

ÉPREUVE THÉORIQUE



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

26-07-2019



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
--	---	--

Consignes générales

- Ce sujet comporte 60 pages.
- Vous êtes autorisé à commencer à écrire dès que la consigne « Start » est donnée.
- Vous disposez ensuite de 5 heures pour cette épreuve.
- Tous les résultats et réponses doivent être écrits au stylo-bille dans les cadres réservés à cet effet sur l'énoncé. Les réponses figurant en dehors de ces cadres ne seront pas prises en compte.
- Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso des feuilles d'énoncé, sans oublier que ce qui figure en dehors des cadres-réponses ne sera pas pris en compte dans la notation.
- N'utilisez que le stylo-bille et la calculatrice qui vous ont été fournis.
- La version officielle en anglais du sujet est disponible sur demande, à des fins de clarification uniquement.
- Si vous devez quitter la salle (pour aller aux toilettes, boire ou prendre une collation), levez la carte IChO correspondante, un surveillant vous accompagnera.
- Pour les questions à choix multiples, si vous voulez changer votre réponse, remplissez toutes les cases et tracez-en de nouvelles juste à côté.
- Le surveillant indiquera le temps restant à 30 minutes de la fin de l'épreuve.
- Vous devez arrêter de composer au moment précis où la consigne « Stop » est donnée. Si vous n'arrêtez pas dans les 30 secondes qui suivent le signal « Stop », vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'ensemble de l'épreuve.
- Après le signal "Stop", placez le sujet dans l'enveloppe et rendez-le. Attendez ensuite à votre place. Le surveillant viendra fermer l'enveloppe devant vous et la ramasser.

BONNE CHANCE !

Table des matières

Cette épreuve théorique est composée de 9 problèmes indépendants (voir ci-dessous). Leur poids relatif est indiqué entre parenthèses.

Problème T1 : Puits de potentiel infini et butadiène	(6%)	p. 8
Problème T2 : Production d'hydrogène par décomposition de l'eau	(7%)	p. 13
Problème T3 : Autour du chlorure d'argent	(5%)	p. 19
Problème T4: De la poudre à canon à la découverte de l'iode	(7%)	p. 24
Problème T5 : Complexes azobenzène – β -cyclodextrine pour l'élaboration de nanomachines	(8%)	p. 30
Problème T6 : Caractérisation d'un copolymère à blocs	(8%)	p. 39
Problème T7 : Rotation dans un [2]caténane	(6%)	p. 47
Problème T8 : Identification et synthèse d'inositols	(6%)	p. 52
Problème T9 : Synthèse de la lévobupivacaïne	(7%)	p. 57

Constantes physiques et équations

Dans cette épreuve, on suppose que les activités de toutes les espèces aqueuses peuvent être assimilées à leurs concentrations respectives en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour simplifier les formules et expressions, la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est omise.

Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante universelle des gaz parfaits :

$$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Pression standard :

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Pression atmosphérique :

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Zéro de l'échelle Celsius :

$$273,15 \text{ K}$$

Constante de Faraday :

$$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Watt :

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$$

Kilowatt-heure :

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$$

Constante de Planck :

$$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Vitesse de la lumière dans le vide :

$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Charge élémentaire :

$$e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Électron-volt

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Puissance électrique :

$$P = \Delta E \times I$$

Rendement en puissance :

$$\eta = P_{\text{obtenue}} / P_{\text{appliquée}}$$

Relation de Planck-Einstein :

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Équation des gaz parfaits :

$$pV = nRT$$

Enthalpie libre de Gibbs :

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Quotient réactionnel Q pour une équation

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Équation de Henderson-Hasselbalch :

Équation de Nernst-Peterson :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

où Q est le quotient réactionnel de la demi-réaction de réduction

$$\text{à } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon lc$$

Lois de vitesse intégrées

- ordre zéro :

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- ordre un :

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- ordre deux :

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre un :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Masse molaire moyenne en nombre M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masse molaire moyenne en masse M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

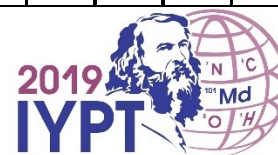
Indice de polymolécularité I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Classification périodique

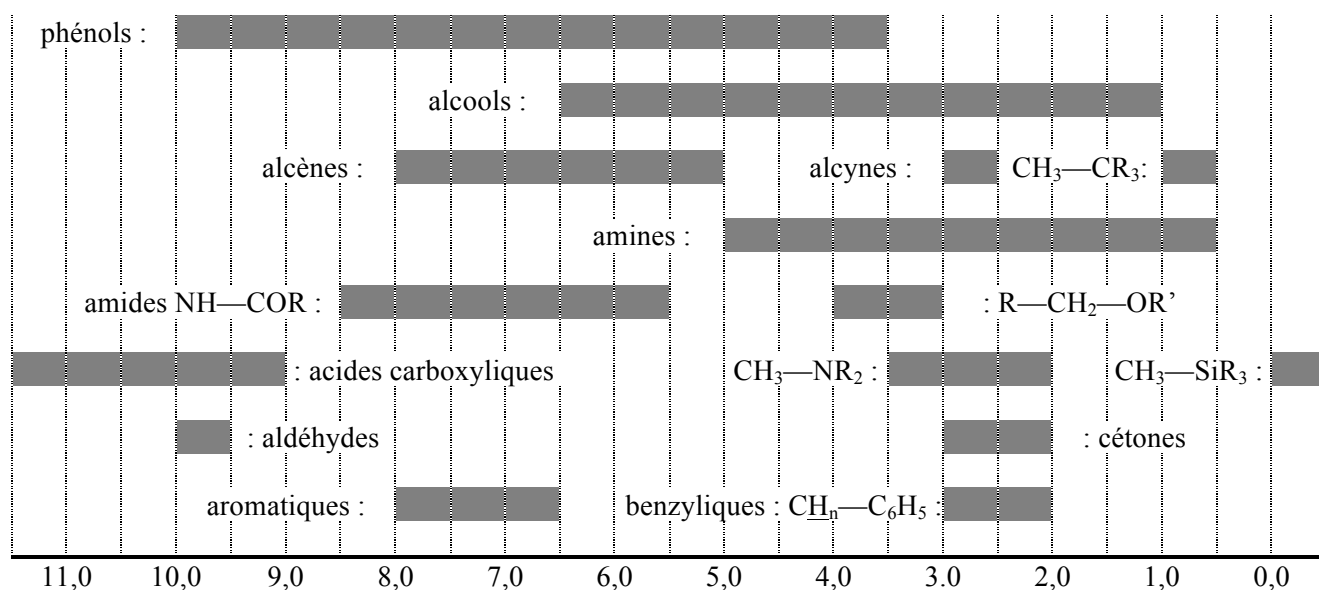
1																		18										
1 H 1,008		2													13		14	15	16	17	2 He 4,003							
3 Li 6,94		4 Be 9,01											5 B 10,81		6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18									
11 Na 22,99		12 Mg 24,31											3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 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 -



RMN ^1H

Déplacements chimiques de l'hydrogène (en ppm /TMS)



Constantes de couplage H-H (en Hz)

Type d'hydrogène	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 Avec libre-rotation : 6-8 ax-ax (cyclohexane) : 8-12 ax-éq ou éq-éq (cyclohexane) : 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	Avec libre-rotation : < 0,1 sinon (rigide) : 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

éq = équatorial, ax = axial

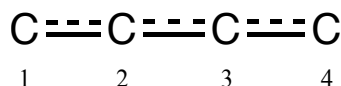
Table de spectroscopie IR

Mode de vibration	σ (cm ⁻¹)	Intensité
alcool O—H (élongation)	3600-3200	forte
acide carboxylique O—H (élongation)	3600-2500	forte
N—H (élongation)	3500-3350	forte
$\equiv$ C—H (élongation)	3300	forte
=C—H (élongation)	3100-3000	faible
C—H (élongation)	2950-2840	faible
—(CO)—H (élongation)	2900-2800	faible
C $\equiv$ N (élongation)	2250	forte
C $\equiv$ C (élongation)	2260-2100	variable
aldéhyde C=O (élongation)	1740-1720	forte
anhydride C=O (élongation)	1840-1800 ; 1780-1740	faible ; forte
ester C=O (élongation)	1750-1720	forte
cétone C=O (élongation)	1745-1715	forte
amide C=O (élongation)	1700-1500	forte
alcène C=C (élongation)	1680-1600	faible
aromatique C=C (élongation)	1600-1400	faible
CH ₂ (déformation)	1480-1440	moyen
CH ₃ (déformation)	1465-1440 ; 1390-1365	moyen
C—O—C (élongation)	1250-1050	forte
C—OH (élongation)	1200-1020	forte
NO ₂ (élongation)	1600-1500 ; 1400-1300	forte

Problème T1 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Note												

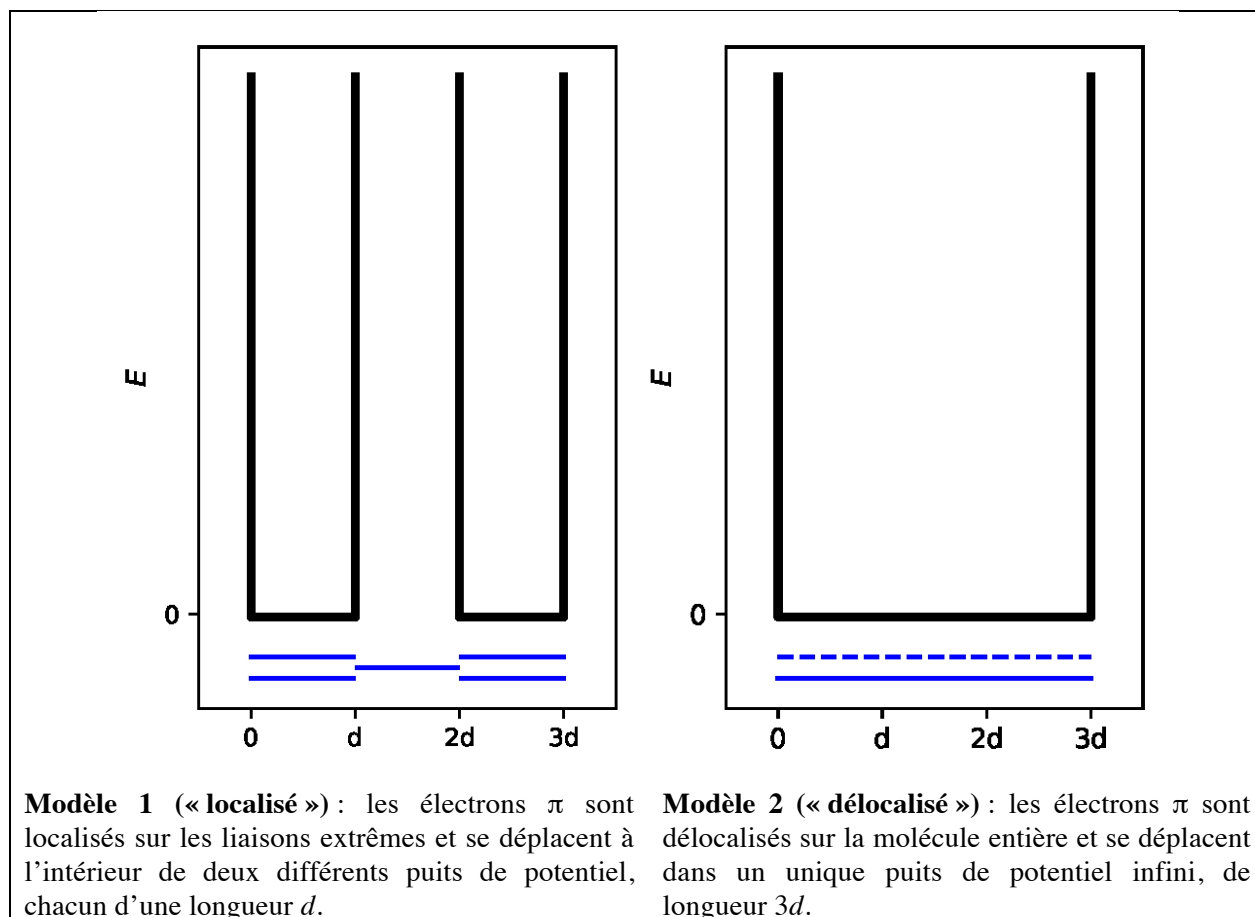
Problème T1 : Puits de potentiel infini et butadiène

La molécule de buta-1,3-diène est souvent écrite $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, avec une alternance de liaisons simple et doubles. Cependant, sa réactivité chimique n'est pas cohérente avec une telle description et les électrons π sont mieux décrits par une délocalisation le long des trois liaisons :



Ce système peut être modélisé par une boîte à une dimension (c'est-à-dire un puits de potentiel infini) où les électrons sont libres de se déplacer. L'énergie d'un électron dans un puits de potentiel infini de longueur L est donnée par : $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ où n représente un entier positif **non nul**.

81. On étudie deux modèles différents. **Tracer** au moins les trois niveaux d'énergie les plus bas E_n **pour chaque modèle** sur les diagrammes correspondants, en faisant apparaître les différences relatives des niveaux d'énergie à l'intérieur d'un même modèle ou entre eux.



2. **Placer** les électrons π du modèle 1 sur le diagramme précédent et **exprimer** l'énergie totale du système π dans le modèle 1, en fonction de h , m_e et d .

$$E(1) =$$

3. **Placer** les électrons π du modèle 2 sur le précédent diagramme et **exprimer** l'énergie totale du système π dans le modèle 2, en fonction de h , m_e et d .

$$E(2) =$$

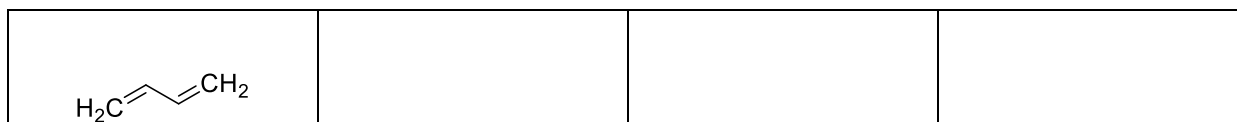
L'énergie de conjugaison est la différence entre l'énergie totale du système π réel, et la somme des énergies des molécules d'éthène comportant le même nombre d'électrons.

4. **Exprimer** l'énergie de conjugaison ΔE_c du butadiène en fonction de h , m_e et d .

$$\Delta E_c =$$

Les modèles 1 et 2 étant trop simplistes, on détaille dans la suite du problème un nouveau modèle.

5. **Dessiner** trois autres formules mésomères du butadiène.



Afin de tenir compte de la taille des atomes de carbone, on transforme le modèle 2 en modèle 3 comme suit :

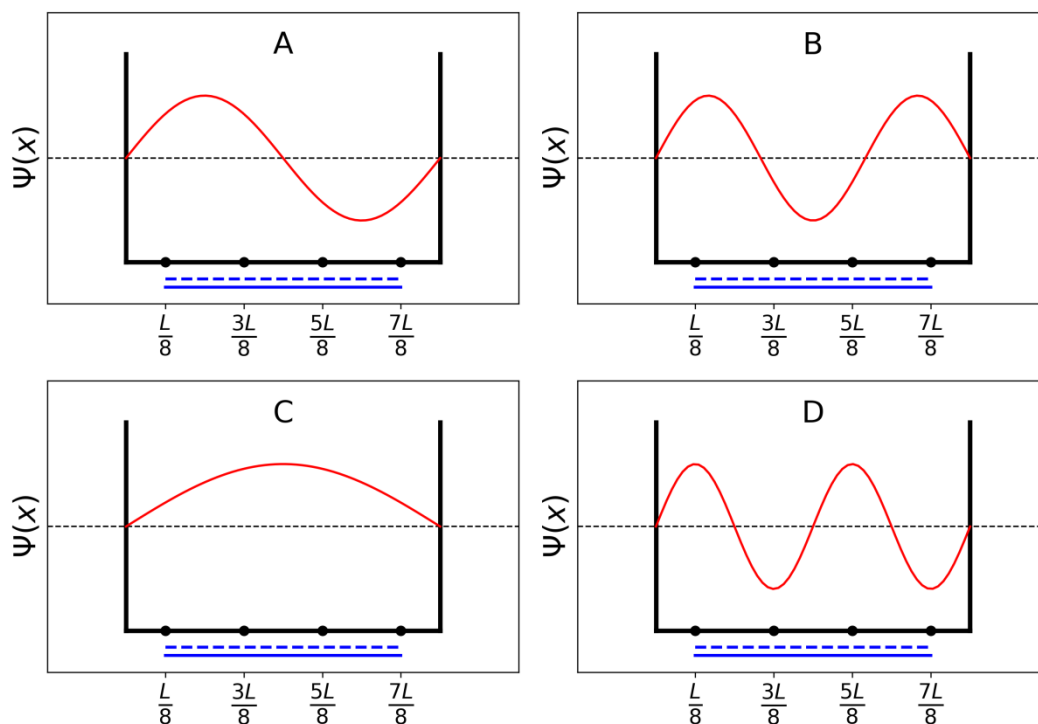
- la nouvelle longueur du puits est notée L et se trouve sur l'axe des abscisses entre 0 et L ;
- les atomes de carbone se trouvent aux abscisses $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ et $7L/8$.

