



Consignes générales



- Écrivez uniquement au bic.
- Seules les calculatrices non-programmables sont autorisées.
- Cette épreuve est composée de **9 problèmes**.
- Vous disposez de **5 heures** pour cette épreuve.
- Vous êtes autorisé à **commencer** à écrire dès que la consigne « **Start** » est donnée.
- Tous les résultats doivent être écrits au bic dans les cadres réservés à cet effet sur les **feuilles de réponse**. Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso du livret, sans oublier que ce qui figure en dehors des cadres-réponse ne sera pas pris en compte dans la notation.
- Ecrivez les calculs pertinents dans les cadres appropriés. La totalité des points ne sera accordée que si vous montrez votre travail.
- Le surveillant indiquera le temps restant à **30 minutes** de la fin de l'épreuve.
- Vous **devez arrêter** d'écrire au moment précis où la consigne « **Stop** » est donnée. Si vous n'arrêtez pas d'écrire, vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'ensemble de l'épreuve.
- La version officielle en anglais du livret est disponible sur demande, à des fins de clarification uniquement.
- Il vous est interdit de quitter votre place sans autorisation. Si vous avez besoin d'assistance (en cas de dysfonctionnement de votre calculatrice, pour aller aux toilettes, ...), levez la main jusqu'à l'arrivée du surveillant.

BONNE CHANCE !



Problèmes & Cotation

Problème N°	Titre	Total des points	% du total des points
1	Deux merveilles de Turquie : le chat de Van et l'Angora turc	24	8
2	L'histoire d'un intermédiaire réactif	77	10
3	La ($\pm$)-cérulescine	51	8
4	La symétrie est importante !	66	10
5	Konya, Carotte, Bêta-carotène, Vitamine A, Système immunitaire et Vue	100	14
6	Thermodynamique au cours d'un voyage interstellaire	80	12
7	Les phtalocyanines	85	12
8	Composés du bore et stockage de l'hydrogène	58	14
9	Quantifications d'ions de métaux lourds	100	12
	TOTAL	641	100



Auteurs

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Éditeur

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Constantes physiques et équations

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante universelle des gaz parfaits	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Pression standard	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique	$P_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zéro de l'échelle Celsius	$273,15 \text{ K}$
1 picomètre (pm)	$10^{-12} \text{ m} ; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanomètre (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ uma} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge d'un électron	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Equation des gaz parfaits	$PV = nRT$



Constantes physiques et équations

Enthalpie	$H = U + PV$
Enthalpie libre	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Variation d'entropie	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, où q_{rev} est l'échange de chaleur pour un processus réversible
Variation d'entropie	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (pour la dilatation isotherme d'un gaz parfait)
Équation de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Énergie d'un photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Lois de vitesse intégrées	
Ordre zéro	$[A] = [A]_0 - kt$
Ordre un	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Ordre deux	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Equation d'Arrhénius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equation d'une droite	$y = mx + n$
Équation de Beer-Lambert	$A = \varepsilon lc$



Tableau périodique des éléments

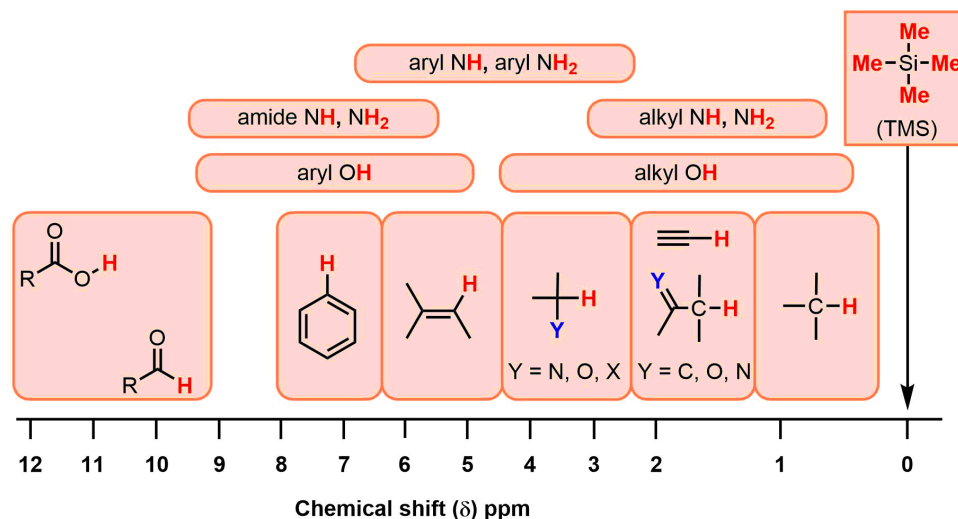
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		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 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		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 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		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 -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

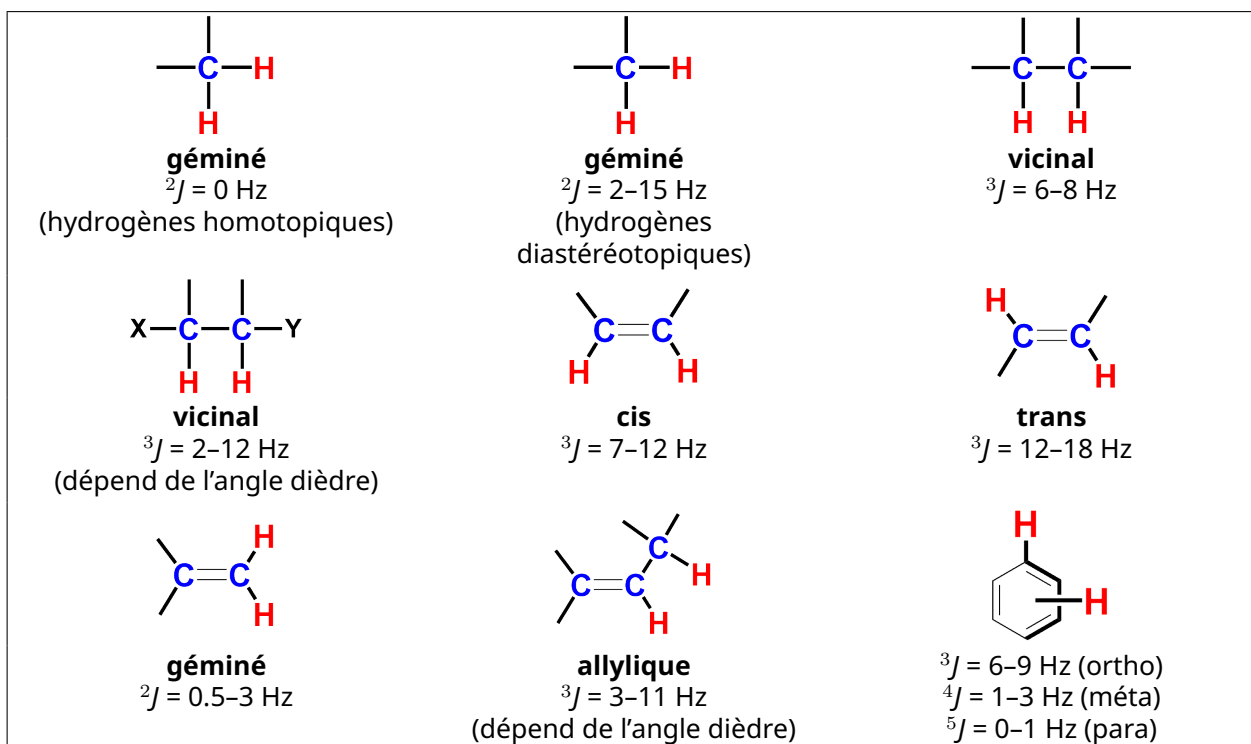




Déplacements chimiques du proton en RMN



Principales constantes de couplage



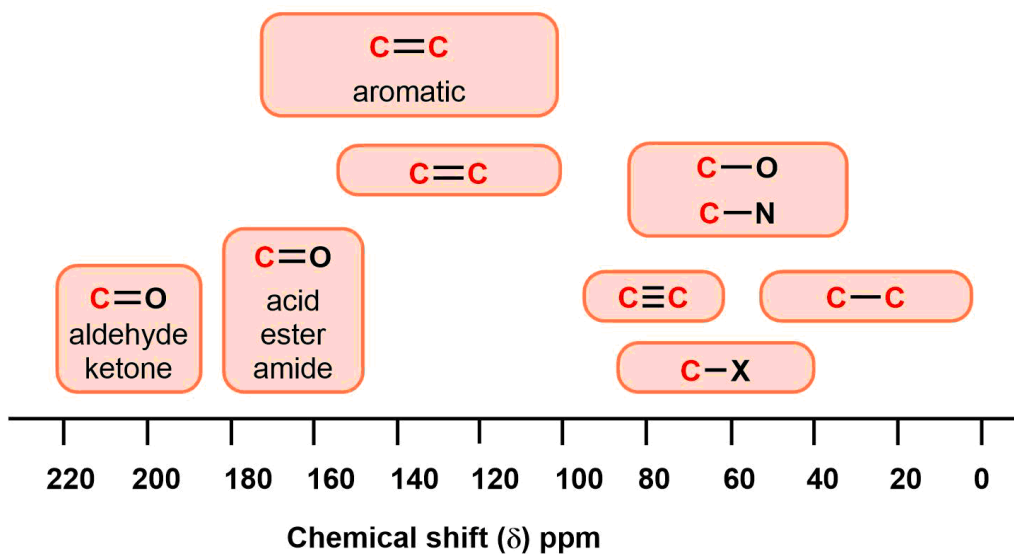
Déplacements chimiques du carbone en RMN ^{13}C 



Table de fréquence d'absorption IR

Groupe fonctionnel	Mode de vibration	Fréquence d'absorption (cm^{-1})	Type de bande
Alcool			
O-H	élongation, alcool lié	3600–3200	intense, large
	élongation, alcool libre	3700–3500	intense, fine
C-O	élongation	1150–1050	intense
Alcane			
C-H	élongation	3000–2850	intense
	déformation	1480–1350	variable
Alcène			
=C-H	élongation	3100–3010	moyenne
	déformation	1000–675	intense
C=C	élongation	1680–1620	variable
Halogénoalcane			
C-F	élongation	1400–1000	intense
C-Cl	élongation	800–600	intense
C-Br	élongation	600–500	intense
C-I	élongation	500	intense
Alcyne			
C-H	élongation	3300	intense, fine
$\text{C}\equiv\text{C}$	élongation	2260–2100	variable, absente pour les alcyne symétriques



Table de fréquence d'absorption IR (suite)

Amine			
N-H	élongation	3500-3300	moyenne (les amines primaires ont deux bandes; les amines secondaires ont une bande, souvent faible)
C-N	élongation	1360-1080	moyenne-faible
N-H	déformation	1600	moyenne
Aromatique			
C-H	élongation	3100-3000	moyenne
C=C	élongation	1600-1400	moyenne-faible, bandes multiples
Carbonyle			
C=O	élongation	1820-1670	intense
Acide			
C=O	élongation	1725-1700	intense
O-H	élongation	3300-2500	intense, très large
C-O	élongation	1320-1210	intense
Aldéhyde			
C=O	élongation	1740-1720	intense
C-H	élongation	2850-2820 & 2750-2720	moyenne, deux pics
Amide			
C=O	élongation	1690-1640	intense
N-H	élongation	3500-3100	les amides non substitués ont deux bandes
	déformation	1640-1550	

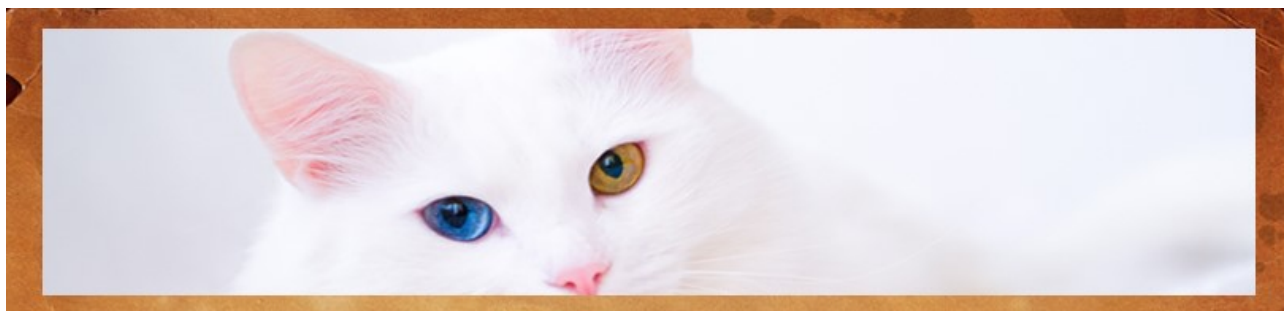


Table de fréquence d'absorption IR (fin)

Anhydride			
C=O	élongation	1830-1800 & 1775-1740	deux bandes
Ester			
C=O	élongation	1750-1735	intense
C-O	élongation	1300-1000	deux bandes ou plus
Cétone			
acyclique	élongation	1725-1705	intense
cyclique	élongation	3 pièces - 1850	intense
	élongation	4 pièces - 1780	intense
	élongation	5 pièces - 1745	intense
	élongation	6 pièces - 1715	intense
	élongation	7 pièces - 1705	intense
α,β -insaturé	élongation	1685-1665	intense
la conjugaison déplace l'absorption vers les basses longueurs d'onde			
cétone arylique	élongation	1700-1680	intense
Éther			
C-O	élongation	1300-1000 (1150-1070)	intense
Nitrile			
$C\equiv N$	élongation	2260-2210	moyenne
Nitro			
N-O	élongation	1560-1515 & 1385-1345	forte, deux bandes



Deux merveilles de Turquie : le chat de Van et l'Angora turc



Le plus beau des chats, le chat de Van, est une race pure qui vit uniquement dans le bassin du lac de Van. Une autre race endémique est l'Angora turc, originaire d'Ankara. Leur particularité principale est leurs yeux de couleurs différentes.

