Problème 1. Phosphure de bore 8 p

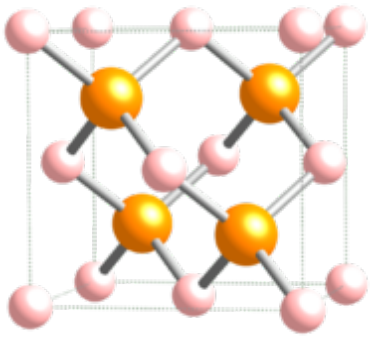
Le phosphure de bore, de formule BP, est un excellent matériau de revêtement céramique, car il est très dur et résistant à l'usure. On l'emploie dans les appareils de forage et de perçage. De plus, c'est un semi-conducteur qui permet de réaliser des LED spéciales. Il est formé par réaction de bromure de bore BBr_3 et de tribromure de phosphore PBr_3 dans une atmosphère de gaz hydrogène H_2 portée à 750°C.

a) Etablir la réaction de synthèse de BP

b) Combien y a-t-il d'unité BP dans la cellule élémentaire cubique représentée ci-contre ?

c) Calculer la densité de BP, en sachant que l'arête du cube de la cellule élémentaire mesure 478 pm.

d) Calculer la distance entre un atome de bore B et le prochain atome P, en notant que les atomes B sont colorés en jaune et qu'ils sont au centre d'un tétraèdre



L'équation de Born-Landé suivante donne l'énergie de réseau E_r d'un cristal comme BP.

$$E_r = -f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ \; r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Le facteur fe^2 vaut 1390, si les rayons des ions r_+ et r_- sont exprimés en unités Angström Å.
Et : 1 Å = 10^{-10} m.
Le facteur A est une constante dite de Madelung valant 1.638. L'exposant n vaut 7.
Les charges des ions Z_+ et Z_- sont des nombres entiers.

e) Calculer l'énergie de réseau de BP.

f) Le tableau suivant donne la vitesse r de la réaction de synthèse de BP à 800°C, à partir d'un mélange gazeux de PBr_3, BBr_3 et H_2, avec différentes concentrations -

c(BBr_3) mol/L	c(PBr_3) mol/L	c(H_2) mol/L	r mol/s
2.25 10^{-6}	9.00 10^{-6}	0.070	4.60 10^{-8}
4.50 10^{-6}	9.00 10^{-6}	0.070	9.20 10^{-8}
2.25 10^{-6}	4.50 10^{-6}	0.070	2.30 10^{-8}
2.25 10^{-6}	9,00 10^{-6}	0.035	4.60 10^{-8}

Etablir la loi cinétique exprimant la vitesse r de la réaction en fonction des concentrations.

Problème 2. Structure du coniférol. **7 p.**

Le coniférol $C_{10}H_{12}O_3$ est insoluble dans l'eau et dans les solutions de $NaHCO_3$.

Il réagit avec le brome en formant **A**, de formule $C_{10}H_{12}O_3Br_2$.

L'ozonolyse réductrice du coniférol fournit la vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldehyde) plus un composé **B** de formule $C_2H_4O_2$

Le coniférol réagit avec le chlorure de benzoyle C_6H_5COCl en présence de base pour former **C**, qui est insoluble dans NaOH dilué, mais qui décolore $KMnO_4$.

Sachant que HI chauffé transforme les ethers ArOR en ArOH et RI, le coniférol est ainsi transformé en **D** ($C_9H_9O_2I$) et en ArOH.

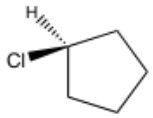
Le coniférol réagit avec une solution basique de CH_3I, et forme **E** ($C_{11}H_{14}O_3$) qui décolore Br_2, et n'est pas soluble dans les bases fortes.

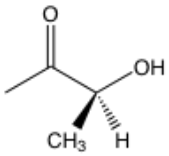
Le spectre NMR du coniférol montre les pics suivants : δ : 2.58 t (1H) ; 3.8 s (3H) ; 4.36 m (2H) ; 5.71 s (1H) ; 6.14 m (1H) ; 6.37 d (1H) ; 6.86 s (1H) ; 6.94 d (1H) ; 7.20 d (1H). Les pics 2.58 et 5.71 disparaissent par agitation avec D_2O.

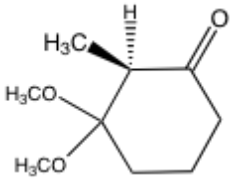
a) Dessiner la structure du coniférol et des dérivés **A, B, C, D** et **E**.
b) Dessiner les projections de Fischer de tous les stéréoisomères de A, en désignant chaque atome chiral par R ou S.

