nombre de moles du soluté B.
- 20.** La sève brute contient en général moins d'un gramme par litre de minéraux divers (ions Na^+ , Cl^- , K^+ , HCO_3^- et parfois des substances organiques). Proposer un ordre de grandeur de la pression osmotique par rapport à l'eau pure de la sève brute en ne tenant compte que des sels minéraux dont l'ordre de grandeur de la masse molaire vaut $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 21.** En déduire de quelle hauteur h_0 la sève brute peut s'élever sous l'effet de la pression osmotique et commenter le résultat obtenu.

L'évaporation comme moteur principal de la montée de la sève

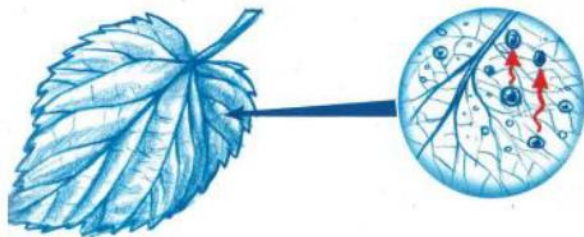
Les feuilles suent

La solution à notre problème provient de ce que la circulation est ouverte : l'eau peut sortir de l'arbre. Le moteur qui fait monter la sève est le soleil. Le courant de sève circule des racines les plus fines jusqu'aux capillaires des feuilles, où plus de 90 pour cent de l'eau de la sève s'évapore. Ainsi, une forêt d'un hectare évapore entre 3000 et 4000 tonnes d'eau par an. Cette évaporation assure la régulation thermique de la plante (l'évaporation refroidit), mais aussi la circulation de la sève.

Grace à la capillarité, l'eau qui s'évapore par les pores de la feuille est remplacée par celle qui est amenée par la sève située plus bas. Cette évaporation tire du liquide vers le haut, car la colonne, ininterrompue depuis les racines se déplace en bloc. [...]



Une lente montée



À quelle vitesse monte la sève ? L'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau provient du rayonnement solaire. On calcule ainsi une vitesse de la sève dans les feuilles de 0,4 millimètre par heure directement proportionnelle au flux solaire. Plus bas, dans le tronc, la propagation dépend essentiellement du diamètre des conduits et de la viscosité de la sève. On obtient des vitesses de

l'ordre de quelques mètres par heure. Encore plus bas, pour pénétrer dans les racines, l'eau doit traverser la paroi des cellules des racines dont l'épaisseur est d'environ 10 nanomètres. Cette diffusion, relativement lente, se fait à des vitesses de l'ordre de 0,04 millimètre par heure. Or, les quantités d'eau qui traversent les racines, le tronc et les feuilles sont identiques, car le débit se conserve. Comme le débit est le produit de la vitesse par la surface, plus la vitesse est faible, plus la surface doit être importante. Ainsi, pour conserver le débit, la surface des feuilles doit être environ 2500 fois supérieure à celle du tronc et les racines doivent avoir une surface dix fois plus grande encore. En regardant un arbre, il faut donc imaginer que son réseau de racines est bien plus développé que son feuillage visible ! Dans les racines, la plus grande partie de cette surface résulte de la présence d'innombrables radicelles.

Extrait de [1]

22. Comparer l'énergie nécessaire à l'évaporation journalière d'eau d'un hectare ($10\,000\text{ m}^2$) de forêt avec l'énergie solaire journalière reçue sur cette même surface. Commenter le résultat obtenu.
23. Estimer la surface du feuillage, présent sur un hectare de forêt, où se produit l'évaporation et en déduire celle du réseau racinaire dans lequel pénètre l'eau. Vous justifierez précisément votre réponse.
24. On pourrait supposer que le débit d'eau ascendant est intégralement évaporé. Est-ce cohérent avec l'affirmation suivante du texte ci-dessus : "Pour conserver le débit massique (ou volumique), la surface des feuilles doit être environ 2500 fois supérieure à celle du tronc et les racines doivent avoir une surface dix fois plus grande encore" ?

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.