Van cat



Ankara cat

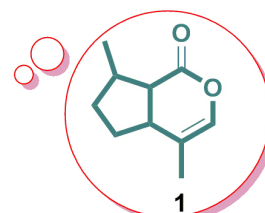
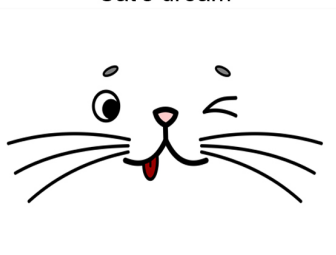
*Nepeta cataria* (catnip)

Tout comme les humains, les chats peuvent parfois être stressés et en colère. Tout comme les humains ressentent du bonheur grâce à la mélatonine, le stress des chats peut être réduit et leur humeur améliorée par un composé naturel. La népétalactone est un composé organique isolé à partir de l'herbe-aux-chats (*Nepeta cataria*), qui est attirant pour les chats. La népétalactone est un monoterpénoïde bicyclique à dix carbones, dérivé de l'isoprène, avec deux cycles fusionnés : un cyclopentane et une lactone.

Cat eating catnip in the garden



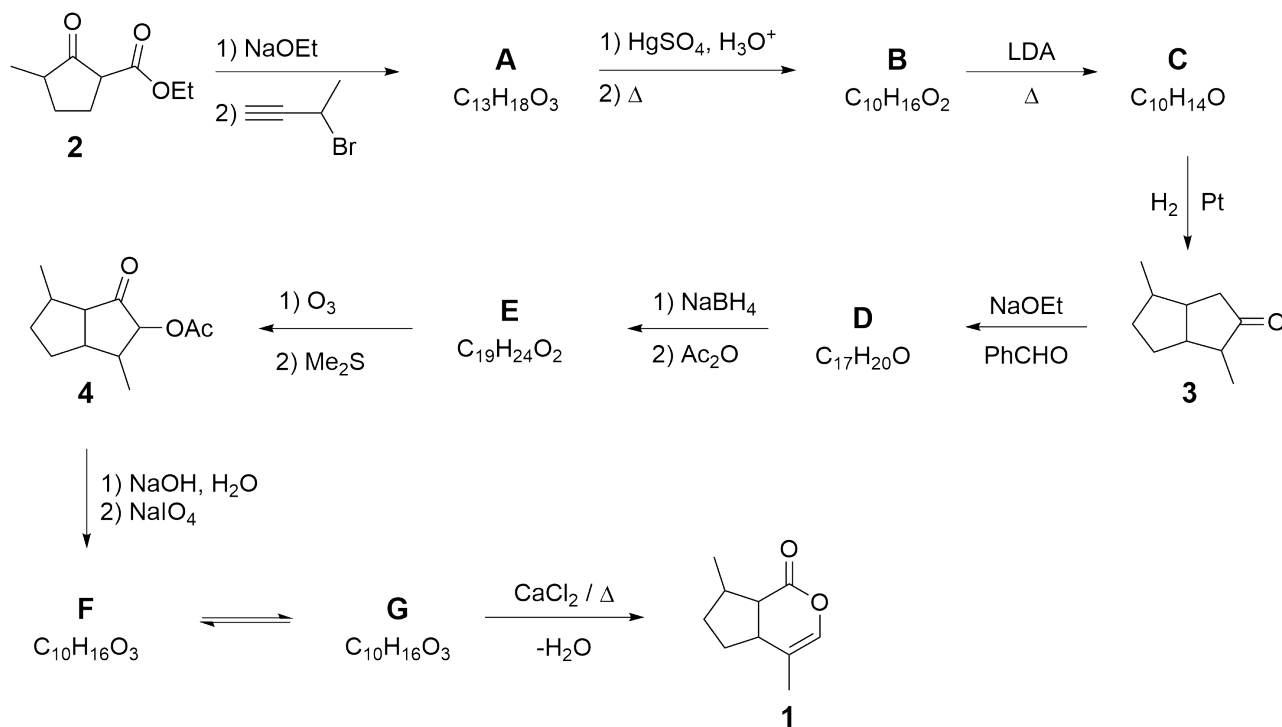
Cat's dream



Nepetalactone



Synthèse totale de la népétalactone :



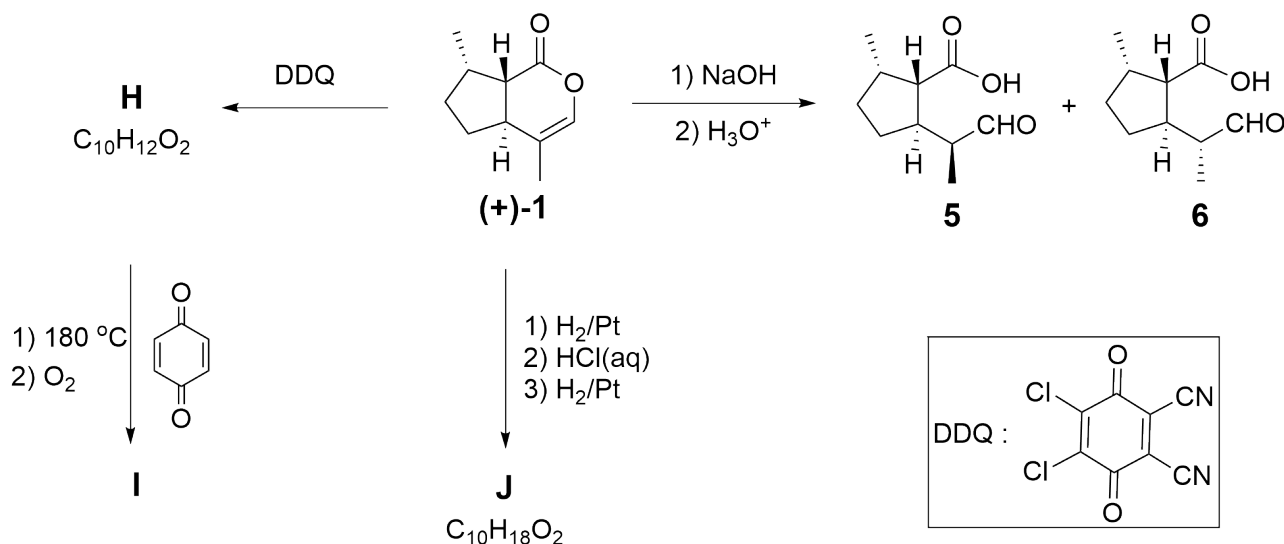
1.1 Le schéma ci-dessus décrit la synthèse totale de la népétalactone. **Dessiner** les structures de **A** à **G**, sans indiquer la stéréochimie. 14.0pt

Indices :

- Le spectre IR du composé **A** possède une bande intense et étroite à 3300 cm^{-1} .
- A**, **B** et **F** sont des composés monocycliques, tandis que **C**, **D**, **E** et **G** sont bicycliques.
- Le spectre RMN 1H de **F** possède un doublet à $\sim 9,8\text{ ppm}$.



Réactions de la népétalactone :



Le schéma ci-dessus reprend quelques réactions d'un isomère énantiopur **1** de la népétalactone. Parmi les produits de ces réactions, trois produits (**5**, **6** et **J**) sont utilisés dans l'industrie comme répulsifs pour insectes.

- 1.2** Concernant la relation entre **5** et **6**, la(les)quelle(s) des propositions est (sont) correcte(s)? **Cocher** la case à côté de la (des) réponse(s) correcte(s) dans vos feuilles de réponse. 4.0pt

La réaction entre **1** et la DDQ donne le composé hautement conjugué **H**. Ce composé **H** donne, par réaction thermique avec la *p*-quinone, le composé **I**, de masse molaire 226,28 g/mol.

- 1.3** **Dessiner** les structures de **H**, **I** et **J** en indiquant la stéréochimie. 6.0pt

Indices :

- Pendant la formation de **I**, une série de réactions péricycliques et une réaction d'oxydation (en raison de la présence de O₂) se produisent et un gaz bien connu se forme pendant la réaction.
- Le spectre IR de **J** possède une bande intense et très large entre 3300 et 2500 cm⁻¹.



Deux merveilles de Turquie : le chat de Van et l'Angora turc

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Belgium - French (Belgium)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Énantiomères
☐ Diastéréoisomères
☐ Identiques
☐ Stéréoisomères

1.3 (6.0 pt)

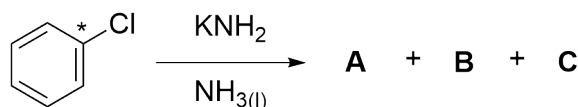
H	I
J	



L'histoire d'un intermédiaire réactif

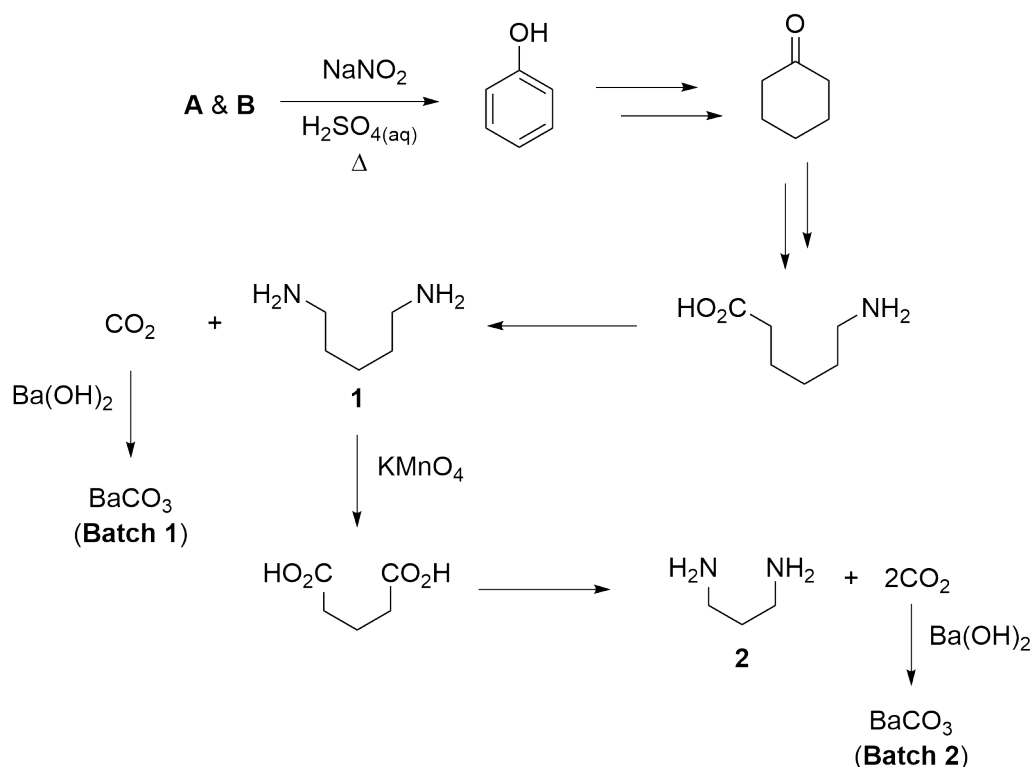
Les arynes forment une classe particulière d'intermédiaires réactifs. La structure d'un aryne (benzyne) a été démontrée expérimentalement pour la première fois en 1953 par John D. Roberts et ses collaborateurs, via des expériences de marquage radioactif.