Pour chaque niveau n , la fonction d'onde π est :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

et la densité électronique des électrons π dans un système à N électrons π vaut :

Les quatre fonctions d'onde π correspondant aux orbitales moléculaires du système π sont représentées ci-dessous (**ordre arbitraire**).



- | | | | |
|--|---|---|---|
| | < | < | < |
|--|---|---|---|

- | |
|--|
| |
|--|

- $$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

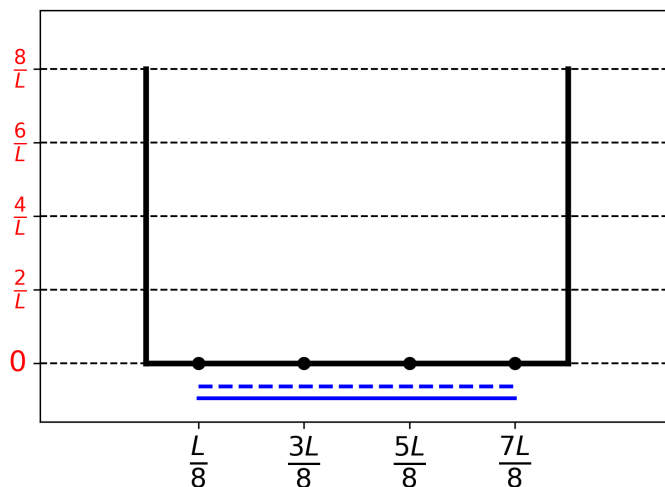
9. Dans le cadre du modèle 3, **donner** les valeurs des densités électroniques des électrons π aux abscisses 0, $L/4$ et $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Dessiner** la densité électronique des électrons π entre 0 et L .



11. À l'aide des symboles = ou <, classer les liaisons CC suivantes (B1, B2, ..., B5) par ordre de longueur croissante.

B1 : C1C2 dans la molécule de butadiène

B2 : C2C3 dans la molécule de butadiène

B3 : C3C4 dans la molécule de butadiène

B4 : CC dans la molécule d'éthane

B5 : CC dans la molécule d'éthène

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Note											

Problème T2 : Production d'hydrogène par décomposition de l'eau

Données

Composé	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

La molécule de dihydrogène (H₂) peut être utilisée pour remplacer les carburants émetteurs de dioxyde de carbone. Dès lors, la réduction du coût et de l'impact environnemental de sa production représente un enjeu majeur. Dans cette optique, la décomposition de l'eau est une technologie prometteuse.

1. **Écrire** l'équation ajustée de la décomposition de l'eau liquide, en prenant un nombre stœchiométrique égal à 1 pour l'eau.

2. Indiquer si la réaction est thermodynamiquement favorable à 298 K ; **justifier numériquement** à l'aide des seules données thermodynamiques fournies.

Calculs :

Réaction thermodynamiquement favorable ?

☐ Oui

☐ Non

La décomposition de l'eau peut être réalisée électrochimiquement à l'aide de deux électrodes reliées entre elles par un générateur, et trempant dans un bain d'eau acidifiée (figure 1). Des bulles de gaz apparaissent à chaque électrode.

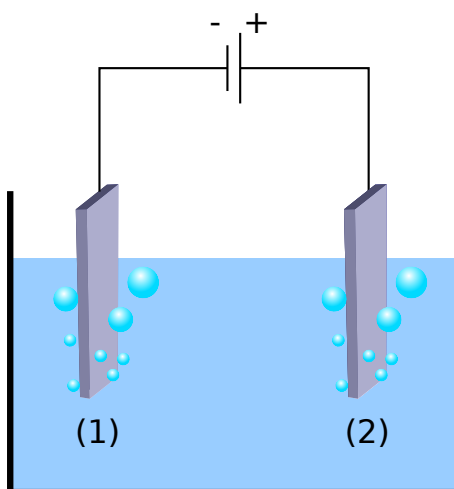


Figure 1 – Cellule de décomposition électrochimique de l'eau

3. **Écrire** les demi-équations électroniques ajustées se déroulant à chaque électrode.

À l'électrode (1) :

À l'électrode (2) :

4. À l'aide des seules données thermodynamiques fournies (ou de la question 2), **déterminer** les conditions que doit vérifier la différence de potentiels appliquée entre les électrodes ΔE_{app} et la comparer à la valeur ΔE_{th} (à déterminer) pour que la réaction soit thermodynamiquement favorable à 298 K, tous les réactifs et produits étant dans leur état standard. **Cocher** la bonne comparaison et **donner** la valeur numérique avec trois chiffres après la virgule.

Calculs :

- ☐ $\Delta E_{\text{app}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{app}} > \Delta E_{\text{th}}$ où $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{V}$ (donner le résultat avec 3 chiffres après la virgule)
☐ $\Delta E_{\text{app}} < \Delta E_{\text{th}}$

Si vous ne pouvez pas calculer ΔE_{th} , utilisez la valeur 1,200 V pour la suite du problème.

Expérimentalement, il faut une différence de potentiel plus élevée pour observer la décomposition de l'eau. Pour une cathode en Pt donnée, la différence de potentiel minimale, ΔE_{min} , permettant la décomposition de l'eau varie en fonction de la nature de l'anode, comme indiqué dans le tableau suivant.

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

La différence entre $\Delta E_{\min}$ et ΔE_{th} correspond à des pertes dans ce dispositif.

5. **Donner** l'expression du rendement en puissance de ce dispositif, noté η_{elec} (fraction de la puissance employée pour la décomposition de l'eau), en fonction de ΔE_{th} et $\Delta E_{\min}$, en supposant l'intensité du courant I constante. **Calculer** le rendement en puissance de l'électrolyse de l'eau entre une cathode en Pt et une anode en Fe_2O_3 . **Indiquer** l'anode la plus efficace.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

Rendement en puissance en cas d'utilisation d'électrodes de Pt et de Fe_2O_3 :

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

Anode la plus efficace :

Si vous ne pouvez pas calculer η_{elec} , utilisez la valeur $\eta_{\text{elec}} = 75 \%$ pour la suite du problème.

La décomposition photo-catalytique directe de l'eau est une alternative à son électrolyse. Elle nécessite un semi-conducteur dont l'activation peut se faire par absorption de la lumière.

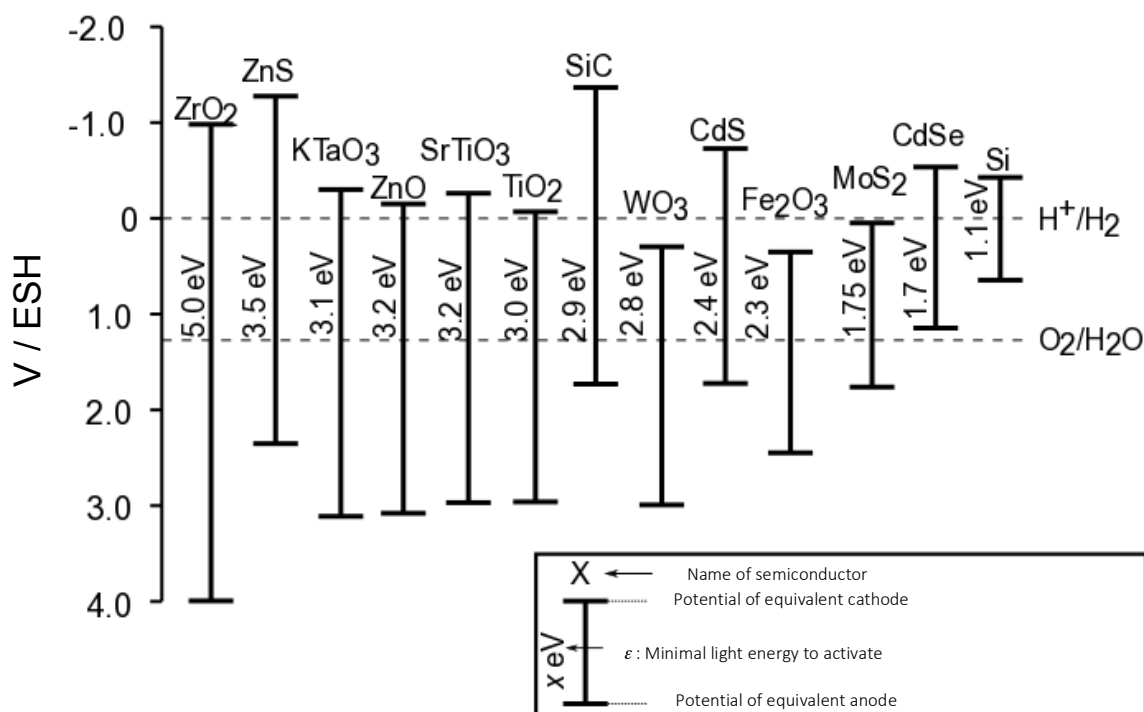


Figure 2 – Conditions d'activation et potentiels d'électrode équivalents pour différents matériaux semi-conducteurs. Les traits discontinus correspondent aux potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau à pH = 0.

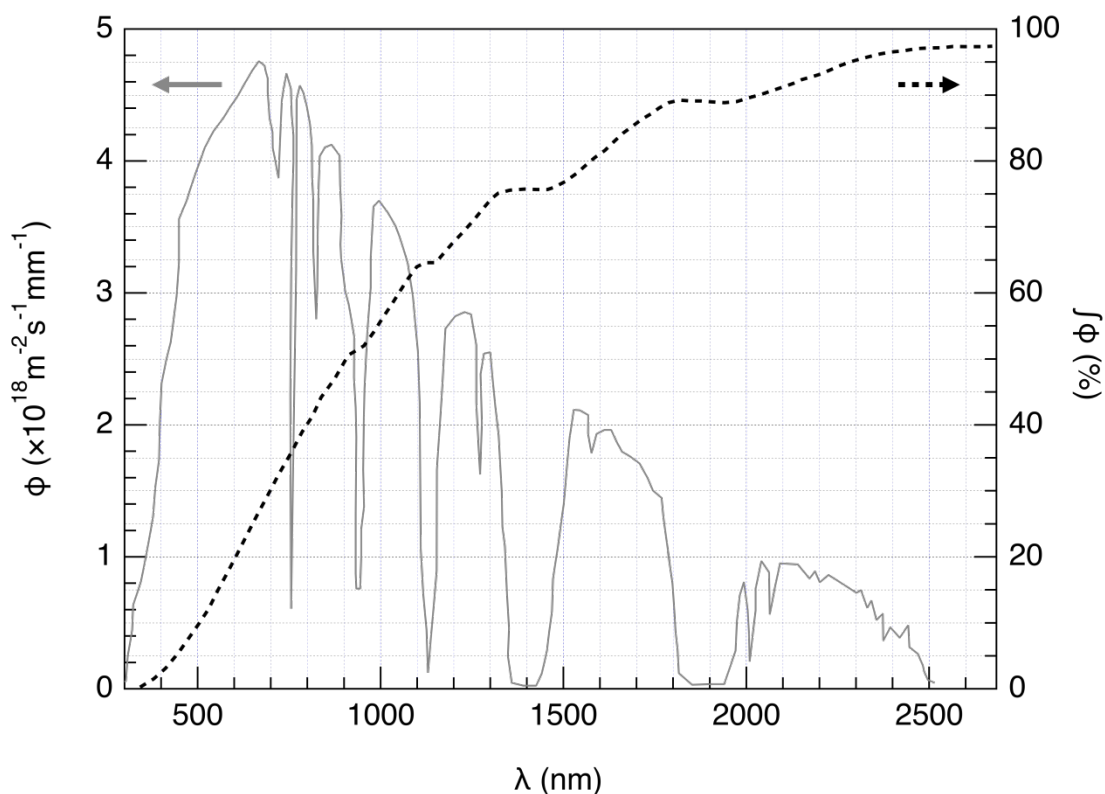


Figure 3 – Axe de gauche : distribution spectrale du flux de photons solaires ϕ . Le flux de photons est le nombre de photons par unité de surface et par unité de temps d'exposition du semi-conducteur. Axe de droite et ligne discontinue : flux cumulé de photons (c'est-à-dire la fraction du flux de photons ayant une longueur d'onde inférieure).

6. **Estimer** la fraction du flux de photons solaires pouvant activer les semi-conducteurs suivants : TiO_2 , CdS , Si . **Écrire** de manière explicite les équations et les unités employées pour le calcul.

Justifications / calculs :

--	--

	Fraction approximative
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

L'activation du semi-conducteur a pour effet de modifier les potentiels de surface, de telle sorte qu'un même matériau peut être considéré comme deux électrodes de potentiels différents.

7. À l'aide des données de la figure 2, **choisir** le(s) semi-conducteur(s) de la liste suivante qui, une fois activé(s), peu(ven)t jouer à la fois le rôle d'anode et le rôle de cathode pour la décomposition de l'eau.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Donner** le semi-conducteur qui, s'il est utilisé à la fois en tant que cathode et anode, produit la plus grande quantité d'hydrogène lorsqu'il est irradié par la lumière solaire.

--

On a étudié récemment l'évolution de H₂ et de O₂ lorsqu'un semi-conducteur est irradié par une lumière solaire artificielle, à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous p_{atm} . En utilisant une lumière incidente de puissance $P = 1,0\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ et une photo-électrode de surface $S = 16\text{ mm}^2$, on a mesuré la production d'un volume $V = 0,37\text{ cm}^3$ de H₂(g) après un temps de réaction $\Delta t = 1\text{ heure}$.

9. **Calculer** le rendement en puissance η_{direct} de cette conversion.

Calculs :

--

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

*Si vous ne pouvez pas calculer η_{direct} , utilisez
la valeur $\eta_{\text{direct}} = 10 \%$ pour la suite du problème.*

Deux modes de conversion de l'énergie solaire en dihydrogène peuvent alors être comparés : la photocatalyse directe, et la photocatalyse indirecte par combinaison d'un panneau photovoltaïque et d'un électrolyseur. Le rendement des panneaux photovoltaïques sur le marché vaut environ $\eta_{\text{panneaux}} = 20 \%$.

10. Comparer les rendements en puissance des deux modes de conversion, η_{direct} et η_{indirect} , dans le cas où Fe_2O_3 et Pt sont utilisés comme électrodes pour l'électrolyse.

Calculs :

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Note													

Problème T3 : Autour du chlorure d'argent

Données à 298 K :

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7 ; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

Constante de formation globale du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ : \beta_n = 10^{7,2}$

Potentiel standard par rapport à l'ESH :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

Potentiel standard apparent dans l'eau de mer du couple $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$:

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Partie A : citations d'une leçon de chimie donnée par Joseph Gay-Lussac

Les citations suivantes, provenant d'une leçon de chimie donnée par Joseph Gay-Lussac (chimiste et physicien français, 1778-1850) traitent de quelques propriétés du chlorure d'argent.

