ÉPREUVE THÉORIQUE

51st — International Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

Making science together!

26-07-2019

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 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

Instructions générales

- Ce livret théorique contient 64 pages.
- Vous pouvez commencer à écrire dès que l'instruction Start est donnée.
- Vous disposez de 5 heures pour compléter l'examen.
- Tous les résultats et réponses doivent être clairement écrits au stylo dans leurs cadres respectifs sur les feuilles d'examen. Les réponses écrites en dehors de ces cadres ne seront pas cotées.
- Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso des feuilles d'examen. Souvenez-vous que rien en dehors des cadres prévus ne sera coté.
- Utilisez uniquement le stylo et la calculatrice mis à disposition.
- La version officielle en anglais du livret d'examen est disponible sur simple demande, dans un but de clarification uniquement.
- Si vous avez besoin de quitter le laboratoire (pour utiliser les toilettes ou pour boire ou manger), levez la carte appropriée. Un assistant de laboratoire viendra pour vous accompagner.
- Pour les questions à choix multiples : si vous voulez changer votre réponse, coloriez complètement la case et dessinez une nouvelle case vide à côté de l'autre.
- Le responsable du laboratoire fera une annonce 30 minutes avant l'instruction Stop.
- Vous devez arrêter votre travail immédiatement lorsque l'instruction Stop est annoncée. Si vous n'arrêtez pas de travailler ou d'écrire dans la demi-minute, vous recevrez une cote nulle pour votre examen théorique.
- Après que l'instruction Stop a été donnée, remettez ce livret d'examen dans l'enveloppe et attendez à votre place. Le responsable viendra cacheter l'enveloppe en votre présence et puis il la collectera.

BONNE CHANCE !

Table des matières

Cette épreuve théorique est composée de 9 problèmes indépendants (voir ci-dessous). Leur pondération relative est indiquée entre parenthèses.

Problème T1:	Le butadiène et le puits de potentiel infini	(6%)	p. 8
Problème T2:	Production d'hydrogène par décomposition de l'eau	(7%)	p. 14
Problème T3:	Autour du chlorure d'argent	(5%)	p. 20
Problème T4:	de la poudre à canon à la découverte de l'iode	(7%)	p. 25
Problème T5:	les complexes azobenzène–β-cyclodextrine pour la formation de nanomachines	(8%)	p. 31
Problème T6:	Caractérisation d'un copolymère à blocs	(8%)	p. 40
Problème T7:	Mouvement des anneaux dans un [2]caténane	(6%)	p. 49
Problème T8:	Identification et synthèse d'inositols	(6%)	p. 55
Problème T9:	Synthèse de la lévobupivacaïne	(7%)	p. 60

Constantes physiques et équations

Dans ces épreuves, on suppose que les activités de toutes les espèces aqueuses peuvent être approximées par leurs concentrations respectives en mol L^{-1}. Pour simplifier les formules et expressions, la concentration standard c° = 1 mol L^{-1} est omise.

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}
Constante universelle des gaz parfaits :	$R = 8{,}314$ J·mol^{-1}·K^{-1}
Pression standard :	$p° = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Pression atmosphérique :	$P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013\times10^5$ Pa
Zéro de l'échelle Celsius :	273,15 K
Constante de Faraday :	$F = 9{,}6485\times10^4$ C·mol^{-1}
Watt :	1 W = 1 J·s^{-1}
Kilowatt-heure :	1 kWh $= 3{,}6\times10^6$ J
Constante de Planck :	$h = 6{,}6261\times10^{-34}$ J·s
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c = 2{,}998\times10^8$ m·s^{-1}
Charge élémentaire :	$e = 1{,}6022\times10^{-19}$ C
Électron-volt	1 eV $= 1{,}6022\times10^{-19}$ J
Puissance électrique :	$P = \Delta E\times I$
Rendement en puissance :	$\eta = P_{obtenue}/P_{appliquée}$
Relation de Planck-Einstein :	$E = hc/\lambda$; $E = h\,\nu$
Équation des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Enthalpie libre de Gibbs :	$G = H - TS$
	$\Delta_r G° = -RT \ln K°$
	$\Delta_r G° = -nFE_{cell}°$
	$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$
Quotient réactionnel Q pour une équation a A(aq) + b B(aq) = c C(aq) + d D(aq):	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Équation de Henderson-Hasselbalch :	$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$
Équation de Nernst-Peterson :	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$
où Q est le quotient réactionnel de la demi-réaction de réduction	à $T = 298$ K, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}059$ V
Loi de Beer–Lambert :	$A = \varepsilon l c$
Lois de vitesse intégrées	
- ordre zéro :	$[A] = [A]_0 - kt$
- ordre un :	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- ordre deux :	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Demi-vie 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 :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