Dans l'une de ces expériences, du chlorobenzène, dont l'atome de carbone en position 1 a été marqué par du carbone ^{14}C radioactif, réagit avec KNH_2 dans du NH_3 liquide pour former des quantités à peu près égales des isomères isotopiques **A** et **B** ainsi que le sel inorganique **C**. La réaction a lieu via la formation de l'aryne **D** comme intermédiaire.



2.1 Dessiner les structures de **A**, **B** et **D**, et **écrire** la formule de **C**. **Indiquer** la (les) position(s) du (des) carbone(s) marqué(s) au ^{14}C à l'aide d'un astérisque (*), là où c'est applicable. 7.0pt

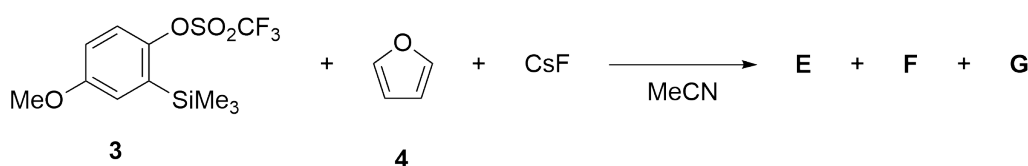
L'analyse des produits marqués au ^{14}C a été réalisée par des expériences de dégradation (les carbones marqués au ^{14}C ne sont pas indiqués sur les structures). La radioactivité des intermédiaires et des produits finaux a été examinée.





2.2 **Cocher** les cases appropriées sur les feuilles de réponse pour indiquer les intermédiaires et les produits qui sont radioactifs. 9.0pt

Afin de faciliter la formation d'un aryne, Kobayashi et ses collaborateurs ont développé une méthode de production d'arynes induite par la présence de fluorures. Par cette méthode, le dérivé benzénique **3** réagit avec du furane (**4**) en présence de CsF, ce qui mène à la formation de **E**, **F** et **G**.



- L'analyse des résidus de combustion de **E** révèle les pourcentages atomiques suivants : 75,8% de carbone, 5,8% d'hydrogène, et 18,4% d'oxygène.
- **E** ne possède pas de proton échangeable avec D₂O en spectroscopie RMN ¹H.
- **F** est un composé ionique.

2.3 **Déterminer** les structures de **E**, **F** et **G** (sans indiquer la stéréochimie). 8.0pt

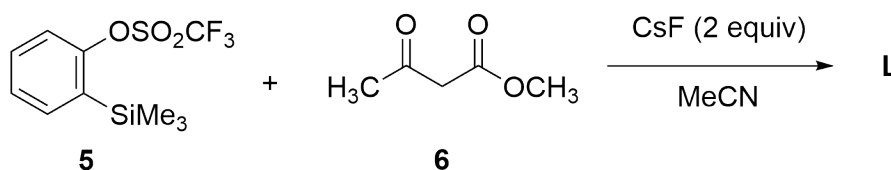
En l'absence d'un agent nucléophile ou d'un agent de piégeage (captant), les arynes peuvent subir une cyclodimérisation de type [2+2] ou une cyclotrimérisation de type [2+2+2] dans les conditions adéquates. Le dérivé de l'aryne qui est obtenu lorsque **3** est traité avec un équivalent de CsF dans MeCN peut donner, en principe, quatre produits de dimérisation et de trimérisation (notés **H** à **K**).

- **H** possède deux plans de symétrie.
- Le spectre RMN ¹³C de **I** devrait présenter 21 signaux.
- **I** et **J** possèdent tous les deux un pic à une valeur *m/z* de 318,1 en spectrométrie de masse.

2.4 **Déterminer** les structures de **H** à **K**. 16pt

Lorsque **5** réagit avec le β-cétoester **6** en présence de 2 équivalents de CsF à 80 °C, **L** est obtenu comme produit majoritaire. Les données RMN ¹H et ¹³C obtenues pour **L** (dans du CDCl₃) sont les suivantes :

- RMN ¹H : δ 7,79 (dd; *J* = 7,6; 1,5 Hz; 1H); 7,47–7,33 (m; 2H); 7,25–7,20 (m; 1H); 3,91 (s; 2H); 3,66 (s; 3H); 2,56 (s; 3H) ppm.
- RMN ¹³C : δ 201,3; 172,0; 137,1; 134,4; 132,8; 132,1; 130,1; 127,5; 51,9; 40,2; 28,8 ppm.





2.5 **Déterminer** la structure de **L**.

5.0pt

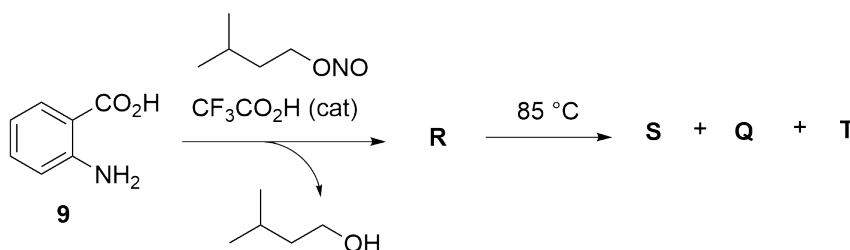
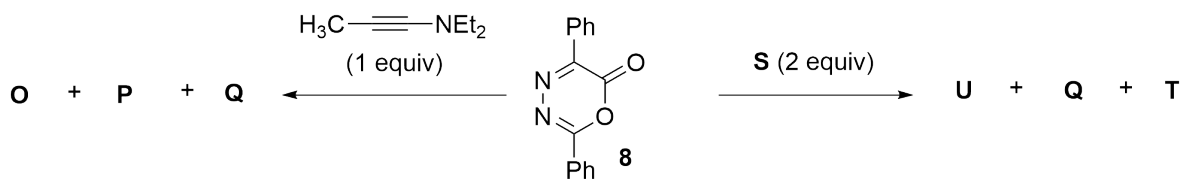
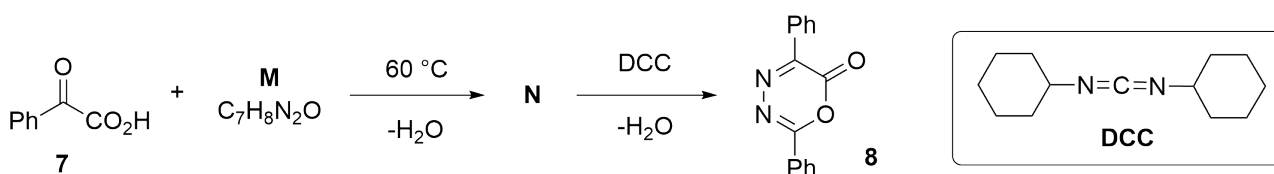
2.6 Concernant la réaction présentée à la question **2.5**, la(les)quelle(s) des affirmation(s), présentée(s) dans les feuilles de réponse, décrivent le rôle de CsF?

4.0pt

- Les pK_a de HF et du β -cétoester **6** valent respectivement 15 et 14, dans le diméthylesulfoxy (DMSO).

Il a été prouvé que le dérivé de la diazapyrone **8** est un réactif utile à la construction d'une grande variété de composés cycliques. La préparation de **8** à partir de l'acide phénylglyoxylique (**7**) et son utilisation dans deux réactions différentes sont décrites ci-dessous.

- **Q** et **T** sont des gaz, sous conditions ambiantes.
- **O** et **P** sont des isomères de constitution.
- Le spectre IR de **Q** ne présente pas de signal.
- Par chauffage de 1 mole de **R** à 85 °C, 1 mole de l'intermédiaire réactionnel **S** est produite.
- La réaction de **8** avec deux équivalents de **S** donne les produits **U**, **Q** et **T**.



Note :

equiv = équivalent

cat = catalyseur

2.7 **Déterminer** les structures de **M** à **U**.

28.0pt



L'histoire d'un intermédiaire réactif

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

En considérant seulement **A** :

- ☐ Composé **1**
- ☐ BaCO_3 (Batch **1**)
- ☐ Composé **2**
- ☐ BaCO_3 (Batch **2**)

En considérant seulement **B** :

- ☐ Composé **1**
- ☐ BaCO_3 (Batch **1**)
- ☐ Composé **2**
- ☐ BaCO_3 (Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolyse le groupement trifluorométhanesulfonate (O_3SCF_3) présent dans **5**.
- ☐ F^- attaque le groupement $-\text{SiMe}_3$ présent dans **5**.
- ☐ F^- agit comme une base pour déprotoner **6**.
- ☐ F^- agit comme un nucléophile et attaque le groupement ester présent dans **6**.



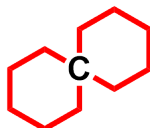
2.7 (28.0 pt)

M	N
O et P	Q
R	S
T	U



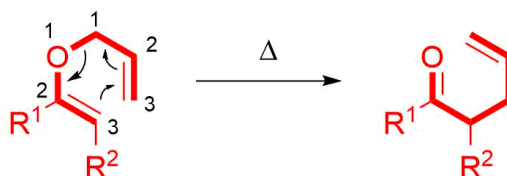
La (±)-cérulescine

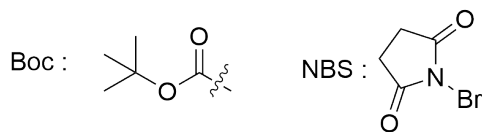
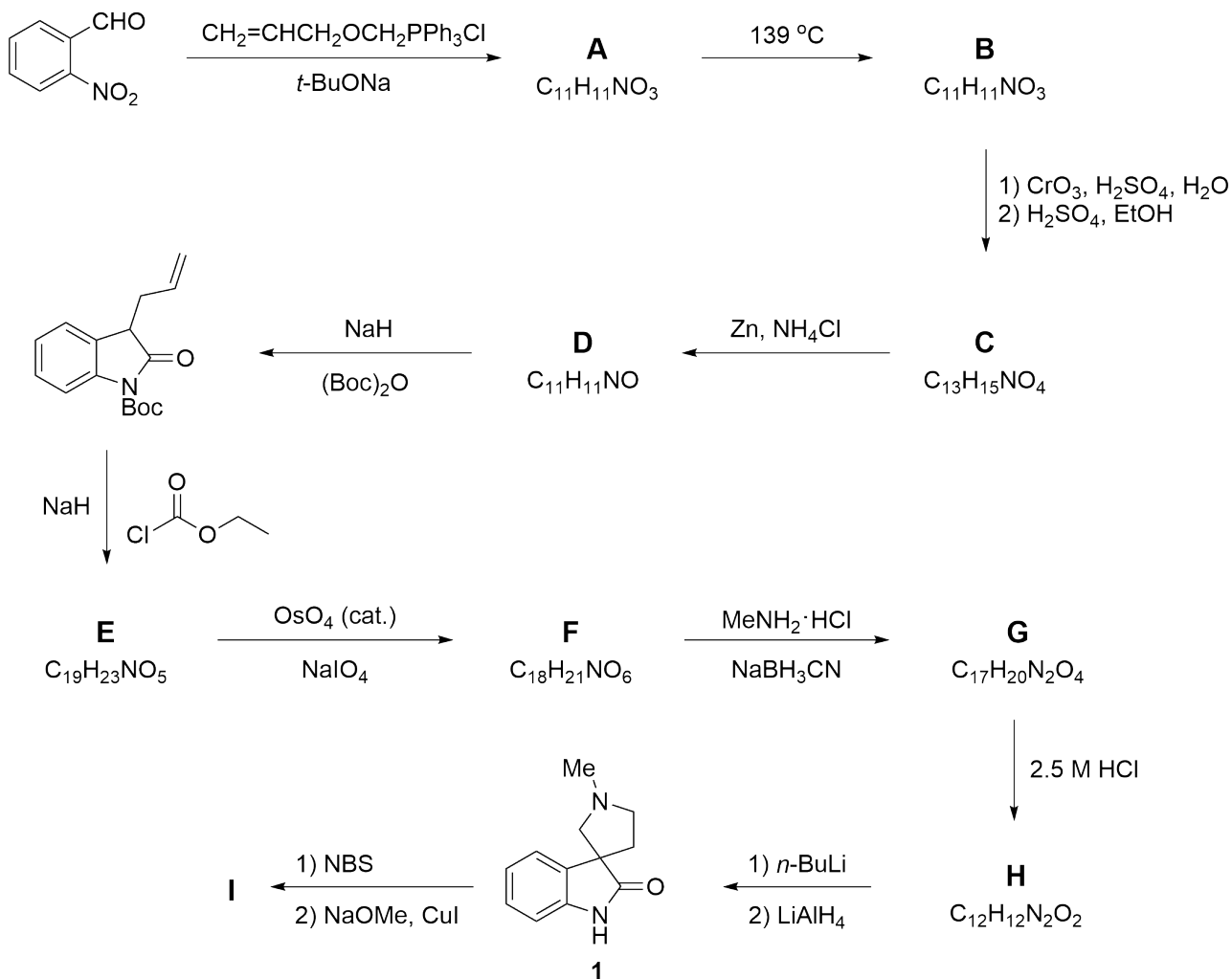
Un composé spiro est un composé organique qui contient des cycles connectés par un atome commun (atome spiro). Typiquement, il s'agit d'un atome de carbone, tel que celui en gras dans la figure ci-dessous. Le système cyclique spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] est une structure qui se retrouve dans plusieurs alcaloïdes cytostatiques et composés non naturels. La cérulescine (**1**) et la horsfiline sont les membres les plus simples de cette sous-famille, qui montrent une activité biologique variée et peuvent être synthétisés par la voie montrée ci-dessous.



