



Consignes générales



- Vous devez écrire uniquement au stylo. Seules les calculatrices non-programmables sont autorisées.
- Ce sujet comporte **30 pages**, sans compter les consignes générales et les documents réponse.
- Cette épreuve est composée de **9 problèmes**.
- Vous disposez de **5 heures** pour composer.
- Vous êtes autorisé à **commencer** à écrire dès que la consigne « **START** » est donnée.
- Tous les résultats doivent être écrits au stylo dans les cadres réservés à cet effet sur les **documents réponses**. Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso du sujet, sans oublier que ce qui figure en dehors des cadres-réponse ne sera pas pris en compte dans la notation.
- En cas de besoin, écrivez 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 **30 minutes** avant la fin de l'épreuve.
- Vous **devez arrêter** de composer 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 sujet 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 ET BON COURAGE !



Informations sur les problèmes et le barème

Problème N°	Titre	Total des points	% du total des points
1	Deux beautés de Turquie : le chat du lac de Van et le chat d'Ankara	24	8
2	L'histoire d'un intermédiaire réactif	77	10
3	La (\pm)-Coerulescine	51	8
4	La symétrie compte !	66	10
5	Konya, carotte, bêta-carotène, vitamine A, système immunitaire, vision	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	Analyse quantitative d'ions de métaux lourds	100	12
	TOTAL	641	100

Theory IChO 2020



GO-3

Français (France)

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*

Rédacteur

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Constantes physiques et équations

Constante d'Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante universelle des gaz parfaits	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Célérité de la lumière	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Pression standard	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zéro de l'échelle Celsius	273.15 K
1 picomètre (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanomètre (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ uma} = 1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Équation des gaz parfaits	$PV = nRT$



Constantes physiques et équations

Enthalpie	$H = U + PV$
Enthalpie libre	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{cell}$
Variation d'entropie	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, avec q_{rev} le transfert thermique 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	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
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	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Équation d'Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Équation d'une droite affine	$y = mx + n$
Équation de Beer-Lambert	$A = \epsilon lc$



Tableau périodique des éléments

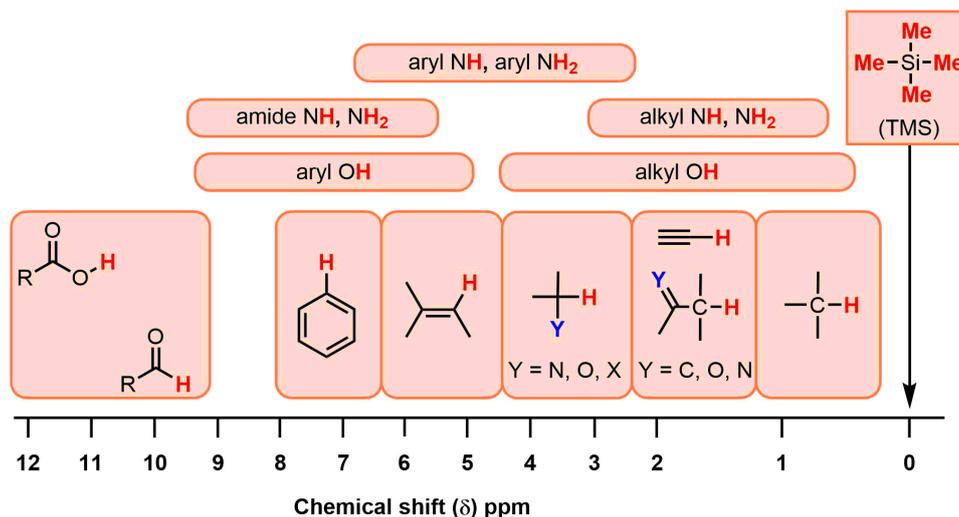
1																		18																	
1 H 1.008																	2 He 4.003																		
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">atomic number</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Symbol</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">atomic weight</td> </tr> </table>		atomic number	Symbol	atomic weight																															
		atomic number																																	
Symbol																																			
atomic weight																																			
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 -

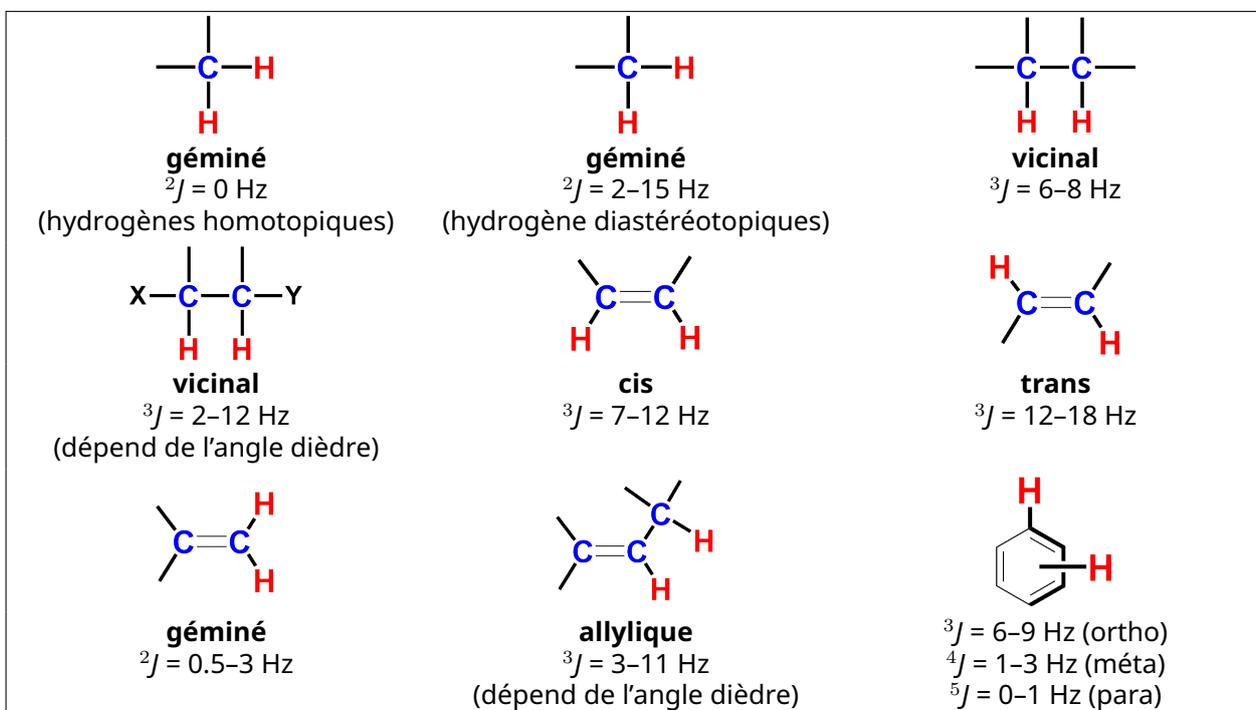




Déplacements chimiques du proton en RMN



Principales constantes de couplage





Déplacements chimiques du carbone en RMN

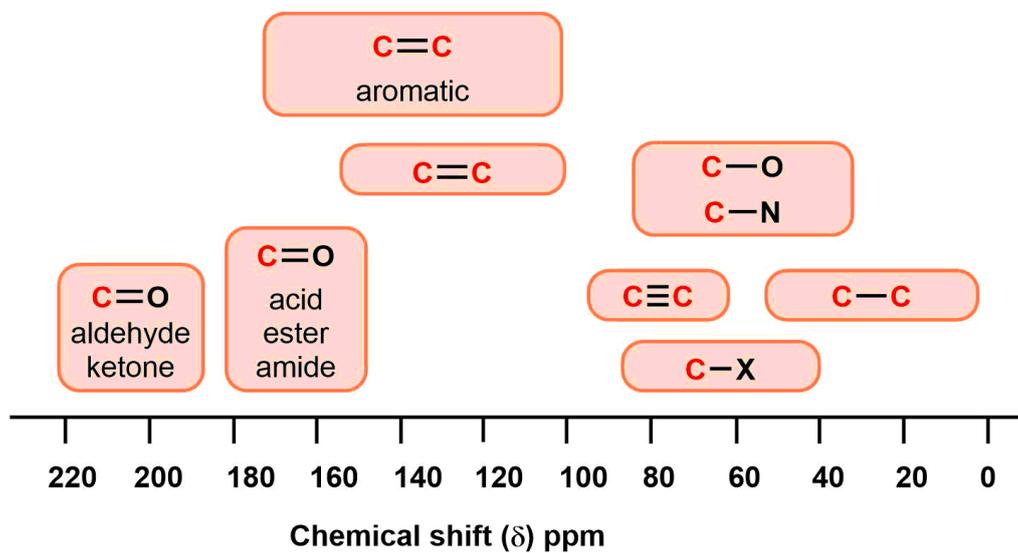




Table de fréquences d'absorption IR

Groupe fonctionnel	Mode de vibration	Fréquence d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
Alcool			
O-H	élongation, alcool lié	3600-3200	forte, large
	élongation, alcool libre	3700-3500	forte, fine
C-O	élongation	1150-1050	forte
Alcane			
C-H	élongation	3000-2850	forte
	déformation	1480-1350	variable
Alcène			
=C-H	élongation	3100-3010	moyenne
	déformation	1000-675	forte
C=C	élongation	1680-1620	variable
Halogénoalcane			
C-F	élongation	1400-1000	forte
C-Cl	élongation	800-600	forte
C-Br	élongation	600-500	forte
C-I	élongation	500	forte
Alcyne			
C-H	élongation	3300	forte, fine
C≡C	élongation	2260-2100	variable, absente pour les alcynes symétriques



Table de spectroscopie IR

Amine			
N-H	élongation	3500-3300	moyenne (les amines primaires ont deux bandes; les amines secondaires ont une bande, souvent très 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	forte
Acide			
C=O	élongation	1725-1700	forte
O-H	élongation	3300-2500	forte, très large
C-O	élongation	1320-1210	strong
Aldéhyde			
C=O	élongation	1740-1720	forte
C-H	élongation	2850-2820 et 2750-2720	moyenne, deux pics
Amide			
C=O	élongation	1690-1640	forte
N-H	élongation	3500-3100	les amides non substitués ont deux bandes
	déformation	1640-1550	



Table de spectroscopie IR

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



Deux beautés de Turquie : le chat du lac de Van et le chat d'Ankara



Le plus beau des chats, le chat du lac de Van est une race qui ne vit que dans le bassin du lac de Van. Le chat d'Ankara est une autre race de chat endémique. Leur principale caractéristique est la différence de couleur entre leurs deux yeux.

