SwissChO

2015

Examen Théorique

Examen Théorique Final

SwissChO 2015

Instructions:

- Ecrivez votre nom sur chaque feuille et numérotez les toutes.
- Vous disposez de 3 heures pour résoudre l'examen. Ne commencez que lorsque le signal **START** vous sera donné.
- Résolvez chaque problème sur une feuille différente.
- Indiquez précisément le détail de chaque calcul.
- Une fois l'examen terminé, placez vos feuilles de réponses dans l'enveloppe ; ne la scellez pas.
- Vous devez interrompre votre travail immédiatement lorsque le signal **STOP** vous sera donné.
- Ne quittez votre place de travail qu'une fois que l'autorisation vous en sera donnée.
- Il ne est pas prévu que vous pouvez résoudre toutes les problèmes dans le temps disponible.
- L'examen comporte 23 pages.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

Constantes et formules.

Constante d'Avogadro	N_A = 6.022 10^{23} mol^{-1}	Loi des gaz parfaits	pV = nRT
Constante des gaz parfaits	R = 8.314 $J \cdot K^{-1} mol^{-1}$	Enthalpie libre de Gibbs	G = H - TS
Constante de Faraday	F = 96485 $C \cdot mol^{-1}$	$\Delta G° = -RT\ln K = -zFE$	
Constante de Planck	h = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s	Equation de Nernst	$E = E° + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$
Vitesse de la lumière	c = 3.000 10^8 m/s	Energie d'un photon	$E = h\nu = hc/\lambda$
Température	O°C = 273.15 K	Loi de Lambert-Beer	$A = \log(I_o/I) = \varepsilon \cdot c \cdot L$

Pour le calcul des constantes d'équilibre, les concentrations sont toujours rapportées à la concentration standard de 1 mol/dm^3. Lors de l'examen, considérez tous les gaz comme des gaz parfaits.

Tableau périodique des éléments comprenant les masses atomiques relatives.

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Exercice 1 – Équilibres 4 p

Le transport des gaz est une des fonctions les plus importantes du système sanguin humain. Ce système permet d'acheminer l'oxygène aux cellules et de transporter le dioxyde de carbone qui y a été généré aux poumons, où a lieu l'échange avec l'air inspiré. La teneur en dioxyde de carbone influence fortement le pH du sang. Dans la littérature, deux valeurs sont souvent données pour le pH du sang humain : 7.40 et 7.37.

a) Déterminez laquelle de ces valeurs correspond au sang riche en oxygène et laquelle au sang pauvre en oxygène. Expliquez votre choix.

Le pH sanguin est régulé par effet tampon selon les équilibres suivants :

(1) $CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{2(aq)}$ *
(2) $CO_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$ $K_2 = c(H_2CO_3)/c(CO_{2(aq)}) = 4.68 \cdot 10^{-3}$
(3) $H_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ $pK_a = 3.77$

La mise en place de l'équilibre (2) est cinétiquement inhibée et se déroule beaucoup plus lentement que pour les équilibres (1) et (3). Les cellules contournent ce problème en transformant le CO_2 dissout directement en HCO_3^- à l'aide de l'enzyme carboanhydrase :

(4) $CO_{2(aq)} + 2\ H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ K_4

b) Calculez K_4. (*L'eau peut être négligée*)

Dans un échantillon de sang au pH = 7.40, la concentration $c(HCO_3^-) = 24.0$ mmol/L a été déterminée.

c) Déterminez la concentration $c(CO_{2(aq)})$ du même échantillon de sang à l'équilibre.
(Si vous n'avez pas résolu b), utilisez pour cette question et la suivante $K_4 = 8.7 \cdot 10^{-7}$.)

d) Déterminez la pression partielle de CO_2 qui règne au milieu d'un poumon.
(Si vous n'avez pas résolu c), utilisez $c(CO_{2(aq)}) = 2$ mmol/L pour le sang au pH = 7.40.)

**Vous pouvez utiliser la loi d'Henry avec $K_H = 3.40\ 10^{-2}$ mol / (L atm)*

Exercice 2 – Complexes 10 p

Depuis quelques années, les halogénures de platine et leur synthèse sont l'objet d'intenses recherches.
En partant du complexe ionique $[PtBr_6]^{2-}$, on peut remplacer l'un après l'autre les ligands de brome par de ligands de chlore. Ce faisant, les complexes $[PtBr_5Cl]^{2-}$, $[PtBr_4Cl_2]^{2-}$, $[PtBr_3Cl_3]^{2-}$, $[PtBr_4Cl_2]^{2-}$, $[PtBr_5Cl]^{2-}$ et $[PtCl_6]^{2-}$ sont formés successivement.

a) Certains de ces complexes peuvent être présents sous différents stéréoisomères. Dessinez-les.

b) Lesquels de ces complexes sont chiraux ?

c) Déterminez le nombre d'oxydation de Pt dans $[PtBr_6]^{2-}$ et donnez la configuration électronique des orbitales 5d, 6s et 6p de Pt pour ce nombre d'oxydation.

Les liaisons entre un centre métallique et ses ligands sont souvent appelées liaisons covalentes datives parce qu'elles se forment entre des orbitales occupées des ligands et les orbitales non-occupées du centre métallique.
On peut remarquer que de nombreux complexes sont particulièrement stables quand toutes les orbitales de la couche de valence du métal, c'est-à-dire (n-1)d, ns et np, contiennent chacune deux électrons. À ce moment, N électrons sont présents dans la couche de valence et on parle de la règle des N électrons (par analogie à la règle de l'octet quand un atome n'a pas d'électrons d).

d) Quelle est la valeur de N ?

e) Est-ce que les halogénures de platine ci-dessus satisfont la règle des N électrons ?