Le réarrangement de Claisen, qui est un réarrangement sigmatropique [3,3], est une importante réaction de formation de liaison carbone-carbone dans laquelle un éther d'allyle et de vinyle est converti thermiquement en un composé carbonyle insaturé, comme montré dans le schéma ci-dessous. Lorsque le composé **A** est chauffé, il subit un réarrangement de Claisen pour donner le composé carbonyle **B**.

Pour l'entièreté de cette question, vos réponses doivent être données sans indiquer la stéréochimie.







3.1 Dessiner les structures de **A** et de **B**.

8.0pt

- **A** est un mélange d'isomères *cis/trans* qui ne peuvent pas être séparés
- **B** absorbe en IR à 1726 cm^{-1}

3.2 Dessiner les structures de **C**, **D**, **E** et **F**.

16.0pt

- Les composés **D** à **F** ont une structure bicyclique.

3.3 Choisir l'ordre correct pour les étapes de la transformation de **F** en **G**.

4.0pt

3.4 Dessiner les structures de **G** et de **H** (tous deux des composés spiro).

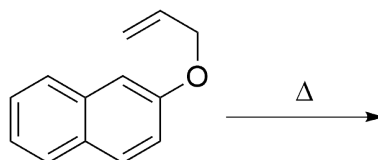
8.0pt

3.5 Dessiner la structure de l'intermédiaire, produit par traitement avec *n*-BuLi, lors de l'étape **H** → **cérulescine (1)**. 5.0pt

La **cérulescine (1)**, par traitement avec le *N*-bromosuccinimide (NBS), donne le dérivé bromé qui forme, par chauffage avec du méthoxyde de sodium en présence d'iodure cuivreux, la **horsfiline (I)** avec un rendement de 60%.

3.6 Choisir la structure correcte pour le composé **I**, en accord avec les données de RMN ^1H suivantes : δ 7,05 (d; $J = 1,4\text{ Hz}$; 1H); 6,78 (d; $J = 8,0\text{ Hz}$; 1H); 6,72 (dd; $J = 8,0$; $1,4\text{ Hz}$; 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Lorsque l'éther d'allyle et de 2-naphtol est chauffé, un réarrangement sigmatro-pique se produit. **Dessiner** la structure du produit majoritaire obtenu par cette réaction. 5.0pt





La (±)-cérulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Formation d'une imine, puis réduction, puis amidation
- ☐ Amidation, puis formation d'une imine, puis réduction
- ☐ Réduction, puis amidation, puis formation d'une imine

3.4 (8.0 pt)

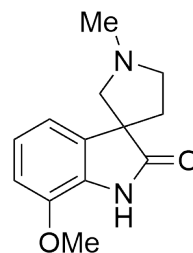
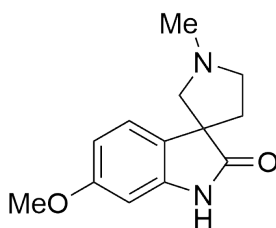
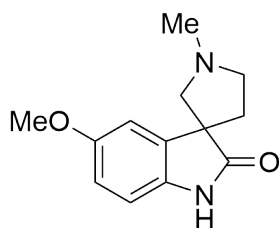
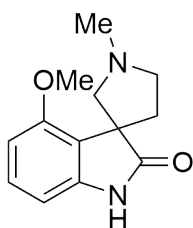
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

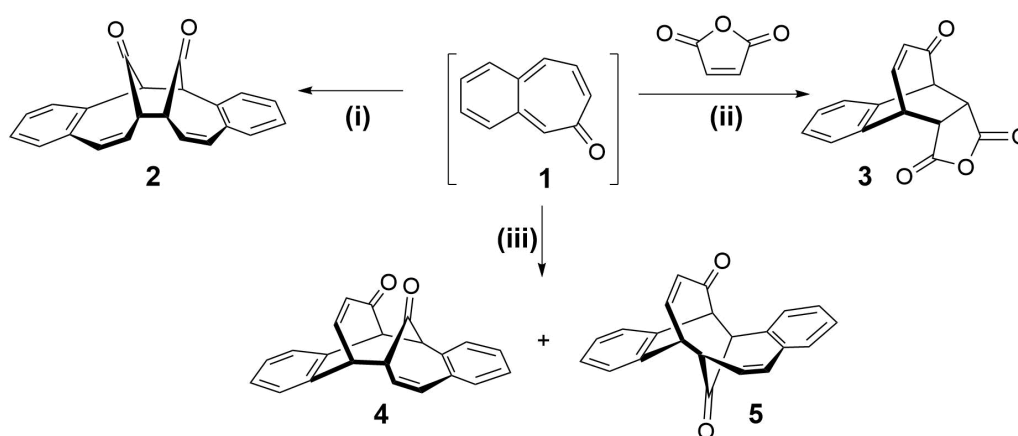


3.7 (5.0 pt)



La symétrie est importante !

Un grand nombre de réactions en chimie organique présentent des états de transition cycliques; ces réactions sont dites « péricycliques ». Les règles de Woodward-Hoffmann, développées par Robert B. Woodward et Roald Hoffmann, sont employées pour rationaliser les aspects stéréochimiques et l'énergie d'activation des réactions péricycliques.



Règles de Woodward-Hoffmann				
	Réactions électrocycliques		Cycloadditions	
Nombre d'électrons	Thermique (Δ)	Photochimique ($h\nu$)	Thermique (Δ)	Photochimique ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Corotatoire (con)	Disrotatoire	Défavorisée	Favorisée
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatoire (dis)	Corotatoire	Favorisée	Défavorisée

4.1 Compléter le tableau dans les feuilles de réponse pour les réactions de (i) à (iii) 12.0pt
(produits de 2 à 5).

Il existe trois isomères possibles de la benzotropone. Bien que deux des isomères de la benzotropone aient été isolés, la 3,4-benzotropone (**1**) n'a jamais été isolée. Son instabilité est attribuée à sa structure o-quinoidale parce qu'elle ne possède pas un système de 6 électrons conjugués sur son cycle à 6 pièces.

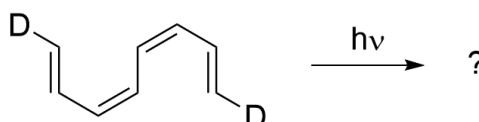
4.2 Dessiner les structures (**A** et **B**) des isomères stables de la benzotropone. **A** 6.0pt
possède 6 signaux en RMN ^{13}C et **B** possède 11 signaux en RMN ^{13}C .



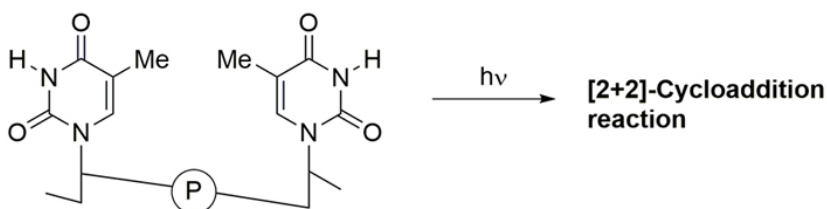
Q4-2

Belgium - French (Belgium)

- 4.3** Lorsque le tétraène suivant réagit en conditions photochimiques, des produits autorisés par symétrie, ayant chacun une taille de cycle différente, peuvent être formés selon les règles de Woodward–Hoffmann. **Cocher** la réponse correcte pour chaque ligne, dans les feuilles de réponse. 6.0pt

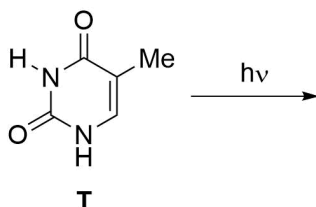


Prof. Dr. Aziz Sancar



En 2015, le Prix Nobel de Chimie a été décerné conjointement au scientifique turc Aziz Sancar, au suédois Tomas Lindahl, et à l'américain Paul Modrich pour leurs "études sur les mécanismes de réparation de l'ADN". Les bases pyrimidine présentes dans l'ADN peuvent subir une **réaction** photochimique de **cycloaddition de type [2+2]** (voir la figure ci-dessus) avec le rayonnement UV qui atteint la peau d'une personne, provoquant des dommages à l'ADN et pouvant entraîner un cancer de la peau. Les recherches du Professeur Aziz Sancar étaient focalisées sur le mécanisme de réparation de l'ADN lors de ce genre de dégâts.

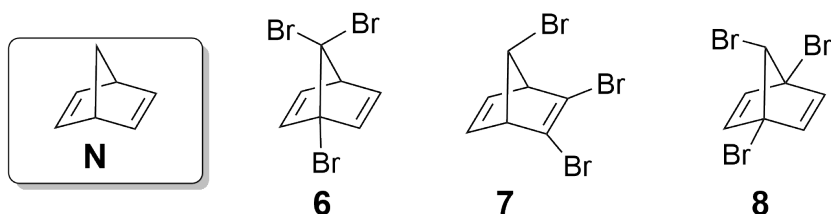
La thymine est l'une des bases nucléiques qui peut subir une telle réaction photochimique avec la lumière UV. Considérons que nous avons une solution de thymine, sous sa forme libre, qui a été soumise à une irradiation UV.





- 4.4** En indiquant la stéréochimie, **dessiner** les structures de **tous les produits possibles** de cette réaction entre deux molécules de thymine (sous leur forme libre). **Entourer** le(s) composé(s) qui est(sont) chiral(aux). Dessiner un seul énantiomère par paire est suffisant. Attention : seules les liaisons C=C participent à cette réaction. 16.0pt

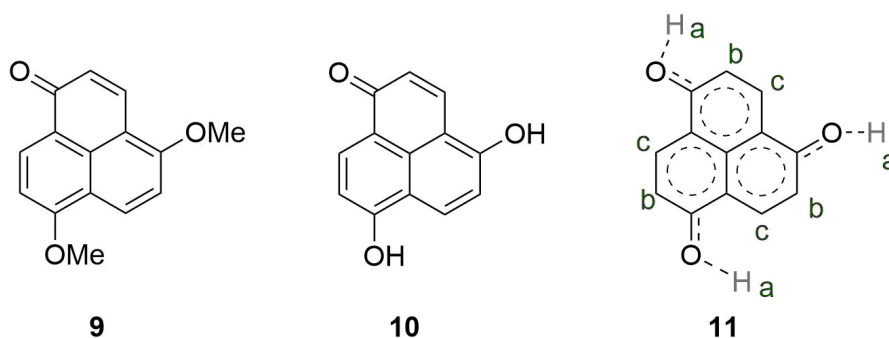
Une large gamme de dérivés halogénés du norbornadiène (**N**) sont connus dans la littérature scientifique. Le tribromonorbornadiène ($C_7H_5Br_3$) possède six isomères (méso) achiraux. Trois de ces isomères (**6**, **7**, et **8**) sont donnés ci-dessous.



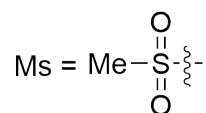
- 4.5** Combien de signaux seront observés dans les spectres RMN ^{13}C des isomères **6**, **7**, et **8**? **Compléter** les cases dans les feuilles de réponse. 9.0pt

- 4.6** **Dessiner** les structures des isomères achiraux (méso) restants du tribromonorbornadiène ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D**, et **E**), en plus des isomères **6** à **8**, en complétant les figures dans les cadres des feuilles de réponse. 9.0pt

Le spectre RMN de l'éther **9** est complexe. Deux groupements MeO- ainsi que tous les atomes d'hydrogène sur les cycles sont différents. Cependant, le diphenol **10** possède un spectre RMN très simple et il n'y a que trois types de protons (notés a, b et c). Une structure moyenne raisonnable, responsable de toutes les formes de résonance, et sa symétrie sont reprises en **11**.