Van cat



Ankara cat

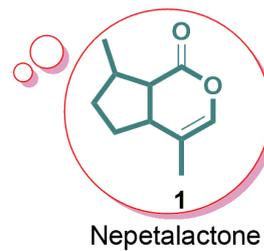
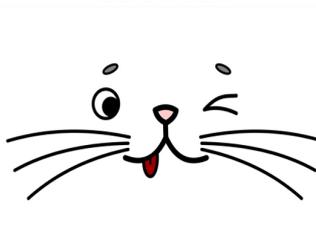
*Nepeta cataria* (catnip)

Tout comme les humains, les chats peuvent parfois être stressés ou énervés. Tout comme les humains sont réconfortés par la mélatonine, le stress des chats peut être diminué grâce à un produit naturel. La népétalactone est une molécule organique extraite de l'herbe à chat (*Nepeta cataria*), qui attire les chats. La népétalactone est un composé monoterpénoïde bicyclique à 10 carbones dérivé de l'isoprène avec deux cycles accolés : un cyclopentane et une lactone.

Cat eating catnip in the garden

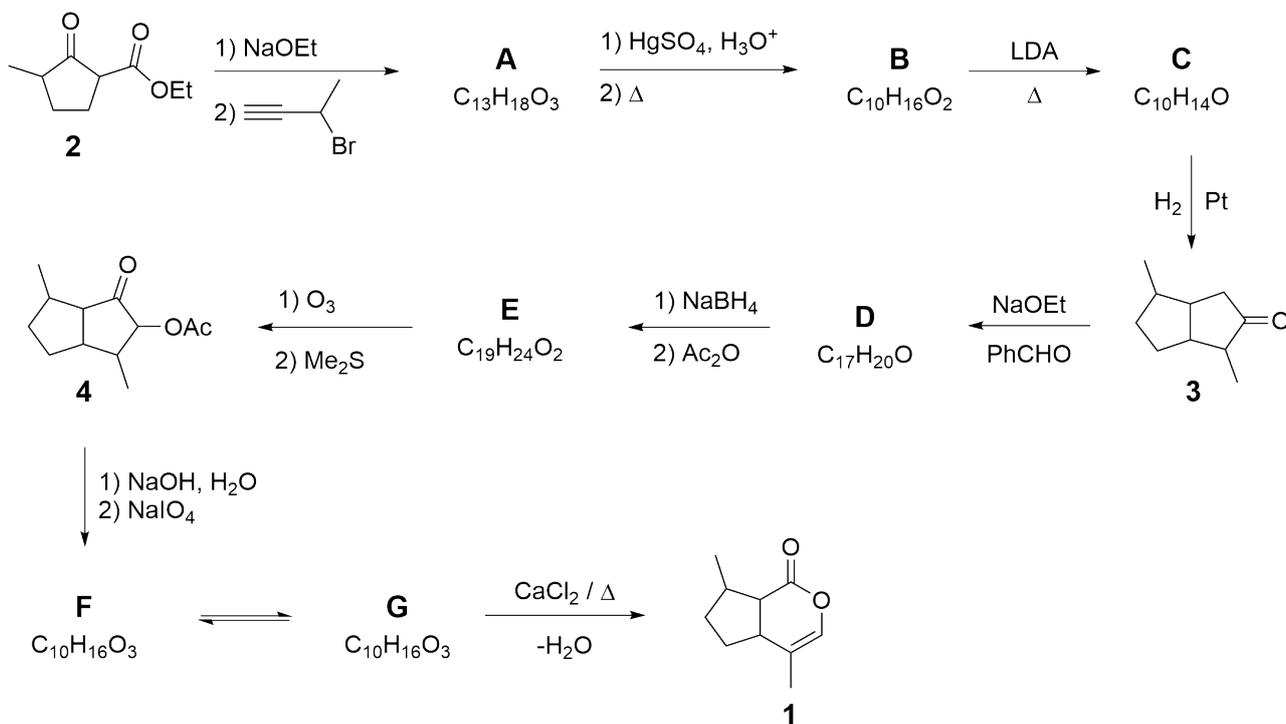


Cat's dream





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 information stéréochimique.

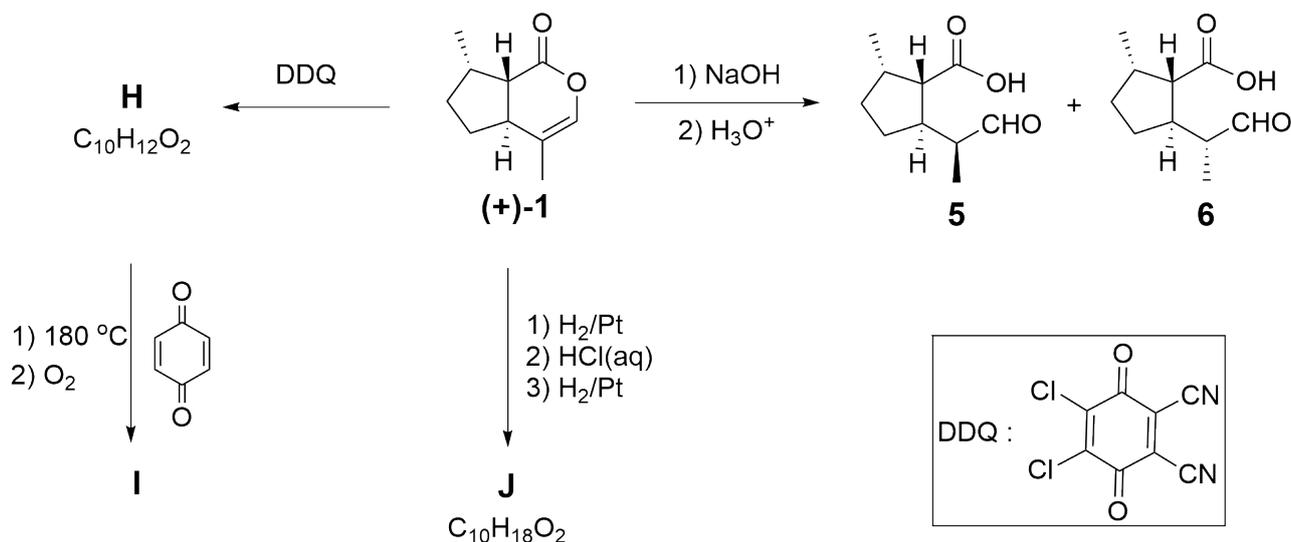
14.0pt

Indices :

- Le spectre IR du composé **A** présente une bande forte et étroite à 3300 cm⁻¹.
- **A**, **B**, et **F** sont des composés monocycliques, alors que **C**, **D**, **E**, et **G** sont des composés bicycliques.
- Le spectre RMN ¹H de **F** présente un doublet à ~ 9.8 ppm.



Réactions de la népétalactone :



Le schéma ci-dessus présente quelques réactions d'un des isomères énantiopurs de la népétalactone **1**. Trois des produits de ces réactions (**5**, **6**, et **J**) sont utilisés industriellement comme répulsifs à insectes.

- 1.2** Quelle(s) affirmation(s) à propos de la relation entre les composés **5** et **6** est(sont) correcte(s)? **Cocher** la(les) case(s) correspondante(s) sur le document réponse. 4.0pt

La réaction de **1** avec la DDQ donne un composé très conjugué **H**. De plus, une réaction thermique du composé **H** avec la *p*-quinone donne un composé **I** de masse molaire égale à 226,28 g.mol⁻¹.

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

Indices :

- Lors de la formation de **I**, une succession d'étapes a lieu, composée de réactions péricycliques et d'une oxydation (du fait de la présence de O₂). Un gaz bien connu est également formé.
- Le spectre IR de **J** présente une bande forte et très large entre 3300 et 2500 cm⁻¹.



Deux beautés de Turquie : le chat du lac de Van et le chat d'Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiomères
- Diastéréomères
- Identiques
- Stéréoisomères

1.3 (6.0 pt)

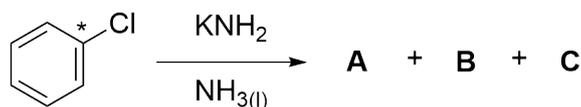
H	I
J	



L'histoire d'un intermédiaire réactif

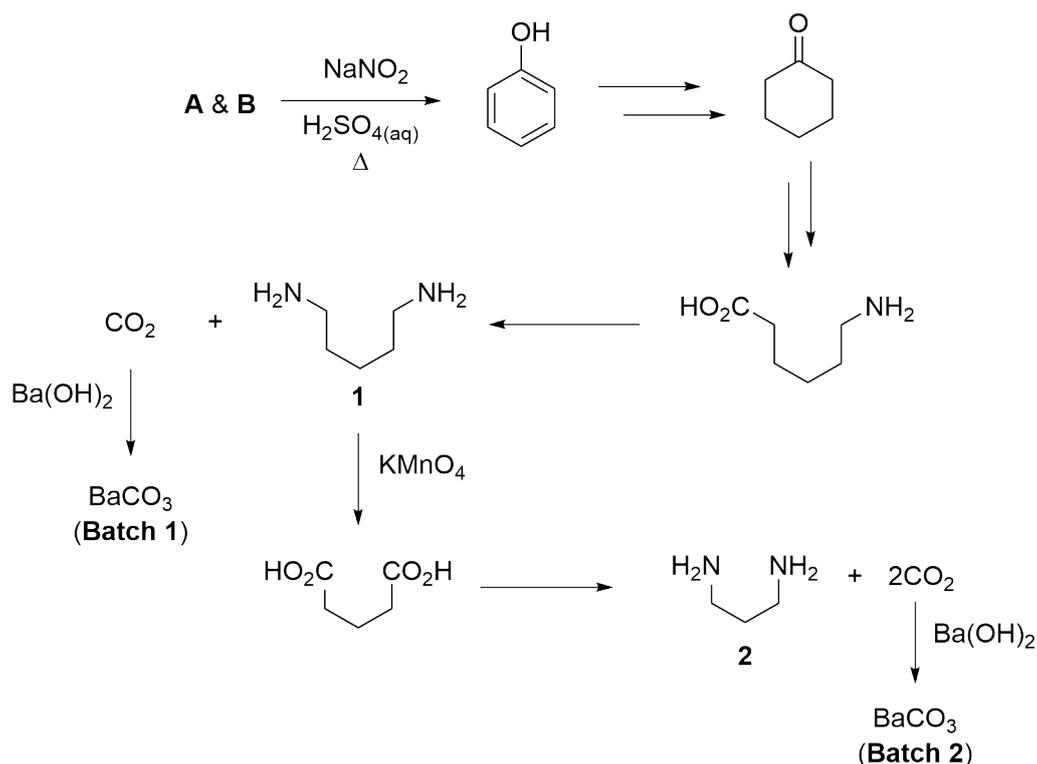
Les arynes forment une classe particulière d'intermédiaires très réactifs. La preuve expérimentale de la structure d'un aryne (ou benzyne) a été mise en évidence en 1953 grâce aux élégantes expériences de marquage de John D. Roberts *et al.*

Dans l'une de ces expériences, le chlorobenzène, dont le carbone en position 1 a été marqué au ^{14}C radioactif, est mis à réagir avec KNH_2 dans NH_3 liquide pour donner des quantités à peu près identiques de **A** et **B** ainsi qu'un sel inorganique **C**. Cette réaction passe par la formation d'un intermédiaire aryne **D**.