Citation A : « Je vais parler maintenant du chlorure d'argent, un solide blanc-laiteux. Il est facilement obtenu en versant de l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse de nitrate d'argent. »

Citation B : « Ce sel n'a pas de goût puisqu'il est insoluble. »

Citation C : « Ce composé est complètement insoluble dans l'alcool et même dans les acides, excepté dans l'acide chlorhydrique concentré dans lequel il se dissout volontiers. »

Citation D : « D'autre part, le chlorure d'argent est fortement soluble dans les solution aqueuses d'ammoniac. »

Citation E : « Ensuite, nous pouvons faire réapparaître le chlorure d'argent en ajoutant un acide qui réagit avec l'ammoniaque. »

Citation F : « Si vous utilisez un bol en argent pour évaporer de l'eau de mer salée, vous allez obtenir du chlorure de sodium impur mélangé à un solide blanc-laiteux. »

1. **Citation A : écrire** l'équation chimique ajustée de la synthèse du chlorure d'argent ($\text{AgCl}_{(s)}$).

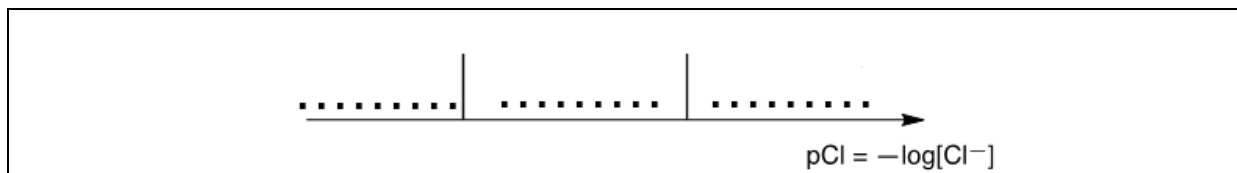
2. **Citation B : calculer** la solubilité s de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans l'eau à 298 K en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Calculs :

$s = \quad \quad \quad \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3. **Citation C :** dans une solution très concentrée en ions chlorure, il se forme un complexe bien défini de stœchiométrie 1 : 2. Sur le diagramme suivant ($p\text{Cl}$ augmente de la gauche vers la

droite), **placer** dans chaque domaine l'espèce chimique contenant de l'argent qui est prédominante (ou qui existe, pour des solides). Les valeurs de pCl aux frontières ne sont pas attendues.



Citation D : lorsque l'on ajoute de l'ammoniaque au chlorure d'argent, il se forme un complexe bien défini de stœchiométrie n .

4. **Écrire** l'équation chimique ajustée de la synthèse du complexe $[Ag(NH_3)_n]^+$ à partir du chlorure d'argent et **calculer** la constante d'équilibre correspondante.

Équation :

Calculs :

$$K =$$

*Si vous ne pouvez pas calculer K ,
utilisez la valeur $K = 10^{-3}$ pour la suite du problème.*

5. De l'ammoniaque est ajouté petit à petit à 0,1 mol de chlorure d'argent dans 1 L d'eau. Lorsque le dernier grain de solide disparaît, $[NH_3] = 1,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **Déterminer** la stœchiométrie du complexe en négligeant les effets de dilution.

Calculs :

$$n =$$

6. **Écrire** l'équation chimique ajustée de la **citation E**.

7. En considérant que l'eau de mer est légèrement basique et riche en dioxygène et que dans ces conditions, l'argent métallique peut réduire le dioxygène, **écrire** une équation chimique ajustée qui corresponde à la formation du solide mentionné dans la **citation F**. Attribuer le nombre stœchiométrique 1 au dioxygène. **Calculer** la constante de cet équilibre à 298 K.

Équation :

Calculs :

$$K =$$

Partie B : la méthode de Mohr

La méthode de Mohr est basée sur un titrage colorimétrique de Cl^- par Ag^+ en présence de chromate de potassium (2K^+ , CrO_4^{2-}). Trois gouttes ($\sim 0,5 \text{ mL}$) d'une solution de K_2CrO_4 à environ $7,76 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont ajoutées à $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue C_{Cl} . Cette solution est ensuite titrée par du nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) à $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il se forme immédiatement le solide **A**. Un précipité rouge (solide **B**) apparaît à $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Écrire** les équations chimiques ajustées des deux réactions qui se produisent lors de l'expérience. **Calculer** les constantes d'équilibre correspondantes.

$$K_1^\circ =$$

$$K_2^\circ =$$

9. **Identifier** les solides.

Solide **A** :

Solide **B** :

10. **Calculer** la concentration inconnue C_{Cl} en ions chlorure dans la solution de chlorure de sodium.

Calculs :

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

*Si vous n'avez pas pu calculer C_{Cl} , utilisez la valeur
 $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la suite du problème*

11. **Calculer** le volume minimal $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ pour lequel le chlorure d'argent AgCl(s) précipite.

Calculs :

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Calculer** la concentration résiduelle en ions chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{rés}}$ lorsque le chromate d'argent commence à précipiter. **Justifier**, en comparant deux valeurs numériques, que CrO_4^{2-} est un bon indicateur de fin de titrage.

Calculs :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{rés}} = \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} est un bon indicateur de fin de titrage car :

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Note									

Problème T4 : De la poudre à canon à la découverte de l'iode

Au XIX^e siècle, l'entrepreneur français B. Courtois s'est spécialisé dans la production du nitrate **A** ($\mathbf{M_A}(\text{NO}_3)_m$), utilisé pour la poudre à canon. Au départ importé d'Asie, **A** fut ensuite produit à partir du nitrate **B** ($\mathbf{M_B}(\text{NO}_3)_n$) à l'aide d'une réaction d'échange avec le composé **C**, obtenu à partir d'algues.

1. **Trouver** les formules des nitrates **A** et **B**, sachant que ce sont des sels anhydres de métaux alcalin ou alcalino-terreux ($\mathbf{M_A}$ et $\mathbf{M_B}$). L'un des nitrates contient moins de 1 % en masse d'impuretés non-métalliques tandis que l'autre en contient 6 à 12 %. Les teneurs en métaux $\mathbf{M_A}$ et $\mathbf{M_B}$ des échantillons sont respectivement 38,4 % en masse et 22,4 % en masse. **Justifier** votre réponse par des calculs.

A : **et B :**

Pour obtenir **A**, on ajoute 262,2 g du composé solide **C** à une solution contenant 442,8 g de **B**. On sait que **B** est en excès. On obtient 190,0 g d'un précipité blanc **D** qui est éliminé par filtration. Le filtrat est évaporé et le mélange solide **E** obtenu est chauffé jusqu'à ce que la masse de l'échantillon (qui ne contient que des nitrites, NO_2^-) soit constante. Le seul produit gazeux formé est du dioxygène : 60,48 L à 0 °C sous 1 atm (le dioxygène peut être considéré comme un gaz parfait).

2. **Calculer** la composition massique (en % massique) du mélange **E** en considérant qu'il ne contient que les composés **A** et **B** sans aucune impureté, et que **C** est un composé anhydre pur.

Pourcentage massique de **A** : **et de B :**

3. **Trouver** la formule des composés **C** et **D** et **écrire** l'équation ajustée de la réaction entre **B** et **C**.

C :**et D :**Réaction entre **B** et **C** :

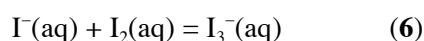
En 1811, en travaillant avec des cendres d'algue, Courtois observa que les récipients en cuivre étaient attaqués plus rapidement que la normale. Alors qu'il étudiait ce phénomène, son chat entra dans son laboratoire et renversa la solution d'acide sulfurique concentré sur les cendres d'algues sèches : des vapeurs violettes se formèrent immédiatement dans le récipient (**1**, l'acide sulfurique est l'agent oxydant) : le diiode (I_2) venait d'être découvert ! La corrosion du cuivre était due au diiode (**2**). En raison des applications médicales du diiode, Courtois ouvrit une nouvelle usine pour en produire par réaction entre des algues et du chlore (**3**).

Aujourd'hui, le diiode est préparé à partir des réactifs suivants : (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) ou (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. Écrire les équations ajustées des réactions 1 à 5.

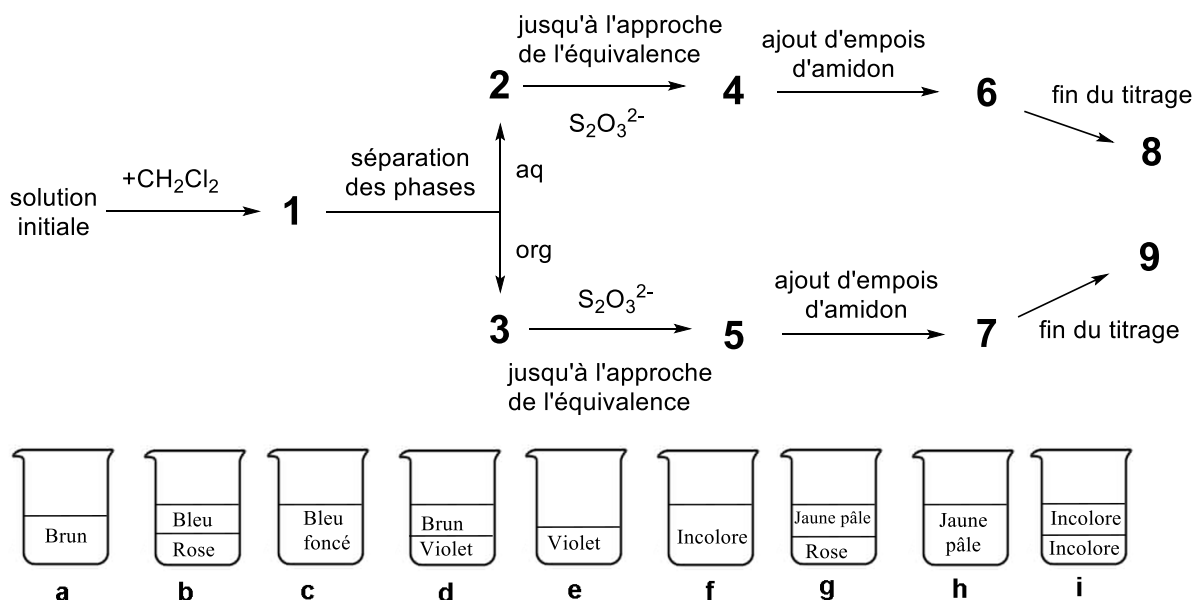
1
2
3
4
5

La solubilité du diiode est très faible dans l'eau, mais augmente fortement lorsque des ions iodure sont ajoutés. Ils forment ensemble des ions tels que le triiodure I_3^- :



L'équilibre (6) peut être étudié par extraction de I_2 par le dichlorométhane. En effet, I^- et I_3^- ne se dissolvent pas dans les solvants organiques, contrairement à I_2 qui, après l'extraction, est 15 fois plus concentré dans le dichlorométhane que dans l'eau.

On réalise l'expérience suivante. Pour préparer la solution initiale, quelques cristaux de diiode solide sont dissous dans 50,0 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (0,1112 g). 50,0 mL de dichlorométhane sont ensuite ajoutés et le mélange est agité vigoureusement jusqu'à atteindre l'équilibre. Après séparation des phases, chacune est titrée par, respectivement, 16,20 mL (pour la phase organique) et 8,00 mL (pour la phase aqueuse) d'une solution aqueuse étalon de thiosulfate de sodium (14,9080 g de son sel pentahydraté dans 1,0000 L d'eau), en présence d'empois d'amidon. Ce procédé est représenté schématiquement ci-dessous :

5. Trouver à quelle représentation schématique (a à i) correspond chaque étape du schéma (1 à 9).

Étapes	Schéma
1	
2	
3	

4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Écrire** les équations ajustées des deux réactions chimiques de titrage en phase aqueuse qui font intervenir les espèces iodées et le thiosulfate de sodium.

7. **Calculer** la masse de diiode utilisé pour préparer la solution initiale.

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

8. **Calculer** la constante d'équilibre K° pour l'équilibre (6).

$$K^{\circ} =$$

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5 8%	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Note													

Problème T5 : Complexes azobenzène – β -cyclodextrine pour l'élaboration de nanomachines

Les nanomachines sont des assemblages moléculaires capables de convertir une source d'énergie en nano-mouvement pour des applications telles que la libération de médicaments. De nombreuses nanomachines utilisent l'isomérisation de composés azoïques ($R-N=N-R'$) par irradiation.

1. **Dessiner** les stéréoisomères de l'azobenzène ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) et, pour chaque isomère, **tracer** une ligne entre les deux atomes de carbone les plus éloignés. **Comparer** ces deux distances (d_{trans} et d_{cis}).

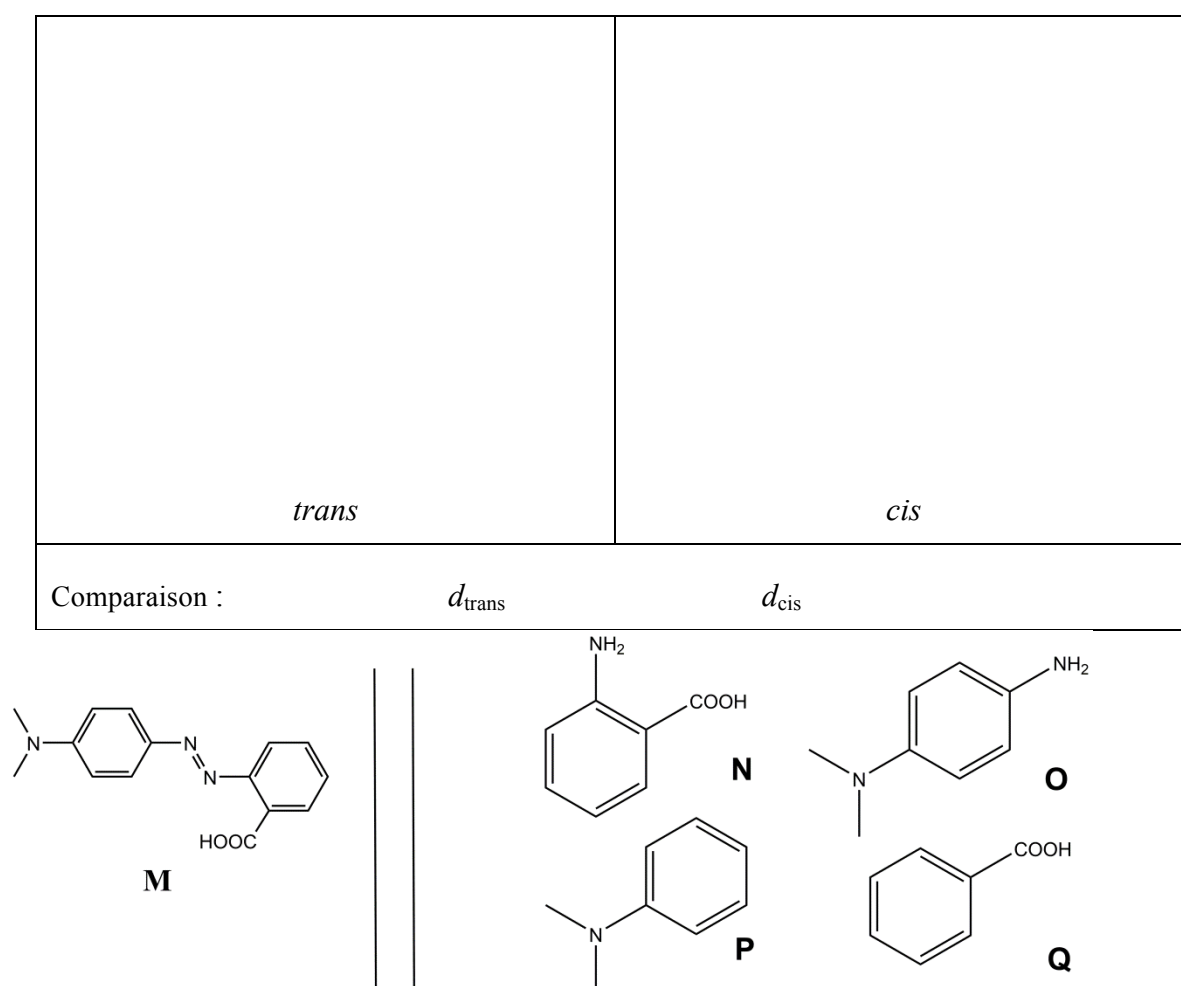


Figure 1 – Réactifs possibles pour la synthèse de **M**.