Les carbonyles de métaux sont des complexes de métaux de transitions avec, pour ligands, des monoxydes de carbone. Les carbonyles de fer en sont un exemple et peuvent être synthétisés par réaction de CO avec de la poudre de fer :

$$\mathrm{Fe} + n\ \mathrm{CO} \longrightarrow [\mathrm{Fe(CO)_n}]$$

f) Déterminez la valeur de n pour laquelle la règle des N électrons est satisfaite.

g) Dessinez la structure spatiale de ce complexe.

Si on irradie ce complexe $[Fe(CO)_n]$ avec de la lumière ultraviolette, il dimérise pour former le complexe binucléaire $[(CO)_3Fe\text{-}\mu(CO)_3\text{-}Fe(CO)_3]$ et un gaz. « $\mu(CO)_3$ » signifie que trois ligands CO sont pontants, c'est-à-dire qu'ils sont partagés par les deux centres métalliques.

h) Formulez l'équation de cette réaction.

i) Dessinez la structure de $[(CO)_3Fe\text{-}\mu(CO)_3\text{-}Fe(CO)_3]$.

Exercice 3 – L'oscillateur harmonique 9p

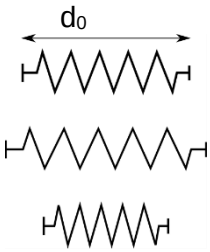
Dans la vie de tous les jours, la plupart des phénomènes que nous observons peuvent être expliquées par la mécanique classique. Cependant, lorsque nous observons des objets à une échelle microscopique, nous avons besoin de la mécanique quantique, qui considère que l'énergie peut être quantifiée.

L'exemple le plus simple pour illustrer cette différence est l'oscillateur harmonique dans une dimension. L'énergie d'un oscillateur harmonique augmente quadratiquement quand une de ses coordonnées est déplacée d'une distance x de la distance d'équilibre d_0 (pour laquelle $x = 0$):

$$\boxed{V(x) = kx^2 \quad k > 0}$$

k est une constante spécifique au système étudié.

En mécanique classique, les ressorts peuvent être décrits assez précisément par un tel oscillateur harmonique (voir le schéma ci-dessous). En mécanique quantique, les oscillateurs harmoniques permettent une description raisonnable des liaisons chimiques pour de petites déviations des longueurs de liaison.



$x = 0$

$x > 0$

$x < 0$

Pour un ressort classique, toutes les déviations x sont permises et, en conséquence, toutes les énergies $E_{pot} > 0$ sont atteignables.
Ce n'est pas le cas pour un oscillateur en mécanique quantique, où seulement certains niveaux d'énergie sont permis ; c'est pourquoi on dit que l'énergie est quantifiée.
Les niveaux d'énergie E_n d'un oscillateur harmonique sont dénotés par $n = 0,1,2,3,\ldots$ et peuvent être obtenus analytiquement (après une longue dérivation). Ils sont donnés par la formule suivante :

$$E_n = h\upsilon\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

où h est la constante de Planck et υ est spécifique au système étudié.

Dans le cas d'une liaison covalente, ces niveaux d'énergie correspondent à l'état vibrationnel de la liaison et dépendent principalement des éléments qu'elle implique.

a) Dessinez un croquis de la fonction V(x) et représentez-y les énergies E_0, E_1, E_2, E_3 et E_4 par des lignes horizontales.

b) Un oscillateur harmonique quantique aura toujours une énergie différente de zéro, même à $T = 0$ K. On appelle cette énergie « énergie du point zéro ». Donnez une expression l'énergie du point zéro de l'oscillateur harmonique.

Comme mentionné plus haut, les liaisons covalentes peuvent être décrites par un oscillateur harmonique quantique. Le niveau énergétique *n* d'une liaison peut être excité au niveau *n*+1 par absorption d'un photon de longueur d'onde correcte.

c) La vibration de Cl_2 a été mesurée à $\upsilon = 1.678 \cdot 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$. Quels sont la longueur d'onde λ (en nm) et le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (en cm^{-1}) du photon absorbé pour la transition du niveau *n* au niveau *n*+1 ?

À une température donnée $T > 0$ K, il y a suffisamment d'énergie pour qu'un système occupe de temps à autre un état vibrationnel excité ($n > 0$). Il est parfois utile de prédire l'occupation des différents niveaux d'énergie pour mieux comprendre la réactivité de certaines molécules.

L'occupation d'un niveau d'énergie (c'est-à-dire la probabilité que le système occupe ce niveau) est obtenue à l'aide de la formule

$$p_m = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{E_m}{k_\mathrm{B}T}}}{Q}$$

avec

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{E_n}{k_\mathrm{B}T}}$$

$k_B = R/N_A$ est la constante de Boltzmann et la formule pour E_n a été donnée plus haut.