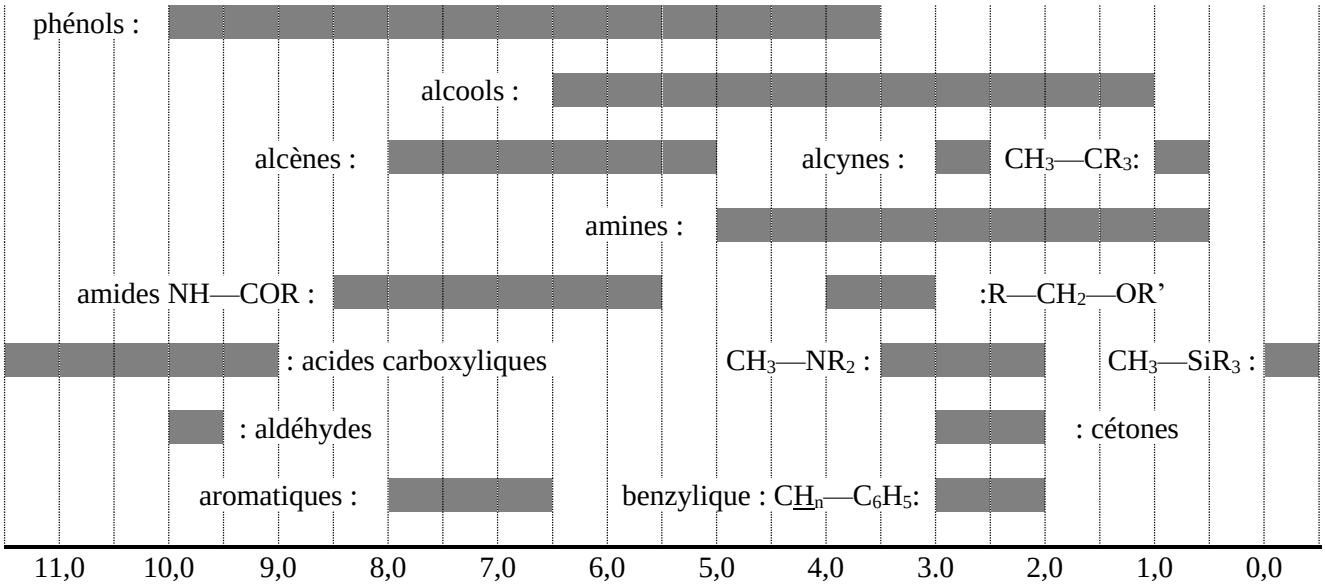
Tableau périodique

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 ^{1}H

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



Constantes de couplage H-H (en Hz)

Type d'hydrogène	$\lvert J_{ab} \rvert$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 Avec libre-rotation : 6-8 ax-ax (cyclohexane) : 8-12 ax-eq ou eq-eq (cyclohexane) : 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	Avec libre-rotation : < 0,1 sinon (rigide) : 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*cis* : 7-12 *trans* : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0,5-2,5

eq = équatorial, ax = axial

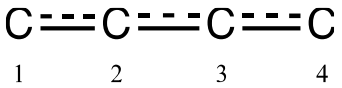
Tableau de spectroscopie IR

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
≡C—H (élongation)	3300	forte
=C—H (élongation)	3100-3000	faible
C—H (élongation)	2950-2840	faible
–(CO)—H (élongation)	2900-2800	faible
C≡N (élongation)	2250	forte
C≡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	moyenne
CH_3 (déformation)	1465-1440 ; 1390-1365	moyenne
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												

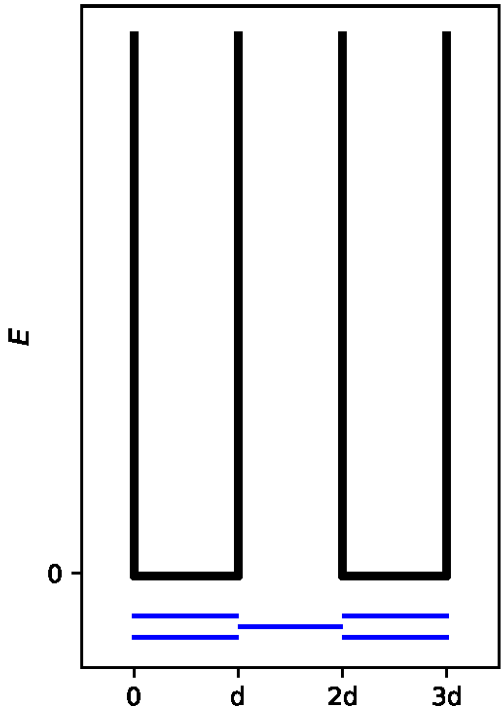
Problème T1: Le butadiène et le puits de potentiel infini

La molécule de buta-1,3-diène est souvent écrite CH_2=CH-CH=CH_2, avec une alternance de liaisons simple et double. Cependant, sa réactivité chimique n'est pas cohérente avec cette description et les électrons π sont mieux décrits par une distribution le long des trois liaisons :

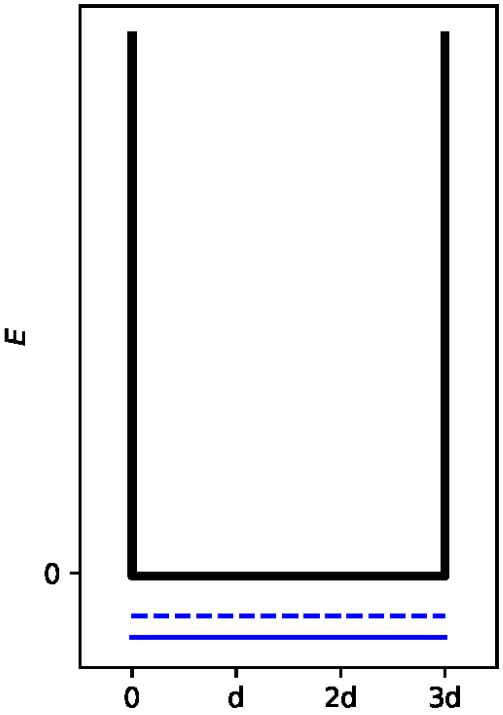


Ce système peut être modélisé par une boîte à une dimension (c.-à-d. un puits de potentiel infini) dans laquelle les électrons sont libres. L'énergie d'un électron dans un puits de potentiel infini de longueur L est : $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, où n est un entier positif **non-nul**.