2. **M** peut être synthétisé en deux étapes à partir de réactifs simples (figure 1). Parmi les réactifs proposés (**N** à **Q**), **choisir** ceux qui permettent d'obtenir **M** avec la meilleure régiosélectivité. Du nitrite de sodium ($NaNO_2$) dans de l'acide chlorhydrique aqueux froid est utilisé comme réactif pour la première étape de la synthèse.

Réactifs : _____ et _____

Détermination de la constante associée à l'équilibre de formation K_t

La β -cyclodextrine (**C**, figure 2) est un heptamère cyclique du glucose, qui peut former des complexes d'inclusion avec des composés azoïques. Dans les questions 3 à 6, on cherche à déterminer par spectroscopie la constante K_t , associée à l'équilibre de formation du complexe d'inclusion $\mathbf{CM}_{trans}$ décrit dans la figure 2.

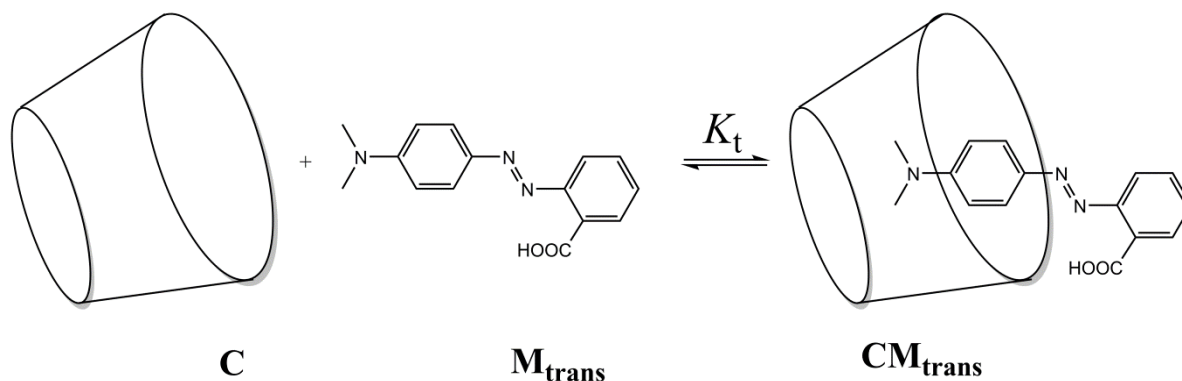


Figure 2 – Formation du complexe d'inclusion $\mathbf{CM}_{trans}$.

Plusieurs solutions sont préparées en mélangeant **C** et $\mathbf{M}_{trans}$ en différentes proportions pour obtenir les concentrations initiales $[\mathbf{C}]_0$ et $[\mathbf{M}_{trans}]_0$. Alors que $[\mathbf{M}_{trans}]_0$ est identique pour toutes les solutions, $[\mathbf{C}]_0$ varie. On suit l'évolution de la différence d'absorbance ΔA entre l'absorbance de chaque solution et celle de la solution de $\mathbf{M}_{trans}$ pur (la longueur d'onde est fixée). On note les coefficients d'absorption molaire de $\mathbf{CM}_{trans}$ et $\mathbf{M}_{trans}$, respectivement $\varepsilon_{\mathbf{CM}_{trans}}$ et $\varepsilon_{\mathbf{M}_{trans}}$. L est la longueur du trajet optique du faisceau à travers l'échantillon. L'absorbance de **C** (ε_C) est négligeable.

3. **Démontrer** que $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM}_{trans}]$ et **déterminer** α en fonction d'une ou plusieurs constante(s).

Démonstration :

$$\alpha =$$

4. **Démontrer** que, lorsque **C** est en large excès par rapport à **M_{trans}** (c'est-à-dire $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), la concentration de **C** peut être considérée comme constante, $[C] \approx [C]_0$.

Démonstration :

5. **Démontrer** que, lorsque **C** est en large excès par rapport à **M_{trans}** (c'est-à-dire $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_T \cdot [C]_0}$ et **exprimer** β en fonction d'une ou plusieurs constante(s) et concentration(s) initiale(s).

Démonstration :

$$\beta =$$

6. **Déterminer** K_t à l'aide de la courbe expérimentale ci-après (figure 3).

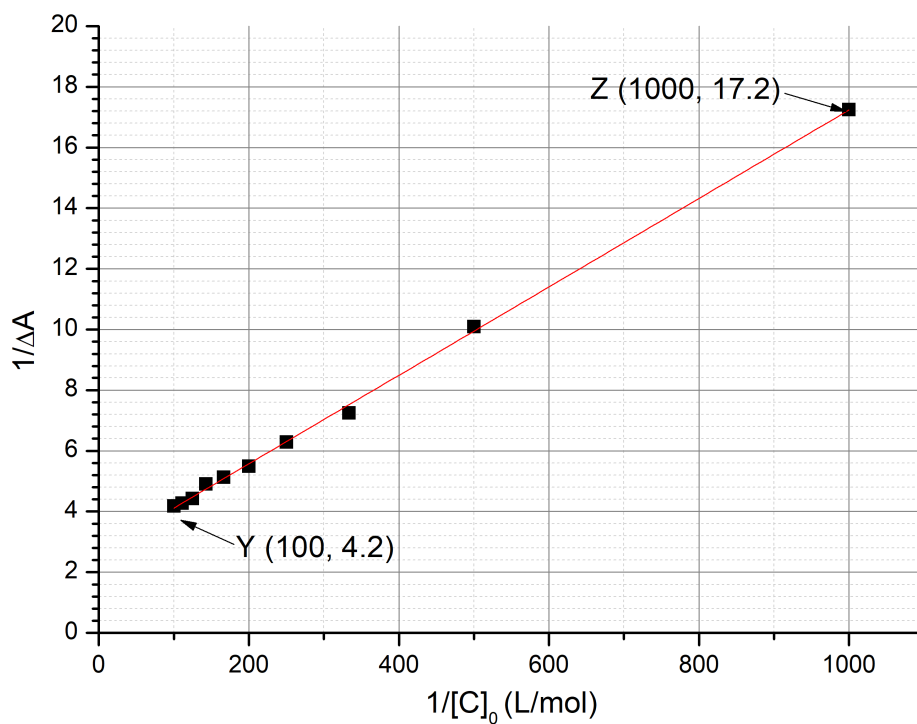


Figure 3 – Évolution de $1/\Delta A$ en fonction de $1/[C]_0$.

Calculs :

$$K_t =$$

Détermination de la constante associée à l'équilibre de formation K_c

Dans les questions 7 à 9, on cherche maintenant à déterminer la constante K_c , associée à l'équilibre de formation du complexe d'inclusion avec M_{cis} , CM_{cis} . Un échantillon ne contenant que M_{trans} est irradié, produisant ainsi une quantité connue de M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (libre ou dans le complexe d'inclusion) s'isomérisise ensuite thermiquement en M_{trans} . En l'absence de C , l'isomérisation suit une cinétique d'ordre un avec une constante de vitesse k_1 . Tous les équilibres de complexation sont plus rapides que le processus d'isomérisation. Le schéma cinétique correspondant à cette expérience est présenté sur la figure 4.

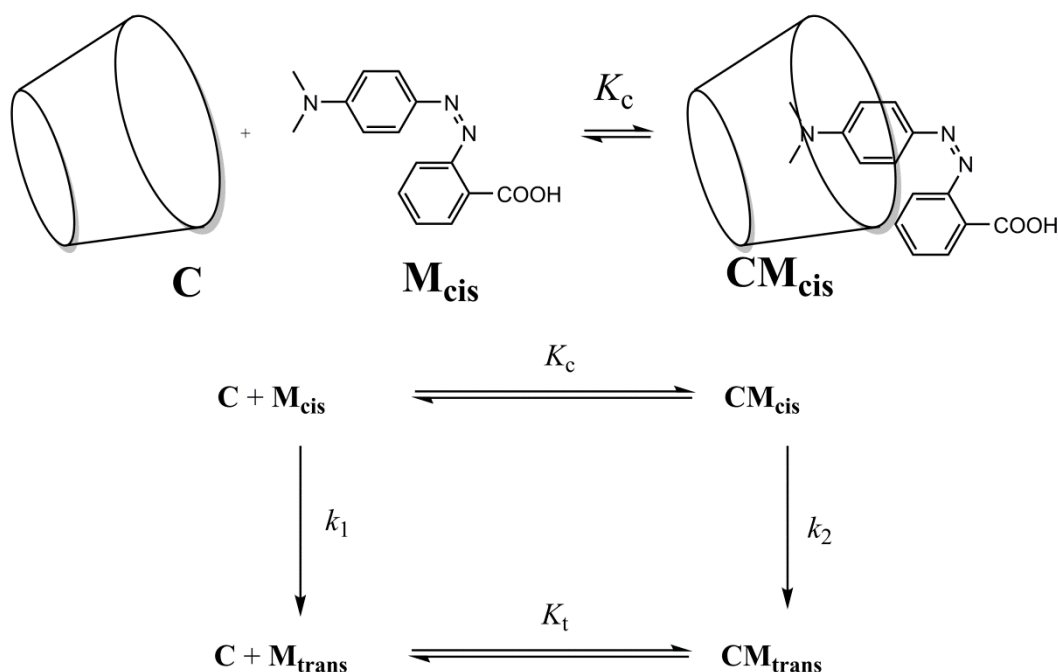


Figure 4 – Schéma cinétique de l'isomérisation de M_{cis} en présence de C .

La vitesse de disparition pour la quantité totale de M_{cis} (libre et complexé), notée r , est définie comme suit :

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Expérimentalement, r suit une loi de vitesse d'ordre apparent égal à un avec une constante de vitesse apparente k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Démontrer** que $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ et **exprimer** γ et δ en fonction d'une ou plusieurs constantes connues.

Démonstration :

$$\gamma = \quad \quad \quad \text{et} \quad \quad \quad \delta =$$

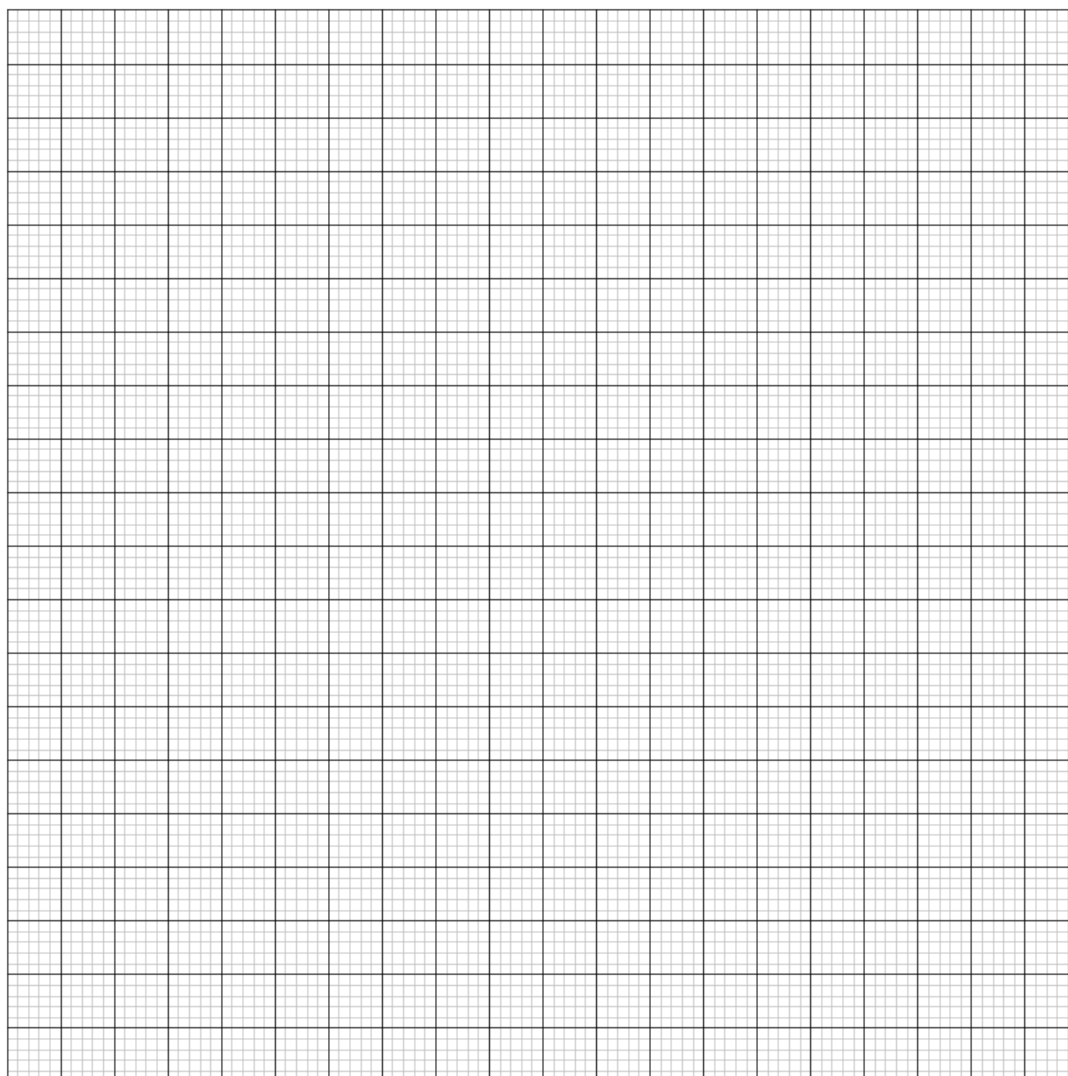
8. **Choisir** dans quelle(s) condition(s), le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ peut s'écrire $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ en sachant que $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$. **Justifier** mathématiquement votre réponse.

- ☐ Isomérisation très lente de M_{cis} dans la cyclodextrine
☐ Isomérisation très lente de M_{cis} libre
☐ CM_{cis} très stable
☐ CM_{trans} très stable

Démonstration :

9. En supposant que les conditions de la question 8 sont satisfaites, **déterminer** K_c par régression linéaire à l'aide des données ci-dessous. Vous pouvez utiliser une calculatrice ou tracer une courbe.

$[C]_0$ (mol·L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol·L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \times 10^{-3}$	5,9
$1,0 \times 10^{-4}$	3,2	$5,0 \times 10^{-3}$	7,7
$5,0 \times 10^{-4}$	3,6	$7,5 \times 10^{-3}$	9,9
$1,0 \times 10^{-3}$	4,1	$1,0 \times 10^{-2}$	12,6



Équation de la droite de régression linéaire :

$$K_c =$$

Formation de nanomachines

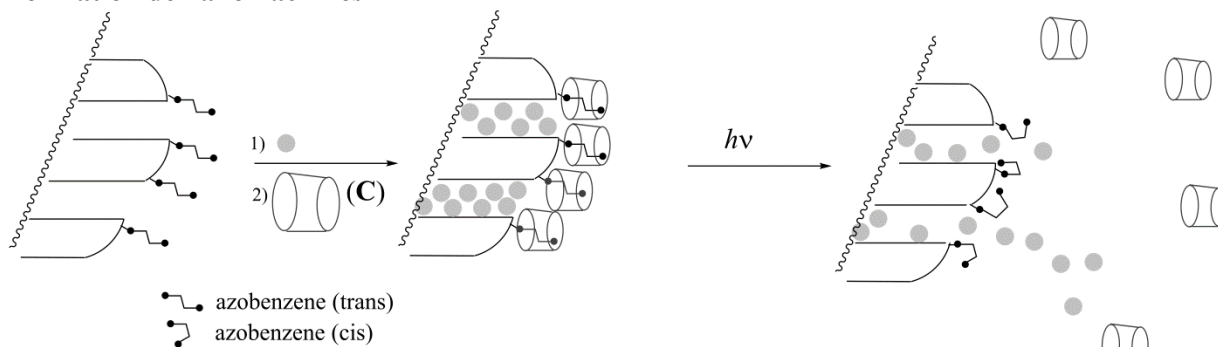


Figure 5 – Dissociation d'un complexe d'inclusion azobenzène – cyclodextrine, provoquée par une isomérisation photo-induite, permettant la libération d'un colorant (sphères grises).