d) Sachant que

$$a^{b \cdot c} = (a^b)^c$$

et que

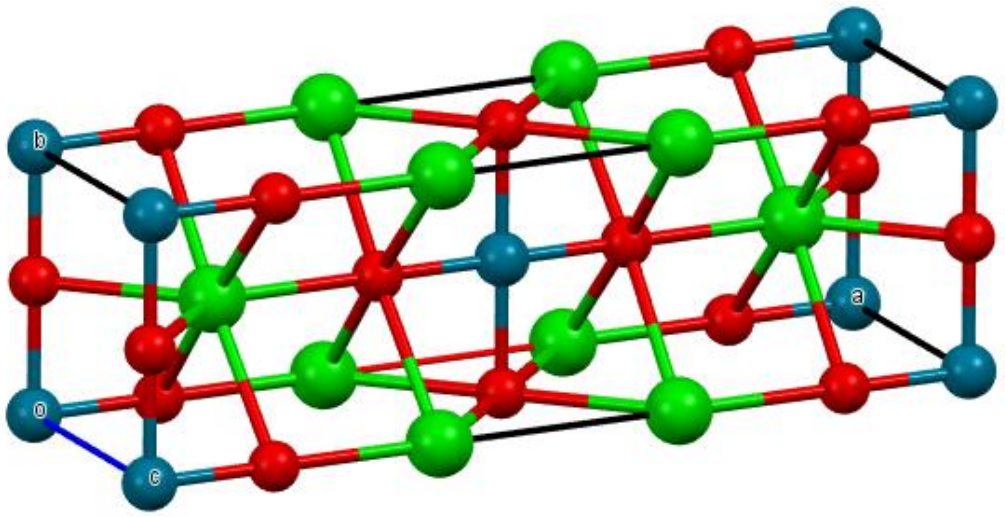
$$\sum_{n=0}^{\infty} a \cdot b^n = \frac{a}{1-b} \qquad \text{si} \quad 0 < b < 1,$$

simplifiez la formule pour *Q* (l'expression ne doit contenir aucune somme).

e) À l'aide de cette formule, calculez la probabilité que Cl_2 n'occupe pas le niveau d'énergie fondamental (*n*=0) à *T* = 273 K.

Exercice 4 – Cristallographie 7p

L'analyse de masse d'un cristal de synthèse a délivré la formule élémentaire Ba_2PdO_3. Sa structure cristalline est représentée ci-dessous. 0 dénote l'origine du système de coordonnées et *a*, *b* et *c* sont les paramètres cristallins des axes correspondants.



Les valeurs suivantes ont été mesurées :

a	13.335 Å
b	4.08 Å
c	3.8362 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

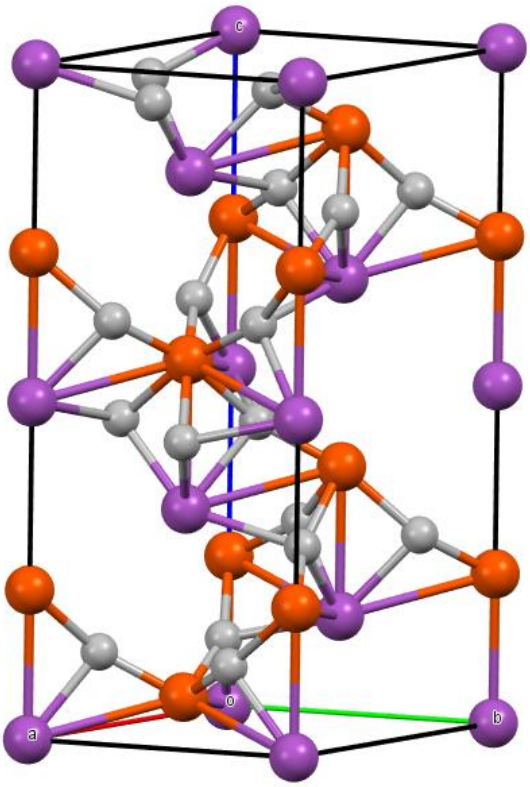
a) Identifiez quels éléments (Ba, Pd et O) sont représentés par quelle couleur (rouge, bleu et vert) dans l'image ci-dessus. Expliquez votre réponse.

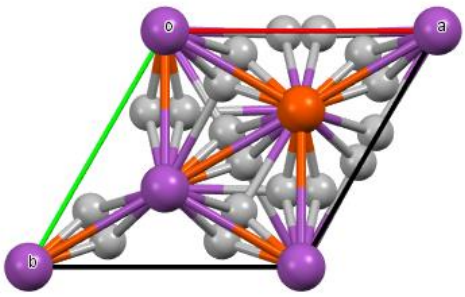
b) Déterminez le système cristallin et le centrage (p.ex. face centrée etc.)

c) Calculez la densité du cristal.

L'image de la page suivante montre la structure cristalline de $BiFeO_3$. Les atomes de bismuth sont violets, ceux de fer sont rouges et ceux d'oxygène sont gris. Les paramètres suivants ont été mesurés :

a	5.5877 Å
b	5.5877 Å
c	13.867 Å
α	90°
β	90°
γ	120°





d) Déterminez la densité de $BiFeO_3$.

Exercice 5 - Thermodynamique 12p

Nous considérons la réaction suivante :

$$HNO_2(g) \leftrightarrow NO(g) + HNO_3(g) + H_2O(g)$$

Tous les gaz sont traités comme gaz parfaits. Le tableau en bas de cette page contient les données thermodynamiques de ces gaz. Le signe ° indique qu'elles correspondent aux conditions standards (1 bar, 298.15 K).

a) Équilibrez la réaction ci-dessus (stœchiométrie) et indiquez les nombres d'oxydation de tous les atomes. Quel est le type de la réaction ? Dessinez les géométries de HNO_2 et HNO_3 selon le modèle VSEPR.

b) De quel côté se déplace l'équilibre si
- la pression augmente ?
- la température augmente ?
- on ajoute du HNO_2 ?
- on enlève un peu de H_2O du mélange de gaz ?

c) Calculez la constante d'équilibre K° à température ambiante et à 500 K.

d) Quelle est l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de NO en ses éléments selon $2\ NO \rightarrow O_2 + N_2$? Quelle influence a cette décomposition sur la réaction décrite plus haut ?

e) Il y a 6.0 g de NO gazeux à température ambiante et pression de 1 bar. Quel est le volume du NO ?

La relation entre l'énergie interne U et l'enthalpie H est $H = U + pV$, et en notation différentielle, $dH = dU + p\,dV + V\,dp$. La pression sera de p = 1 bar pour la question suivante. De plus, $\Delta Q = n\,C_p\,\Delta T$.

f) Nous chauffons le gaz de e) dans un procédé isobare avec une puissance de 10 W pendant 10 s. Quelle est la différence d'énergie interne ΔU ?