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

ANNEXE à compléter et à rendre avec la copie

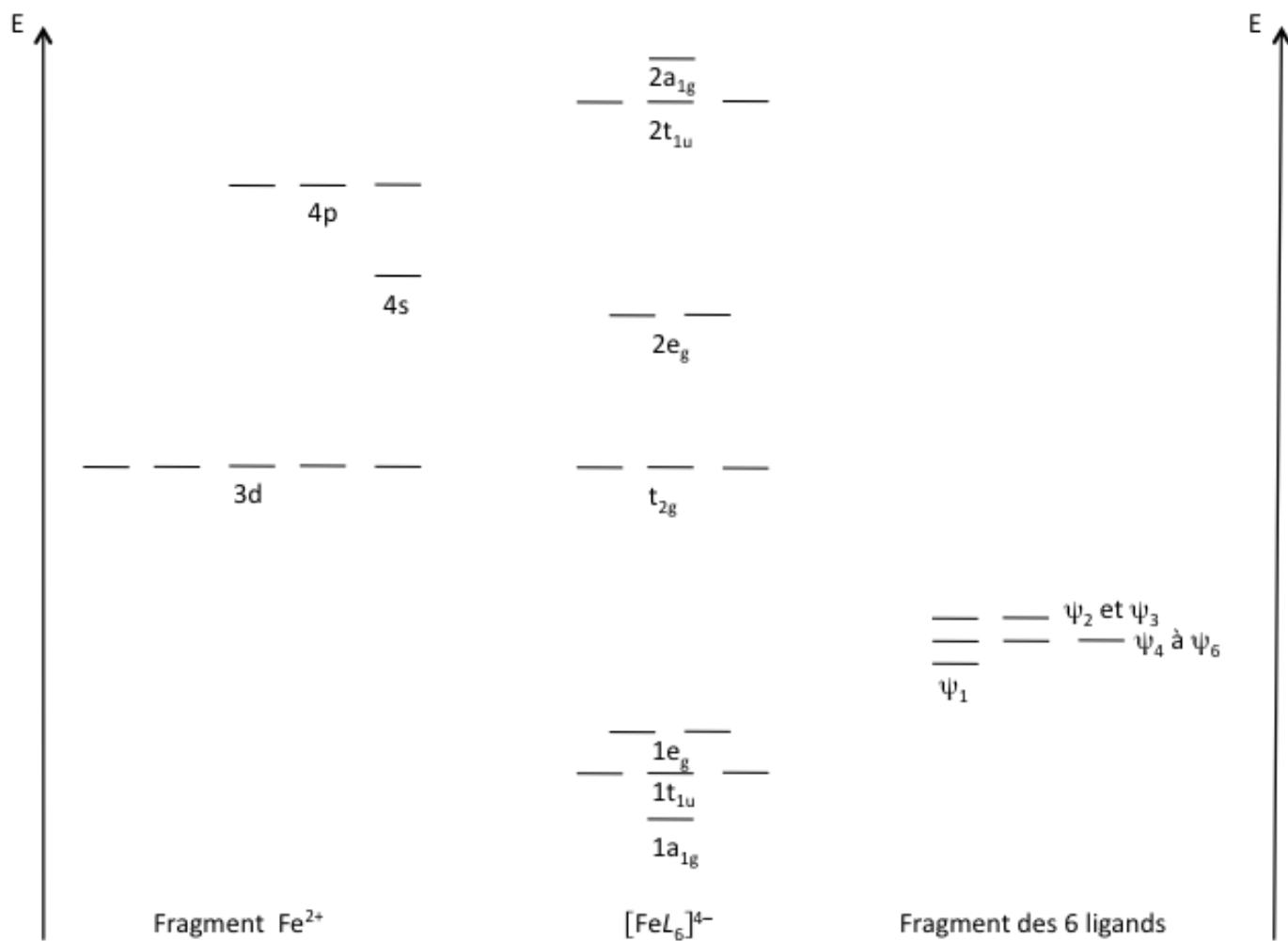


Figure 19 : diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[FeL_6]^{4-}$ où L^- est un ligand σ -donneur