Problème 3. Stéréochimie **10 p.**

3.1. Déterminer la configuration (R ou S) des centres de chiralité des molécules suivantes.

a) 

b) 

c) 

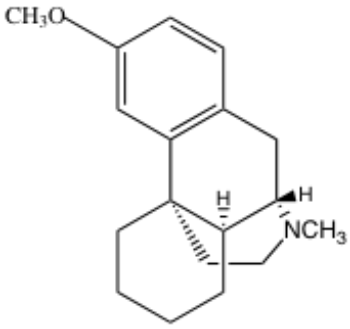
3.2.. Dessiner la structure dans l'espace des 3 molécules suivantes, en respectant la configuration des centres de chiralité.

a) (2R, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane

b) (S)-1,1,2-triméthylcyclopropane

c) (1R,2R.3S)-1,2-dichloro-3-éthylcyclohexane

3.3. Le terme de morphane désigne une classe de molécules chirales, aussi connues sous le nom d'alcaloïdes de la morphine. Les énantiomères (+) et (-) ont des propriétés physiologiques très différentes. Les combinaisons (-), comme le morphinane, sont des analgésiques narcotiques, et les (+) des médicaments contre la toux. L'un d'entre eux est le dextromorphane, dessiné ci-contre.



a) Localisez et identifiez les centres de chiralité du dextromorphane

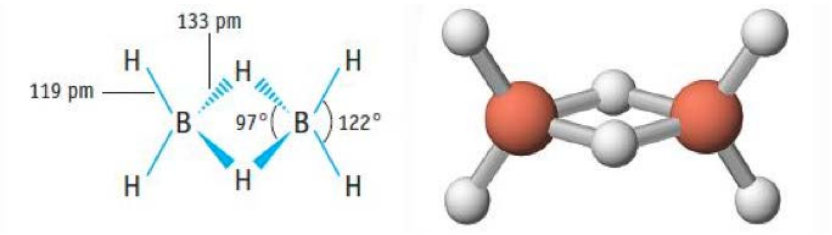
b) Dessiner l'énantiomère du dextromorphane

c) Définir la configuration absolue des centres de chiralité, pour autant que vous puissiez le faire, ce qui ne va pas de soi.

Problème 4 – Chimie du Bore. **12 p**

4. 1. Structure des boranes.

Les boranes sont des molécules B_xH_y dont on connaît une vingtaine de membres, grâce aux travaux d'Alfred Stock (1876 – 1946). Ils sont caractérisés par des liaisons à 1 seul électron entre B et H. Le plus simple d'entre eux est B_2H_6, appelé aussi diborane. Les deux atomes H centraux sont tenus aux deux atomes B voisins par des liaisons à 1 seul électron.



a) Etablir la formule moléculaire des deux boranes **A** et **B** suivants

	Etat à 25°C et 1 bar	% masse de Bore	Masse molaire
A	liquide	84.4 %	64.05
B	solide	88.5.%	122.2

Walter Lipscomb, Prix Nobel 1976, a établi que tous les atomes B ont au moins une covalence normale (à 2 électrons) vers un atome H. Mais la structure des boranes peut se décrire en utilisant la terminologie **STYX.**

S est le nombre de ponts B-H-B
T est le nombre de groupes B-B-B
Y est le nombres de groupes B-B
X est le nombre de goupes BH_2.

Ex. : Le nombre STYX de B_2H_6 est 2002.

b) Dessiner la structure du tétraborane B_4H_{10}, dont le nombre STYX est 4012.

Il existe une molécule B_4CCl_6O, dont 1 atome B est tétraédrique et les trois autres sont au centre d'un triangle. Et il y a une liaison multiple CO.

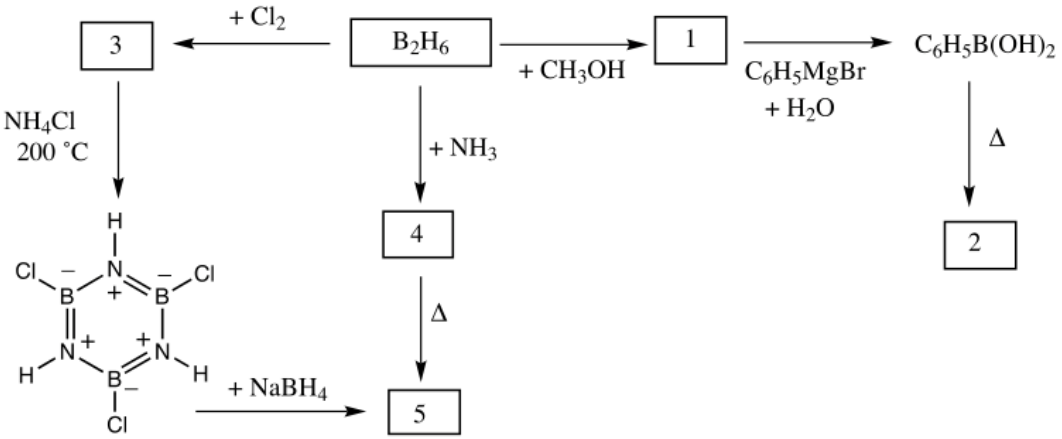
c) Dessiner la structure de cette molécule

4.2. Thermochimie des composés du Bore.

B_2Cl_4 se forme par la réaction suivante : $2\ BCl_3 \rightarrow B_2Cl_4 + Cl_2$
Déterminer l'énergie de disociation de la liaison B-B dans la molécule B_2Cl_4 en combinant les données suivantes.