Un autre composé de l'azobenzène (pour lequel $K_c \ll K_t$), initialement sous sa forme *trans*, est greffé de manière covalente sur de la silice (figure 5). Les pores de la silice sont remplis avec un colorant (rhodamine B, sphères grises sur la figure 5). Un complexe d'inclusion se forme par addition de C, ce qui bloque les pores et empêche la libération du colorant.

10. **Choisir** les conditions les plus appropriées (une seule réponse possible) pour que les pores soient initialement bloqués en présence de C, et que le colorant soit libéré sous irradiation.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ et $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ et $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Cette poudre de silice-azobenzène est chargée en colorant et placée dans le coin d'une cuve pour spectrophotomètre (figure 6) de manière que cette poudre ne puisse pas diffuser en solution. La poudre est irradiée à une longueur d'onde λ_1 pour déclencher la libération du colorant des pores (figure 5). Pour suivre cette libération par spectroscopie, on mesure l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ_2 .

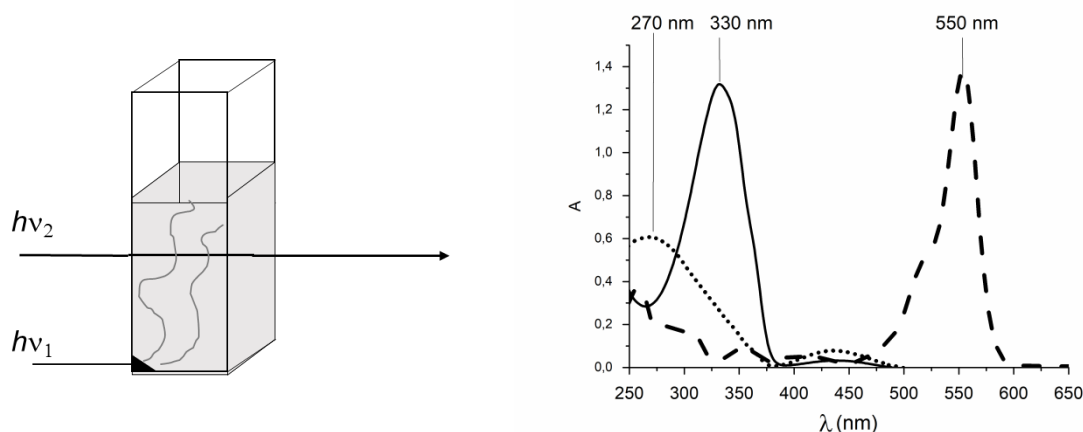


Figure 6 – À gauche : montage expérimental utilisé pour suivre la libération du colorant ; à droite : spectres d'absorption du *trans*-azobenzène (trait continu), du *cis*-azobenzène (trait pointillé) et de la rhodamine B (trait discontinu).

11. **Déterminer** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Déterminer** λ_2 .

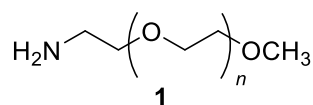
$\lambda_2 =$ nm

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Note										

Problème T6 : Caractérisation d'un copolymère à blocs

Les copolymères à blocs, obtenus par l'association de différents polymères (blocs), possèdent des propriétés spécifiques telles que la capacité de s'auto-assembler. Dans ce problème, on étudie la synthèse et la caractérisation de ce type de macromolécule.

Étude du premier bloc



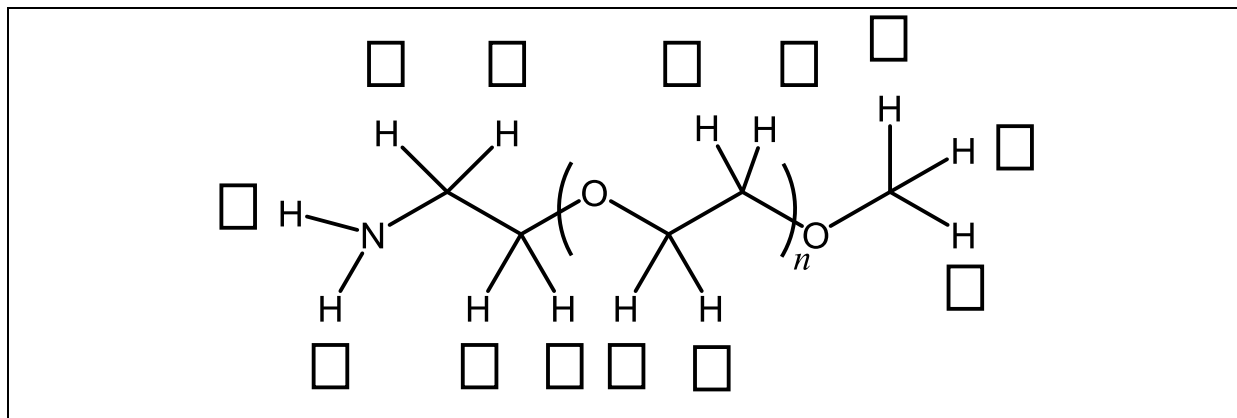
Dans cette première partie, on étudie l'homopolymère **1** (α -méthoxy- ω -aminopolyéthylèneglycol), soluble dans l'eau.

Le spectre de RMN ^1H de **1** (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) présente les signaux suivants :

Indice	δ (ppm)	Aire sous le pic
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tableau 1, *en présence de D_2O , le signal à 2,7 ppm disparaît

1. **Attribuer** les signaux RMN ^1H (a, b, c, d) du tableau 1 à chacun des protons correspondants.



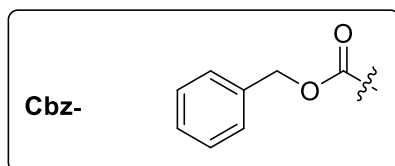
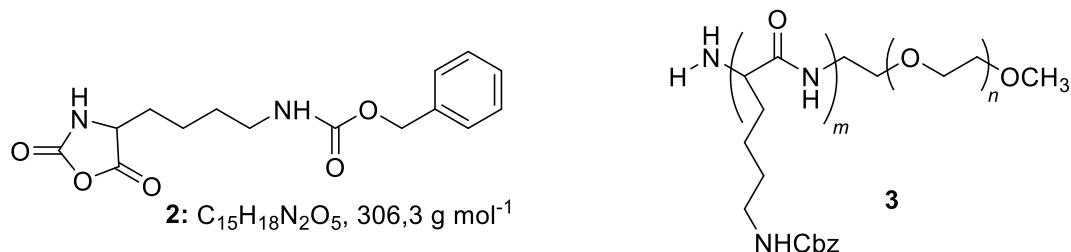
2. **Exprimer** le degré moyen de polymérisation n en fonction de l'aire $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ du pic RMN de l'unité de répétition et de l'aire A_{OCH_3} du pic RMN du groupe méthyle terminal. **Calculer** n .

$$n =$$

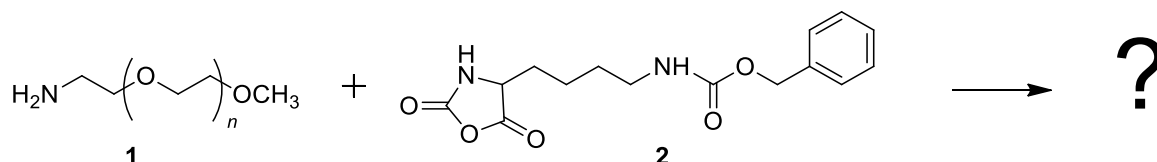
*Si vous ne pouvez pas calculer n ,
utilisez la valeur $n = 100$ pour le reste du problème.*

Étude d'un copolymère dibloc

La synthèse du second bloc du copolymère est réalisée lors de la réaction de **1** avec **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-L-lysine N-carboxyanhydride). Cette réaction forme le copolymère à blocs **3**.

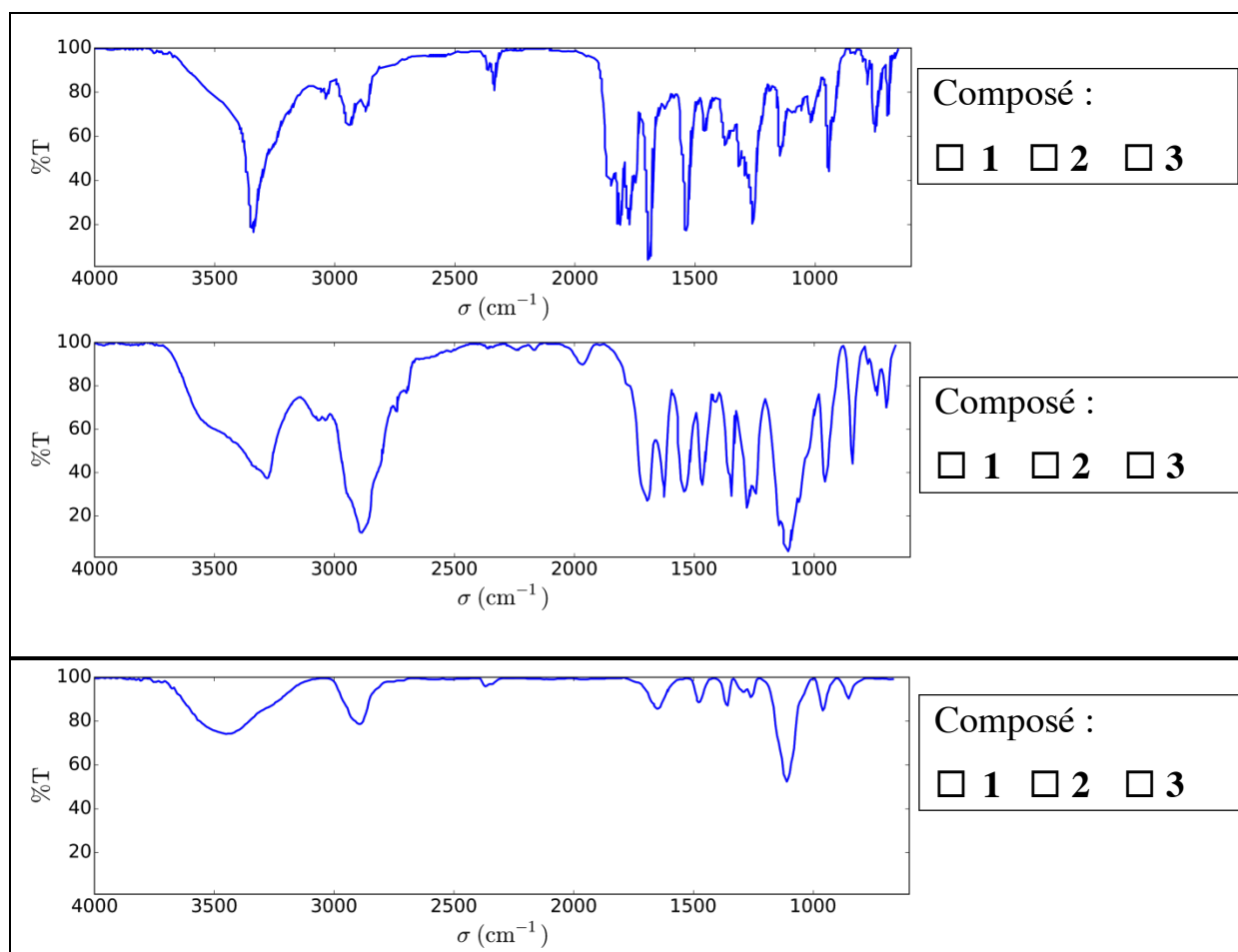


3. **Représenter** l'intermédiaire réactionnel formé au cours de la première étape de l'addition de **1** à **2**. La deuxième étape du mécanisme donne lieu à la formation d'une molécule de gaz, G. **Donner** sa formule brute.



G :

4. Les spectres IR sont utilisés pour caractériser les composés. **Attribuer** les trois spectres IR aux composés **1**, **2**, **3**.



5. La figure 1 représente le spectre de RMN ^1H du copolymère **3** (dans le DMSO- d_6 , à 60 °C, 500 MHz). En utilisant une partie ou la totalité des signaux de RMN, dont les aires sont indiquées dans le tableau 2, **calculer** la masse molaire moyenne en nombre M_n , en prenant pour n la valeur de la question 2. **Entourer** le(s) groupe(s) d'atomes utilisé(s) lors des calculs et **attribuer** le nom du(des) pic(s) de RMN correspondant (α , β ...).

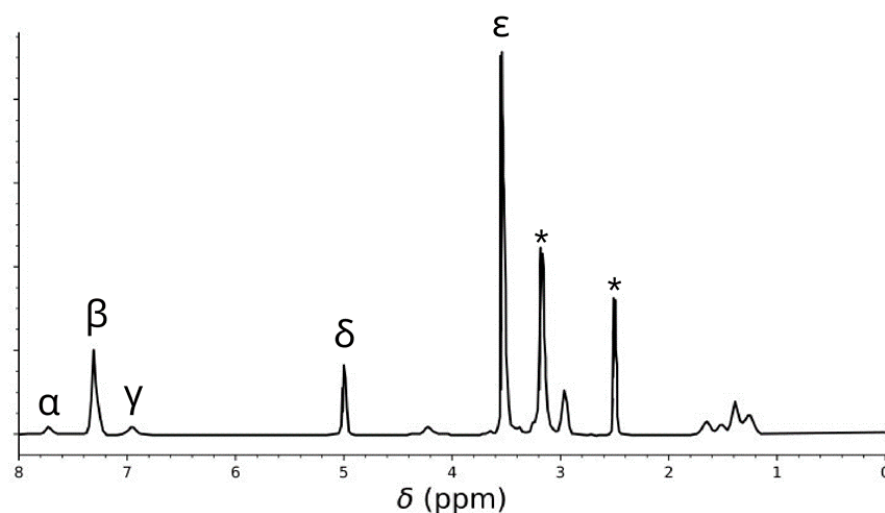
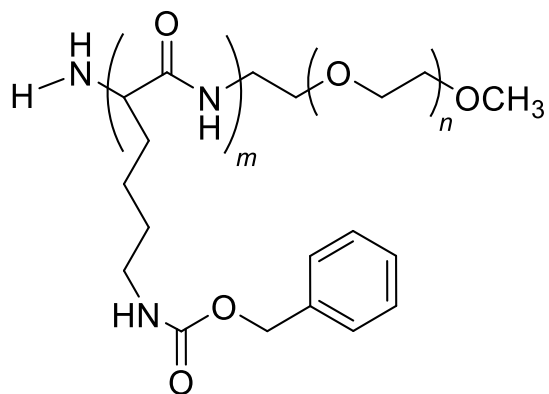


Tableau 2

Pic	Aire
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622



$$M_n = \quad \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donner le résultat avec deux chiffres après la virgule.

Cette réaction de **1** avec **2** produit le copolymère **3a** après 20 h, **3b** après 25 h et **3c** après 30 h à 40 °C. Les résultats des expériences de chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour *size exclusion chromatography* en anglais) sont présentés sur la figure 2.