1. Deux modèles différents sont étudiés. **Tracer** au moins les trois niveaux d'énergie E_n les plus bas **pour chaque modèle** dans les diagrammes correspondants, en montrant comment les niveaux d'énergie diffèrent au sein de chaque modèle et l'un par rapport à l'autre.



Modèle 1 (« localisé ») : Les électrons π sont localisés sur les liaisons aux extrémités et évoluent dans deux puits de potentiel infini, chacun de longueur d.



Modèle 2 (« délocalisé ») : Les électrons π sont délocalisés sur toute la molécule et évoluent dans un puits de potentiel infini, de longueur $3d$.

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

$E(2) =$

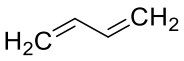
L'énergie de conjugaison est l'énergie totale du système π, moins la somme des énergies de molécules d'éthylène comportant le même nombre d'électrons.

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 sont trop simplifiés. Un nouveau modèle est détaillé ci-dessous.

5. **Dessinez** trois autres formes de résonance du butadiène en utilisant la notation de Lewis.

Pour prendre en compte la taille des atomes de carbone, le modèle 2 est maintenant modifié en modèle 3, comme suit :
- la nouvelle longueur du puits de potentiel est L et se trouve sur l'axe des abscisses entre 0 et L ;
- les atomes de carbone se trouvent aux abscisses $L/8$; $3L/8$; $5L/8$; $7L/8$.

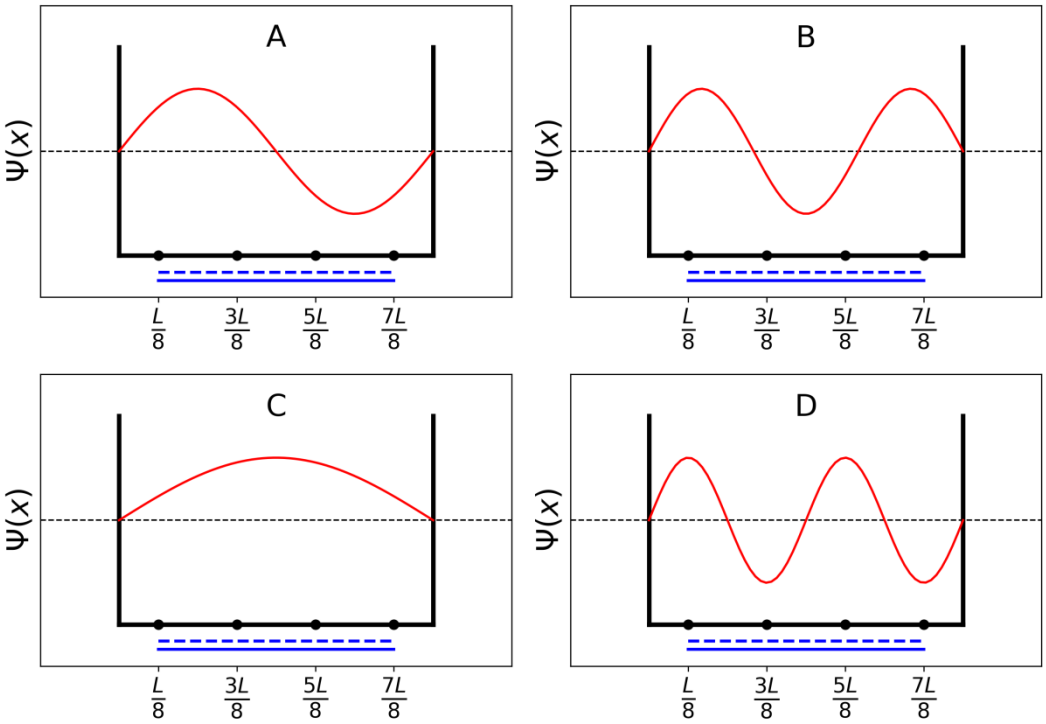
Pour chaque niveau n, la fonction d'onde π est :

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

et la densité électronique des électrons π pour un système à N électrons π est :

$$\rho(x) = 2\sum_{i=1}^{N/2}|\psi_i(x)|^2$$

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



6. **<u>Classer</u>** les énergies des quatre fonctions d'onde π (E_A, E_B, E_C et E_D).

< < <

7. **<u>Donner</u>** les orbitales (A, B, C, D) qui sont remplies avec des électrons dans le butadiène.

8. Pour le modèle 3, **donner** les valeurs des fonctions d'onde π ψ_n pour les niveaux occupés aux positions 0, $L/4$ et $L/2$, pour $n = 1$ et $n = 2$, en fonction de L.

$\psi_1(0) =$

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

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

$\psi_2\ (0) =$

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

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

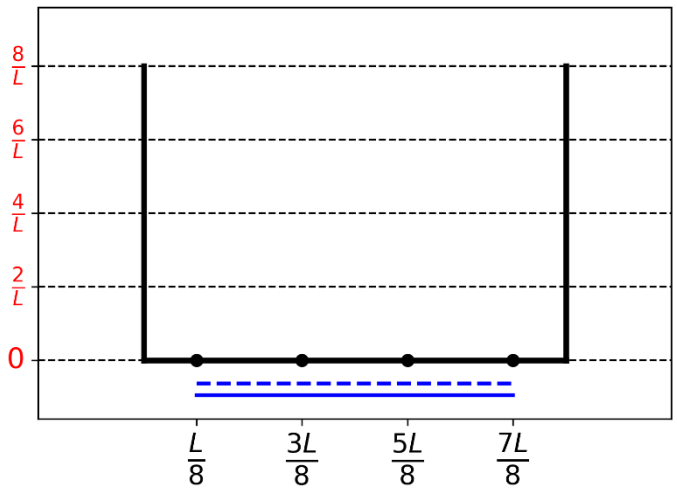
9. Pour le modèle 3, **donner** la valeur de la densité électronique des électrons π aux positions 0, $L/4$ et $L/2$.