Enthalpie de formation de BCl_3 : - 403 kJ/mol
Enthalpie de formation de B_2Cl_4 : - 489 kJ/mol
Enthalpie de dissociation de la liaison B-Cl : 443 kJ/mol
Enthalpie de dissociation de la liaison Cl-Cl : 242 kJ/mol

4.3. Chimie du diborane B_2H_6.



Etablir la structure de tous les composés numérotés de 1 à 5.

N.B.
1) Le composé **2** se forme par perte d'eau.
2) Lorsqu'on dissout 0.312 g de **2** dans 25 g de benzène, le point de fusion du benzène chute de 0.205°C. On peut calculer la masse molaire de **2** en utilisant le fait que, selon la loi fondamentale de la cryoscopie, lorsqu'on dissout *x* mole de soluté dans 1 kg de benzène, la température de fusion du benzène chute de : $\Delta T = x \cdot 5.12$°C.

Problème 5. Complexes du platine Pt(II) 13 p

5.1. Structure des composés de platine(II)

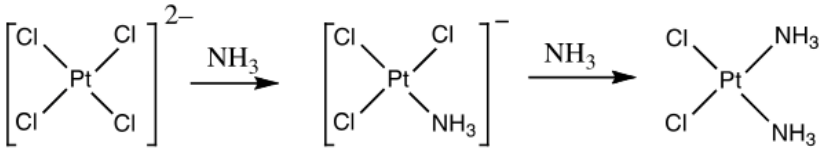
Le platine, comme d'autres métaux de la colonne 10, forme des complexes quadratiques plans, dont le mécanisme de formation a été étudié en détail. On sait par exemple qu'il est possible d'effectuer des substitutions de ligands, avec maintien de la stéréochimie.

a) Dessiner tous les stéréoisomères différents qu'on peut construire avec l'atome Pt au centre d'un carré dont les 4 sommets soient ocupés par les 4 substituants suivants : NH_3, Br, Cl et l'atome N de la pyridine C_5H_5N.

La vitesse de substitution d'un ligand X par un ligand Y dépend de la nature du ligand T qui se trouve en position trans par rapport à X. On appelle cela **l'effet trans**. L'expérience montre que la vitesse d'une substitution décroît lorsque la nature de T progresse de gauche à droite dans la série

$$CN^- > H^- > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > \text{pyridine}, NH_3, OH^-, H_2O$$

La synthèse du cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, appelé communément *cis-platine*, se base sur cet effet trans. On part de l'ion $PtCl_4^{2-}$ qu'on traite par l'ammoniaque. Il se produit les réactions :



b) Ecrire les équations des réactions successives qui permettent de fabriquer les deux stétéoisomères de $[Pt(NH_3)NO_2)Cl_2$, à partir de l'ion $PtCl_4^{2-}$, de NH_3 et du ion NO_2^-, en utilisant l'effet trans.

5.2. Cinétique de substitution dans les complexes du platine(II).

On va étudier les substitutions de X par Y dans les complexes plans carrés ML_3X, selon :

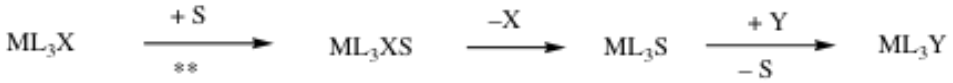
$$ML_3X + Y \rightarrow ML_3Y + X$$

où M désigne un métal qui peut être le platine Pt.

Il existe deux mécanismes de substitution possibles.

1°. Substitution directe. Le substituant Y s'accroche au métal central en faisant d'abord un complexe intermédiaire ML_3XY, lequel se décompose rapidement en éjectant X.

2°. Substitution en deux temps, due au solvant. Une molécule de solvant S forme le premier complexe coordonné 5 fois ML_3XS, d'où X est éliminé en formant ML_3S. Et Y chasse rapidement S de cette molécule pour former ML_3Y. Le schéma est alors :



Dans ces deux mécanismes, la réaction la plus lente est la première, celle qui part de ML_3X, et leurs deux constantes de vitesse sont appelées k_Y pour la première et k_S pour la seconde.