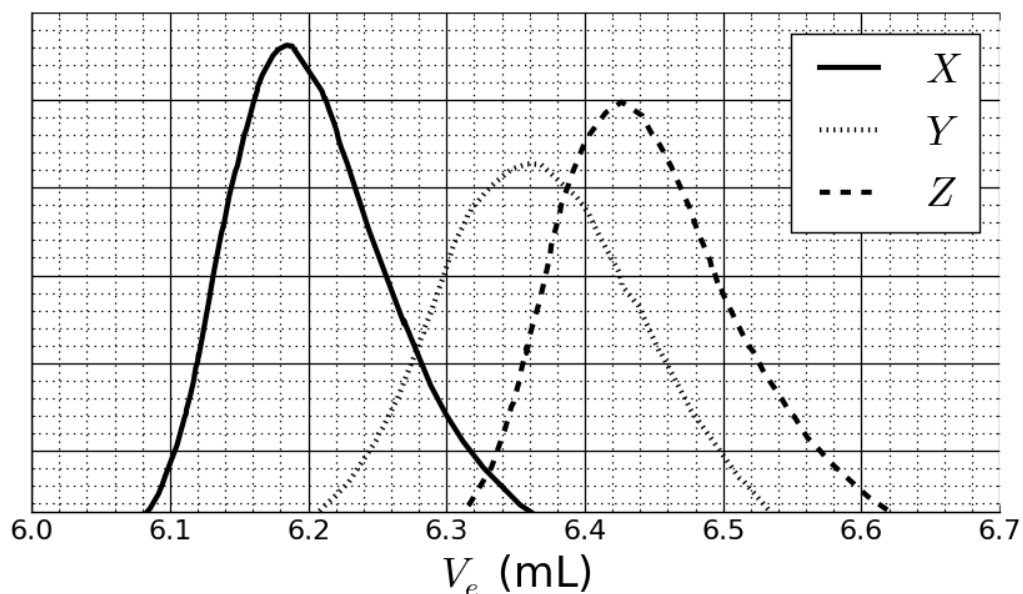


Figure 2 – Chromatogrammes SEC de **3a**, **3b** et **3c** en fonction du volume d'élution, V_e .

6. **Attribuer** les signaux de la figure 2. aux copolymères **3a**, **3b** et **3c**.

3a :	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b :	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c :	☐ X	☐ Y	☐ Z

Pour calibrer le chromatogramme, on a étudié un mélange de polymères standards de masses molaires connues (3, 30, 130, 700 et 7000 kg·mol⁻¹) (figure 3). Le logarithme décimal de la masse molaire est une fonction linéaire du volume d'élution, V_e .

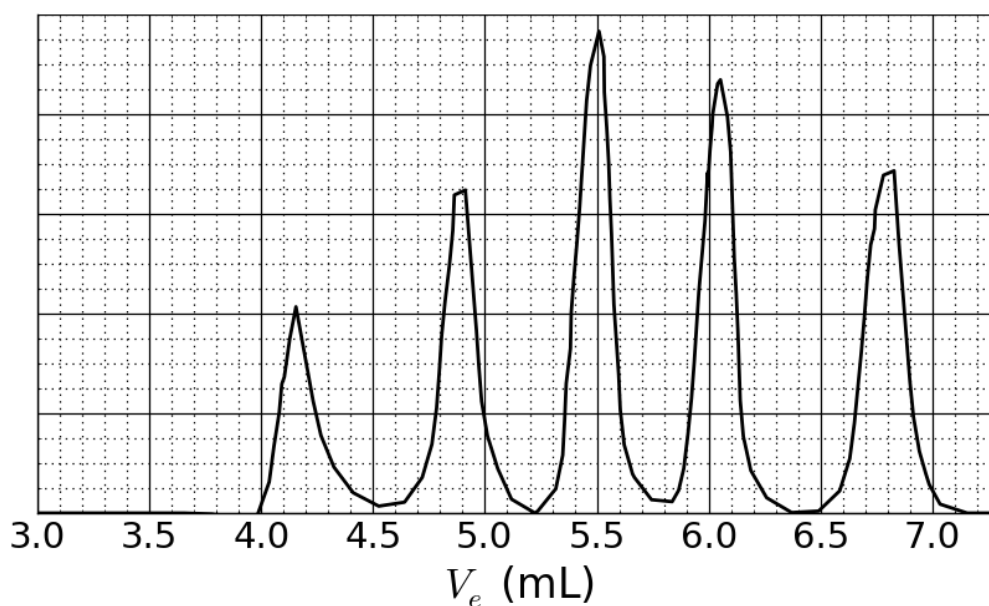
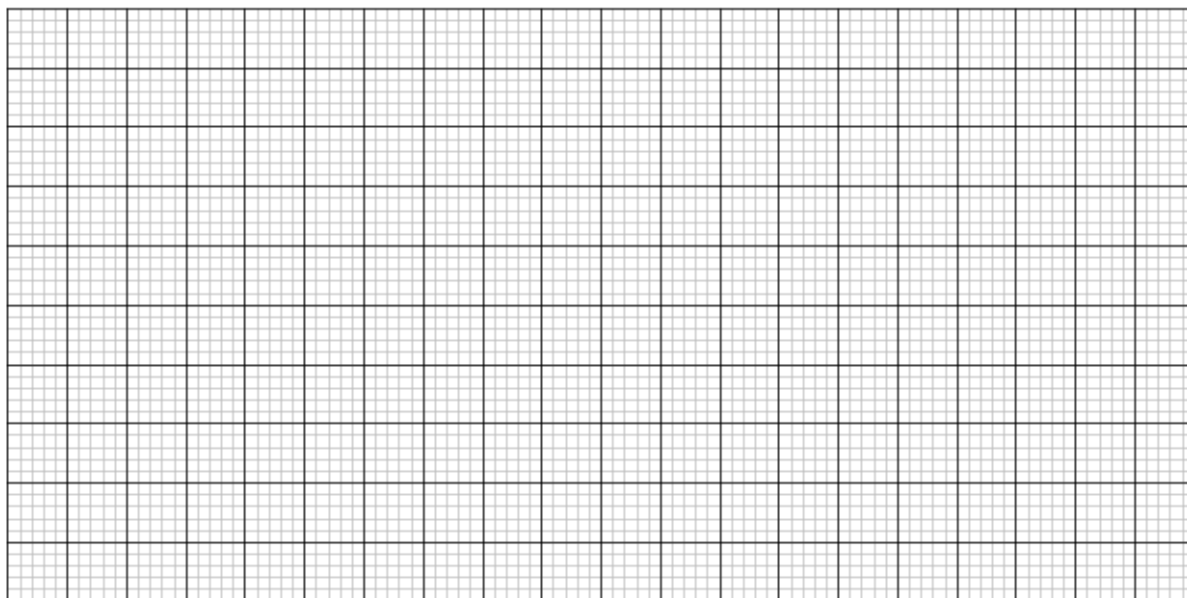


Figure 3 – Chromatogramme SEC du mélange des standards.

7. À partir des courbes SEC des figures 2 et 3, **déterminer** le volume V_e du polymère qui correspond à la courbe X et l'utiliser pour **évaluer** le degré de polymérisation m du deuxième bloc du polymère. **Détailler** les calculs ; on peut utiliser une calculatrice ou tracer une courbe.

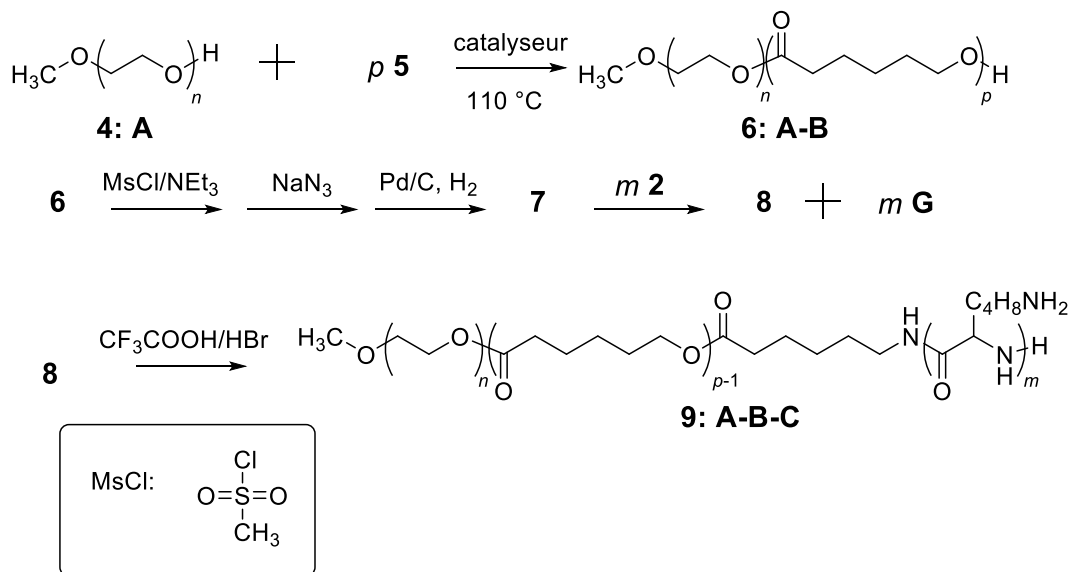
 $V_e =$

mL

 $m =$

Synthèse d'un copolymère à trois blocs

Pour les applications en biologie impliquant la formation de micelles, un copolymère à trois blocs **9**, est synthétisé en introduisant un bloc central, **B**, à partir du monomère **5**.



8. Dessiner les structures

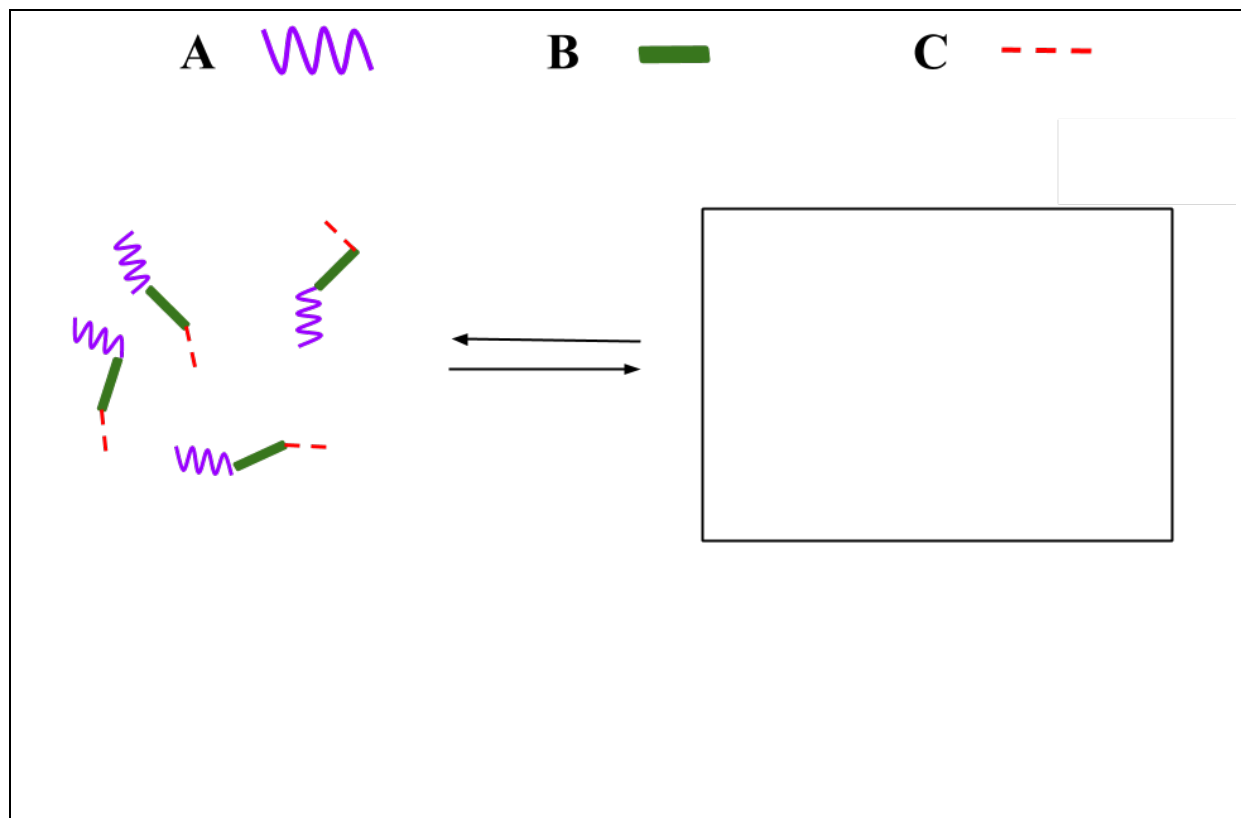
5 (le seul produit obtenu est **6 : A-B**)

7 (un gaz se dégage lors de l'étape finale)

8

9. Les copolymères à blocs amphiphiles, tels que **9:A-B-C**, peuvent être utilisés pour des applications médicales, parce que dans l'eau (pH = 7), ils s'auto-assemblent en micelles, capables de transporter des substances actives. **Attribuer** une propriété à chacun des blocs du copolymère. **Dessiner** un schéma de la micelle avec seulement 4 chaînes de polymères.

A :	☐ hydrophobe	☐ hydrophile
B :	☐ hydrophobe	☐ hydrophile
C :	☐ hydrophobe	☐ hydrophile



Problème T7 : Rotation dans un [2]caténane

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Note												

En 2016, J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart et B. L. Feringa ont reçu le prix Nobel de chimie « *pour la conception et la synthèse des machines moléculaires* ». Un exemple en est le [2]caténane, une molécule constituée de deux anneaux entrelacés. Dans ce système, un macrocycle contient un seul ligand phénanthroline (bidente) et le deuxième cycle contient deux ligands : une phénanthroline et une terpyridine (tridente). Un ion cuivre est coordonné par un ligand de chaque macrocycle. En fonction du nombre d'oxydation du cuivre (+I ou +II), deux configurations sont obtenues (figure 1).

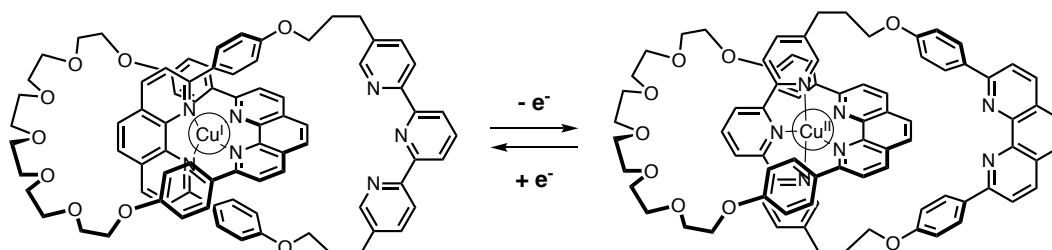
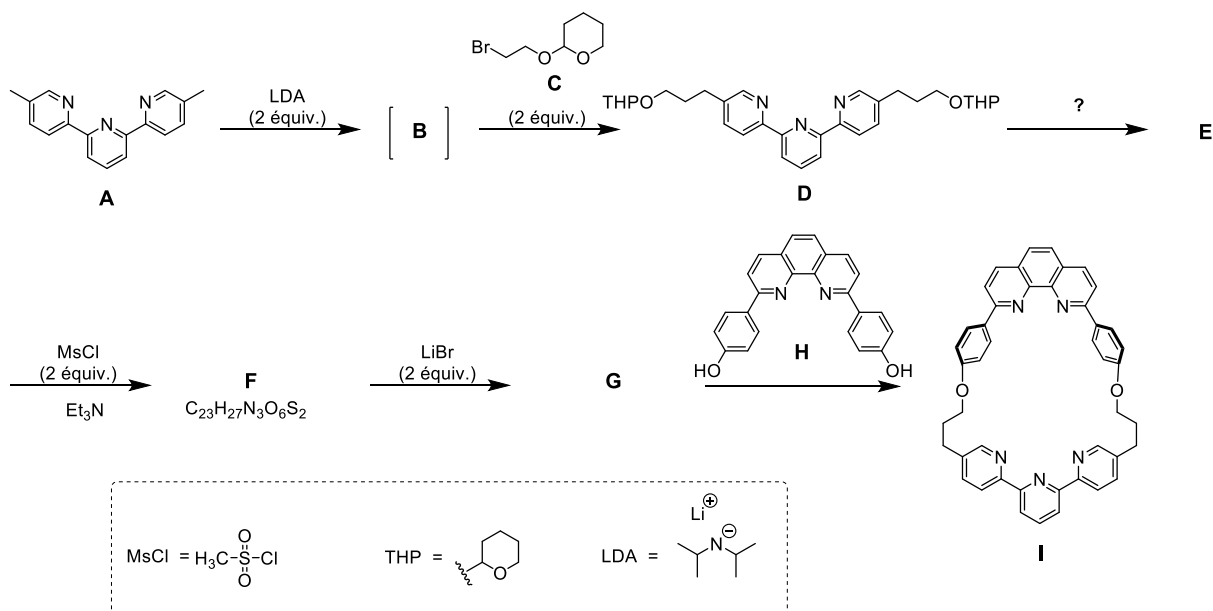


Figure 1 – Stabilité multiple dans un anneau de [2]caténane

La synthèse du macrocycle est la suivante :



1. **Dessiner** la structure de **B**.