$\rho(0) =$

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

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

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



11. **Classer** les liaisons CC suivantes (B1, B2, …, B5) par ordre croissant de longueur, en utilisant les symboles = ou < :

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

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

Données

Composé	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0	-285,8	-241,8	0
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	130,6	69,9	188,7	205,2

Le dihydrogène (H_2) est une alternative potentielle aux carburants émettant du dioxyde de carbone. Dès lors, la réduction du coût et de l'impact écologique de sa production représente un enjeu majeur. Dans cette optique, la décomposition de l'eau est une technologie prometteuse.

1. **Ecrire** l'équation pondérée de la décomposition de l'eau liquide en utilisant un coefficient stœchiométrique de 1 pour l'eau.

2. En utilisant uniquement les données thermodynamiques fournies, **montrer numériquement** si la réaction est favorable thermodynamiquement à 298 K.

Calculs :

Réaction thermodynamiquement favorable ?

☐ Oui ☐ Non

La décomposition de l'eau peut être réalisée par électrochimie en utilisant deux électrodes plongées dans un bain d'eau acide, connectées à un générateur (voir Fig. 1). Des bulles de gaz apparaissent aux deux électrodes.

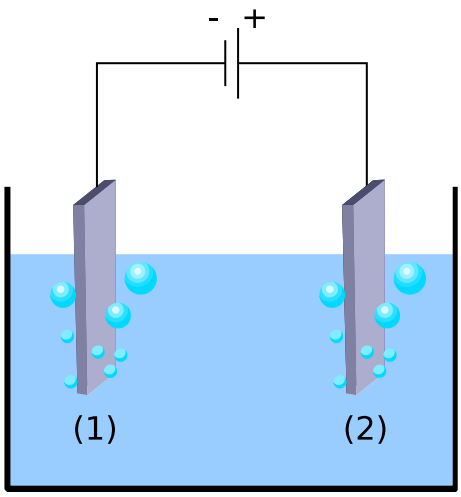


Fig. 1 – Cellule électrochimique pour la décomposition de l'eau.

3. **Ecrire** les équations chimiques pondérées de demi-réaction ayant lieu à chaque électrode.

A l'électrode (1) :

A l'électrode (2) :

4. En utilisant uniquement les données thermodynamiques fournies (ou la question 2), **déterminer** la condition que doit vérifier la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, notée $\Delta E_{appliquée}$, comparée à la valeur de ΔE_{th} (à déterminer) pour que la réaction soit thermodynamiquement favorable à 298 K, tous les réactifs et produits étant dans leur état standard. **Choisir** la bonne proposition et **donner** la valeur numérique de ΔE_{th} en gardant trois chiffres après la virgule.

Calculs :

☐ $\Delta E_{appliquée} = \Delta E_{th}$

☐ $\Delta E_{appliquée} > \Delta E_{th}$ et ΔE_{th} = V

☐ $\Delta E_{appliquée} < \Delta E_{th}$ (donner votre résultat avec trois décimales)

Si vous n'avez pas réussi à calculer ΔE_{th}, vous pouvez utiliser la valeur ΔE_{th} = 1,200 V pour la suite des questions.

Expérimentalement, il faut une plus grande différence de potentiel pour observer la décomposition de l'eau. Pour une cathode en Pt donnée, la différence de potentiel minimale nécessaire, notée ΔE_{min}, permettant la décomposition de l'eau dépend de la nature chimique de l'anode, comme présenté dans le tableau suivant :

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1,6
NiO_x	1,7
CoO_x	1,7
Fe_2O_3	1,9

La différence entre ΔE_{min} et ΔE_{th} correspond à des pertes dans ce type de dispositif.

5. **Donner** l'expression mathématique du rendement en puissance de ce dispositif, noté η_{elec} (fraction de la puissance employée pour l'électrolyse de l'eau), en fonction de ΔE_{th} et ΔE_{min}. **Calculer** le rendement en puissance de l'électrolyse de l'eau quand une cathode de Pt et une anode de Fe_2O_3 sont utilisées. **Déterminer** l'anode la plus efficace.

η_{elec} =

Rendement en puissance lorsque des électrodes de Pt et de Fe_2O_3 sont utilisées

η_{elec} = %

Anode la plus efficace :

Si vous n'avez pas réussi à calculer η_{elec}, vous pouvez utiliser la valeur η_{elec} = 75 % pour la suite des questions.

Une alternative à l'électrolyse de l'eau est la décomposition photo-catalytique de l'eau. Dans ce procédé, un matériau semiconducteur est utilisé. Ce matériau est activé par l'absorption de lumière.