La loi donnant la vitesse générale v de substitution est la somme de ces deux vitesses, soit :

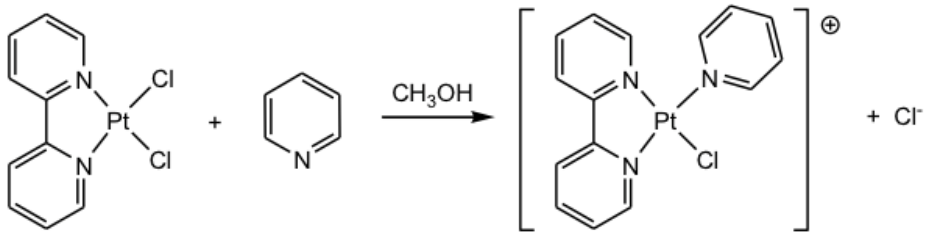
$$v = k_Y[Y][ML_3X] + k_S[ML_3X] \qquad (1)$$

Si la concentration de Y est beaucoup plus grande que celle du complexe métallique, la vitesse de réaction précédente se simplifie en :

$$v = k_{obs}[ML_3X] \qquad (2)$$

5.2.a) Exprimer k_{obs} en fonction de k_Y et k_S, en combinant (1) et (2),

Si on admet que la théorie précédente est valable aussi bien pour les complexes ML_2X_2 que pour ML_3X, on peut étudier la cinétique de substitution d'un atome Cl par un groupe Y qui est la pyridine C_5H_5N dans le complexe quadratique plan du platine(II) suivant.



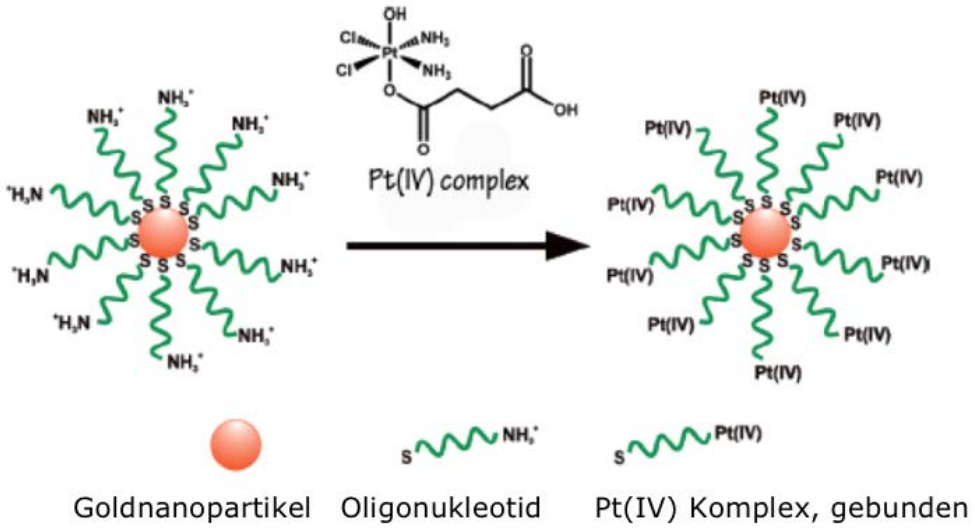
Voici les valeurs de trois constantes de vitesse mesurées dans le cas où la concentration de la pyridine est au moins 100 fois celle du complexe de platine.

Concentration de la pyridine Y (mol/L)	k_{obs}. (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

5.2.b) Calculer la valeur moyenne de k_S et de k_Y à partir de ces trois valeurs numériques

5.3. Complexes de platine fixé sur de l'or.

Le groupe Lippard du MIT a réussi à former des suspensions stables d'or et de platine dans l'eau en fixant un oligonucléotide (zigzag vert) sur une nanoparticule d'or (boule rouge), selon le schéma suivant, puis en faisant réagir avec un complexe de platine :



Les particules d'or situées au centre de cet assemblage ont un diamètre de 13 nm. On parvient à fixer 90 groupes d'oligonucléides, dont 98% sont fixés à des complexes de platine comme dessinés sur la figure.
La suspension de ce complexe dans l'eau a une concentration de 1 micromole de platine par litre.

Calculer

a) le nombre total de ces nanoparticules
b) le volume de l'une de ces nanoparticules d'or
c) la masse de l'or engagé dans un volume de 1 mL de cette solution. La masse volumique de l'or est de 19.3 g/mL.

Problème 6. Cinétique **12 p**

On dispose de deux solutions contenant du manganèse Mn.
La première est colorée en violet et contient $KMnO_4$ 0.004 M. La seconde est incolore et contient $MnSO_4$ 0.2 M et de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ 0.2 M.
Quand deux volumes égaux de ces solutions sont mélangés, les ions MnO_4^- et Mn^{2+} réagissent instantanément l'un sur l'autre, et forment l'ion brun Mn^{3+}, qui est la seule espèce formée contenant du manganèse. L'acide oxalique n'intervient pas dans la réaction.

6.1. Ecrire l'équation équilibrée de cette réaction.

6.2. Calculer la concentration du ion Mn^{3+} dans la solution brune ainsi obtenue.

L'ion Mn^{3+} formé n'est pas très stable en présence d'acide oxalique. Il est lentement réduit en Mn^{2+} incolore par l'acide oxalique qui, lui, est oxydé en CO_2.