- 2.1 Dessiner** les structures de **A**, **B** et **D**, ainsi que la formule de **C**. **Indiquer**, s'il y a, la(les) position(s) du(des) carbone(s) marqué(s) au ^{14}C avec un astérisque (*). 7.0pt

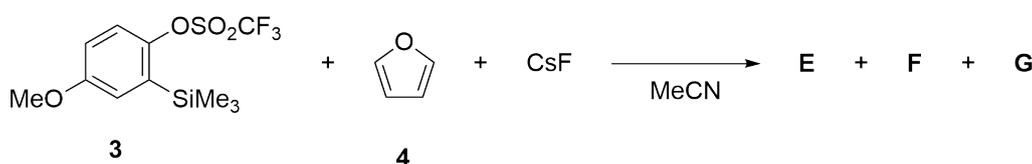
L'analyse du(des) produit(s) marqué(s) au ^{14}C est faite grâce à des expériences de dégradation (les carbones marqués au ^{14}C ne sont pas indiqués sur les structures et "Batch" signifie ici "échantillon"). Les propriétés radioactives des intermédiaires et des produits sont analysées.





2.2 Cocher, dans le document réponse, les cases correspondant aux intermédiaires et aux produits pour lesquels des propriétés radioactives sont attendues. 9.0pt

Dans le but de faciliter la formation d'un aryne, Kobayashi *et al.* ont développé une méthode de formation d'aryne provoquée par un fluorure. Dans cette méthode, un dérivé benzénique **3** est mis à réagir avec le furane (**4**) en présence de CsF; il en résulte la formation de **E**, **F** et **G**.



- L'analyse élémentaire de **E** donne la composition atomique suivante : 75,8% de carbone, 5,8% d'hydrogène, et 18,4% d'oxygène.
- La RMN ^1H de **E** ne met pas en évidence de proton échangeable avec D_2O .
- **F** est un composé ionique.

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

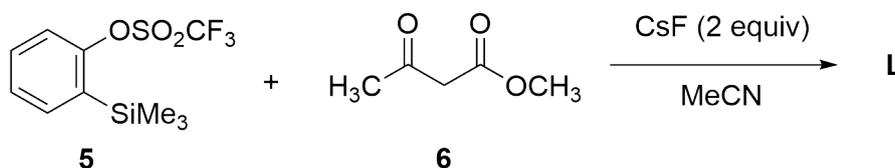
En l'absence d'un nucléophile ou d'un agent de capture et dans des conditions appropriées, les arynes peuvent subir des réactions de cyclodimérisation de type [2+2] ou de cyclotrimérisation de type [2+2+2]. Le dérivé d'aryne obtenu lorsque **3** est traité avec un équivalent de CsF dans MeCN peut donner,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

- **H** a deux plans de symétrie.
- Le spectre RMN ^{13}C de **I** présente 21 signaux.
- Les spectres de masse de **I** et **J** présentent tous les deux des valeurs de m/z de 318,1.

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

Quand **5** est mis à réagir avec le β -cétoester **6** en présence de 2 équivalents de CsF à 80°C , un produit majoritaire **L** est obtenu. Les données RMN ^1H et RMN ^{13}C pour **L**, dans CDCl_3 , 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 ^{13}C : 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**.

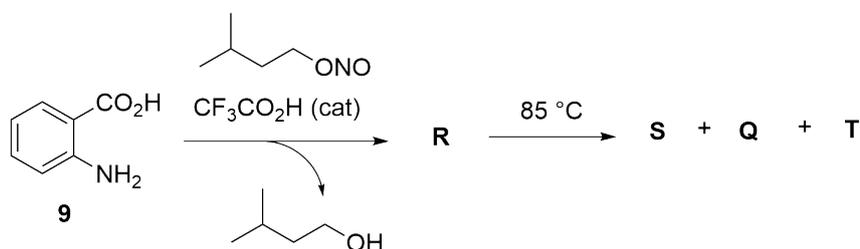
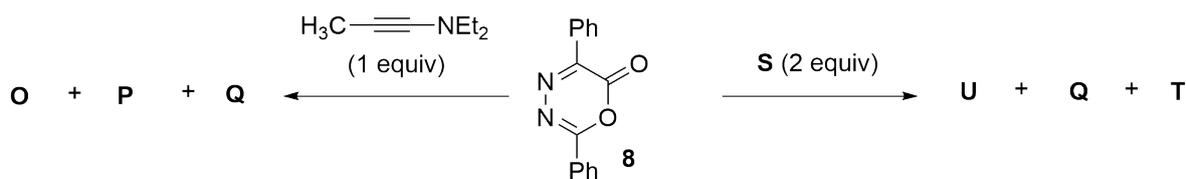
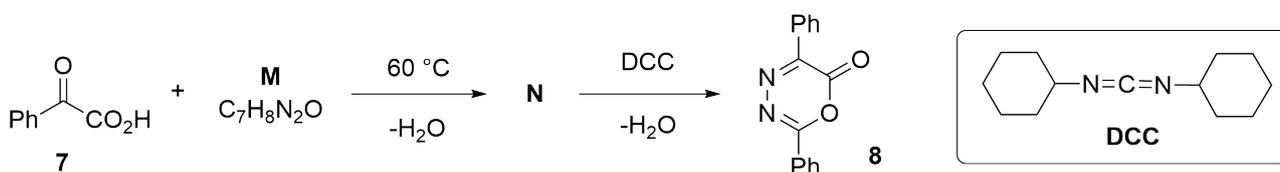
5.0pt

2.6 Pour la réaction décrite dans la question **2.5**, laquelle(lesquelles) des affirmations du document réponse décrit(décrivent) le rôle de CsF? 4.0pt

- Les valeurs de pK_a de HF et du β -cétioester **6** dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) valent respectivement environ 15 et 14.

Le dérivé de diazapyrone **8** a été utilisé comme réactif dans la construction de structures cycliques variées. Sa préparation à partir d'acide phénylglyoxylique (**7**) et son utilisation dans deux réactions différentes sont décrites ci-dessous.

- **Q** et **T** sont des gaz dans les conditions ambiantes.
- **O** et **P** sont des isomères de constitution.
- Le spectre IR de **Q** ne présente aucun signal.
- Le chauffage de 1 mol de **R** à 85°C donne 1 mol d'intermédiaire réactif **S**.
- La réaction de **8** avec deux équivalents de **S** donne **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 :	En considérant seulement B :
<input type="checkbox"/> Composé 1	<input type="checkbox"/> Composé 1
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)
<input type="checkbox"/> Composé 2	<input type="checkbox"/> Composé 2
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 2)	<input type="checkbox"/> 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 groupe trifluorométhanesulfonate (O₃SCF₃) de **5**.
- F⁻ attaque le groupe -SiMe₃ de **5**.
- F⁻ agit en tant que base pour déprotonner **6**.
- F⁻ agit en tant que nucléophile et attaque le groupe ester de **6**.



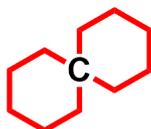
2.7 (28.0 pt)

M	N
O et P	Q
R	S
T	U



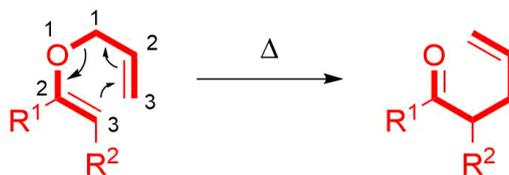
La (±)-Coerulescine

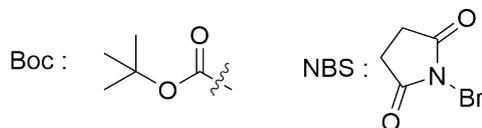
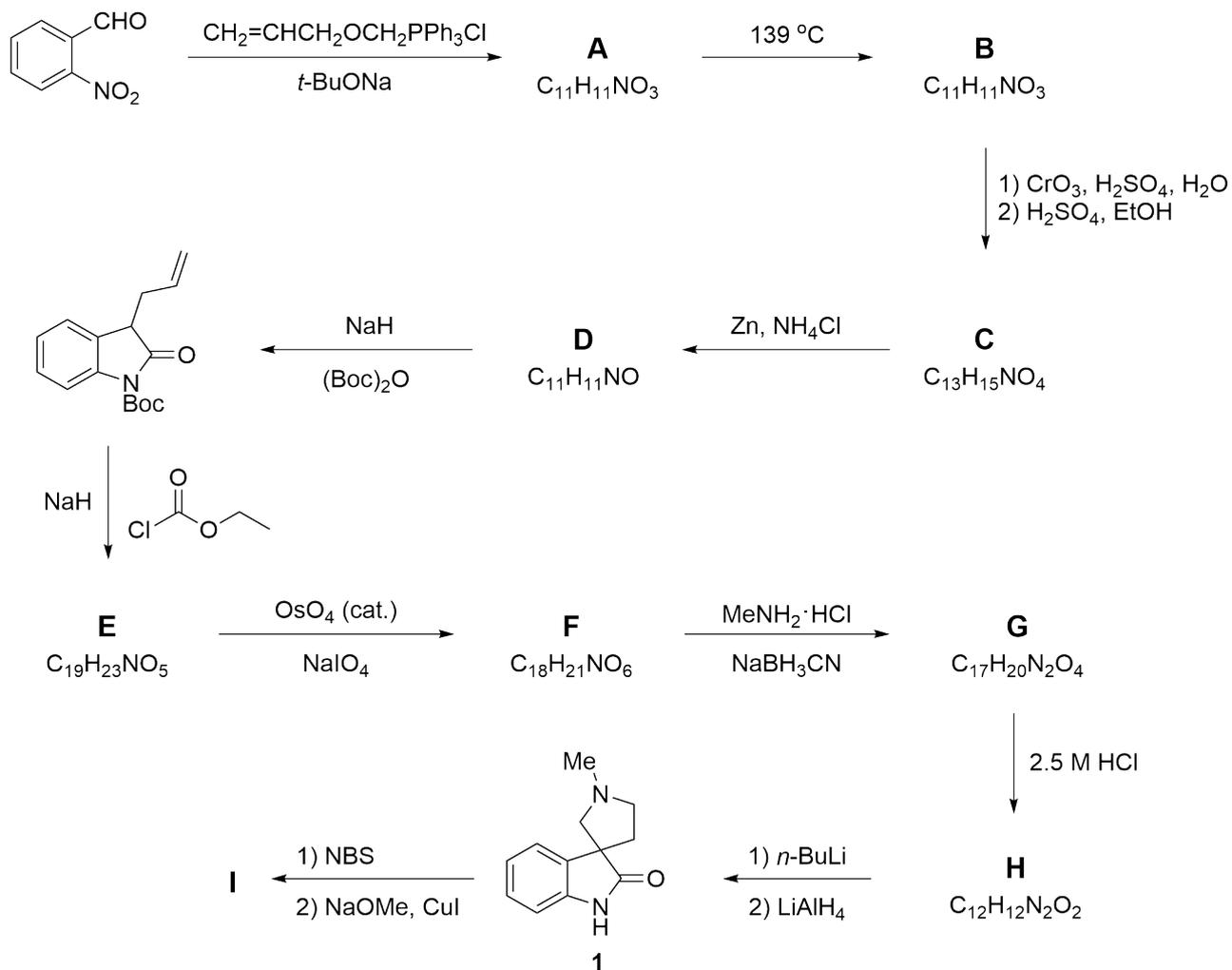
Un composé spiro est un composé organique qui contient des cycles connectés par un seul atome commun (atome spiro). Typiquement, il s'agit d'un atome de carbone, tel que celui représenté en gras dans la figure ci-dessous. Le système cyclique spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] est une structure qui se retrouve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