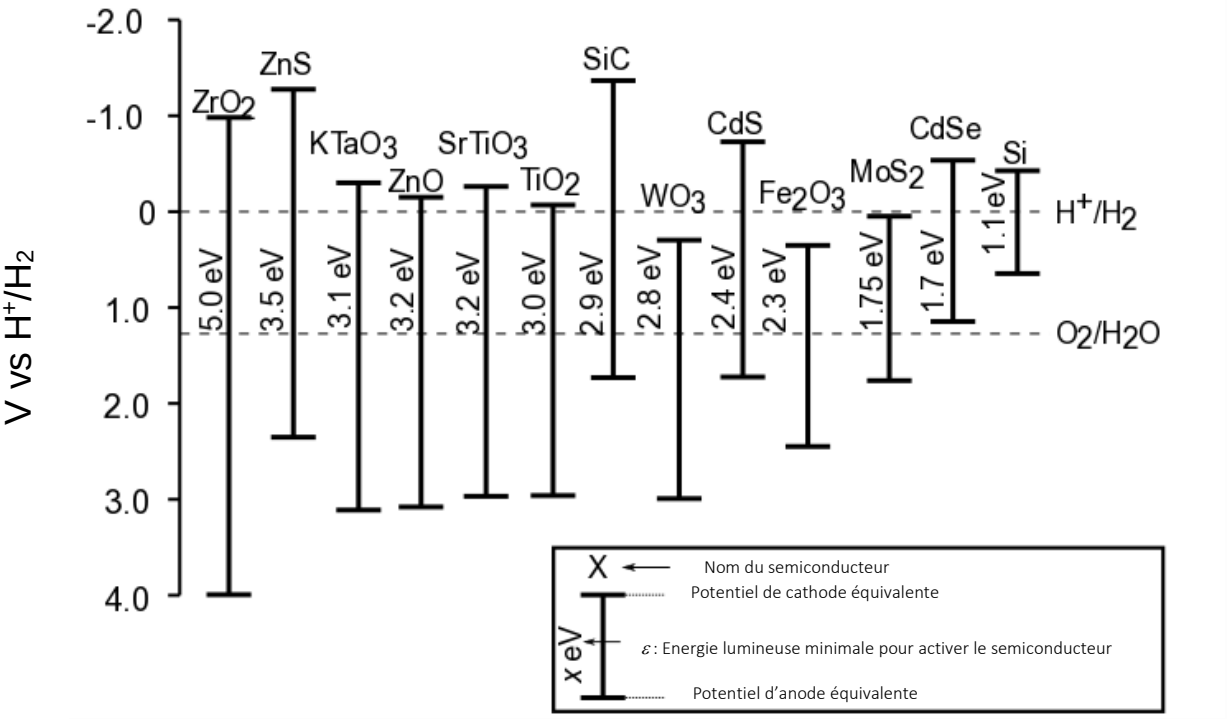


Fig. 2 – Conditions d'activation et potentiels d'électrode équivalente pour différents matériaux semiconducteurs. Les lignes pointillées correspondent aux potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau.

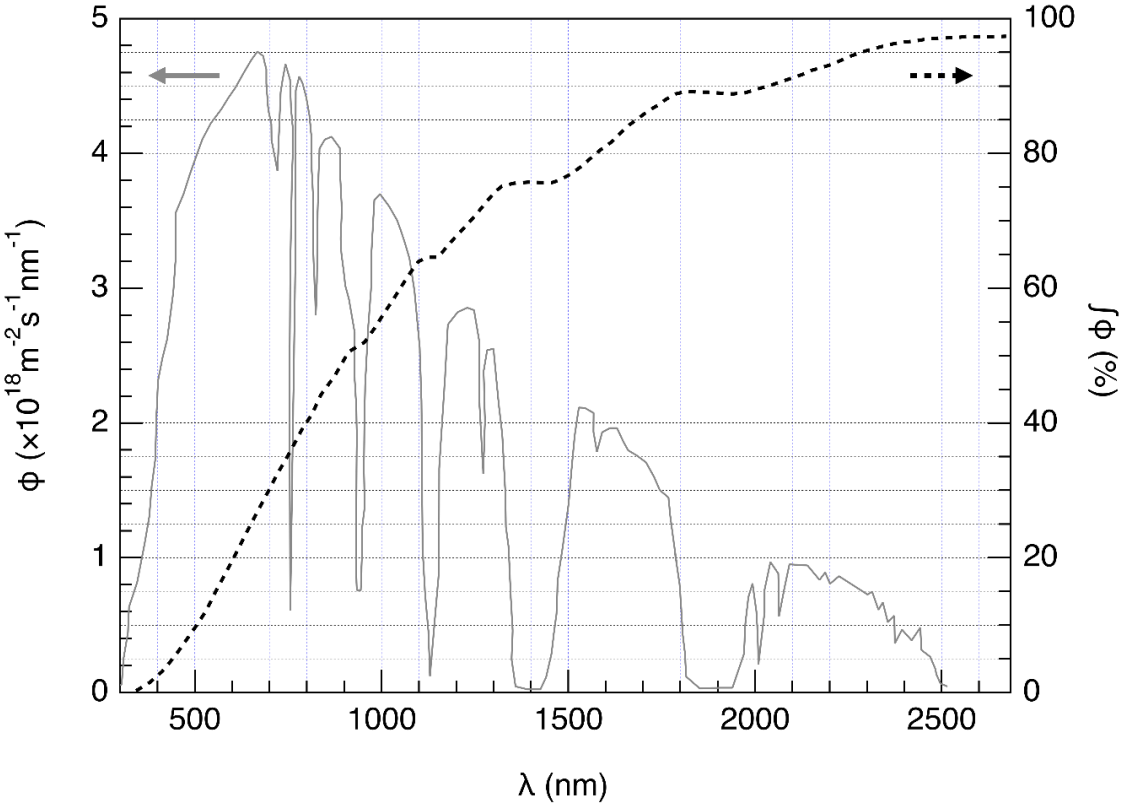


Fig. 3 – Axe de gauche : Distribution spectrale du flux de photons solaires ϕ. Le flux de photons est le nombre de photons par unité de surface et par unité de temps arrivant sur le semiconducteur. Axe de droite et ligne pointillée : flux cumulé de photons (c'est-à-dire la fraction du flux de photons ayant une longueur d'onde plus petite).

6. **Estimer** la fraction de flux de photons solaires pouvant activer les semiconducteurs suivants : TiO_2, CdS, Si. **Ecrire** de manière explicite les équations et les unités employées lors de votre calcul.