- 4.7** Combien de signaux seront observés dans les spectres RMN ^{13}C et 1H des composés **12** et **13**? 8.0pt





La symétrie est importante!

4.1 (12.0 pt)

Réaction	Produit	Cycloaddition de type [? + ?]	Δ ou $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

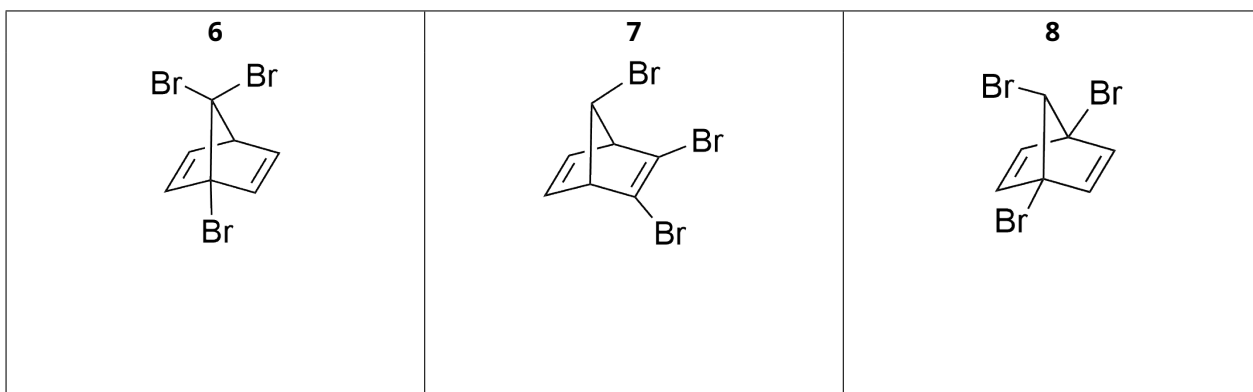
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

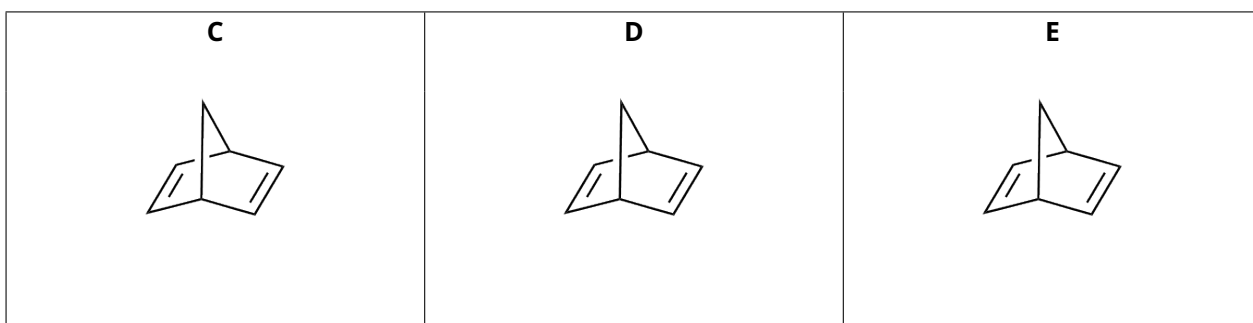
4.4 (16.0 pt)



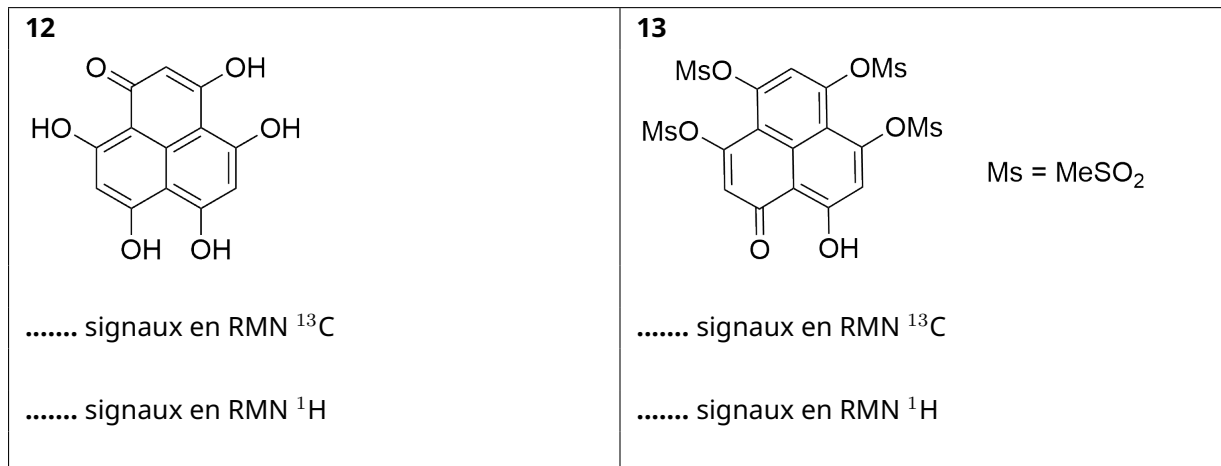
4.5 (9.0 pt)



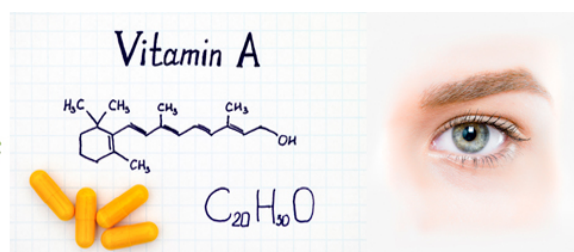
4.6 (9.0 pt)



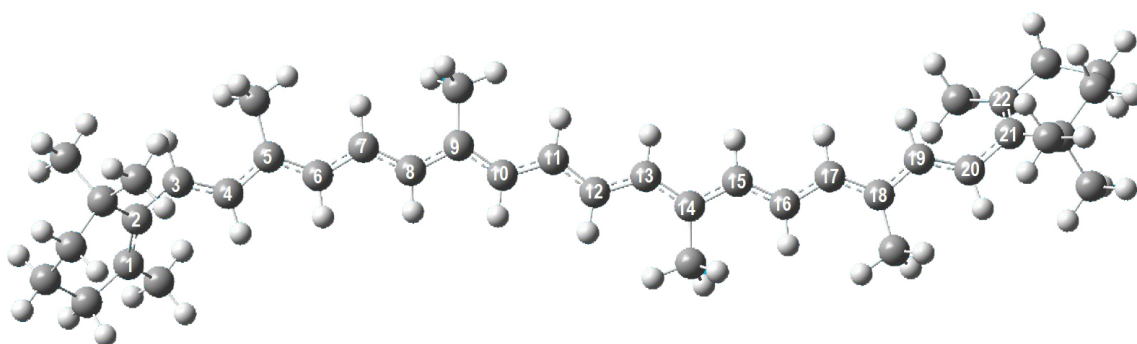
4.7 (8.0 pt)



A large, ornate mosque with a prominent green dome and minarets, surrounded by a well-maintained green lawn and trees. The mosque features intricate architectural details and is set against a clear blue sky. The foreground is a lush green lawn with several small trees and shrubs.



Le β -carotène possède une chaîne polyène étendue à 22 atomes de carbones. Il s'agit d'un système π conjugué, avec une alternance de liaisons simples et doubles. Sa longueur d'onde d'absorption maximale expérimentale ($\lambda_{\max}$) est de 455 nm. On considère que toutes les liaisons entre C_1 et C_{22} sont des liaisons conjuguées. Il y a 22 électrons π dans la molécule (Figure 1).



La fonction d'onde et les énergies des niveaux quantifiés pour un électron se déplaçant dans une boîte



à une dimension avec des barrières de potentiel infini sont comme suit :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

où n est le nombre quantique, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, et L est la longueur de la boîte.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

À deux dimensions, dans le cadre de l'approximation de particules indépendantes, la fonction d'onde est exprimée comme le produit de fonctions d'onde à une dimension et l'énergie est exprimée comme la somme des énergies à une dimension. Les énergies des niveaux de la boîte rectangulaire à deux dimensions sont données par l'expression suivante :

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left(\frac{h^2}{8m_e} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

où n_x, n_y sont les nombres quantiques (des entiers positifs) et L_x, L_y sont les dimensions de la boîte dans le modèle 2D (des nombres positifs).

- 5.1** Parmi les propositions ci-dessous, deux sont correctes. Lesquelles? **Cocher** 13.0pt
uniquement la case qui correspond aux deux propositions correctes dans vos
feuilles de réponse.

La molécule de β -carotène est de couleur orange parce que :

- i) elle absorbe dans la région visible du spectre électromagnétique.
- ii) la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO se produit par absorption d'un photon IR.
- iii) l'écart entre les 22^{ème} et 23^{ème} niveaux d'énergie est égal à l'énergie d'un photon IR de longueur d'onde correspondant à une couleur orange.
- iv) elle absorbe de la lumière vert-bleu et transmet une couleur rouge-jaune.
- v) elle absorbe dans la région UV-visible puisque la molécule n'a pas de moment dipolaire net.

Bien que ce ne soit pas réaliste, considérons que le segment conjugué de la molécule est linéaire et traité avec le modèle de la particule dans une boîte à une dimension comme montré à la figure 2. Dans ce cas, la longueur de la boîte peut-être approchée par $L = 1,40 \times n_C$ (en Å), où n_C est le nombre d'atomes de carbone dans le segment conjugué.

Utiliser cette information pour répondre aux questions 5.2 à 5.6.

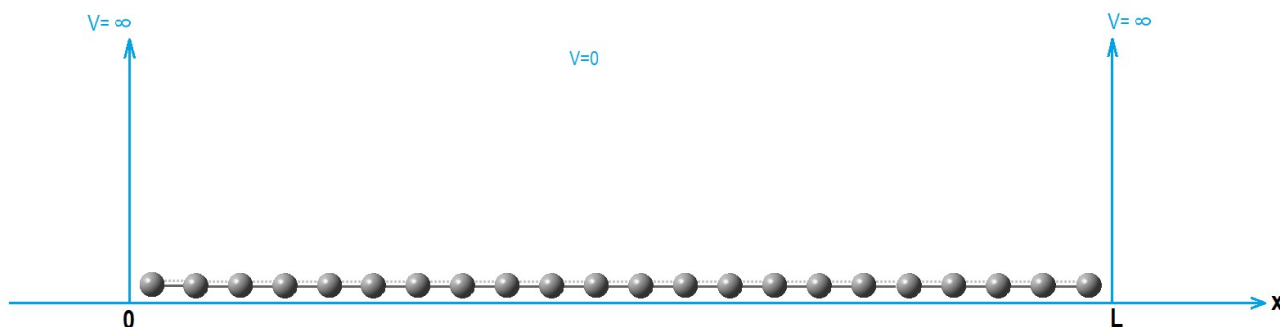


Figure 2. Représentation schématique du segment conjugué linéaire, constitué d'atomes de carbone, du β -carotène, dans une boîte à une dimension de longueur L .



5.2 **Calculer** les énergies (en J) des deux niveaux de plus basse énergie. 13.0pt

5.3 **Tracer** le graphique des fonctions d'onde pour les deux niveaux de plus basse énergie, en annotant correctement l'axe x. 15.0pt

5.4 **Esquisser** le diagramme des niveaux d'énergie jusqu'à $n = 4$, en montrant l'écart relatif entre les niveaux. 8.0pt

5.5 Quelle est l'énergie π totale (en J) de la molécule? 12.0pt

5.6 **Calculer** la longueur d'onde (en nm) à laquelle la transition entre le niveau d'énergie occupé le plus haut et le niveau d'énergie inoccupé le plus bas se produit. 10.0pt

Utiliser le modèle de la particule dans une boîte à deux dimensions pour répondre aux questions 5.7 et 5.8.