6.3. Ecrire l'équation de cette réaction.

L'absorbance de cette solution brune qui peu à peu se décolore a été mesurée en fonction du temps *t* à 21°C et 29°C, dans une cuvette dont le chemin optique est de 1.00 cm, et en utilisant une lumière verte. Le moment du mélange initial définit le temps *t* = 0. Voici les résiultats des mesures.

Temps *t* en min.	*A* à 21°C	*A* à 29°C
0	0.458	0.463
2	0.37	0.31
4	0.30	0.21
6	0.245	0.14
8	0.20	0.095
10	0.16	0.064
12	0.13	0.049

6.4. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à Mn^{3+}.

6.5. Déterminer la constante de vitesse de la réaction à ces deux températures.

6.6. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

6.7. Calculer le coefficient d'extinction ε de l'ion Mn^{3+}.

Problème 7. Thermodynamique **20 p**.

Voici quelques formules à utiliser dans les problèmes 7 et 8.

$$p = p_{ref} \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \ldots\ldots(1)$$

$$K_p = \prod_j \left[\frac{p_f}{p_o}\right]^{\nu_f - \nu_i} \ldots\ldots(2)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \ldots\ldots(3)$$

$$\Delta G^\circ = -\Delta E \cdot z \cdot F \ldots\ldots(4)$$

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \ldots\ldots(5)$$

On dispose d'un réacteur de verre de 12 litres rempli de 17.75 g Cl_2 gazeux à 273 K

a) Calculer la pression interne du récipient, en supposant le gaz parfait.

On rajoute 7 g de Br_2 liquide. Il ne se produit pas de réaction chimique.

b) Calculer la pression de vapeur de Br_2 dans l'appareil à 273 K, en utilisant (1). A 293 K, elle vaut $2.2\ 10^4$ Pa.

c) Calculer la pression totale dans le récipient. Au cas où vous ne l'auriez pas trouvée, admettez qu'elle soit de $8.5\ 10^3$ Pa.

On éclaire le récipient avec une lampe à rayons ultra-violets. Il se produit une réaction chimique.

d) Imaginer l'équation de la réaction qui se produit, en exploitant au mieux les formules chimiques contenues dans les données thermodynamiques tabulées plus bas

e) Calculer les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre de la réaction à 273 K, en utilisant les données numériques tabulées plus bas..

f) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 273 K. Expliquer la différence entre K_p et K_c dans cette réaction. De quel côté l'équilibre est-il déplacé ?

g) Calculer les pressions partielles de Cl_2, Br_2 et du produit formé à l'équilibre à 273 K..

h) Quelles seraient les pressions partielles à 273 K, si, au lieu de 7 g de Br_2, on avait injecté 159.8 g de Br_2 liquide dans l'appareil.

Quelques constantes thermodynamiques.

$\Delta H°(BrCl)_g$ = + 14.65 kJ/mol ; $\Delta H°(Br_2)_g$ = + 29.6 kJ/mol ; $\Delta S°(Br_2)_g$ = 245 J/mol·K ;
$\Delta S°(BrCl)_g$ = 240 J/mol·K ; $\Delta S°(Cl_2)$ = 223 j/mol·K

Problème 8. Electrochimie **15 p**

Vous cherchez à obtenir un dépôt d'argent métallique sur un support en métal inoxydable à l'aide d'une cellule électrochimique appropriée. Vous disposez de tiges d'argent et de zinc métallique, mais pas de composés ni de sels d'argent ou de zinc.

a) Quels acides faut-il utiliser pour attaquer les métaux Ag et Zn et obtenir les composés habituels contenant les ions Ag^+ et Zn^{2+} ?
b) Etablir les équations des demi-réactions et de la réaction complète de la pile basée sur les couples redox Ag/Ag^+ et Zn/Zn^{2+}.
c) Calculer le potentiel standard de cette cellule.
d) Calculer le potentiel de l'électrode Ag/Ag+ si la concentration $[Ag^+]$ vaut 0.1 M.
e) On relie les deux cellules par un pont salin ou une membrane échangeuse d'ions. On mesure une tension de 1.4938 V. Quelle est la valeur de $[Zn^{2+}]$?
f) Quelle masse d'argent une telle cellule est capable de produire, si le volume de la solution d'argent est de 0.1 L ? Quelle quantité de courant a été libéré en Ampère-heures ? Est-ce que le processus est spontané ?
g) Quelle est l'énergie électrique libérée dans ce processus ?

On laisse accidentellement tomber 0.1 mole de sel de cuisine dans la solution avant le début de l'opération. Il se forme un précipité blanc et la tension chute à 0.9777 V.

h) Quelle est la nouvelle concentration de Ag^+ ? Quel est le produit de solubilité de AgCl ?

Quelques constantes thermodynamiques.