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

Pour tout ce problème, les réponses peuvent être données sans préciser 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

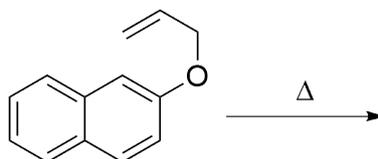
3.4 Dessiner les structures de **G** et de **H** (tous deux sont des composés spiro). 8.0pt

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

Par traitement avec le *N*-bromosuccinimide (NBS), la **coerulescine (1)**, donne le dérivé bromé correspondant qui donne à son tour, 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 de 2-naphtol est chauffé, un réarrangement sigmatropique se produit. **Dessiner** la structure du produit majoritaire obtenu par cette réaction. 5.0pt





La (\pm)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

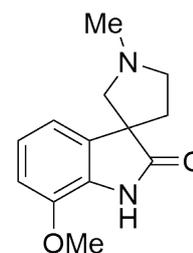
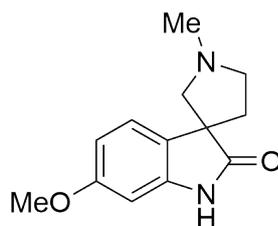
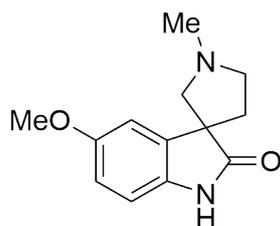
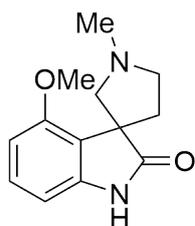
- Formation d'imine, puis réduction, puis amidation
- Amidation, puis formation d'imine, puis réduction
- Réduction, puis amidation, puis formation d'imine

3.4 (8.0 pt)

G

H

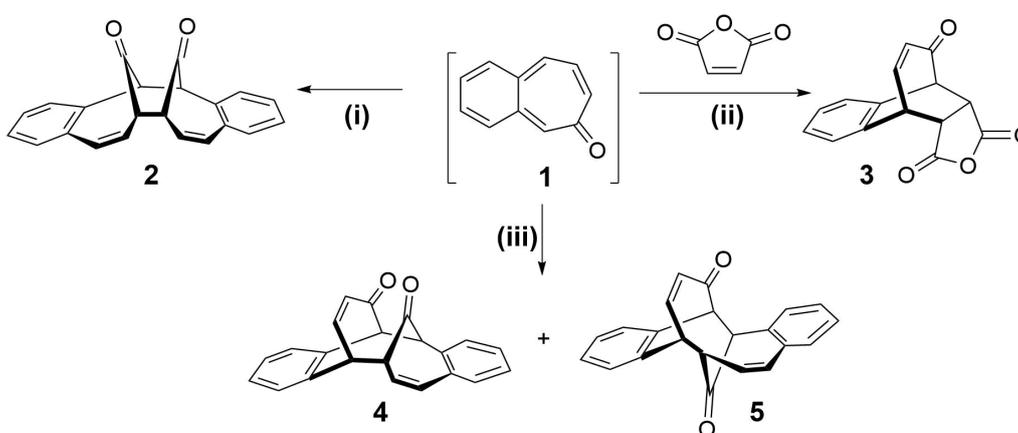
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



La symétrie compte!

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



Règles de Woodward-Hoffmann				
Nombre d'électrons	Réactions électrocycliques		Cycloadditions	
	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 pour les réactions (i) à (iii) et les produits de 2 à 5.

12.0pt

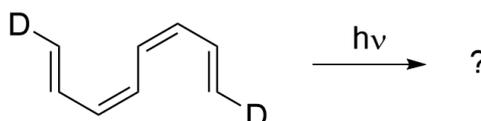
Il existe trois isomères possibles de la benzotropone. Si deux des isomères de la benzotropone ont été isolés, la 3,4-benzotropone **1** ne l'a jamais été. Son instabilité est attribuée à la structure *o*-quinoidale de **1** qui fait qu'elle ne possède pas six électrons conjugués sur le cycle benzénique.

4.2 **Dessiner** les structures des deux isomères stables, **A** et **B**, de la benzotropone. **A** présente 6 signaux en RMN ^{13}C et **B** présente 11 signaux en RMN ^{13}C .

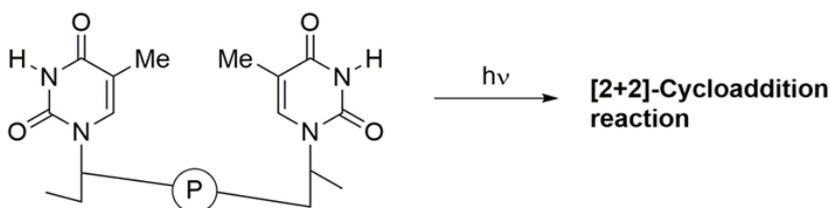
6.0pt



- 4.3** Selon les règles de Woodward–Hoffmann, lorsque le tétraène suivant réagit en conditions photochimiques, des produits autorisés par symétrie, de trois tailles de cycle différentes, peuvent être formés. **Cocher** la réponse correcte à chaque ligne. 6.0pt



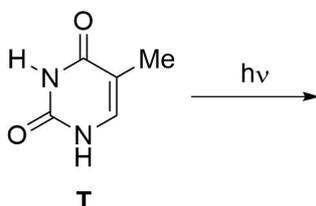
Prof. Dr. Aziz Sancar



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".

Du fait du rayonnement UV qui atteint la peau, les bases pyrimidiques présentes dans l'ADN peuvent subir une **cycloaddition photochimique de type [2+2]** (voir la figure ci-dessus), endommageant l'ADN et risquant à terme de causer un cancer de la peau. Les travaux du Professeur Aziz Sancar portaient plus précisément sur le mécanisme de réparation de l'ADN contre ces dommages.

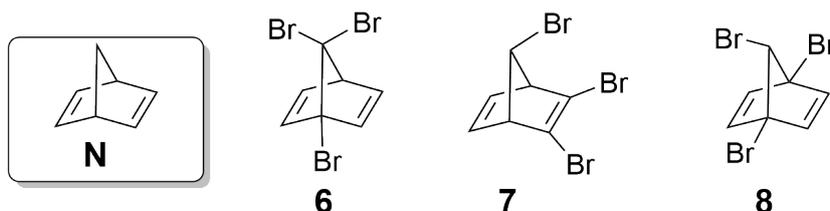
La thymine (**T**) est l'une des bases nucléiques qui peut subir ce genre de réaction photochimique avec la lumière UV. On considère une solution de thymine, sous forme libre, soumise à une irradiation UV.



- 4.4** En précisant la stéréochimie, **dessiner** les structures de **tous les produits possibles** de cette réaction entre deux molécules de thymine (**T**). **Entourer** le ou les composés chiraux. Dessiner un seul énantiomère d'un couple d'énantiomères est suffisant. Attention : seules les liaisons C=C participent à cette réaction. 16.0pt



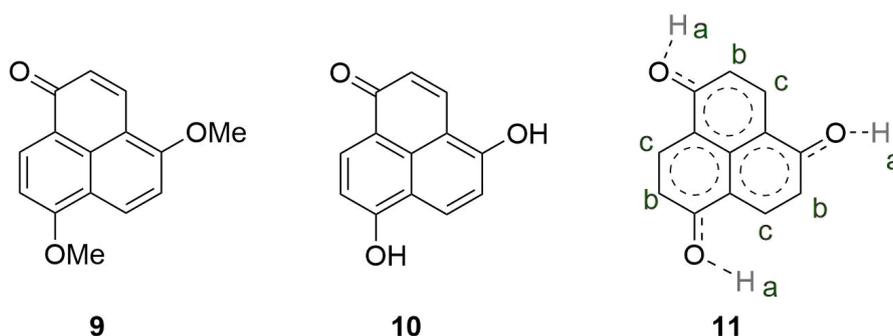
Une large gamme de dérivés halogénés du norbornadiène (**N**) sont connus dans la littérature scientifique. Le tribromonorbornadiène ($C_7H_5Br_3$) possède six isomères achiraux (mésos). Trois de ces isomères (**6**, **7**, et **8**) sont représentés ci-dessous.



- 4.5** Combien de signaux présentent les spectres RMN ^{13}C des isomères **6**, **7**, et **8**? 9.0pt
Compléter les cases sur le document réponse.

- 4.6** **Dessiner** les structures des isomères achiraux (mésos) restants du tribromonorbornadiène ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D**, et **E**) en plus des isomères **6** à **8** déjà présentés dans la figure ci-dessus. 9.0pt

Les spectres RMN de l'éther **9** est complexe. Deux groupes MeO- ainsi que tous les atomes d'hydrogène sur les cycles sont différents. Cependant, le diphenol **10** a un spectre RMN très simple avec seulement trois types de protons (notés a, b, et c). Toutes les formes de résonance conduisent à une structure moyenne raisonnable **11**, représentée ci-dessous, et à ses symétries.

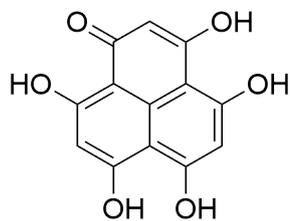


- 4.7** Combien de signaux présentent les spectres RMN ^{13}C et RMN 1H des composés **12** et **13**? 8.0pt

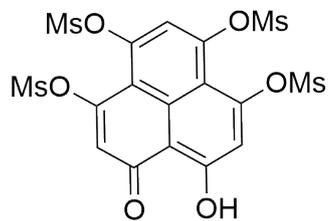


Q4-4

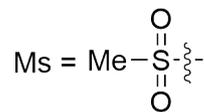
Français (France)



12



13





La symétrie compte!