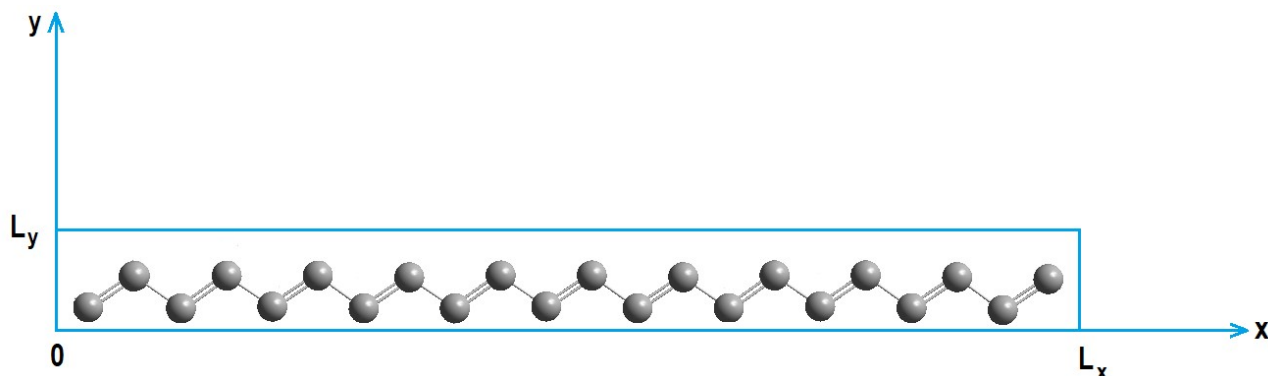


Figure 3. Représentation schématique des atomes de carbone conjugués du β -carotène dans une boîte à deux dimensions.

Considérer que le segment conjugué est constitué d'atomes de carbones qui sont tous en *trans* les uns par rapport aux autres. Le déplacement des électrons π est étudié dans la boîte rectangulaire à deux dimensions de longueurs $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Figure 3).

5.7 **Calculer** les énergies (en J) du niveau d'énergie occupé le plus haut et du niveau d'énergie inoccupé le plus bas, ainsi que la longueur d'onde (en nm) à laquelle la transition entre ces niveaux d'énergie se produit. 17.0pt

5.8 Quelle devrait être la valeur de L_x (en $\text{\AA}$) pour que la molécule absorbe la lumière à la valeur expérimentale de $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, si on garde L_y à $3,0 \text{ \AA}$? (Considérer que les nombres quantiques pour la HOMO et la LUMO sont les mêmes qu'à la question 5.7) 12.0pt



Konya, Carotte, Bêta-carotène, Vitamine A, Système immunitaire et Vue

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---|--|--|
| ☐ a) i et ii | ☐ b) i et iii | ☐ c) i et iv | ☐ d) i et v |
| ☐ e) ii et iii | ☐ f) ii et iv | ☐ g) ii et v | ☐ h) iii et iv |
| ☐ j) iii et v | ☐ k) iv et v | | |

5.2 (13.0 pt)

Calculs :

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Calculs :

5.7 (17.0 pt)

Calculs :



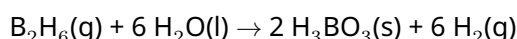
5.8 (12.0 pt)



Thermodynamique au cours d'un voyage interstellaire

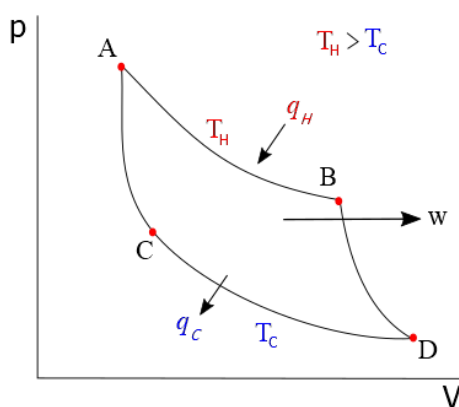
Partie 1

Dans un univers hypothétique, une quantité inconnue de diborane participe à la réaction suivante :



Supposons que, dans cet univers hypothétique, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenu par la réaction ci-dessus est complètement sublimé à 300 K. L'énergie nécessaire à la sublimation est obtenue par le travail produit au cours d'un **seul cycle** d'une machine thermique idéale dans laquelle une mole de gaz parfait monoatomique suit le cycle représenté dans le diagramme pression (p) – volume (V) ci-dessous :

- A → B ; dilatation isotherme réversible au cours de laquelle 250 J sont reçus par transfert thermique (q_H) d'une source de chaleur à la température de 1000 K (T_H).
- B → D ; dilatation adiabatique réversible.
- D → C ; compression isotherme réversible à la température de 300 K (T_C) au cours de laquelle une certaine quantité d'énergie (q_C) est cédée par transfert thermique à un dissipateur (capteur de chaleur).
- C → A ; compression adiabatique réversible.

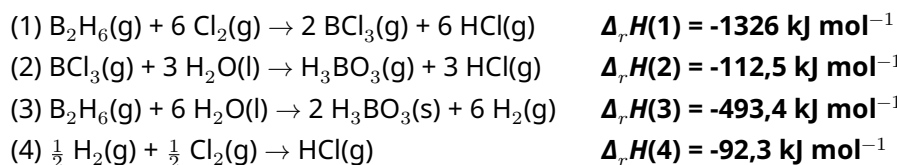


Après les échanges thermiques, l'énergie restante est libérée par le gaz sous forme de travail (w). q_H et q_C sont liées à T_C et T_H selon l'égalité suivante :

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

L'efficacité du cycle est déterminée par le rapport entre le travail produit par le gaz au cours du cycle (w) et l'échange thermique reçu par le gaz (q_H).

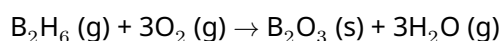
Les variations d'enthalpies des réactions suivantes sont fournies à la température de 300 K.



- | | | |
|-----|--|--------|
| 6.1 | Calculer l'enthalpie molaire de sublimation (en kJ mol^{-1}) de H_3BO_3 à 300 K. | 5.0pt |
| 6.2 | Calculer l'énergie interne de réaction $\Delta_r U$ (en kJ mol^{-1}) à 300 K pour les réactions (2) et (4) présentées ci-dessus (considérer un comportement de gaz parfait pour toutes les espèces gazeuses). | 12.0pt |
| 6.3 | Calculer la valeur du travail total (en J) produit par la machine thermique ($ w $) et l'énergie (en J) libérée par le gaz vers le dissipateur thermique ($ q_C $). | 6.0pt |
| 6.4 | Calculer l'efficacité de la machine thermique décrite ci-dessus. | 3.0pt |
| 6.5 | Calculer les variations d'entropie (ΔS , en J K^{-1}) lors des transformations $A \rightarrow B$ et $D \rightarrow C$ dans la machine thermique. | 6.0pt |
| 6.6 | Calculer les variations d'enthalpie libre (ΔG , en J) lors des transformations $A \rightarrow B$ and $D \rightarrow C$ dans la machine thermique. | 6.0pt |
| 6.7 | Calculer le rapport entre la pression au point A et la pression au point B dans le cycle (pression standard : 1 bar). | 5.0pt |
| 6.8 | Calculer la quantité de $\text{H}_2(\text{g})$ (en mol) produite par la réaction fournie en début de partie 1, par un cycle de la machine thermique. | 3.0pt |

Partie 2

Les voyages interstellaires peuvent être réalisés en utilisant du diborane comme carburant pour fusée. L'équation de la réaction de combustion du diborane est donnée ci-dessous :



La combustion du diborane a été réalisée dans un récipient fermé de 100 L à différentes températures et les conditions d'équilibre ont été enregistrées.



	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0,38 mol	0,49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0,20 mol	0,20 mol

La pression partielle en $\text{O}_2(\text{g})$ a été stabilisée à 1 bar et est maintenue constante dans toutes les expériences. Considérer que, dans cet univers hypothétique, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ sont indépendants de la température et que l'entropie standard molaire (S°) de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ n'est pas modifiée avec la pression. Considérer que toutes les espèces gazeuses se comportent comme un gaz parfait et que toutes les espèces restent dans la même phase. Aucune décomposition n'a lieu avant ou après la réaction, et ce à toutes les températures.

6.9 Calculer K_p (constante d'équilibre calculée à partir des pressions partielles) à 8930 K et à 9005 K. 8.0pt

6.10 Calculer $\Delta_r G^\circ$, l'enthalpie libre de la réaction de combustion (en kJ mol^{-1}) à 8930 K et 9005 K. (Si vous n'avez pas réussi à trouver K_p , utiliser $K_p(8930 \text{ K}) = 2$ et $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$) 6.0pt

6.11 Calculer $\Delta_r G^\circ$ (en kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (en kJ mol^{-1}), et $\Delta_r S^\circ$ (en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de la réaction de combustion à 298 K. (Si vous n'avez pas réussi à trouver K_p , utiliser $K_p(8930 \text{ K}) = 2$ et $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$) 6.0pt

6.12 Cocher la réponse correcte dans le tableau (dans les feuilles de réponse) en déterminant si la réaction de combustion est favorisée ou non, à pression standard (1 bar), pour les différentes températures T indiquées. 8.0pt

6.13 Calculer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H$ (en kJ mol^{-1}) et l'entropie standard S° (en $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en utilisant les valeurs données dans le tableau ci-dessous. 6.0pt
(Si vous n'avez pas trouvé $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de combustion, utiliser $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

	$\Delta_f H(298 \text{ K})$	$S^\circ(298 \text{ K})$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36,40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	$0,00 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Thermodynamique au cours d'un voyage interstellaire

6.1 (5.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.2 (12.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.3 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :



6.4 (3.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.5 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.6 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :



6.7 (5.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.8 (3.0 pt)

Montrer vos calculs :



6.9 (8.0 pt)

Montrer vos calculs :



6.10 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :

6.11 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :

**6.12** (8.0 pt)

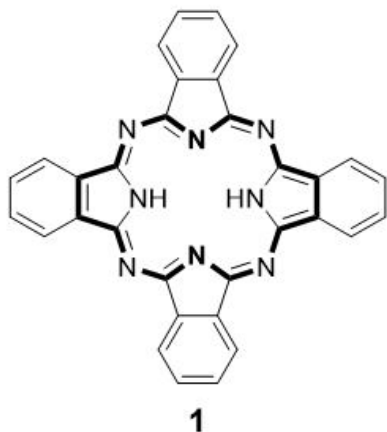
	Favorisée	Défavorisée
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :



Les phtalocyanines

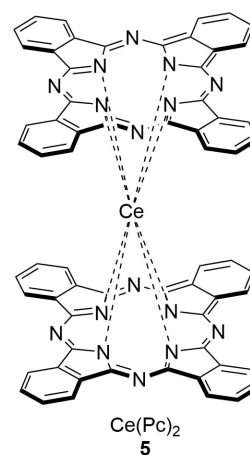
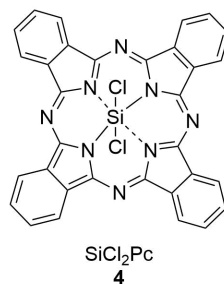
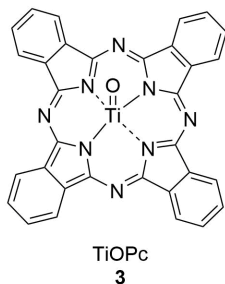
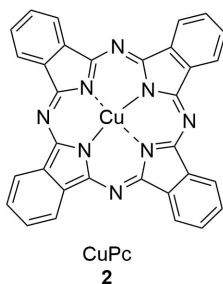


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Le terme phtalocyanine (Pc) trouve son origine dans le grec « naphtha », qui signifie bitume, and « cyanine », qui signifie bleu foncé. Le scientifique turc Özer Bekaroğlu peut être considéré comme le pionnier de la chimie des Pc en Turquie.

La phtalocyanine libre (**1**, H_2Pc) est un large composé plan macrocyclique de formule $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Combien d'électrons π y a-t-il dans la région en gras de la molécule H_2Pc (**1**, 4.0pt ci-dessus)?





Les Pc qui contiennent un ou deux ions métalliques sont appelées des métallo-phthalocyanines (MPc) et possèdent des géométries différentes, comme montré ci-dessus.