$E°(Ag/Ag+) = + 0.7991$ V ; $E°(Zn/Zn^{2+}) = - 0.7628$ V

Problème 9. Réactions de chimie organique 14 p

9.a. Additions

Indiquer la nature des produits qui se forment dans les réactions suivantes, en prenant garde de respecter la stéréochimie

1. 1-Ethylcyclohexène + Br_2 en solution aqeuse

2. cis-2-butène + Br_2, plus un excès de solution de NaN_3

3.

Que forme le 2-méthyl-1-pentène, lorsqu'il réagit avec les substances suivantes :

4. H_2 en présence de PtO_2 et d'éthanol

5. ICl (chlorure d'iode)

6. O_3, puis avec Zn + acide

7. l'acide méta-chloro-peroxobenzoïque

9.b. Substitution électrophile

Quels sont les produits principaux qui se forment lors des réactions suivantes ?

1.

2.

3.

$$p = p_{ref} \exp\left(\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \ldots\ldots(1)$$

$$K_p = \prod_j \left[\frac{p_f}{p_n}\right]^{\nu_f - \nu_i} \ldots\ldots(2)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \ldots\ldots(3)$$

$$\Delta G^\circ = -\Delta E \cdot z \cdot F \ldots\ldots(4)$$

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \ldots\ldots(5)$$

Imaginez une synthèse des deux produits (4) et (5), à partir du benzène.

(4) et (5)

9.c. Réactions des groupes carbonyle

Proposer des réactifs pour transformer la cyclohexanone en chacune des molécules suivantes :

1.

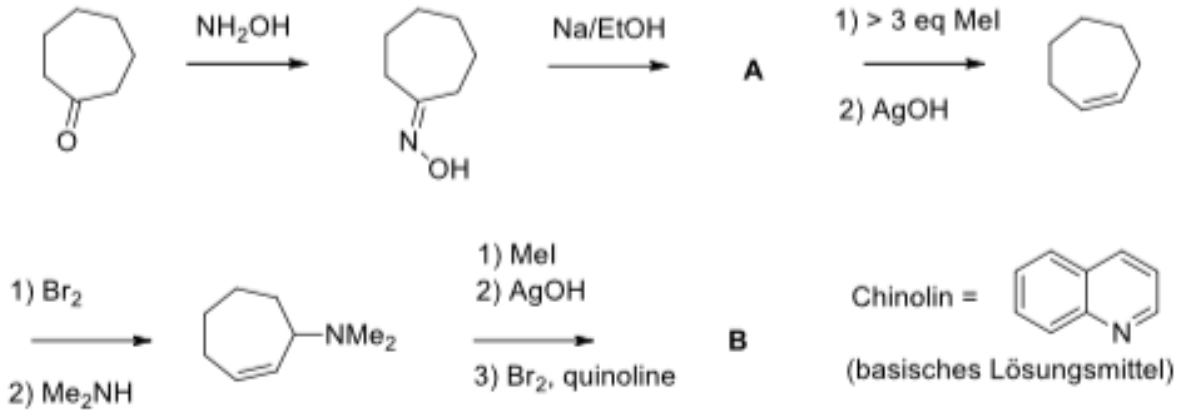
2.

3.

4.

Problème 10. Analyse structurelle à l'aide des spectres NMR et IR 9 p.

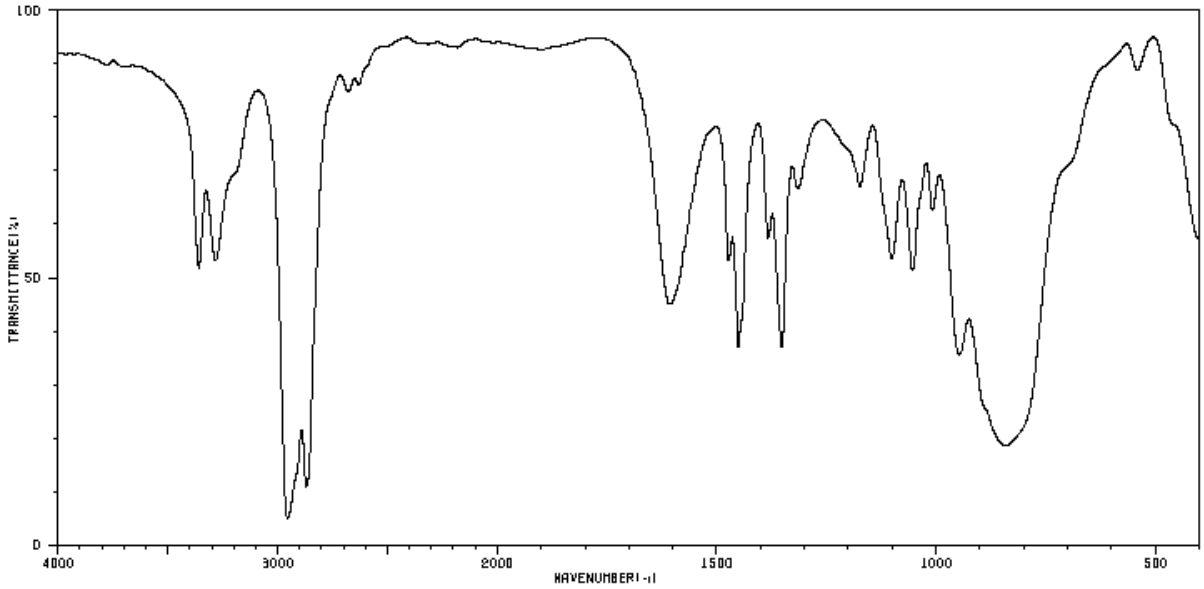
Les produits **A** et **B** sont des substances qui apparaissent au cours de la chaîne de réactions suivante :