Explications/calculs :

	Fraction approximative
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

L'activation du semiconducteur 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. En utilisant les données de la Figure 2, **choisir**, dans la liste suivante, les semiconducteurs qui, une fois activés, peuvent jouer à la fois le rôle d'anode et de cathode pour l'électrolyse de l'eau.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Donner** le semiconducteur qui, s'il est utilisé en tant que cathode et anode, sera le plus efficace pour la décomposition de l'eau sous illumination solaire.

L'évolution de H_2 et de O_2 lorsqu'un semiconducteur est irradié par une lumière dans un simulateur solaire à T = 25 °C et p_{atm} a été étudié récemment. En utilisant une lumière incidente de puissance $P = 1{,}0$ kW m^{-2} et une photo-électrode dont la surface vaut $S = 16$ mm², une production de H_2(g) d'un volume V = 0,37 cm³ a été mesurée après un temps de réaction Δt = 1 heure.

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

Calculs

η_{direct} = %

Si vous n'avez pas réussi à calculer η_{direct}, vous pouvez utiliser la valeur η_{direct} = 10 % pour la suite des questions.

Deux modes de conversion de l'énergie solaire en hydrogène peuvent alors être comparés : la photo-électrolyse directe, et la photo-électrolyse indirecte par combinaison d'un panneau photovoltaïque et d'un électrolyseur. Le rendement des panneaux photovoltaïques sur le marché vaut environ η_{panels}= 20%.

10. **<u>Comparer</u>** les rendements en puissance des deux modes de conversion, η_{direct} et $\eta_{indirect}$, dans le cas où Fe_2O_3 et Pt sont utilisés comme électrodes.

Calculs :

☐ $\eta_{direct} > \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} \approx \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} < \eta_{indirect}$

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

Problème T3 : Autour du chlorure d'argent

Données à 298 K:

pK_{s1}(AgCl) = 9,7; pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12
Constante de formation du complexe$[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$
Potentiels par rapport à l'électrode standard à hydrogène :
Potentiel standard de $Ag^+/Ag(s)$: $E°(Ag^+/Ag(s)) = 0.80$ V
Potentiel apparent de $O_2(aq)/HO^-(aq)$ (dans l'eau de mer) : $E'(O_2(aq)/HO^-(aq)) = 0,75$ V

Partie A : Citations provenant d'une leçon de chimie donnée par Louis Joseph Gay-Lussac

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

Citation A : « Je vais maintenant parler 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 gout 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 rapidement. »
Citation D : « D'un autre côté, le chlorure d'argent est fortement soluble dans l'ammoniaque. »
Citation E : « Ensuite, nous pouvons faire réapparaitre le chlorure d'argent en ajoutant un acide qui réagit avec l'ammoniaque. »
Citation F : « Si vous utilisez un bocal 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 : <u>Ecrire</u>** l'équation chimique équilibrée de la synthèse de $AgCl_{(s)}$.

2. **Citation B : <u>Calculer</u>** la solubilité s de $AgCl_{(s)}$ dans l'eau à 298 K en mol L^{-1}.

Calcul:

s = mol L^{-1}

3. **Citation C :** Dans une solution fortement concentrée en ions chlorure, il se forme un complexe bien défini de stœchiométrie 1 : 2. Sur l'axe qualitatif suivant (avec pCl qui 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). Des valeurs pour pCl aux limites ne sont pas attendues.

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

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

Equation:

Calcul:

K =

Si vous n'avez pas pu calculer K, vous pouvez utiliser dans la suite du problème : $K = 10^{-3}$

5. De l'ammoniaque est ajoutée à 0,1 mol de chlorure d'argent dans 1 L d'eau jusqu'à ce que le dernier grain solide disparaisse. A ce moment, $[NH_3]$ = 1,78 mol L^{-1}. **Déterminer** la stœchiométrie du complexe en négligeant les effets de dilution.

Calculs:

n =

6. **Ecrire** l'équation chimique équilibrée de la **citation E**.

7. En supposant que l'eau de mer est légèrement basique et riche en dioxygène, et que l'argent métallique peut réduire le dioxygène dans ces conditions, **écrire** une équation chimique équilibrée qui correspond à la formation du solide dans la **citation F**. Attribuer un coefficient stœchiométrique 1 au dioxygène. **Calculer** la constante d'équilibre à 298 K.

Equation:

Calcul:

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 (~ 0,5 mL) d'une solution de K_2CrO_4 à environ $7{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} sont ajoutées à V_0 = 20,00 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_{Ag} = 0,050 mol L^{-1}. Il se forme immédiatement le solide **A**. Un précipité rouge (solide **B**) apparait à V_{Ag} = 4,30 mL.

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

K_1 =

K_2 =

9. **Identifier** les solides.

Solide **A**:

Solide **B**:

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

Calculs:

C_{Cl} = mol L^{-1}

Si vous n'avez pas pu calculer C, utilisez la valeur C= 0,010 mol L^{-1} pour la suite du problème.

11. **Calculer** le volume minimal V_{Ag}(min) pour lequel l'$AgCl_{(s)}$ précipite.

Calculs:

V_{Ag}(min) = mL

12. **Calculer** la concentration résiduelle en ions chlorure $[Cl-]_{res}$ au moment où le chromate d'argent commence à précipiter. **Justifier** pourquoi le CrO_4^{2-} est un bon indicateur de fin de titrage en comparant deux valeurs.

Calculs :

$[Cl^-]_{res}$ = mol L^{-1}

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

Problème T4 7%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
	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 XIXe siècle, l'entrepreneur français B. Courtois s'est spécialisé dans la production du nitrate **A** ($\mathbf{M_A}(NO_3)_m$), utilisée pour la poudre à canon. Au départ importé d'Asie, **A** fut ensuite produit à partir de nitrate **B** ($\mathbf{M_B}(NO_3)_n$) à l'aide d'une réaction d'échange ionique avec le composé **C**, obtenu à partir d'algues.