B

2. **Dessiner** les structures de **E**, **F** et **G**.

E

F

G

3. **Choisir** parmi les conditions expérimentales suivantes, celle(s) qui permet(tent) d'obtenir **E** à partir de **D** :

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Dans la stratégie de synthèse, MsCl est utilisé pour obtenir :

- ☐ un groupe partant
- ☐ un groupe protecteur
- ☐ un groupe désactivant
- ☐ un groupe orienteur

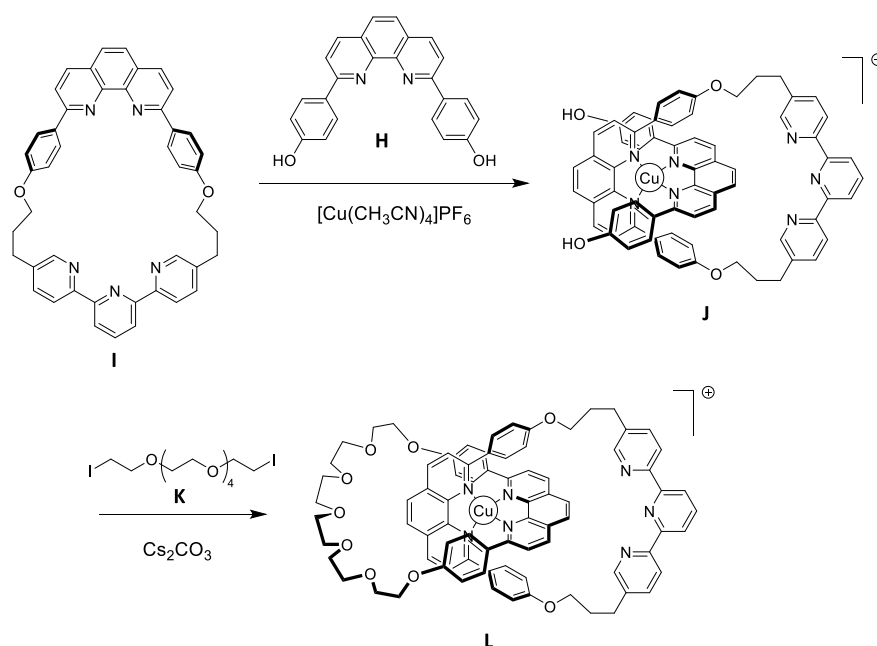
5. **G** est obtenu par réaction entre **F** et LiBr dans l'acétone. Cette réaction est une :

- ☐ substitution électrophile aromatique
- ☐ substitution nucléophile aromatique
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Dessiner** l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction $\text{F} \rightarrow \text{G}$ en utilisant la représentation de Cram. Ne dessiner qu'un seul centre réactionnel. La chaîne carbonée principale peut être représentée par un groupement R.

État de transition :

Lors de la synthèse du [2]caténane **L**, on se sert de l'effet « template » (ou de matrice) d'un complexe du cuivre :



7. **Écrire** la configuration électronique complète du Cu(0) dans son état fondamental. **Donner** le nombre d'oxydation de Cu dans le complexe **J** et **écrire** la configuration électronique du Cu dans l'ion libre correspondant à **J**.

Configuration électronique de Cu(0) :

Nombre d'oxydation de Cu dans **J** :

Configuration électronique de Cu dans **J** :

8. **Indiquer** la géométrie de l'ion cuivre dans **L**. En supposant une géométrie idéale des ligands autour du cuivre, **dessiner** les niveaux électroniques des orbitales *d* soumises au champ cristallin. **Remplir** le diagramme d'orbitales. **Donner** le nombre de spin maximal (*S*) pour ce complexe.

La géométrie de Cu dans **L** est :

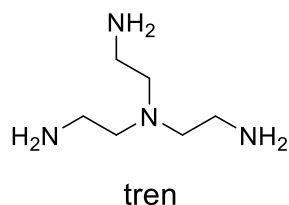
- ☐ octaédrique
☐ tétraédrique
☐ plan carré
☐ bipyramide à base triangulaire

Éclatement et remplissage des orbitales *d* :

S =

9. Parmi les composés suivants, **choisir** celui (ou ceux) qui peut (peuvent) décoordiner l'ion cuivre dans **L** afin d'obtenir le [2]caténane libre.

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Dans le [2]caténane **L**, l'ion cuivre peut exister dans deux états d'oxydation (+I) ou (+II), et chacun présente une sphère de coordination différente (respectivement tétra- ou penta-coordiné).

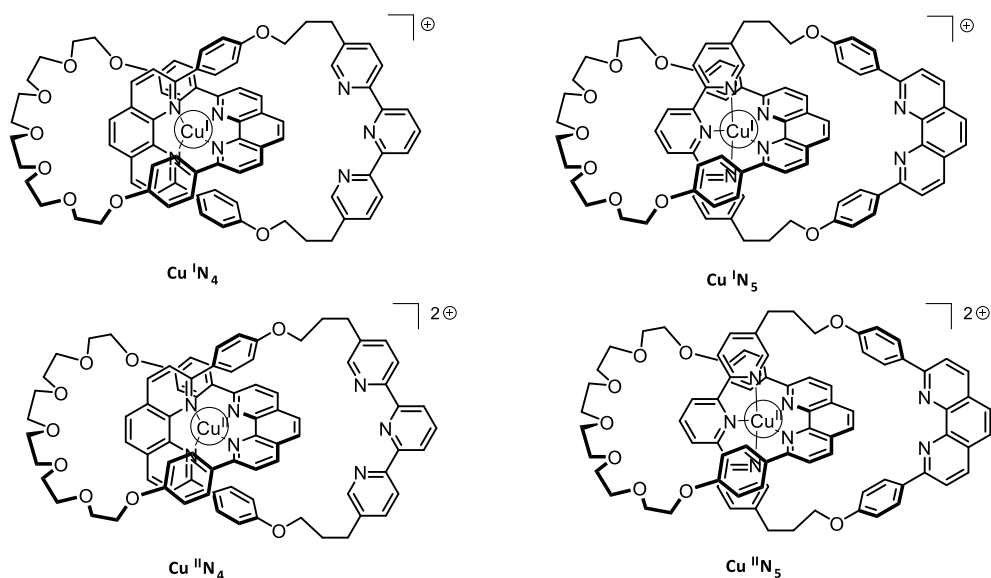


Figure 2 – États pour le [2]caténane **L**

La stabilité des complexes du Cu(I) peut être établie en comparant leurs structures électroniques à celle d'un gaz noble.

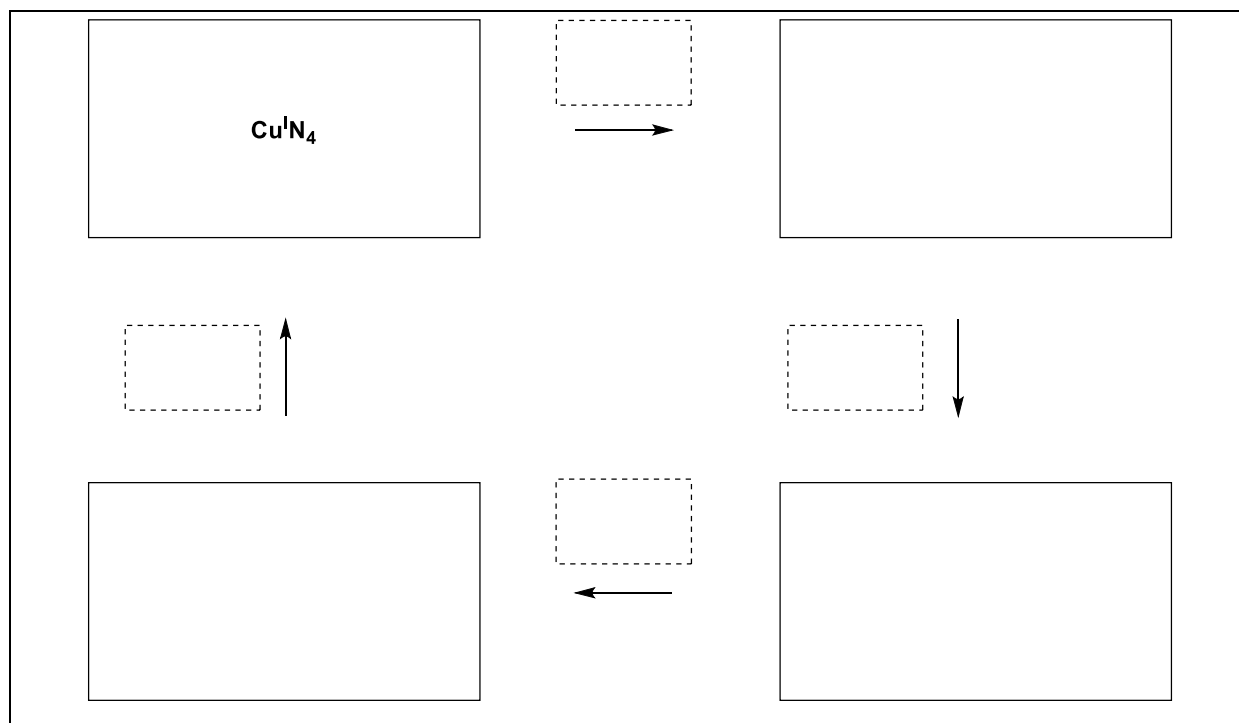
10. **Compléter** les trous avec un nombre et cocher une case :

Le complexe $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ a ... électrons dans la sphère de coordination du métal.

Le complexe $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ a ... électrons dans la sphère de coordination du métal.

Le complexe $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ est ☐ plus / ☐ moins stable que le complexe $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

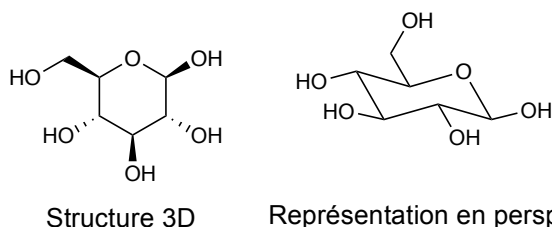
11. **Compléter** les cases avec le nom des complexes impliqués dans la figure 2 et **compléter** la séquence pour obtenir un contrôle électrochimique du système en utilisant les notations suivantes pour les cases en pointillés :  (rotation) ; $+e^-$; $-e^-$.



Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Note																

Problème T8 : Identification et synthèse d'inositols

Dans ce problème, les termes « structure 3D » et « représentation en perspective » sont définis comme c'est indiqué pour le β -glucose dans la figure suivante.



Les inositols sont des cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. Certaines de ces molécules cycliques à 6 atomes de carbone, en particulier le *myo*-inositol, sont impliquées dans des processus biologiques.

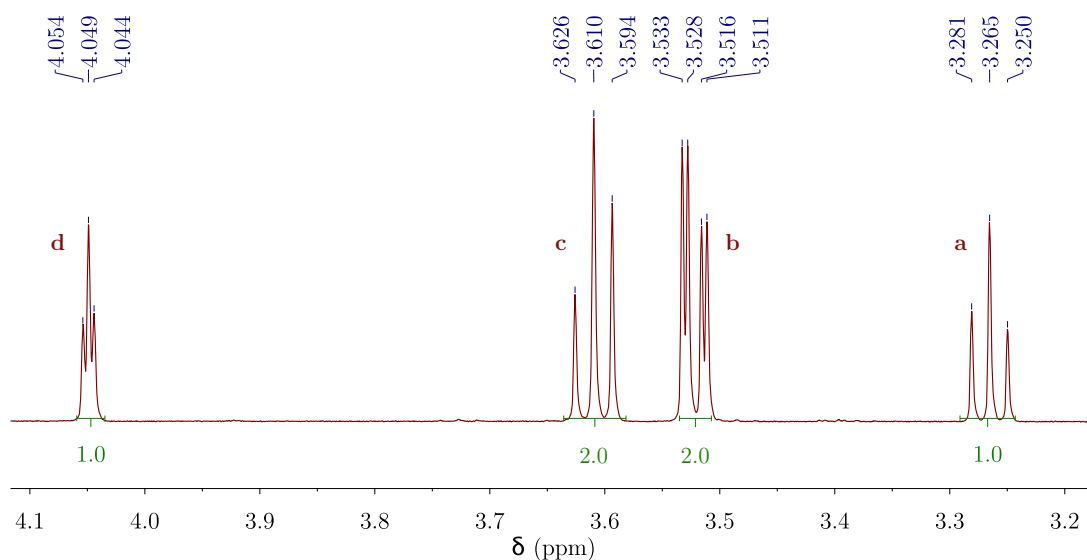
Structure du *myo*-inositol

1. **Indiquer** la formule des inositols sans détails stéréochimiques.

Cette famille de molécules contient 9 stéréoisomères différents, incluant des énantiomères.

2. **Dessiner** toutes les structures 3D des stéréoisomères qui sont optiquement actifs.

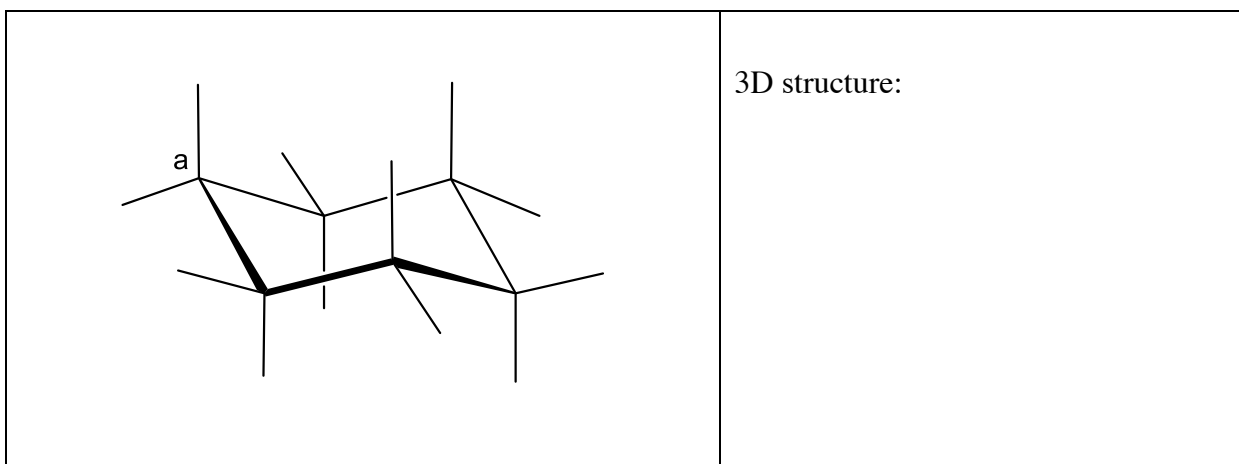
Dans ce problème on étudie la structure d'un inositol spécifique, appelé le *myo*-inositol. Un seul de ses conformères chaise est prédominant et sa structure peut être déduite de son spectre de RMN ^1H . Le spectre ci-dessous a été obtenu à 600 MHz dans D_2O . Aucun autre signal de ce composé n'est observé dans le spectre. L'intégration est indiquée sur le spectre en-dessous de chaque signal.