4.1 (12.0 pt)

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

4.2 (6.0 pt)

A	B

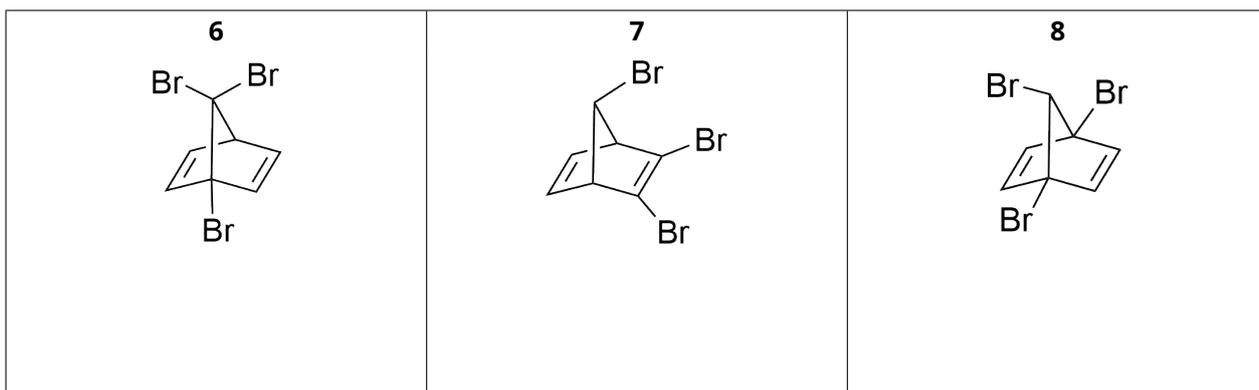
**4.3** (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

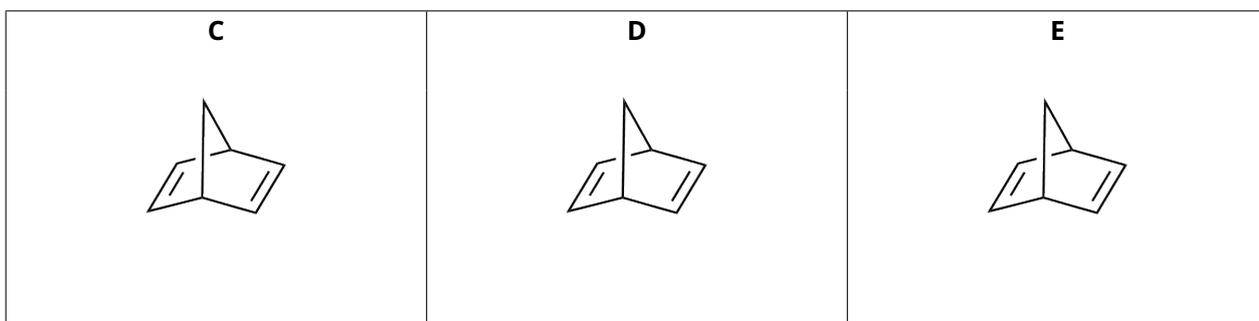
4.4 (16.0 pt)



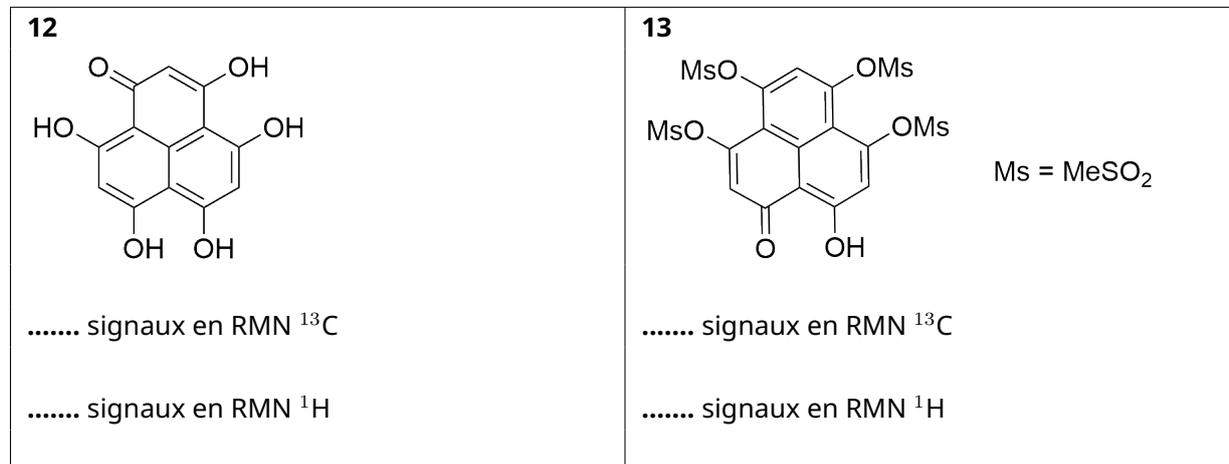
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

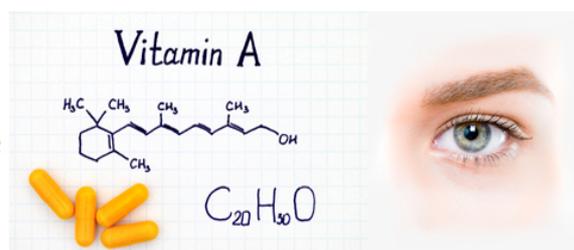


4.7 (8.0 pt)





Konya, carotte, bêta-carotène, vitamine-A, système immunitaire, vision, raton-laveur



Mevlana (Rumi) était un grand poète soufi mystique qui vécut à Konya au 13^e siècle. Le lien très très très indirect de Konya à la chimie est la fourniture par la ville de 65 % de la production nationale de carottes, à partir desquelles l'une des vitamines essentielles (vitamine A) est obtenue.

La carotte est une importante source de β -carotène, qui donne à ce légume sa couleur orange. Cette espèce chimique est un pigment naturel rouge orangé trouvé dans les plantes et les fruits. C'est aussi une provitamine A caroténoïde. Elle est convertie en vitamine A, qui est essentielle pour une croissance et un développement normaux, pour le système immunitaire et pour la vision.

Le β -carotène a une longue chaîne polyène de 22 atomes de carbone. Il a un système π conjugué, alternant simples et doubles liaisons. Son maximum d'absorption expérimental se situe à une longueur d'onde (λ_{max}) égale à 455 nm. Toutes les liaisons situées du carbone C₁ au C₂₂ seront considérées comme des liaisons conjuguées. Il y a 22 électrons π dans la molécule (Figure 1).

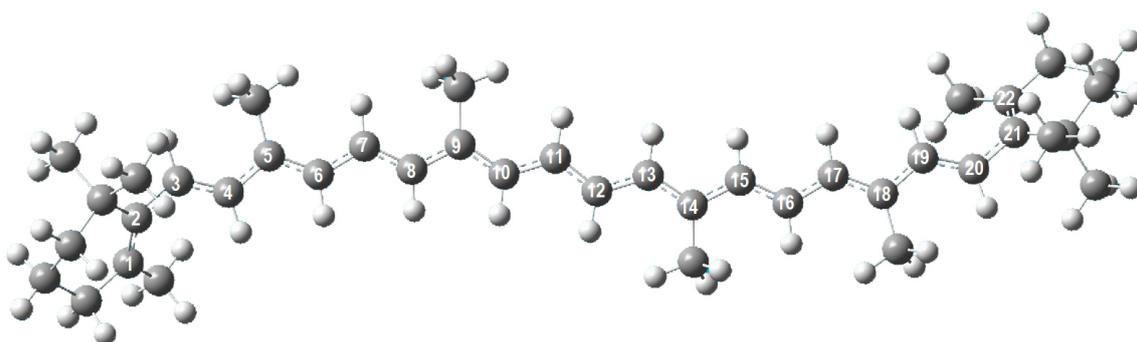


Figure 1. Représentation de la structure du β -carotène. Les sphères grises et blanches représentent respectivement les atomes de carbone et d'hydrogène. Les atomes de carbone numérotés appartiennent à la chaîne linéaire conjuguée π de la molécule.

Selon une grossière approximation, on suppose que les électrons des orbitales 2p_z des carbones qui sont perpendiculaires au plan de la molécule se déplacent le long de la molécule toute entière, sans interagir les uns avec les autres. Ils sont donc comme des particules indépendantes confinées dans une molécule et se déplaçant sur une dimension le long de l'axe des x. Ces caractéristiques des électrons π permettent de les traiter selon le modèle le plus simple appelé modèle de la particule dans une boîte à une dimension.



Les expressions des fonctions d'onde et des énergies des niveaux quantifiés d'un électron se déplaçant dans une boîte à une dimension encadrée par des murs de potentiel infini sont données ci-après :

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

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 la particule indépendante, l'expression de la fonction d'onde est le produit de fonctions d'onde à une dimension. L'énergie s'écrit sous la forme d'une somme d'énergies à une dimension. L'énergie des niveaux d'une boîte rectangulaire à deux dimensions est donnée 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 et sont des entiers strictement positifs. L_x, L_y sont les dimensions de la boîte dans le modèle 2D. Ce sont des nombres strictement positifs.

5.1 Parmi les assertions proposées, quelles sont les deux qui sont correctes? 13.0pt
Cocher, dans le document réponse, la seule réponse présentant les numéros des phrases correctes .

Le β -carotène est orange car :

- i) il absorbe dans la région visible du spectre électromagnétique.
- ii) la transition HO \rightarrow BV s'effectue par absorption d'un photon IR.
- iii) la différence d'énergie entre les 22^e et 23^e niveaux d'énergie est égale à l'énergie d'un photon IR de longueur d'onde correspondant à une radiation orange.
- iv) il absorbe les radiations vert/bleu et transmet les radiations rouge/jaune.
- v) il absorbe dans la région UV-Visible du spectre électromagnétique car la molécule n'a pas de moment dipolaire net.

Bien que cela soit très irréaliste, on fait l'hypothèse que la chaîne conjuguée de la molécule est linéaire et traitée selon le modèle de la particule dans une boîte à une dimension telle que représentée sur la figure 2. Dans ce cas, la longueur de la boîte peut être prise approximativement égale à $L = 1,40 \times n_C$ (en Å), où n_C est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne conjuguée.

Utiliser ces informations pour répondre aux questions 5.2 à 5.6.

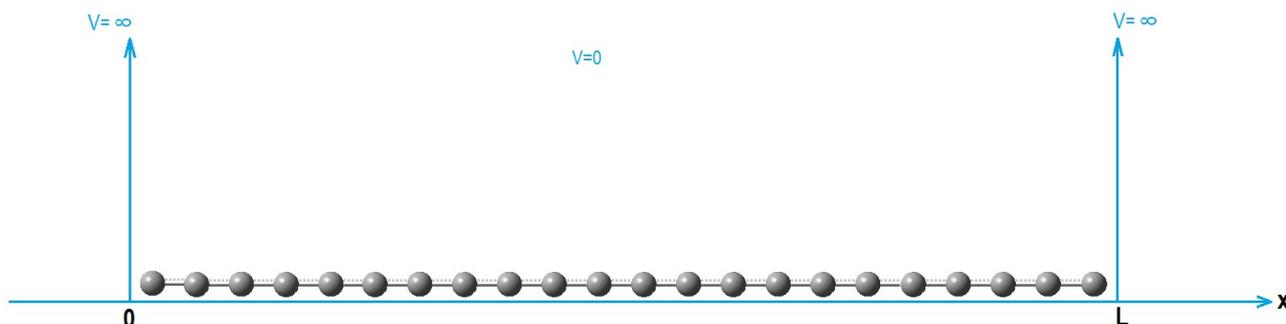


Figure 2. Représentation schématique de la chaîne linéaire conjuguée constituée des atomes de carbone du β -carotène dans une boîte à une dimension de longueur L .