	$\Delta_f H°$ [kJ mol^{-1}]	S° [kJ mol^{-1} K^{-1}]	C_p [kJ mol^{-1} K^{-1}]
HNO_2	-79.5	254.1	
NO	91.3	210.8	29.9
HNO_3	-133.9	266.9	
H_2O	-241.8	188.8	

Exercice 6- Électrochimie 7p

6.1
Une solution **A** de pH = 4 contient des ions Mn^{2+} (c = 0.01 mol/L) ainsi que des ions MnO_4^- (c = 0.004 mol/L). On y insère une électrode de platine et cette solution constitue la demi-pile **A**.

La solution basique **B** contient du chromate de potassium (c = $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L) au-dessus d'une couche de Ag_2CrO_4. On y insère une électrode d'argent pour former la demi-pile **B**.

Les demi-piles sont reliées par un pont salin et on mesure une tension de 0.573 V à 25°C.

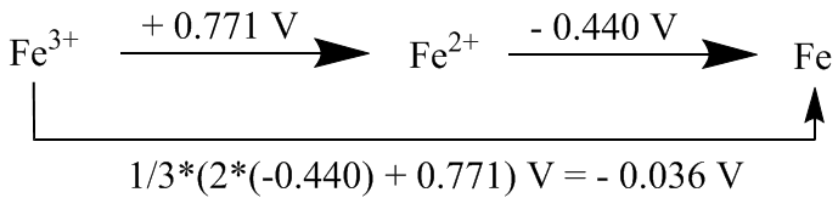
$E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1.491 V $E°(Ag^+/Ag)$ = 0.800 V

a) Quel est le potentiel de la demi-pile **B** ?

b) Calculez le produit de solubilité du chromate d'argent.

6.2
Il est parfois difficile de mesurer le potentiel d'une paire redox pour les éléments présents sous plusieurs nombres d'oxydation. Dans ce cas, il est possible de déterminer, à partir de deux potentiels E°, un troisième potentiel E° à l'aide de l'enthalpie de réaction ΔG^o. (Les potentiels standards ne sont pas additifs, contrairement aux enthalpies de réaction)

On peut représenter ceci visuellement dans un diagramme de Latimer. Un exemple est donné ci-dessous pour Fe^{3+}, Fe^{2+} et Fe.



Le manganèse est un des éléments que l'on trouve souvent sous différents nombres d'oxydation. Dans les tables de potentiels redox, on peut lire:

$E°(Mn^{2+}/ Mn)$ = - 1.181 V ($Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$)

$E°(MnO_4^-/ MnO_2)$ = 1.679 V ($MnO_4^- + 4\ H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6\ H_2O$)

$E°(MnO_4^-/ MnO_4^{2-})$ = 0.564 V

$E°(MnO_4^-/ Mn^{2+})$ = 1.491 V

c) Déterminez $E°(MnO_2/Mn^{2+})$ et $E°(MnO_4^{2-} /MnO_2)$ à l'aide d'un diagramme de Latimer.

Exercice 7 11p

Oxydes de brome

Lors de l'ozonolyse d'une solution de brome dans du trichlorofluorométhane à -78 °C, un oxyde de brome **A** de couleur jaune-orange se forme. En chauffant **A** de -78 °C à -5 °C, de l'oxygène est libéré et deux autres oxydes de brome se forment : **B**, de couleur jaune doré, et **C**, de couleur brun foncé.
La formule générale des oxydes de brome est Br_xO_y**.**

a) Quel est le nombre d'oxydation du brome dans Br_xO_y, en fonction de x et y ?

La réaction de ces oxydes avec des ions iodure en solution acide est utile pour leur analyse:

$$Br_xO_y + (2y + x)\ I^- + c\ H^+ \rightarrow d\ Br^- + e\ I_2 + f\ H_2O$$

b) Déterminez les coefficients stœchiométriques c à f, également en fonction de x et y.

La quantité d'iode produit par cette réaction peut être déterminée par titrage au thiosulfate (c = 0.065 mol/L) et la quantité de bromure par titrage au nitrate d'argent (c = 0.020 mol/L). Les résultats des titrages sont les suivants :

	V (en ml) de thiosulfate c = 0.065 M	V (en ml) de nitrate d'argent c = 0.020 M
Oxyde **A**	10.3	6.7
Oxyde **B**	17.7	14.4
Oxyde **C**	8.74	14.2

c) Donnez les équations des réactions qui se produisent durant les titrages.

d) Calculez, pour chacun des oxydes **A**, **B** et **C**, la quantité (en mol) de bromure produit et d'iodure consommé par la réaction ci-dessus.
- À l'aide de ces valeurs, calculez les valeurs x et y correspondantes.
- Déterminez ensuite les formules des oxydes **A**, **B** et **C**.

e) Donnez les équations des réactions de **A**, **B** et **C** avec l'iodure en utilisant vos résultats de la question précédente. Les coefficients n'ont pas besoin d'être des entiers.

f) Dessinez des structures de Lewis des oxydes de brome **A**, **B** et **C** (si plusieurs formes de résonance sont possibles, l'une d'entre elles sera suffisante). *Conseil* : il peut être utile de substituer les atomes d'hydrogènes des acides composés de brome et d'oxygène correspondants.