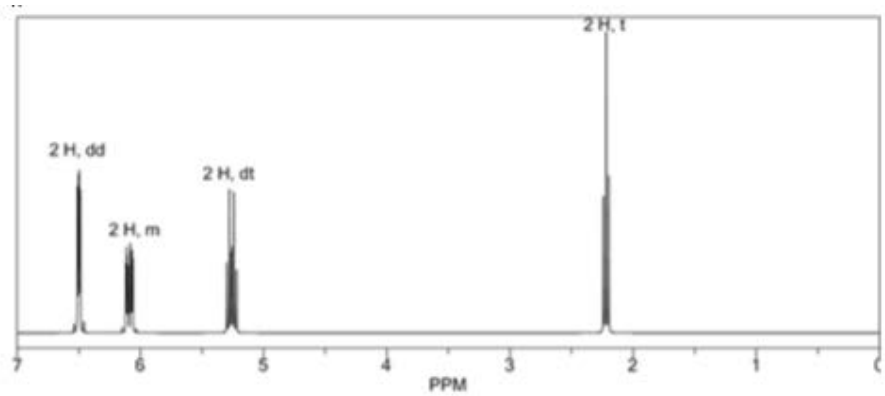
Ce schéma a été rédigé originellement en allemand. Il faut comprendre que la quinoline ou chinoline est un solvant basique, et que le terme « > 3 eq MeI » signifie qu'on rajoute plus de 3 équivalents (ou plutôt 3 moles) de MeI ou CH_3I.

a) Dessiner le mécanisme permettant d'effectuer la première étape, donc l'action de NH_2OH sur la cycloheptanone.

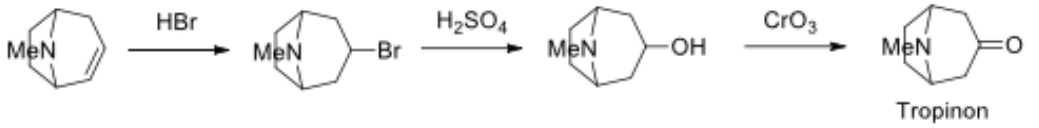
b) Le spectre IR du produit **A** est reproduit ci-dessous. Dessiner la structure de **A** et marquer les deux signaux relatifs aux deux groupes fonctionnels correspondants.