5.2	Calculer les énergies (en J) des deux niveaux d'énergie les plus bas.	13.0pt
5.3	Dessiner les fonctions d'onde des deux niveaux d'énergie les plus bas avec une échelle appropriée sur l'axe des x.	15.0pt
5.4	Dessiner un diagramme des niveaux d'énergie représentant l'allure des espacements relatifs entre niveaux jusqu'à $n = 4$.	8.0pt
5.5	Calculer l'énergie totale des électrons π (en J) de la molécule.	12.0pt
5.6	Calculer la longueur d'onde (en nm) de la radiation permettant la transition entre le niveau d'énergie le plus haut occupé et le niveau d'énergie le plus bas vacant.	10.0pt

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

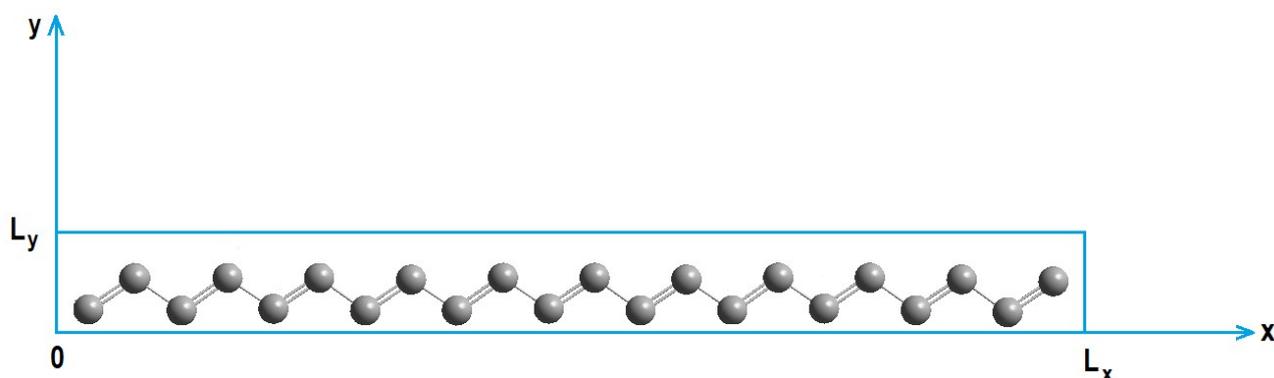


Figure 3. Représentation schématique de la chaîne conjuguée des atomes de carbone du β -carotène dans une boîte à deux dimensions.

On fait maintenant l'hypothèse que la chaîne conjuguée est constituée d'atomes de carbone qui sont tous en position *trans* les uns par rapport aux autres. Le mouvement des électrons π est étudié dans une boîte rectangulaire à deux dimensions : $L_x = 26,0 \text{ \AA}$; $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Figure 3).

5.7	Calculer les énergies (en J) du niveau le plus haut occupé et du niveau le plus bas vacant ainsi que la longueur d'onde (en nm) de la radiation permettant la transition entre ces deux niveaux d'énergie.	17.0pt
5.8	Calculer la valeur que devrait avoir la longueur L_x (en \AA) pour que la molécule absorbe la lumière à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ si L_y est conservée égale à $3,0 \text{ \AA}$ (on supposera que les nombres quantiques de la HO et de la BV sont identiques à ceux de la question 5.7).	12.0pt



Konya, carotte, bêta-carotène, vitamine-A, système immunitaire, vision

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i et ii | <input type="checkbox"/> b) i et iii | <input type="checkbox"/> c) i et iv | <input type="checkbox"/> d) i et v |
| <input type="checkbox"/> e) ii et iii | <input type="checkbox"/> f) ii et iv | <input type="checkbox"/> g) ii et v | <input type="checkbox"/> h) iii et iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii et v | <input type="checkbox"/> 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 :



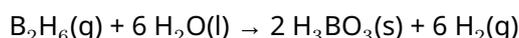
5.8 (12.0 pt)



Thermodynamique au cours d'un voyage interstellaire

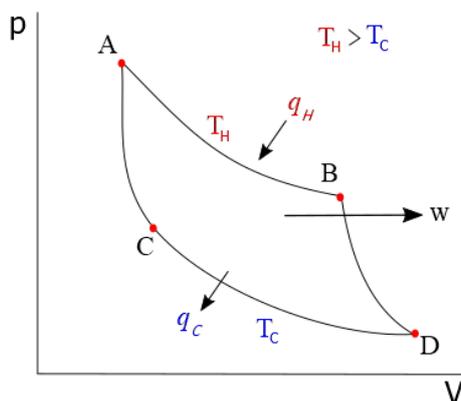
Partie 1

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



Dans cet univers imaginaire, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenu par cette réaction est supposé complètement sublimé à 300 K. L'énergie nécessaire à la sublimation est obtenue par le travail produit au cours d'un cycle. Ce cycle est celui d'une machine thermique idéale. Une mole de gaz parfait monoatomique décrit ce 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) de la source chaude 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 est cédée par transfert thermique à la source froide une énergie (q_C) .
- C → A ; compression adiabatique réversible.

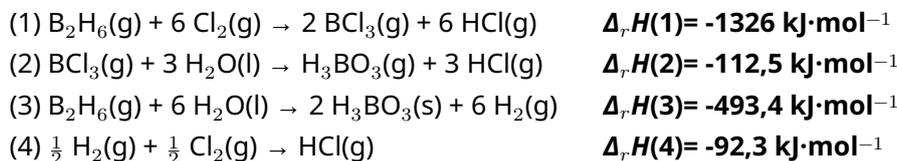


Après les échanges thermiques, l'énergie restante est cédée par le gaz sous forme de travail (w). q_H et q_C sont reliées à T_C et T_H selon l'égalité suivante :

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

L'efficacité du cycle est déterminée par le rapport entre le travail produit au cours du cycle (w) et le transfert thermique reçu de la source chaude (q_H).

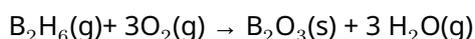
Les enthalpies des réactions suivantes sont fournies à la température de 300 K.



6.1	Calculer l'enthalpie molaire de sublimation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de H_3BO_3 à 300 K.	5.0pt
6.2	Calculer l'énergie interne de réaction $\Delta_r U$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 300 K pour les réactions (2) et (4) ci-dessus (toutes les espèces gazeuses seront supposées avoir un comportement de gaz parfait).	12.0pt
6.3	Calculer la valeur du travail total produit par la machine thermique ($ w $) (en J) et l'énergie cédée par transfert thermique à la source froide ($ q_C $) (en J).	6.0pt
6.4	Calculer l'efficacité de la machine thermique décrite ci-dessus.	3.0pt
6.5	Calculer les variations d'entropie (ΔS) du système dans la machine thermique lors des transformations $A \rightarrow B$ et $D \rightarrow C$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$).	6.0pt
6.6	Calculer les variations d'enthalpie libre (ΔG) du système (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 au début du problème par un cycle de la machine thermique.	3.0pt

Partie 2

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



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



	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0,38 mol	0,49 mol
H ₂ O(g)	0,20 mol	0,20 mol

La pression partielle de O₂(g) a été stabilisée à 1 bar et est restée constante dans toutes les expériences. En faisant comme hypothèses que dans cet univers imaginaire, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ sont indépendantes de la température, que l'entropie molaire standard (S°) de B₂O₃(s) est indépendante de la pression, que toutes les espèces gazeuses se comportent comme des gaz parfaits et qu'il n'y a pas de changement d'état, avec en outre aucune décomposition avant ou après la réaction, quelle que soit la température :

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** $\Delta_r G^\circ$, de la réaction (en kJ·mol⁻¹) à 8930 K et 9005 K (si vous n'avez pas réussi à trouver K_p , utiliser K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 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 J·mol⁻¹·K⁻¹) de la réaction de combustion à 298 K (si vous n'avez pas réussi à trouver K_p , utilisez K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5). 6.0pt

6.12 Dans le document réponse **cocher** la réponse correcte dans le tableau 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 kJ·mol⁻¹·K⁻¹) de H₂O(g) en utilisant les valeurs données dans le tableau ci-dessous. 6.0pt
(si vous n'êtes pas parvenus à trouver $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de combustion, utilisez $\Delta_r H^\circ$ = 1000 kJ·mol⁻¹, $\Delta_r S^\circ$ = 150 J·K⁻¹·mol⁻¹)

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36,40 kJ·mol ⁻¹	0,23 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
O ₂ (g)	0,00 kJ·mol ⁻¹	0,16 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
B ₂ O ₃ (s)	-1273 kJ·mol ⁻¹	0,05 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹



Thermodynamique au cours d'un voyage interstellaire

6.1 (5.0 pt)

Détailler les calculs :

6.2 (12.0 pt)

Détailler les calculs :

6.3 (6.0 pt)

Détailler les calculs :



6.4 (3.0 pt)

Détailler les calculs :

6.5 (6.0 pt)

Détailler les calculs :

6.6 (6.0 pt)

Détailler les calculs :



6.7 (5.0 pt)

Détailler les calculs :

6.8 (3.0 pt)

Détailler les calculs :



6.9 (8.0 pt)

Détailler les calculs :



6.10 (6.0 pt)

Détailler les calculs :

6.11 (6.0 pt)

Détailler les calculs :



6.12 (8.0 pt)

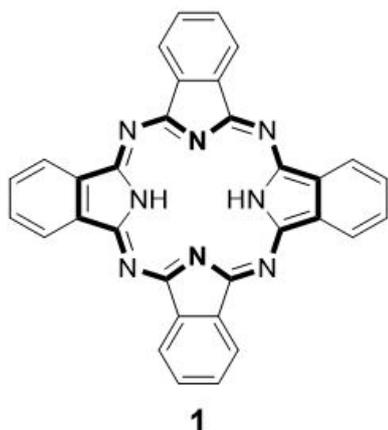
	Favorisée	Défavorisée
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Détailler les calculs :



Phtalocyanines

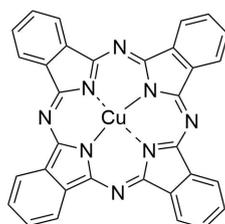


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

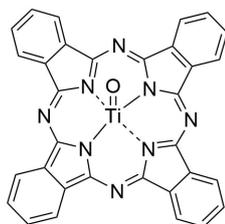
Le terme phtalocyanine (Pc) trouve son origine en Grèce de “νάφθα”, qui signifie bitume, et de “cyanine”, qui signifie bleu noir. Le scientifique turque Özer Bekaroğlu peut être considéré comme le pionnier de la chimie des Pc en Turquie.

La phtalocyanine (**1**, H₂Pc) est un composé macrocyclique plan, de formule brute (C₈H₄N₂)₄H₂.