Exercice 8 – Cinétique 7p

Le radical OH joue un rôle important dans la chimie atmosphérique. Il est en effet plutôt instable et réagit facilement avec de nombreuses substances présentes dans l'atmosphère, entre autres de nombreux polluants. Pour cette raison, il est souvent surnommé « agent nettoyant de la troposphère ».
Le radical OH peut aussi réagir avec O_2 pour former un autre radical, HO_3. La réaction de OH avec O_2 a été étudiée et le mécanisme suivant a été proposé :

1) $OH + O_2 \xrightarrow{k_1} HO_3^*$

2) $HO_3^* \xrightarrow{k_2} OH + O_2$

3) $HO_3^* + N_2 \xrightarrow{k_3} HO_3 + N_2$

Dans ces équations, HO_3^* représente un état excité de HO_3. Dans cet exercice, considérez HO_3^* et HO_3 comme deux composés chimiques différents.

a) Écrivez la loi de vitesse de chacune des réactions élémentaires ci-dessus.

En principe, la loi de vitesse pour la troisième réaction élémentaire nous suffit pour déterminer la vitesse à laquelle HO_3 est formé. Cependant, il est difficile de déterminer la concentration $[HO_3^*]$ et nous préférons exprimer la vitesse de formation de HO_3 comme fonction de [OH], $[O_2]$ et $[N_2]$.

Pour ce faire, nous pouvons utiliser l'approximation des états quasi stationnaires (steady-state approximation). Cette approximation considère que la concentration de l'intermédiaire, dans notre cas HO_3^*, reste constante au cours de la réaction, c'est-à-dire $\frac{d[HO_3^*]}{dt} = 0$.

b) En utilisant les lois de vitesse trouvées en a), exprimez $\frac{d[HO_3^*]}{dt}$ en fonction des concentrations de OH, O_2, N_2 et HO_3^*.

c) Insérez cette expression dans $\frac{d[HO_3^*]}{dt} = 0$ et trouvez une expression pour $[HO_3^*]$ comme fonction de [OH], $[O_2]$ et $[N_2]$.

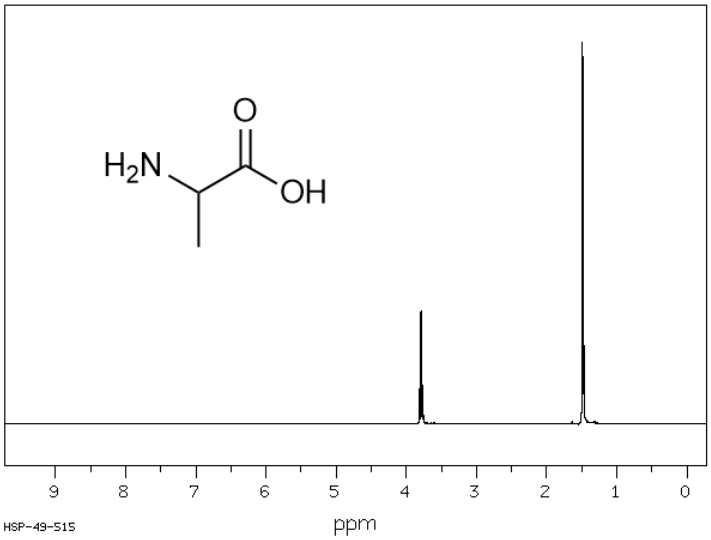
d) Vous pouvez maintenant insérer ceci dans la loi de vitesse de la troisième réaction pour obtenir la vitesse de formation de HO_3.

e) Si nous supposons que k_2 est négligeable, cette expression prend une forme plus simple. Laquelle ?

Exercice 9 - RMN **11p**

L'image ci-dessous montre le spectre ^{1}H-RMN de l'acide aminé alanine dans D_2O. Le signal du solvant a été éliminé. Le rapport des intégrales est 1:3.

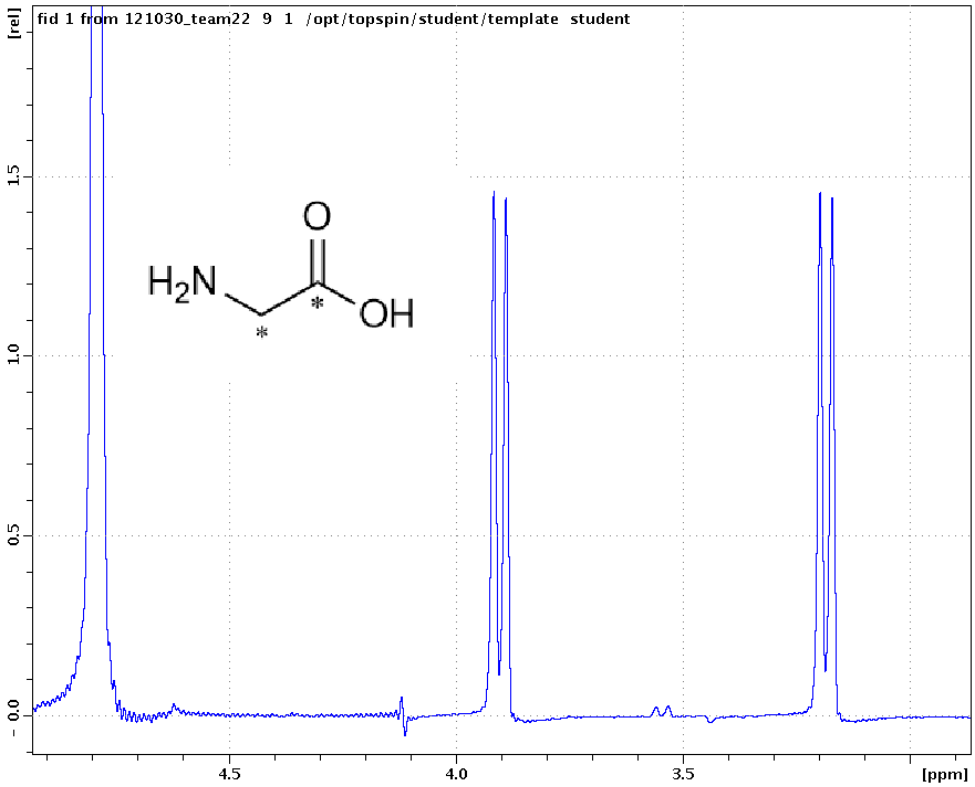
a) Par quels atomes ^{1}H de l'alanine les signaux visibles sont-ils engendrés (avec explication) ?