12. **Trouver** les formules des nitrates **A** et **B**, en sachant qu'ils 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 %m d'impuretés non-métalliques tandis que l'autre contient 9 ± 3 %m d'impuretés. Le contenu en métaux $\mathbf{M_A}$ et $\mathbf{M_B}$ dans les échantillons est de 38,4 %m et 22,4 %m respectivement. **Justifier** votre réponse par des calculs.

A: et **B**:

Pour obtenir **A**, 262,2 g du composé solide **C** sont ajoutés à une solution contenant 442,8 g de **B**. On sait que **B** est en excès. Ceci donne 190,0 g d'un précipité blanc **D**. 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 est le dioxygène : 60,48 L à 0 °C sous 1 atm (le dioxygène peut être considéré comme un gaz parfait).

2. **Calculer** la composition (en %m) du mélange **E** en considérant qu'il ne contient que les composés **A** et **B** et aucune autre impureté et que **C** a été utilisé dans un état pur et anhydre.

%m de **A**: et de **B**:

3. **<u>Déterminer</u>** la formule des composés **C** et **D** et **<u>écrire</u>** l'équation pondérée de la réaction entre **B** et **C**.

C: et **D**:

Réaction entre **B** et **C**:

En 1811, en travaillant avec des cendres d'algues, Courtois a observé que les récipients en cuivre étaient attaqués plus rapidement que la normale. Alors qu'il étudiait ce phénomène, son chat est entré dans son laboratoire et a renversé la solution d'acide sulfurique concentré sur les cendres sèches d'algues : des vapeurs violettes se sont formées immédiatement dans le récipient (**1**, l'acide sulfurique est l'agent oxydant) : le diiode (I_2) venait d'être découvert ! Le diiode était la cause de la corrosion du cuivre (**2**). En raison des applications médicinales de l'iode, Courtois a ouvert une nouvelle usine pour en produire par réaction entre des algues et du dichlore (**3**).
Aujourd'hui, le diiode est préparé à partir d'une série de réactifs (NO_3^-, I^-, H^+) (**4**) ou (IO_3^-, I^-, H^+) (**5**).

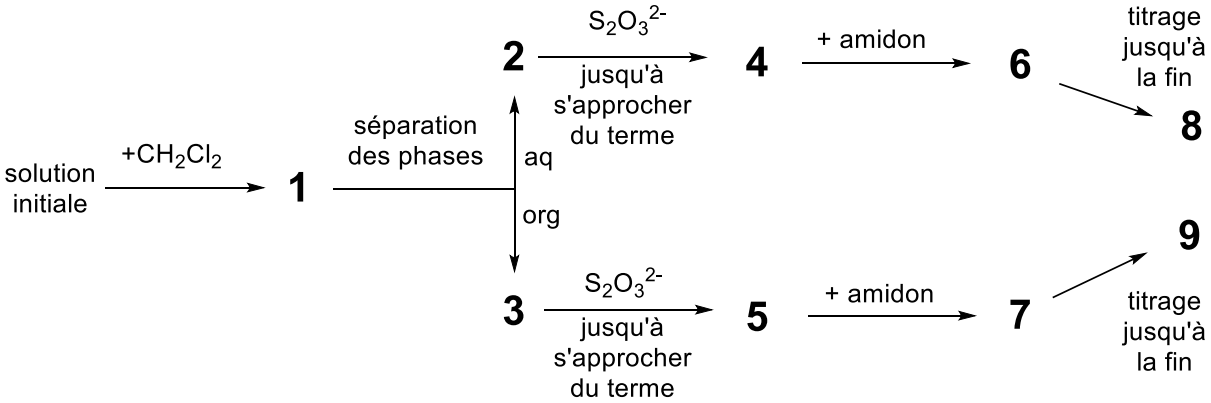
4. **<u>Ecrire</u>** les équations pondérées pour les réactions **1** à **5**.

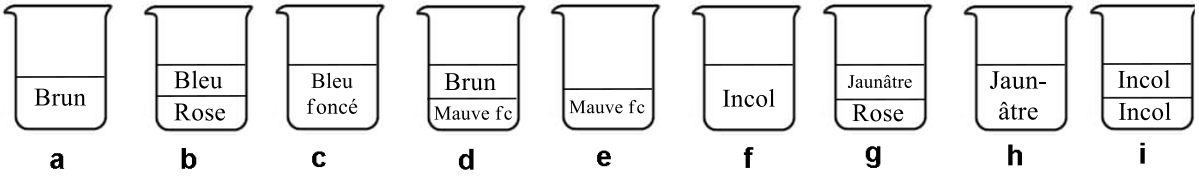
1	
2	
3	
4	
5	

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^- :

$$I^-(aq) + I_2(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq) \qquad (\mathbf{6})$$

L'équilibre (**6**) peut être étudié par extraction du I_2 par le dichlorométhane. En effet, I^- et I_3^- ne se dissolvent pas dans les solvants organiques, contrairement à I_2 qui, quand extrait, est 15 fois plus concentré dans le dichlorométhane que dans l'eau.
L'expérience suivante est réalisée. Pour préparer la solution initiale, quelques cristaux de diiode solide sont dissouts dans 50,0 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (0,1112 g). Ensuite, 50,0 mL de dichlorométhane sont ajoutés et le mélange est secoué vigoureusement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Après séparation des phases, chaque phase est titrée par 16,20 mL (pour la phase organique) et par 8,00 mL (pour la phase aqueuse) d'une solution aqueuse étalon de thiosulfate de sodium pentahydraté (14,9080 g dans 1,000 L de solution), en présence d'amidon. Ce procédé est représenté schématiquement ci-dessous :





Incol = incolore fc = foncé

5. **Trouver** la correspondance entre les étapes du schéma (**1** à **9**) et les images schématiques qui les représentent (**a** à **i**).