7.2 Compléter le tableau dans les feuilles de réponse en déterminant le nombre de coordination des ions centraux dans les composés **2 à 5**. 8.0pt

7.3 Compléter le tableau dans les feuilles de réponse en déterminant l'état d'oxydation de chaque métal (Cu, Ti et Ce) dans les composés **2, 3 et 5**. 6.0pt

7.4 Compléter le tableau dans les feuilles de réponse en déterminant la géométrie des composés **2 à 5**. 8.0pt

7.5 Compléter le tableau dans les feuilles de réponse en déterminant le caractère magnétique des composés **2 à 5**. 8.0pt

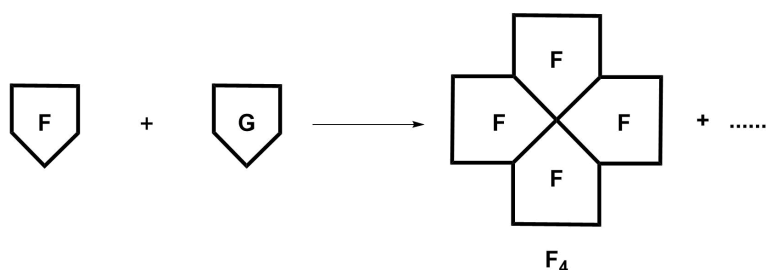
- Utiliser la lettre « **p** » pour le caractère paramagnétique et la lettre « **d** » pour le caractère diamagnétique.

7.6 Écrire la configuration électronique de l'état fondamental de l'ion silicium (Si) dans le composé **4** et **trouver** tous les nombres quantiques pour les électrons 2p dans l'état fondamental. 14.0pt

La phthalocyanine libre (**1**, H_2Pc) est couramment formée par cyclotétramérisation des phtalonitriles. Par ailleurs, les Pc qui ont des substituants différents sont qualifiés d'asymétriques et peuvent être préparés par cyclisation statistique (aléatoire) de deux phtalonitriles différents. Cette méthode n'a aucune sélectivité et le produit est un mélange de tous les isomères possibles.

7.7 Dessiner les produits qui peuvent être formés par la méthode de cyclisation statistique à partir de **F** et **G**. S'il y a des stéréoisomères, les nommer *cis-* ou *trans-*. 19.0pt

- F** et **G** représentent deux phtalonitriles symétriques différents.
- Un des produits est **F₄**, comme ci-dessous.
- Dessiner les autres produits dans le même format que **F₄**.



Les Pc sont utilisées comme photosensibilisateurs en thérapie photodynamique (TPD) pour le cancer, en



raison de leur forte absorption dans le spectre visible et leur haut coefficient d'absorption molaire. La TPD consiste en trois composants essentiels : un **photosensibilisateur**, de la lumière et de l'oxygène. Aucun de ces composants n'est toxique individuellement, mais ensemble ils provoquent une réaction photochimique qui génère de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) cytotoxique, qui peut détruire les cellules cancéreuses.

(multiplicité) $\rightarrow ^1\text{O}_2$

- La multiplicité d'un niveau d'énergie correspond à $2S + 1$
- Si les deux spins sont parallèles ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$; si les deux spins sont antiparallèles ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Tracer** le diagramme des orbitales moléculaires pour l'état singulet de plus basse énergie du dioxygène ($^1\text{O}_2$) et calculer l'ordre de liaison.
 • Il n'y a pas d'électron non apparié dans cet état!

12.0pt

7.9 Si la longueur d'onde de la lumière requise pour exciter l'oxygène triplet en oxygène singulet est de 1270 nm, **calculer** l'énergie (en kJ par mole) requise pour cette transition.

6.0pt



Les phtalocyanines

7.1 (4.0 pt)

Nombre d'électrons π dans H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Ion central	Cuivre	Titane	Silicium	Cérium
Nombre de coordination				

7.3 (6.0 pt)

Métal dans le composé	2	3	5
État d'oxydation			

7.4 (8.0 pt)

Géométrie	Composé
Octaèdre	
Prisme carré droit	
Pyramide à base carrée	
Plan carré	



7.7 (19.0 pt)

Produits :



7.8 (12.0 pt)

Diagramme des orbitales moléculaires :

Ordre de liaison :

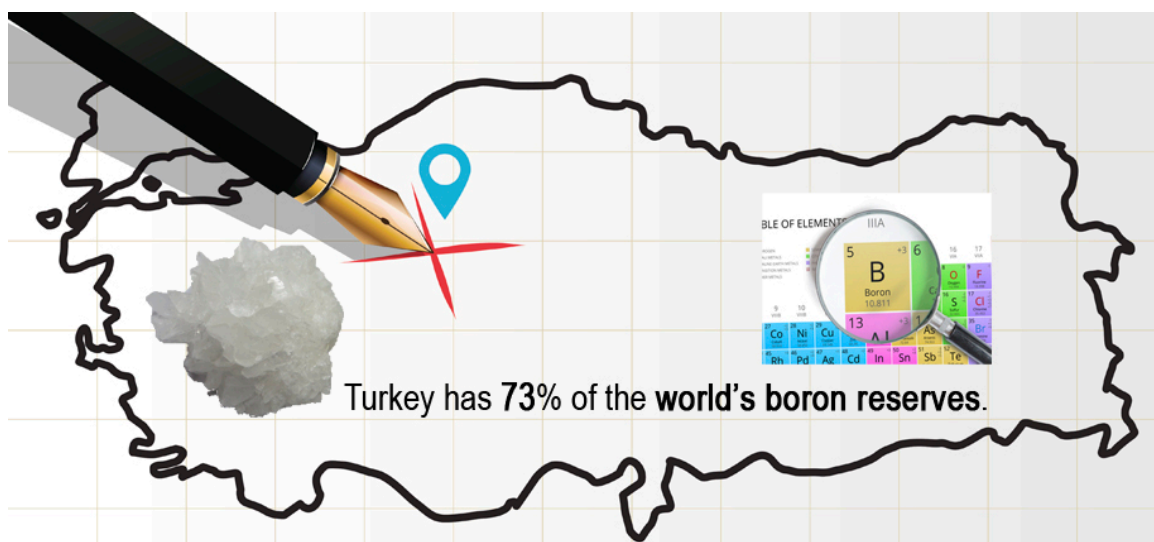
7.9 (6.0 pt)

Montrer vos calculs :

Énergie = kJ/mol



Composés du bore et stockage de l'hydrogène



Le borohydrure de sodium (NaBH_4) et le borazane ou borane ammoniacal (BNH_6) font partie des matériaux de stockage de l'hydrogène les plus étudiés. Dans ce problème, vous allez explorer la chimie du bore et l'utilisation des composés du bore comme matériaux de stockage de l'hydrogène.

Le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est un minéral boré produit en Turquie par la compagnie minière ETI. NaBH_4 peut être synthétisé par réduction du borax anhydre avec du sodium métallique sous haute pression de dihydrogène gazeux en présence de dioxyde de silicium (silice) à 700°C , ce qu'on appelle « le procédé Bayer ». Au cours de ce procédé, l'intégralité de l'hydrogène est stockée sous forme de NaBH_4 . Le borane ammoniacal (BNH_6) peut quant à lui être synthétisé par réaction de NaBH_4 avec du sulfate d'ammonium dans du tétrahydrofurane sec (THF) à 40°C . (**Indice** : la synthèse de BNH_6 doit être réalisée dans une hotte bien ventilée parce que l'un des sous-produits est un gaz inflammable). NaBH_4 est un composé ionique. Le borane ammoniacal est quant à lui un adduit acide-base de Lewis.

8.1 **Écrire** l'équation pondérée de réaction pour la synthèse de NaBH_4 à partir de borax anhydre. 3.0pt

8.2 **Écrire** l'équation pondérée de réaction pour la synthèse du borane ammoniacal à partir de NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Dessiner** la géométrie moléculaire (représentation de Cram) de l'ion BH_4^- et de la molécule BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Calculer** la teneur en hydrogène dans NaBH_4 et dans BNH_6 en l'exprimant sous forme d'un pourcentage massique (%m). 4.0pt



L'hydrogène stocké dans ces deux types de composés peut ensuite être libéré par des réactions d'hydrolyse à température ambiante en présence d'un catalyseur adéquat. Au cours des réactions d'hydrolyse, 4 moles (respectivement, 3 moles) de H_2 gazeux sont libérées par hydrolyse d'une mole de $NaBH_4$ (respectivement, de BNH_6) ainsi que des anions métaborate qui comportent des liaisons B-O.

- 8.5** **Écrire** l'équation pondérée de l'hydrolyse de $NaBH_4$ et l'équation pondérée de l'hydrolyse de BNH_6 . 4.0pt

L'un des borates stables les plus simples est le trioxyde de dibore (B_2O_3). De plus gros borates peuvent également être formés, comme les composés de $B_3O_6^{3-}$ qui présentent une structure cyclique et faisant intervenir des liaisons B-O. Comme B_2O_3 est une espèce acide, il peut réagir facilement avec l'eau pour former de l'acide borique (H_3BO_3). Par ailleurs, à haute température et sous haute pression, B_2O_3 réagit avec l'ammoniac pour former un produit de structure bidimensionnelle (2D), le nitrure de bore, qui est composé de feuillets plans similaires à ceux du graphite où s'alternent les atomes de bore et d'azote.

- 8.6** **Écrire** l'équation pondérée pour la synthèse de l'acide borique et l'équation pondérée pour la synthèse du nitrure de bore. 4.0pt

- 8.7** **Dessiner** la géométrie moléculaire (représentation de Cram) de l'ion $B_3O_6^{3-}$, de l'acide borique et de la structure bidimensionnelle (2D) d'un feuillet de nitrure de bore. **Indication** : représenter au moins 10 atomes de bore dans la structure du nitrure de bore. 6.0pt

Par ailleurs, les composés de type B-H, appelés boranes, sont aussi une classe importante de composés borés. Le borane stable le plus simple est le diborane (B_2H_6) et de nombreux boranes plus gros peuvent être préparés par pyrolyse du diborane. Le diborane peut quant à lui être synthétisé par métathèse entre un halogénure de bore et une source d'hydrures.

- 8.8** **Écrire** l'équation pondérée de la synthèse du diborane à partir de BF_3 et de $LiBH_4$. **Indice** : les deux produits formés sont des composés borés. 3.0pt

- 8.9** **Dessiner** la géométrie moléculaire (représentation de Cram) de la molécule de diborane. **Indice** : il n'y a pas de liaison B-B dans la molécule. 2.0pt

Le borane (BH_3) est une molécule instable et hautement réactive. Pour cette raison, il n'est donc pas possible de l'isoler sous forme de BH_3 dans des conditions classiques. Cependant, il peut être stabilisé par réaction avec le monoxyde de carbone pour former le composé carbonylbore (BH_3CO), un adduit du borane. La formation de BH_3CO occupe une place importante dans l'étude de la chimie des boranes car elle indique l'existence probable de la molécule de borane.

- 8.10** **Représenter** la structure de Lewis de BH_3CO en indiquant les charges formelles. 3.0pt

- 8.11** Laquelle des propositions (fournies dans les feuilles de réponse) décrit le comportement de la liaison C-O d'une molécule de CO après formation d'une liaison entre BH_3 et CO ? **Cocher** la case correspondante. 2.0pt



La borazine est un composé cyclique formé de liaisons B–N simples et doubles, des atomes d'hydrogène étant liés à ces atomes. Sa formule brute est $B_3N_3H_6$ et elle présente la même structure que le benzène.

La borazine peut être synthétisée à l'aide d'un protocole en deux étapes mettant en jeu la synthèse d'un dérivé de la borazine trisubstitué symétriquement par des atomes de chlore ($B_3N_3H_3Cl_3$) obtenu par réaction du chlorure d'ammonium avec le trichlorure de bore, puis par réduction de $B_3N_3H_3Cl_3$ par $LiBH_4$ dans le THF.

8.12 **Écrire** les équations pondérées des deux étapes de la synthèse de la borazine à partir de chlorure d'ammonium dans le THF (tétrahydrofurane). **Indice** : le THF stabilise l'un des produits par formation d'un adduit acide-base de Lewis. 4.0pt

8.13 **Représenter** la structure de Lewis de la borazine et de son dérivé trisubstitué symétriquement par des atomes de chlore. 4.0pt

Les catalyseurs sont des substances qui permettent d'augmenter la vitesse des réactions en permettant l'accès à un chemin réactionnel de plus basse énergie. L'activité catalytique des catalyseurs est généralement caractérisée par leur « turnover frequency » (TOF), qui peut être calculée en divisant la quantité de matière du produit par celle du catalyseur actif et par la durée [TOF = quantité de matière du produit / (quantité de matière du catalyseur × durée)]. Une hydrolyse de BNH_6 a été réalisée dans 10,0 mL d'eau en utilisant une solution 100,0 mmol·L⁻¹ en BNH_6 et 5,0 mg de catalyseur CuPt/C (des nanoparticules d'un alliage de CuPt supportées sur noir de carbone, contenant 8,2 %m d'atomes de Pt). 67,25 mL de dihydrogène gazeux ont été produits en 5 minutes.