b) Dans cette image, la forme exacte des signaux n'est pas très visible. Quelle serait leur forme si on agrandissait le spectre entre δ = 1 ppm et δ = 4 ppm ?

c) Si on ne considérait que la formule moléculaire de l'alanine, à combien de signaux s'attendrait-on ? Comment expliques-tu les différences avec le spectre montré ci-dessus ?

Le spectre ^{1}H-RMN ci-dessous est celui de la glycine marquée isotopiquement par ^{13}C (aux atomes marqués par une étoile). Il a été mesuré par un spectromètre RMN 200 MHz. Le signal à 4.8 ppm est celui du solvant D_2O.



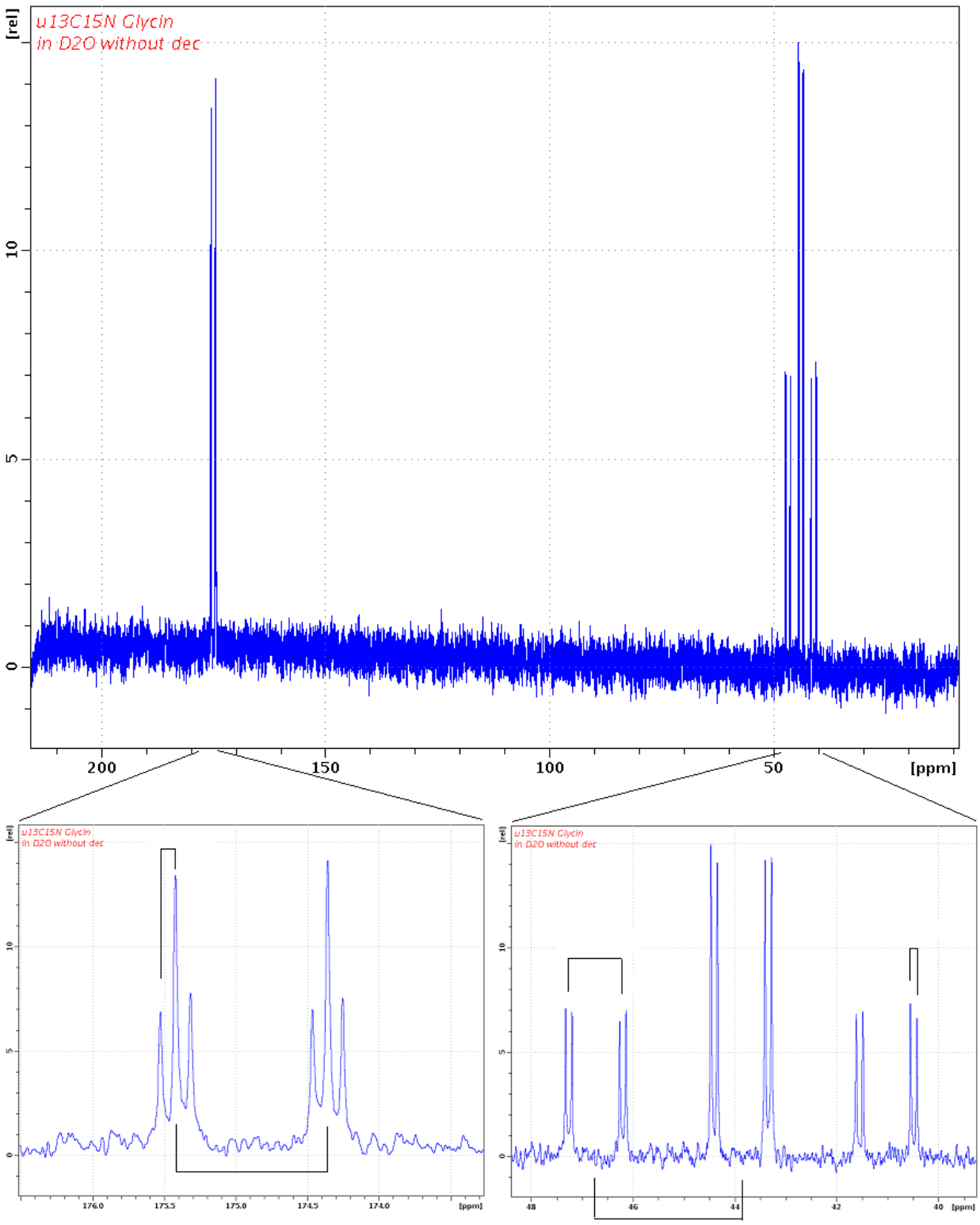
d) Comment expliquez-vous la forme des signaux dans le domaine entre 3.0 et 4.9 ppm ?

e) Déterminez les constantes de couplage et déterminez, avec explication, à quelles paires d'atomes elles correspondent.