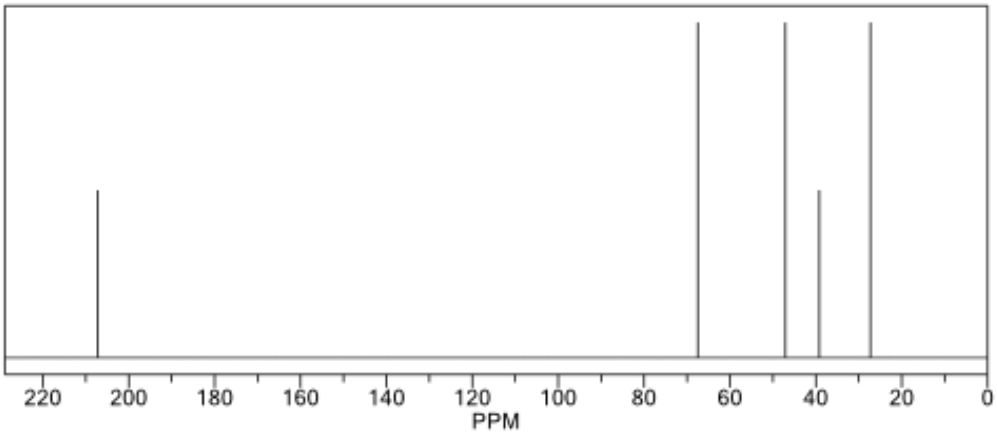


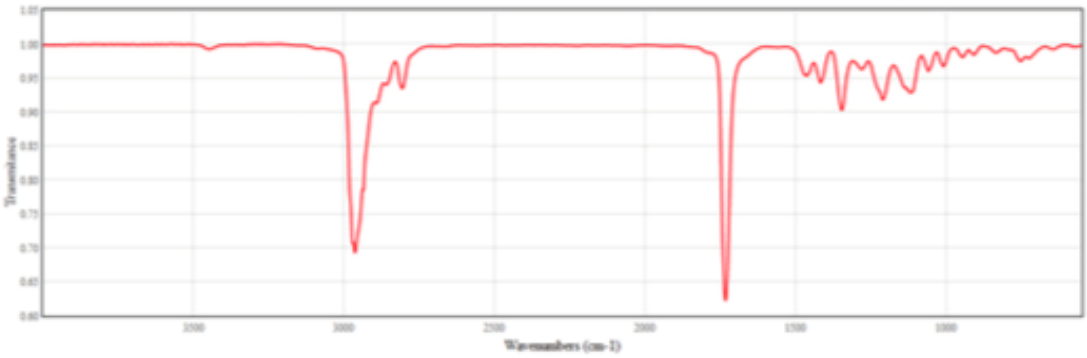
c) Dessiner la structure du composé **B**, en se basant sur le spectre NMR représenté ci-dessous. Commencer par ordonner les signaux ^{1}H du spectre NMR, en prenant note que les multiplicités sont d'importance secondaire dans ce travail de reconnaissance.
Multiplets : t = triplet ; d = doublet ; dt = doublet de triplet ; dd = doublet de doublet, m = couplage



d) En 1900, Richard Willstätter a cherché à synthétiser la tropinone selon les chéma indiqué cio-dessous. Est-ce qu'il y est parvenu ? . Justifiez votre réponse en vous basant sur les spectres IR et NMR-^{13}C. Marquer les signaux du spectre.

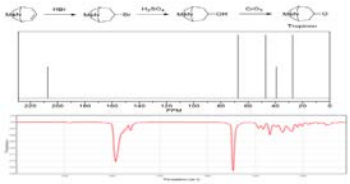






Problème 11. Synthèse de l'Amprénavir **10 p**.

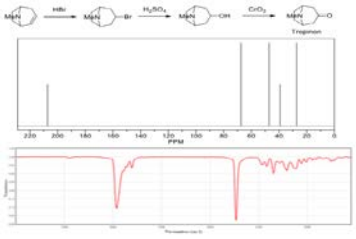
L'Amprenavir est un inhibiteur de protéase utilisé comme agent anti-HIV. Il agit en bloquant l'un des sites actifs de l'enzyme protéase, dont le virus a besoin pour se reproduire dans la cellule hôte. L'Amprenavir possède la structure suivante



Les « restes » désignés par R^1, R^2 ou R^3 peuvent être n'importe quel atome ou groupe d'atomes mais pas H.

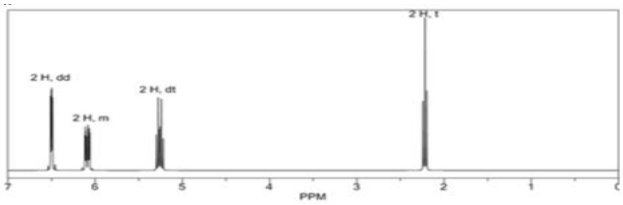
La synthèse de l'Amprenavir se fait en deux étapes. On synthètise d'abord un premier composé (**C**), puis un second (**Y**), indépendamment du premier. Puis on fait réagir (**C**) sur (**Y**) et on obtient l'Amprenavir. C'est ce qu'on appelle une synthèse convergente.

Synthèse du composé (C), de structure $C_9H_{11}NO_6$.



Le traducteur, un peu paresseux, s'excuse d'avoir négligé de traduire le terme allemand « 1 Äquiv » qui signifie 1 équivalent, ou 1 mole.

Synthèse de (Y).



Réunion des fragments (C) et (Y)

Y + C

Remarques sur la synthèse du produit (C), et sur la dernière étape.

- Le réactif R_2BH est chiral. Le produit **A** est un énantiomère de type S.
- D désigne le deutérium ou hydrogène lourd ^2H

- Dans le spectre NMR de l'Amprenavir, il y a trois signaux qui disparaissent par agitation avec D_2O. Ce sont les signaux de δ 4.9 et 5.1, qui concernent tous deux un seul atome H, plus celui de δ 4.2 qui concerne deux atomes H.
- Dans le spectre NMR du composé **Z**, on observe que deux signaux disparaissent par agitation avec D_2O. Ce sont ceux situés à δ 4.9 et 5.1, relatifs chacun à 1 atome H

Questions.

Indiquer la formule développée des structures suivantes .

a) les produits intermédiaires **A, B, C, W, X, Y** et **Z**.

b) l'Amprenavir, en précisant la stéréochimie des centres chiraux

c) Comment s'appelle le type de réaction qui conduit à la synthèse du composé intermédiaire **A** ? Que se passe-t-il lors de la réaction de **A** vers **B** ?

d) Comment s'appelle la réaction qui conduit de **Z** à l'Amprenavir ?