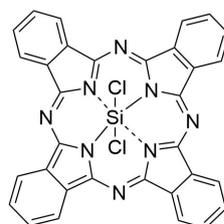
7.1 **Déterminer** le nombre d'électrons π dans la partie de la molécule H₂Pc dessinée en gras dans le composé **1** représenté ci-dessus. 4.0pt



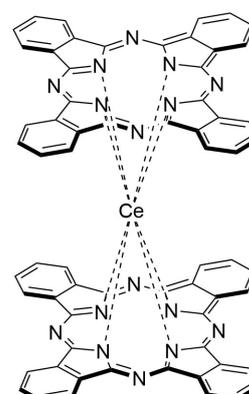
CuPc
2



TiOPc
3



SiCl₂Pc
4



Ce(Pc)₂
5



Les Pc comportant un ou deux ions métalliques sont appelées métallo-phthalocyanines (MPc) et elles présentent différentes géométries comme représenté ci-dessus.

7.2 Compléter le tableau sur le document réponse en indiquant le nombre de coordination de l'ion central dans **2 à 5**. 8.0pt

7.3 Compléter le tableau sur le document réponse en indiquant le nombre d'oxydation de chaque entité métallique (Cu, Ti, et Ce) dans **2, 3, et 5**. 6.0pt

7.4 Compléter le tableau sur le document réponse en indiquant les géométries des composés **2 à 5**. 8.0pt

7.5 Compléter le tableau sur le document réponse en indiquant les propriétés magnétiques des composés **2 à 5**. 8.0pt

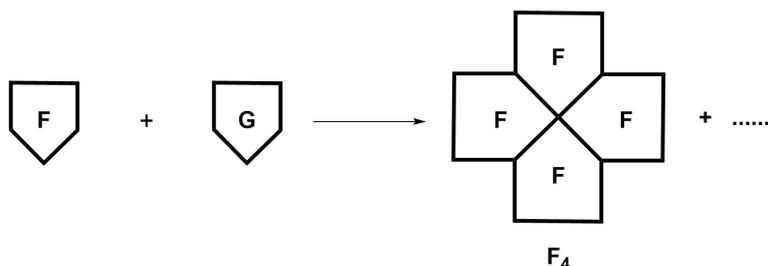
- Utiliser la lettre "**p**" pour les propriétés paramagnétiques et la lettre "**d**" pour les propriétés diamagnétiques.

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

La phthalocyanine (**1**, H₂Pc) est produite usuellement par tétramérisation cyclique de phthalonitriles. En revanche, les Pc ayant différents substituants peuvent être préparées par la cyclisation statistique de deux différents phthalonitriles; cette méthode n'est alors pas sélective et conduit à un mélange de tous les isomères possibles.

7.7 Dessiner les produits qui peuvent être formés lors de la cyclisation statistique en utilisant les lettres **F** et **G**. Si certains possèdent des stéréoisomères, indiquer s'ils sont *cis-* ou *trans-*. 19.0pt

- F** et **G** représentent deux différents phthalonitriles symétriques.
- Un des produits **F₄** est schématisé ci-dessous.
- Dessiner les autres produits en adoptant un format similaire à celui de **F₄**.



Les Pc sont utilisées comme photosensibilisateurs dans la thérapie photodynamique (TPD) du cancer, du fait de leur forte absorption dans le spectre visible et de forts coefficients d'absorption molaires. La



TPD comporte trois composants essentiels : le **photosensibilisateur**, la lumière et le dioxygène. Aucun d'entre eux pris individuellement n'est toxique, mais ensemble ils initient une réaction photochimique induisant la génération du dioxygène 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 est définie par $2S+1$
- Si deux spins sont parallèles ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$ et si deux spins sont antiparallèles ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Dessiner** le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de l'état singulet de plus basse énergie du dioxygène ($^1\text{O}_2$) et **calculer** son indice de liaison. 12.0pt

- Il n'y a pas d'électrons non appariés dans cet état!

7.9 Si la longueur d'onde de la lumière nécessaire pour exciter le dioxygène triplet en dioxygène singulet est de 1270 nm, **calculer** l'énergie (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nécessaire pour effectuer cette transition. 6.0pt



Phtalocyanines

7.1 (4.0 pt)

Le nombre d'électrons π dans une H_2Pc est :

7.2 (8.0 pt)

Ion central	Ion cuivre	Ion titane	Ion silicium	Ion cérium
Nombre de coordination				

7.3 (6.0 pt)

Métal dans les composés	2	3	5
Nombre d'oxydation			

7.4 (8.0 pt)

Géométrie	Composé
Octaédrique	
Prisme à base carrée	
Pyramide à base carrée	
Plan carré	



7.7 (19.0 pt)

Produits :



7.8 (12.0 pt)

Diagramme d'OM :

Indice de liaison :

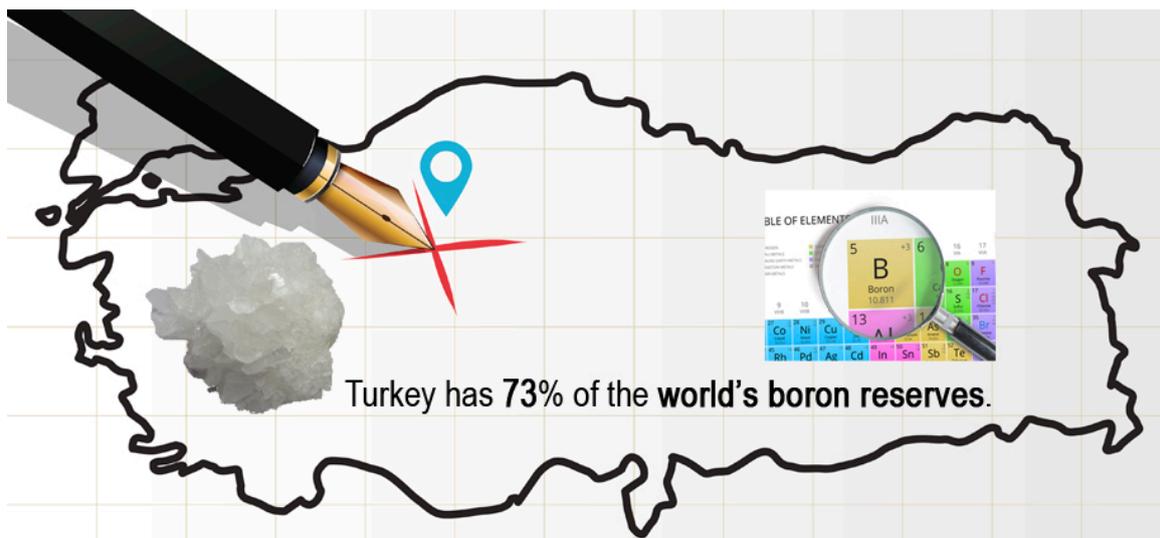
7.9 (6.0 pt)

Détaillez vos calculs :

Énergie = $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Composés du bore et stockage de l'hydrogène



Le borohydruure 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 le sodium métallique sous haute pression de dihydrogène gazeux en présence de dioxyde de silicium (silice) à 700°C , selon 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 et de sulfate d'ammonium dans le tétrahydrofurane sec (THF) à 40°C (**indice** : la synthèse de BNH_6 doit être mise en œuvre dans une sorbonne bien ventilée en raison des gaz inflammables générés par l'un des sous-produits). Si NaBH_4 est un composé ionique, le borane ammoniacal est, quant à lui, un adduit entre un acide et une base de Lewis.

8.1 **Écrire** une équation de réaction ajustée pour la synthèse de NaBH_4 à partir du borax anhydre. 3.0pt

8.2 **Écrire** une équation de réaction ajustée pour la synthèse du borane ammoniacal à partir de NaBH_4 . 3.0pt

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

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



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

8.5 **Écrire** les équations de réaction ajustées de l'hydrolyse de $NaBH_4$ et de BNH_6 . 4.0pt

L'un des borates les plus stables est le trioxide de dibore (B_2O_3). Peuvent également être formés de plus gros borates comme $B_3O_6^{3-}$ qui présente une structure cyclique mettant en jeu des liaisons B-O. B_2O_3 étant 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, le nitrure de bore, qui est composé de feuillets plans similaires à ceux du graphite où alternent les atomes de bore et d'azote.

8.6 **Écrire** une équation de réaction ajustée pour les synthèses de l'acide borique et du nitrure de bore. 4.0pt

8.7 **Dessiner** les structures de Lewis de l'ion $B_3O_6^{3-}$, de l'acide borique et d'un feuillet bidimensionnel 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** une équation de réaction ajustée 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 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 très réactive. Pour cette raison, il n'est donc pas possible de l'isoler sous forme de BH_3 dans des conditions classiques. Néanmoins, le borane peut être stabilisé par réaction avec le monoxyde de carbone pour former le composé carbonylborane, 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 "à points" (*i.e.* une structure de Lewis où chaque électron de valence non liant est représenté par un point) de BH_3CO en indiquant les charges formelles. 3.0pt

8.11 Laquelle des propositions fournies dans le document 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 comportant des 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 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 et du trichlorure de bore, puis par réduction de $B_3N_3H_3Cl_3$ par $LiBH_4$ dans le THF.

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

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 de réactions en permettant l'accès à un chemin réactionnel de moindre énergie. L'activité catalytique des catalyseurs est généralement caractérisée par leur fréquence de rotation ou 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 menée dans 10,0 mL d'eau en utilisant une solution à $100,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 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 faisant l'hypothèse que la réaction catalysée a eu lieu dans les conditions standard (1 atm et 273,15 K), **calculer** le TOF (en min^{-1}) **uniquement pour les atomes de Pt** du catalyseur dans l'hydrolyse de BNH_6 en utilisant le volume de dihydrogène gazeux formé. 4.0pt

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

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

8.16 **Dessiner** la structure décrite pour une maille de l'alliage des nanoparticules de Cu_xPt_y en faisant apparaître la position des atomes dans la maille. 2.0pt



- 8.17** On s'intéresse à un autre alliage de composition Cu_2Pt_1 . Cet alliage présente également une structure CFC de côté égal à 380 pm dont cette fois-ci les atomes de Pt et de Cu sont répartis à des positions aléatoires. **Calculer** la densité de cet alliage exprimé 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)

$B_3O_6^{3-}$	Acide borique	Nitride 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'orbitale plutôt non-liante 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)

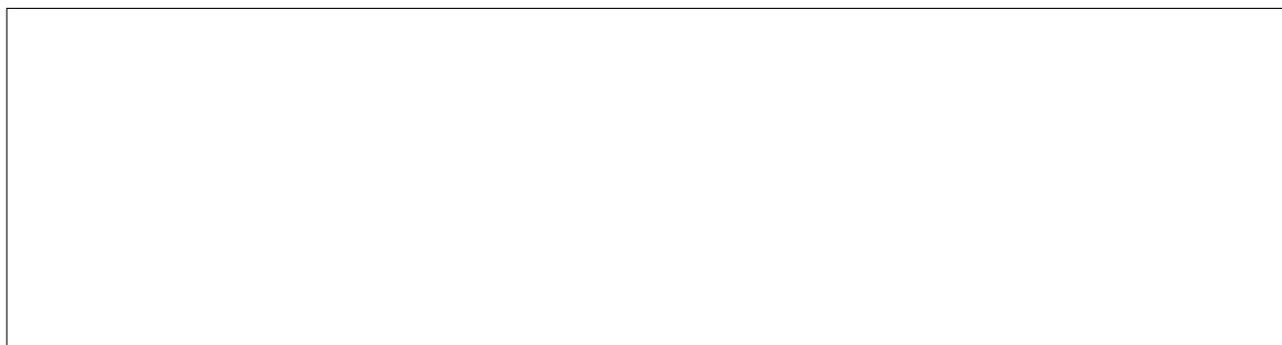
8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6

Français (France)





Analyse quantitative d'ions de métaux lourds

Dans le but d'effectuer l'analyse quantitative d'ions de métaux lourds dans un bassin d'eau usée d'une usine, les étapes suivantes ont été effectuées, à 298 K :

Étape 1) Des échantillons de 10 mL de 5 zones différentes du bassin d'eau usée ont été collectés et mélangés par agitation magnétique dans un bécher de 100 mL pendant 5 minutes.