Le spectre ^{13}C-RMN sans découplage large bande de la glycine marquée par ^{13}C est visible sur la page suivante. L'azote est aussi marqué isotopiquement par ^{15}N (I = ½).

f) À quels atomes C attribuez-vous les deux signaux? (avec explication)

g) Déterminez les constantes de couplage pour les spectres ci-dessous, et trouvez à quelles paires d'atomes elles correspondent. Pour ce, vous pouvez aussi utiliser les résultats de e).
Prenez note qu'un aimant induisant une fréquence de 200 MHz pour les atomes ^{1}H n'induit que γ_C/γ_H = 50 MHz pour les atomes ^{13}C (γ : rapport gyromagnétique).


u13C15N Glycin
in D2O without dec
[rel]
10
5
0
200
150
100
50
[ppm]
176.0
175.5
175.0
174.5
174.0
48
46
44
42
40

Exercice 10 3p

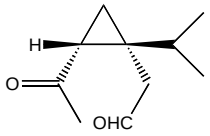
Détermination structurelle
Le thuyène est un composé organique naturel de la famille des monoterpènes présent dans l'huile de nombreuses plantes telles que le thuya occidental. Sa formule brute est $C_{10}H_{16}$.

Que pouvez-vous tirer des informations suivantes à propos de la structure du thuyène ?

• Le thuyène réagit immédiatement avec un équivalent de $KMnO_4$ en solution aqueuse ; la couleur violette disparaît et il se forme un précipité brun. Si on ajoute plus de $KMnO_4$, sa couleur ne disparaît pas.

• L'hydroboration du thuyène produit un alcool $C_{10}H_{18}O$ appelé alcool de thuyyle. Le spectre ^{1}H-RMN de cette substance montre, à d = 3,40 ppm, le signal d'un seul atome H.

• L'ozonolyse du thuyène produit le composé suivant :



a) Dessinez la structure du thuyène et marquez-y les atomes chiraux.

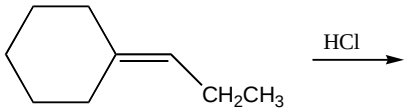
b) Dessinez la structure de l'alcool de thuyyle.

Exercice 11 15p

Quelques réactions organiques

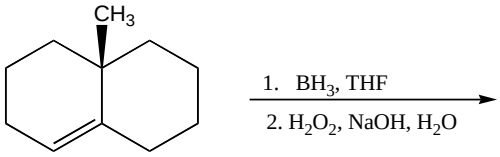
11.1. Déterminez les produits des réactions suivantes en faisant attention à la stéréochimie.

a)



b) cis-2-butène $\xrightarrow{Br_2,\ \text{Excès de } Na^+N_3^-}$

c)

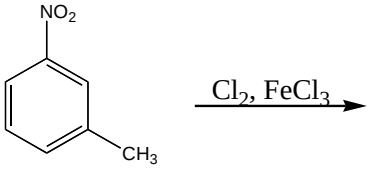


11.2 Dessinez les structures des produits des réactions du 2-méthyl-1-pentène avec les réactifs suivants.

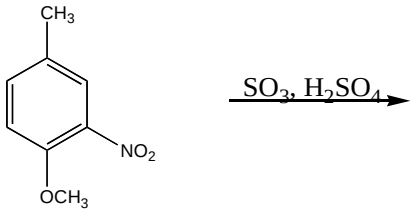
a) D_2, Pd/C
b) HBr + péroxyde
c) OsO_4, puis H_2S
d) Monochlorure d'iode (I-Cl)
e) Acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA)

11.3. Dessinez les structures des produits principaux des réactions suivantes.

a)

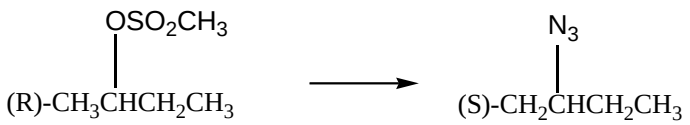


b)

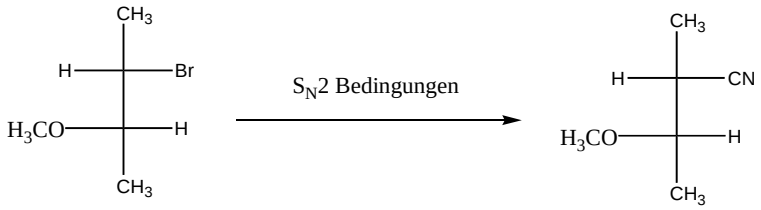


11.4. De quels réactifs avez-vous besoins pour réaliser les réactions suivantes ?

a)



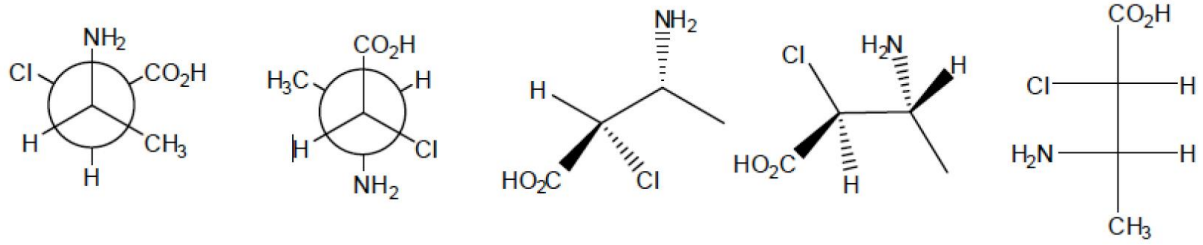
b)



c) $CH_3I \rightarrow CH_3\text{-}S\text{-}CH_3$

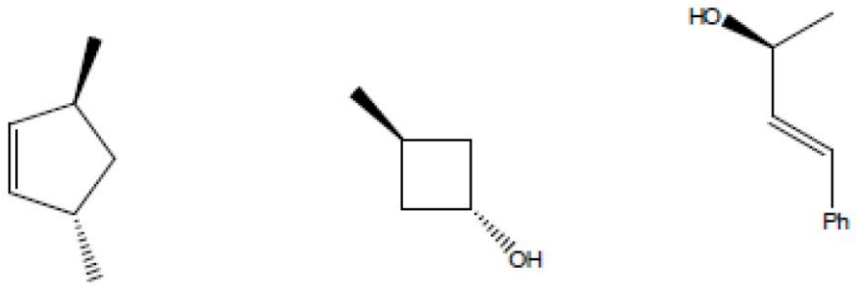
Exercice 12 - Stéréochimie 9p

a) Déterminez, pour chacune des représentations de l'acide 2-chlore-3-aminobutyrique ci-dessous, la configuration absolue des deux atomes C asymétriques d'après les règles CIP. Donnez votre réponse dans la forme (2S, 3R) et marquez clairement la numérotation de la chaine d'atomes de carbone !
Lesquels de ces composés sont énantiomères ?