8.14 En considérant que la réaction catalysée a eu lieu dans les conditions standard (1 atm et 273,15 K), **calculer** le TOF (min⁻¹) du catalyseur **en considérant uniquement les atomes de Pt** lors de l'hydrolyse de BNH_6 en utilisant le volume de dihydrogène gazeux formé mentionné ci-dessus. 4.0pt

Une analyse détaillée de la structure cristalline des nanoparticules d'alliage de Cu_xPt_y (les valeurs en indice représentent des proportions molaires des atomes dans la structure de l'alliage) a permis de montrer que la maille cristalline présente une structure cubique à faces centrées (fcc) d'atomes de Pt, les atomes de Pt des faces de la maille fcc étant remplacés par des atomes de Cu pour constituer l'alliage Cu_xPt_y . À partir de ces informations, répondre aux questions suivantes.

8.15 **Déterminer** la composition de l'alliage Cu_xPt_y composant les nanoparticules en calculant les valeurs des indices x et y. 2.0pt

8.16 **Dessiner** la structure d'une maille de l'alliage des nanoparticules de Cu_xPt_y en indiquant clairement la position et la nature des atomes dans la maille. 2.0pt



Q8-4

Belgium - French (Belgium)

- 8.17** On s'intéresse à un autre alliage de composition Cu_2Pt_1 . Cet alliage présente également une maille cristalline fcc de côté égal à 380 pm. Cette fois-ci, les atomes de Pt et de Cu sont répartis de manière aléatoire. **Calculer** la densité de cet alliage, en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 4.0pt



Composés du bore et stockage de l'hydrogène

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Acide borique	Nitrure de bore



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Elle s'allonge en raison de la rétrodonation π de BH_3 vers CO.
- ☐ Elle s'allonge car CO donne des électrons π liants à BH_3 .
- ☐ Pas ou peu de changements sont observés car CO donne des électrons d'orbitales plutôt non-liantes à BH_3 .
- ☐ Elle se raccourcit car CO donne des électrons π^* antiliants à BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
Belgium - French (Belgium)





Quantifications d'ions de métaux lourds

Pour l'analyse quantitative d'ions de métaux lourds dans le bassin d'eaux usées d'une usine, les étapes suivantes ont été appliquées à 298 K :

Étape 1) des échantillons de 10 mL ont été collectés dans cinq régions différentes d'un bassin d'eaux usées, rassemblés dans un berlin de 100 mL et mélangés par agitation magnétique pendant 5 minutes.

Étape 2) 10 mL de la solution d'échantillon sont prélevés du berlin de 100 mL et 142 mg de Na_2SO_4 sont ajoutés en mélangeant. Le tout est ensuite transféré dans une cellule à trois électrodes, comme montré dans la Figure 1a. Dans cette cellule électrochimique, un fil de Pt, une électrode de Ag/AgCl (3 M KCl) et une feuille de Pt sont utilisés respectivement comme électrodes de travail, de référence et contre-électrode.

Étape 3) Ces électrodes sont connectées à un potentiostat et un potentiel constant de -0,50 V vs. Ag/AgCl est appliqué pendant 14 minutes, comme montré dans la Figure 1b (ligne horizontale). On considère que 14 min suffisent pour compléter les réactions électrochimiques attendues.

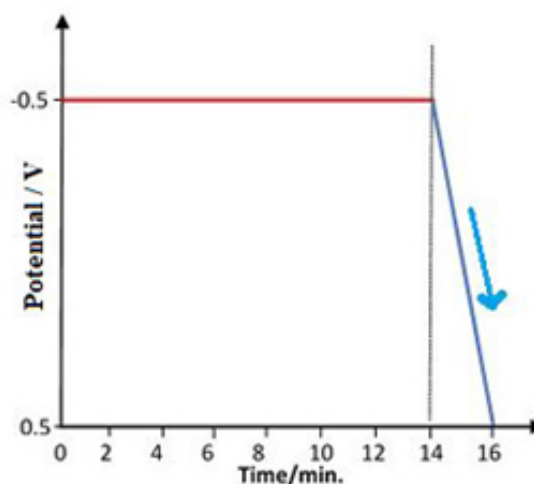
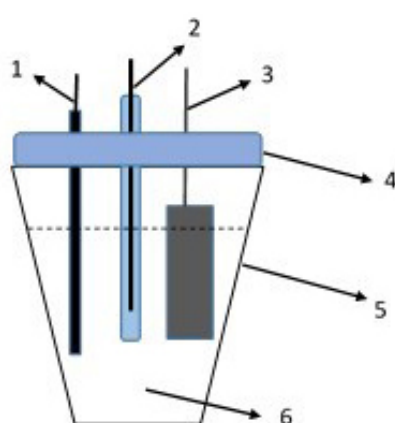


Figure 1. a) Schéma de la cellule électrochimique. 1) Électrode de travail (fil de Pt) ; 2) électrode de référence (Ag/AgCl, 3 M KCl) ; 3) contre-électrode (feuille de Pt) ; 4) couvercle de la cellule ; 5) cellule électrochimique ; 6) 10 mL de la solution d'échantillon. **b)** Variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Axe y : potentiel (V vs. Ag/AgCl) ; axe x : temps (min).

Étape 4) Les électrodes sont rincées avec de l'eau désionisée, placées dans une autre cellule électrochimique avec 10 mL de H_2SO_4 0,1 M et le potentiel est balayé de -0,50 à + 0,50 V comme à la Figure 1b (pente descendante sur 2 min). Les données courant-potential pour cette étape sont présentées à la Figure 2a, qui ressemble à une vue magnifique du *Mont Ararat (Ağrı Dağı)*, la plus haute montagne de Turquie (Figure 2b).

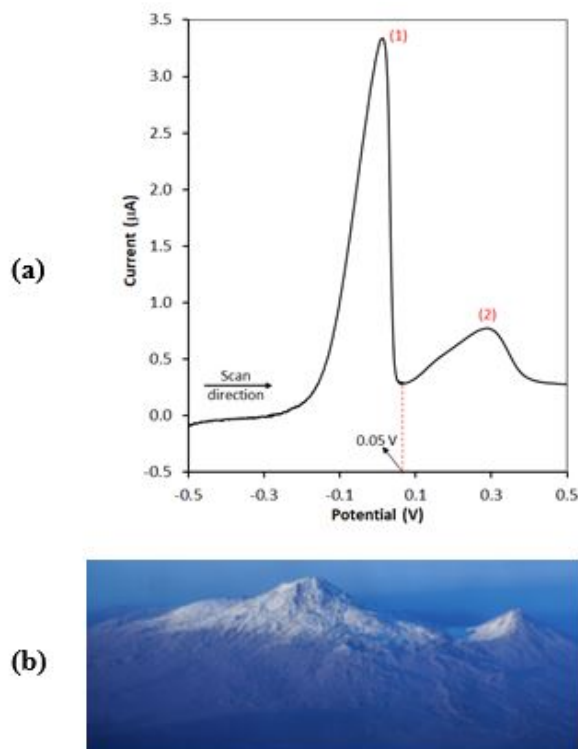
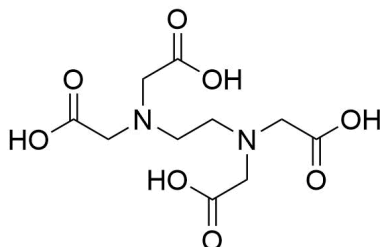


Figure 2. a) Balayage en potentiel de l'électrode de travail en fonction du courant, dans une solution de H_2SO_4 0,1 M, après l'avoir maintenue à un potentiel de -0,50 V dans 10 mL de l'échantillon d'eaux usées (ligne horizontale dans la Figure 1b). Axe y : courant (μA); axe x : potentiel (V vs. Ag/AgCl). **b)** Une vue du Grand Ararat et du Petit Ararat.

Étape 5) Une autre portion de 10 mL de la solution d'échantillon préparée à l'étape 1 est prélevée et les étapes 2 et 3 sont répétées. Les électrodes sont rincées avec de l'eau désionisée et placées dans 10 mL de H_2SO_4 0,1 M. Le potentiel de l'électrode de travail est maintenu à +0,05 V pendant 14 min. On considère que 14 min suffisent pour compléter les réactions électrochimiques attendues.

Étape 6) Après l'étape 5, la solution dans la cellule électrochimique est placée dans une étuve pour évaporation à 150 °C, jusqu'à obtenir un solide sec.

Étape 7) 5 mL d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA, H_4Y) (Figure 3) sont ajoutés au solide obtenu à l'étape 6 et le tout est mélangé jusqu'à dissolution. Cette solution d'EDTA est telle que 1 mL est le volume équivalent pour le titrage du même volume d'une solution de BaCO_3 à 3,85 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ensuite, le pH de la solution est ajusté à 10,0. L'excès d'EDTA est titré avec une solution étalon de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,0010 M et on observe que 95,60 mL de la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sont consommés pour arriver au point équivalent.

Structure chimique de l'EDTA (H_4Y).

- Dans de l'eau saturée en H_2S , la concentration en H_2S à l'équilibre est de 0,1 M.
- $K_{ps}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{ps}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(HS^-) = 1,3 \times 10^{-14}$

Réaction	E° (V, à 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1 Laquelle des propositions suivantes concernant les pics 1 et 2 dans la Figure 2a est correcte ? **Cocher** la case correspondante dans les feuilles de réponse. 5.0pt

9.2 Laquelle des réactions suivantes est attendue si un potentiel de -1,2 V est appliqué à l'étape 1 (ligne horizontale dans la Figure 1b) au lieu de -0,5 V ? **Cocher** la case correspondante dans les feuilles de réponse. 5.0pt

9.3 **Calculer** la vitesse de balayage (en mV/s) pour les données présentées à la Figure 2a. 8.0pt

Pour la cellule suivante, on mesure une différence de potentiel de 0,437 V.

Pt, H_2 (0,92 bar) | HCl ($1,50 \times 10^{-2}$ M), AgCl (sat) | Ag

9.4 **Calculer** la valeur du potentiel standard d'électrode pour la demi-pile $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ à 298 K. 16.0pt
Remarque : montrer tous les calculs.

9.5 Laquelle des propositions suivantes correspond au but principal de l'étape 5 de cette analyse ? **Cocher** la case correspondante dans les feuilles de réponse. 5.0pt



- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.6 | Écrire sur les feuilles de réponse les équations ioniques pour la complexation et la réaction de titrage en retour de l'étape 7. | 6.0pt |
| 9.7 | Calculer la concentration en Ni^{2+} , en mg/L, dans les eaux usées de l'usine. <i>Remarque</i> : montrer tous les calculs. | 25.0pt |
| 9.8 | Calculer la valeur de pH minimale pour commencer la précipitation des ions Ni^{2+} dans la solution obtenue à l'étape 5 en faisant passer du H_2S gazeux dans la solution jusqu'à saturation. Si vous ne pouvez pas résoudre la question 9.7, utiliser un échantillon de Ni^{2+} à 20 mg/L pour cette question. <i>Remarque</i> : montrer tous les calculs. | 30.0pt |



Quantifications d'ions de métaux lourds

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pic 1 : réduction électrochimique de Ni / Pic 2 : réduction électrochimique de Cu
- ☐ Pic 1 : réduction électrochimique de Cu / Pic 2 : réduction électrochimique de Ni
- ☐ Pic 1 : réduction électrochimique de Ni / Pic 2 : oxydation électrochimique de Cu
- ☐ Pic 1 : oxydation électrochimique de Ni / Pic 2 : oxydation électrochimique de Cu
- ☐ Pic 1 : oxydation électrochimique de Cu / Pic 2 : oxydation électrochimique de Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ PAS d'évolution
- ☐ Évolution de NO_2
- ☐ Évolution d'azote
- ☐ Évolution d'oxygène
- ☐ Évolution d'hydrogène

9.3 (8.0 pt)

Montrer vos calculs :

Vitesse de balayage = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Montrer vos calculs :

Potentiel standard de l'électrode = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modification du fil de Pt avec un dépôt d'alliage Ni-Cu
- ☐ Modification du fil de Pt avec un dépôt de Ni
- ☐ Décapage électrochimique de Cu et Ni du fil de Pt modifié par l'alliage Cu-Ni vers la solution
- ☐ Décapage électrochimique de Cu du fil de Pt modifié par l'alliage Cu-Ni vers la solution
- ☐ Décapage électrochimique de Ni du fil de Pt modifié par l'alliage Cu-Ni vers la solution

9.6 (6.0 pt)

Complexation :

Titration en retour :



9.7 (25.0 pt)

Montrer vos calculs :

Concentration en Ni^{2+} : mg/L



9.8 (30.0 pt)

Montrer vos calculs :

Valeur de pH minimale :