Étape 2) Une prise d'essai de 10 mL a ensuite été prélevée du bécher et 142 mg de Na_2SO_4 ont été ajoutés sous agitation, avant de transférer la solution dans un montage à trois électrodes comme présenté en Figure 1a. Les trois électrodes utilisées dans cette cellule électrochimique étaient : un fil de Pt, Ag/AgCl ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et une feuille de Pt, respectivement l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode.

Étape 3) Ces électrodes ont été branchées sur un potentiostat et un potentiel constant de $-0,50 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgCl a été appliqué pendant 14 minutes comme présenté sur la Figure 1b (ligne horizontale). Une durée de 14 minutes a été suffisante pour considérer les réactions électrochimiques attendues comme totales.

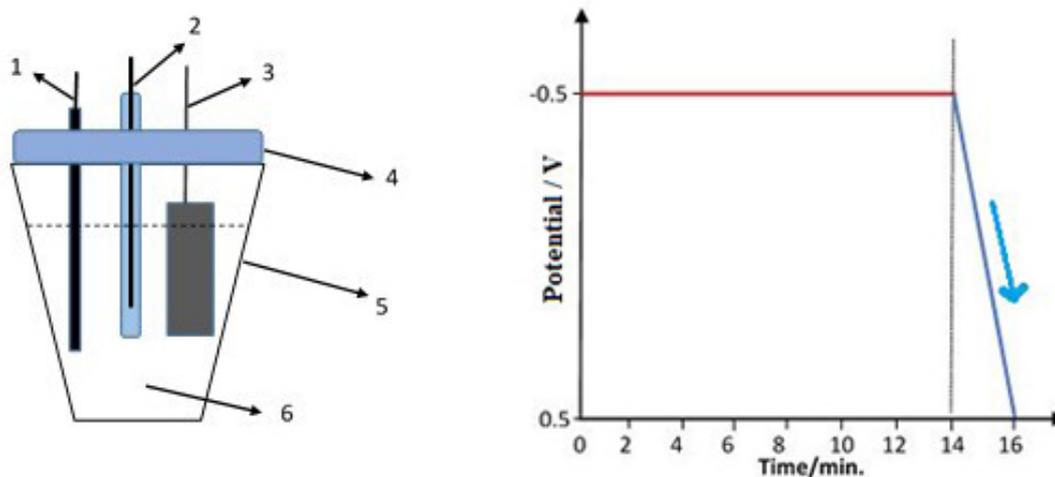


Figure 1. a) Description de la cellule électrochimique : 1) électrode de travail (fil de Pt), 2) électrode de référence (Ag/AgCl, KCl à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 3) contre-électrode (feuille de Pt), 4) couvercle de la cellule, 5) cellule électrochimique, 6) prise d'essai de 10 mL. **b)** Évolution du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps - axe des ordonnées : potentiel par rapport à Ag/AgCl (V), axe des abscisses : temps (min).

Étape 4) Les électrodes, rincées préalablement à l'eau distillée, ont été placées ensuite dans une autre cellule électrochimique contenant 10 mL d'une solution de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le potentiel a été balayé entre $-0,50$ et $+0,50 \text{ V}$ comme présenté sur la Figure 1b (la courbe descend pendant 2 minutes). Les données d'évolution du courant en fonction du potentiel pour cette étape sont représentées en Figure 2a, figure qui n'est pas sans évoquer la silhouette à couper le souffle du *Mont Ararat (Ağrı Dağı)*, éminent point culminant de la Turquie (Figure 2b).

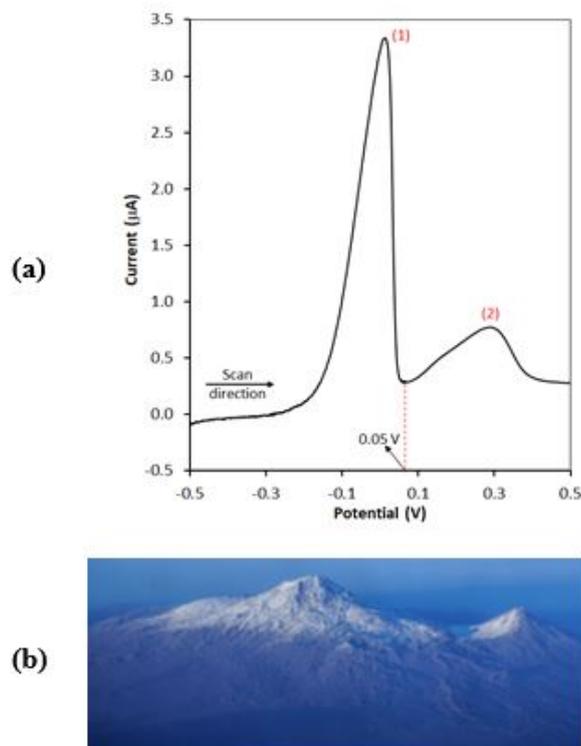


Figure 2. a) Potentiel de l'électrode de travail en fonction du courant dans une solution de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, balayé après avoir maintenu le potentiel constant à $-0,50 \text{ V}$ dans 10 mL d'une prise d'essai de 10 mL d'eau usée conformément à la Figure 1b (ligne horizontale) - axe des ordonnées : courant (μA), axe des abscisses : potentiel par rapport à Ag/AgCl (V). **b)** Photographie des Grand et Petit pics d'Ararat.

Étape 5) Les étapes 2 et 3 ont été appliquées dans cet ordre à une nouvelle prise d'essai de 10 mL de la solution préparée à l'étape 1. Les électrodes ont ensuite été rincées à l'eau distillée et introduites dans 10 mL d'une solution de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Puis, le potentiel de l'électrode de travail a été maintenu constant à $+0,05 \text{ V}$ pendant 14 minutes. Une durée de 14 minutes est suffisante pour considérer les réactions électrochimiques attendues comme totales.

Étape 6) Une fois l'étape 5 effectuée, la solution contenue dans la cellule électrochimique a été évaporée à 150°C dans une étuve jusqu'à l'obtention d'un solide sec.

Étape 7) 5 mL d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA, H_4Y) (Figure 3) ont ensuite été ajoutés au solide obtenu à l'étape 6 et mis sous agitation 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 $3,58 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ensuite, le pH de la solution a été ajusté à 10,0. Enfin, l'excès d'EDTA a été titré à l'aide d'une solution étalon à $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Un volume de $95,60 \text{ mL}$ a été versé à l'équivalence.

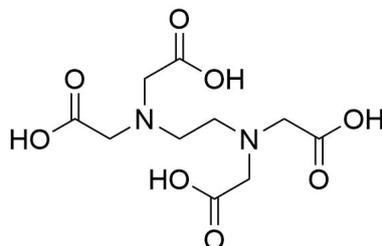


Figure 3. Représentation topologique de l'EDTA (H_4Y).

- Dans l'eau saturée en H_2S , la concentration $[H_2S]$ est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'équilibre.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(\text{CuS}) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \times 10^{-14}$

Réactions	E° / V (à 298 K)
$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$	- 0,83
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$	- 0,24
$2 \text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0,00
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$	+ 0,34
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$	+ 0,80
$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,23

9.1 Dans le document réponse, quelle proposition s'applique aux pics 1 et 2 visibles sur la Figure 2a? **Cocher** la case correspondante. 5.0pt

9.2 Dans le document réponse, quelle proposition serait vérifiée si, au cours de la première étape (ligne horizontale) dans la Figure 1b, un potentiel de $-1,2 \text{ V}$ était appliqué au lieu de $-0,5 \text{ V}$? **Cocher** la case correspondante. 5.0pt

9.3 **Calculer** la vitesse de balayage des données présentées en Figure 2a en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à 298 K. 8.0pt

La tension aux bornes de la pile ci-dessous a pour valeur $0,437 \text{ V}$.

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0,92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

9.4 **Calculer** le potentiel standard rédox (V) de la demi-pile : $\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$ à 298 K 16.0pt
Note : Vous devez détailler votre démarche.

9.5 Dans le document réponse, quelle proposition correspond à l'objectif principal poursuivi en réalisant l'étape 5 au cours de l'analyse? **Cocher** la case correspondante. 5.0pt



9.6 **Écrire** les équations de la réaction de complexation et du titrage en retour correspondant à l'étape 7. 6.0pt

9.7 **Calculer** la concentration en Ni^{2+} en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les eaux usées de l'usine. 25.0pt
Note : Vous devez détailler votre démarche

9.8 **Calculer** le pH minimal à partir duquel on observe la précipitation des ions Ni^{2+} dans la solution obtenue à l'étape 5 et dans laquelle on a fait circuler H_2S gazeux jusqu'à saturation. 30.0pt
Si vous n'avez pas trouvé de réponse à la question **9.7**, utilisez une concentration de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en Ni^{2+} dans l'échantillon pour traiter cette question. *Note* : Vous devez détailler votre démarche.



Analyse quantitative 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)

- Évolution de NO
- Évolution de NO₂
- Évolution du diazote
- Évolution du dioxygène
- Évolution du dihydrogène

9.3 (8.0 pt)

Détaillez votre calcul :

Vitesse de balayage = mV·s⁻¹



9.4 (16.0 pt)

Détaillez votre calcul :

Potentiel standard rédox = V

9.5 (5.0 pt)

- Modification du fil de Pt par un film d'un alliage Ni-Cu
- Modification du fil de Pt par un film de Ni
- Décapage électrochimique à la fois de Cu et de Ni vers la solution depuis le fil de Pt modifié par Cu et Ni
- Décapage électrochimique du Cu vers la solution depuis le fil de Pt modifié par Cu et Ni
- Décapage électrochimique du Ni vers la solution depuis le fil de Pt modifié par Cu et Ni

9.6 (6.0 pt)

Complexation :

Titration en retour :



9.7 (25.0 pt)

Détaillez votre calcul :

Concentration en Ni^{2+} : $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$



9.8 (30.0 pt)

Détaillez votre calcul :

Valeur de pH minimale :