1 2 3 4 5

Les molécules suivantes sont données :

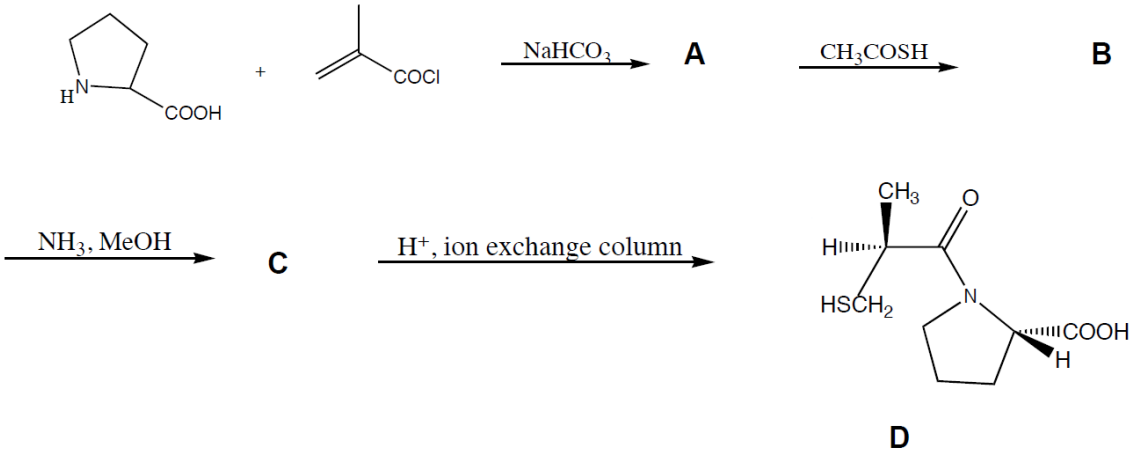


A B C

b) Combien d'autres stéréoisomères existent pour les composés **A** à **C** ?
Dessinez-les en reproduisant leur structure spatiale.

Exercice 13 - Synthèse d'un médicament 5p

Le composé **D** est un médicament contre la pression sanguine et a une structure moléculaire relativement simple. **D** peut être synthétisé de la façon suivante :

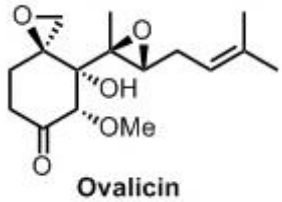


a) Donnez les structures de **A**, **B** et **C.**

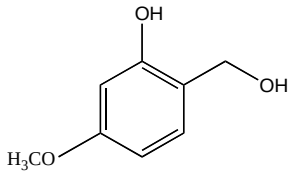
b) Donnez la configuration R/S des atomes C chiraux du composé **D**.

Exercice 14 - Synthèse de l'ovalicine 8p

L'ovalicine est un sesquiterpène qui peut être extrait de cultures du champignon Pseudorotium ovalis Stolk. L'ovalicine a des propriétés antibiotiques, antitumorielles et immunosuppressives et a, pour ces raisons, été beaucoup étudiée depuis quelques décennies. Déjà peu après sa découverte, de nombreuses synthèses de l'ovalicine ont été proposées. La synthèse suivante a été développée en 1984 par Corey (Harvard).

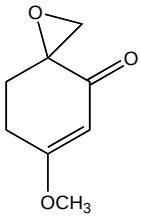


Les structures sont représentées sans détails stéréochimiques.



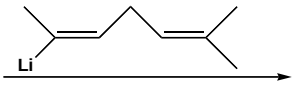
$\xrightarrow{NaIO_4}$ **B**, B est un dérivé du cyclohexadiène et contient les groupes fonctionnels suivants : un groupe cétone, un époxyde et un groupe méthoxy.

B $\xrightarrow{+"H_2"/Kat.}$



C

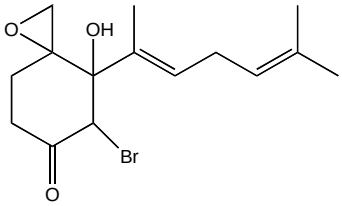
$\xrightarrow{}$



D

$\xrightarrow{\text{N-Bromsuccinimid/Methanol}}$ **E** , un α-bromocétal produit par réaction au niveau de la double liaison du cycle.

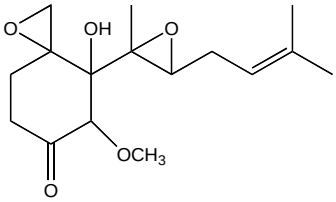
E $\xrightarrow{H_2O,\ \Delta}$



F

F $\xrightarrow{HONH_2 \cdot HCl}$ **G**, une oxime $\xrightarrow[-HBr]{CH_3OH}$ **H**

$\xrightarrow{\text{Hydrolyse}}$ **I** $\xrightarrow{\text{tert. Butylhydroperoxid/ Kat}}$



Ovalicine

Donnez les structures (sans stéréochimie) de **B, D, E, G, H** et **I**.