3. **Donner** la formule brute du composé, issu du *myo*-inositol et présent dans cette solution, qui explique le nombre de protons observés dans le spectre de RMN ^1H .

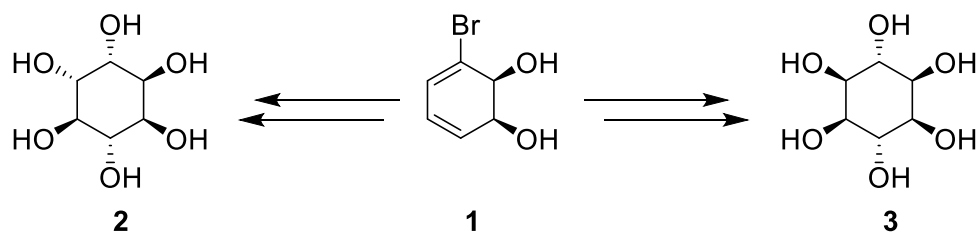
4. À partir du nombre et de l'intégration des signaux des protons, **indiquer** le nombre de plans de symétrie dans la molécule.

5. **Compléter** le dessin en perspective de la conformation la plus stable du *myo*-inositol. Puis **marquer** chaque hydrogène par son indice indiqué sur le spectre de RMN ^1H précédent (**a**, **b**, **c** ou **d**). L'hydrogène **a** doit se trouver sur le carbone **a** dans la représentation suivante. **Dessiner** sa structure 3D.



Synthèse des inositols

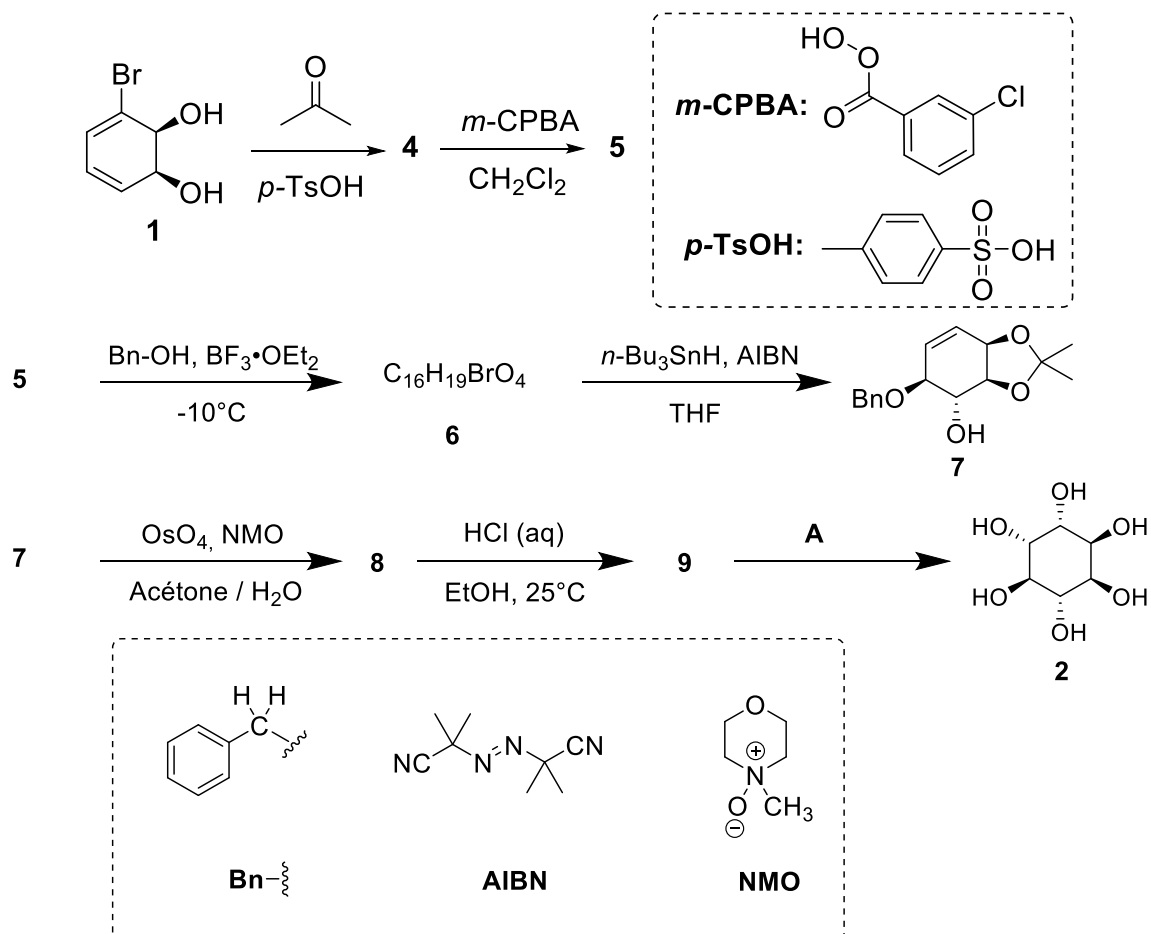
Pour des applications médicales, il est utile de synthétiser des phosphates d'inositol à grande échelle. On étudie la synthèse de l'inositol **2** à partir du bromodiol **1**.



6. **Choisir** la (les) relation(s) de structure correcte(s) entre **2** et **3**.

- ☐ Énantiomères
☐ Épimères
☐ Diastéréoisomères
☐ Atropoisomères

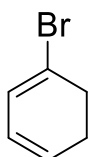
L'inositol **2** peut être obtenu à partir du composé **1** en 7 étapes.



7. **Dessiner** la structure 3D de **4**.

4

8. La réaction qui mène à **5** se fait sur la double liaison avec la plus grande densité électronique. On considère ci-dessous la structure du 1-bromo-1,3-cyclohexadiène, qui est une sous-structure de **4**. **Entourer** la double liaison qui possède la plus grande densité électronique. **Représenter** sur des structures séparées, tous les effets électroniques dus au brome.



9. **Dessiner** la structure 3D du diastéréoisomère majoritaire **5**.

5

10. **Donner** le nombre total de stéréoisomères de **5** pouvant être obtenus lors de cette synthèse en partant du composé **1** énantiomériquement pur.

11. Pour l'étape **5** $\rightarrow$ **6**, un autre composé de même formule brute, noté **6'**, peut être obtenu. **Dessiner** les structures 3D de **6** et **6'**.

6

6'

12. **Dessiner** les structures 3D des diastéréoisomères majoritaires **8** et **9**.

8	9
----------	----------

13. Choisir les bonnes conditions **A** pour obtenir **2**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Si le brome n'est pas présent dans le composé **1**, en plus de **2**, un autre stéréoisomère peut être obtenu. On considère que la stéréosélectivité des réactions dans la synthèse reste inchangée et que les étapes suivantes impliquent les mêmes nombres d'équivalents que pour **2**. Dessiner la structure 3D de ce stéréoisomère et donner sa relation avec **2**.

- ☐ Énantiomères
☐ Épimères
☐ Diastéréoisomères
☐ Atropoisomères

15. Lors de la synthèse de **2** à partir de **1**, choisir l'(es) étape(s) utilisée(s) pour enlever les groupes protecteurs ou orienteurs.

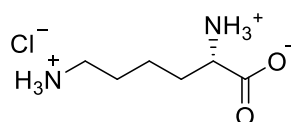
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Problème	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Note														

Problème T9 : Synthèse de la lévobupivacaïne

Partie I

L'anesthésique local bupivacaïne (commercialisé sous le nom Marcaïne) fait partie de la liste des « Médicaments Essentiels » établie par l'Organisation Mondiale de la Santé. Bien que ce médicament soit employé actuellement en tant que mélange racémique, il a été prouvé qu'un des énantiomères de la bupivacaïne, la lévobupivacaïne, présente moins de risques cardiaques et donc plus sûr que le mélange racémique. La lévobupivacaïne peut être synthétisée à partir de l'acide aminé naturel L-lysine.



chlorhydrate de lysinium
= L-Lysine.HCl

1. **Donner** la configuration absolue du centre stéréogène dans le chlorhydrate de lysinium et **justifier** votre réponse en classant les substituants par ordre de priorité.

Configuration :	Priorité 1 > 2 > 3 > 4 :
☐ R ☐ S	

2. Le préfixe L dans la L-lysine se rapporte à la configuration relative. **Choisir** toutes les propositions correctes :

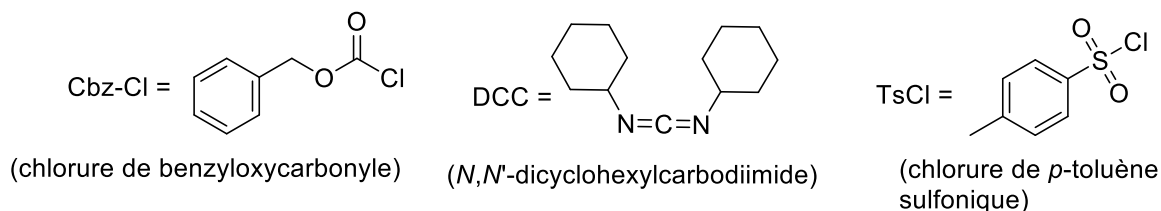
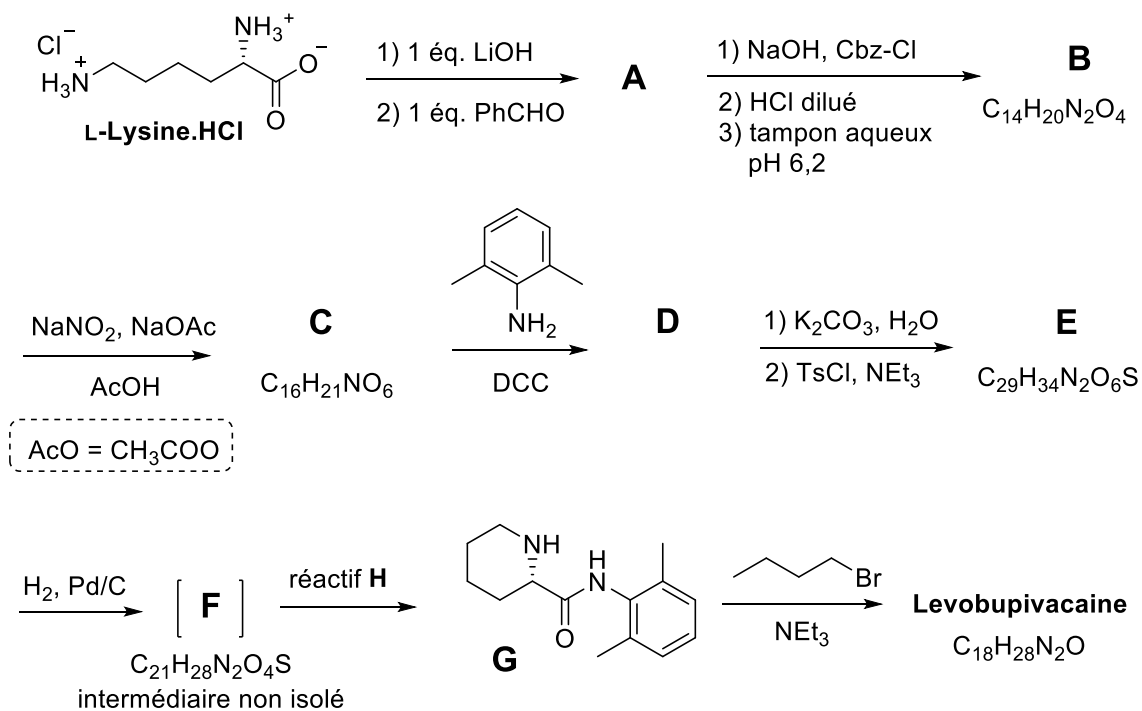
- ☐ Tous les acides aminés naturels L sont lévogyres.
☐ Les acides aminés L naturels peuvent être lévogyres ou dextrogyres.
☐ Tous les acides aminés L sont (S).
☐ Tous les acides aminés L sont (R).

La plupart du temps, il est souhaitable qu'un seul des groupes amino de la L-lysine réagisse. Un sel de Cu^{2+} avec un excès d'ions hydroxyde en milieu aqueux peut empêcher la réactivité de l'un des groupes amine de manière sélective. Une fois le complexe formé, seul le groupe NH_2 non complexé peut réagir.

3. En considérant que la L-lysine réagit comme un ligand bidentate et que deux L-lysine coordonnent un ion Cu^{2+} , **dessiner** la structure du complexe intermédiaire formé.

Complexe

Heureusement, lors de la synthèse de la lévobupivacaïne, présentée ci-dessous, le même groupe amino réagit même sans sel de Cu^{2+} .



Les abréviations du schéma ci-dessus peuvent être utilisées pour la suite du problème.

4. **Dessiner** la structure du composé **A** avec la bonne stéréochimie.

A

5. La transformation de la L-lysine en **A** est (**choisir** la(les) réponse(s) appropriée(s)) :

- ☐ une réaction énantiosélective.
☐ une réaction énantiospécifique
☐ une réaction régiosélective.

6. Dessiner les structures des composés **B à F** avec la bonne stéréochimie.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Quel est le rôle du DCC dans la transformation $C \rightarrow D$?

- ☐ groupe protecteur du groupe amino.
- ☐ groupe protecteur du groupe hydroxyle.
- ☐ agent d'activation pour la formation d'une liaison amide.

8. TsCl est utilisé dans la synthèse pour permettre :

- ☐ la substitution nucléophile d'un groupe amino.
- ☐ la substitution électrophile d'un groupe amino.
- ☐ la substitution nucléophile d'un groupe hydroxyle.
- ☐ la substitution électrophile d'un groupe hydroxyle.

9. Cocher toutes les espèces possibles qui peuvent être utilisées pour le réactif **H** :

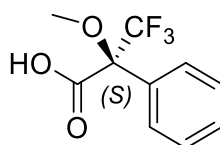
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl dilué | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ dilué | ☐ NaOH dilué |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Dessiner** la structure de la lévobupivacaïne avec la bonne stéréochimie.

Lévobupivacaïne C₁₈H₂₈N₂O

Partie II

La synthèse de la lévobupivacaïne requiert l'utilisation de l'énantiomère pur de la L-lysine. Une méthode courante pour vérifier la pureté énantiomérique des acides aminés consiste à les transformer en amides en utilisant l'acide de Mosher (voir la structure de l'isomère (*S*) ci-dessous).



acide de Mosher de configuration *S*

11. **Dessiner** la structure de l'amide formé lorsque le groupe α-amino de la L-lysine réagit avec l'acide de Mosher de configuration *S*. Montrer de manière claire la stéréochimie de chaque centre chiral.

12. **Combien de produits** seront formés à partir de lysine racémique et de l'acide de Mosher de configuration *S*? (Seul le groupe α-amino de la L-lysine réagit.)

- | |
|---|
| ☐ deux diastéréoisomères. |
| ☐ quatre diastéréoisomères. |
| ☐ un mélange racémique de deux énantiomères. |
| ☐ quatre composés : deux énantiomères et deux diastéréoisomères. |

13. **Choisir** la(les) méthode(s) qui peut(peuvent) être utilisée(s) pour déterminer quantitativement la pureté énantiomérique de la lysine après sa réaction avec l'acide de Mosher de configuration *S*.

- | |
|--|
| ☐ spectroscopie de RMN. |
| ☐ chromatographie liquide. |
| ☐ spectrométrie de masse. |
| ☐ spectroscopie UV-Visible. |