Étapes	Image
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Ecrire** les équations pondérées pour les deux réactions chimiques possibles en phase aqueuse qui font intervenir les espèces iode et thiosulfate de sodium pendant le titrage.

7. **Calculer** la masse d'iode utilisée pour préparer la solution initiale.

$m(I_2)$ = g

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

$K° =$

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

Problème T5 : les complexes azobenzène–β-cyclodextrine pour la formation de nanomachines

Les nanomachines sont des assemblages moléculaires qui permettent de transformer une source d'énergie en nano-mouvements pour des applications telles que la libération de médicaments. De nombreuses nanomachines utilisent l'isomérisation de composés azoïques (R-N=N-R') lors d'une irradiation.

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

trans	*cis*
Comparaison : d_{trans}	d_{cis}

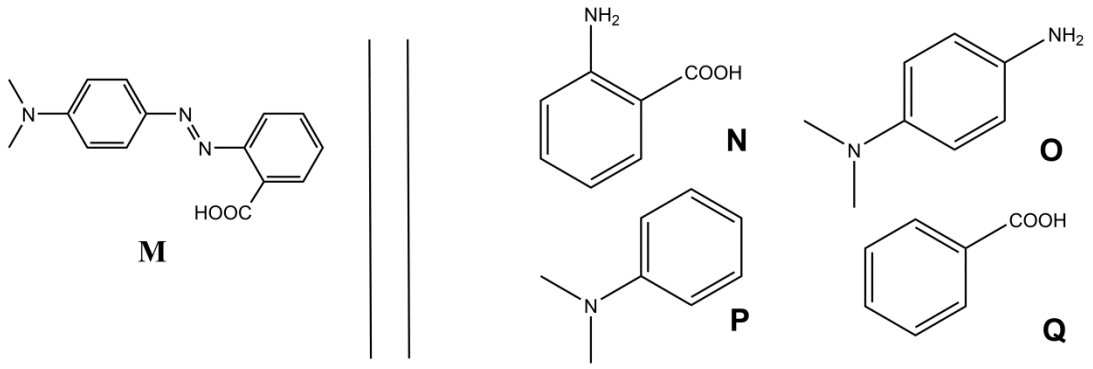


*Fig. 1 – Réactifs possibles pour la synthèse de **M**.*

2. **M** peut être synthétisé en deux étapes à partir de réactifs simples (Fig. 1). **Choisir** parmi les réactifs suggérés (**N** à **Q**) ceux qui permettent d'obtenir **M** avec une grande 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 d'association K_t

La β-cyclodextrine (**C**, Fig. 2) est un heptamère cyclique de glucose, qui peut former des complexes d'inclusion avec les composés azoïques. Dans les questions 3 à 6, nous allons déterminer par spectroscopie la constante d'association K_t, qui correspond à la formation du complexe d'inclusion $\mathbf{CM_{trans}}$, comme montré dans la Fig. 2.

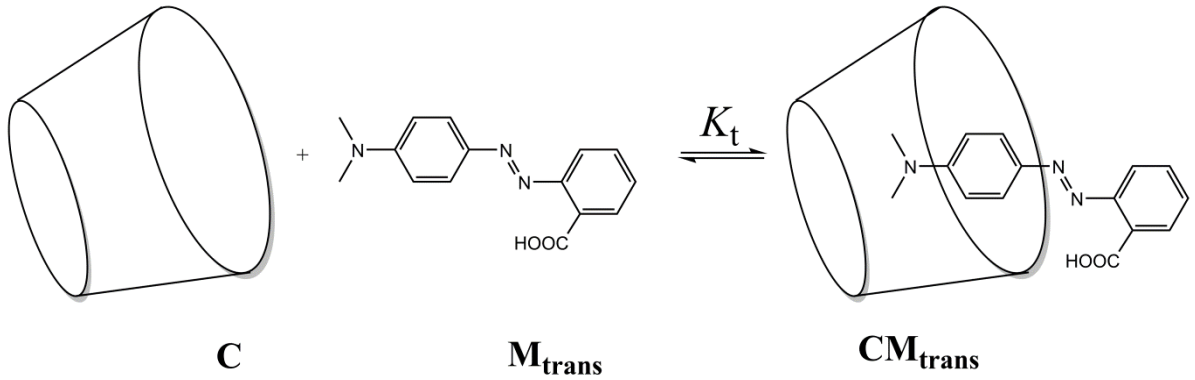


Fig. 2 – Formation du complexe d'inclusion $\mathbf{CM_{trans}}$.

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

3. **Montrer** que $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM_{trans}}]$ et **déterminer** α en termes de constante(s) connue(s).

Démonstration : $\alpha =$

4. **<u>Montrer</u>** que, lorsque **C** est en large excès par rapport à $\mathbf{M_{trans}}$ (c.-à-d. $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M_{trans}}]_0$), la concentration en **C** peut être considérée constante, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

Démonstration :

5. **<u>Montrer</u>** que, lorsque **C** est en large excès par rapport à $\mathbf{M_{trans}}$ (c.-à-d. $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M_{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ et déterminer β en fonction de constante(s) et de concentration(s) initiale(s).

Démonstration :

$\beta =$

6. **Déterminer** K_t à l'aide de la courbe expérimentale suivante (Fig. 3).

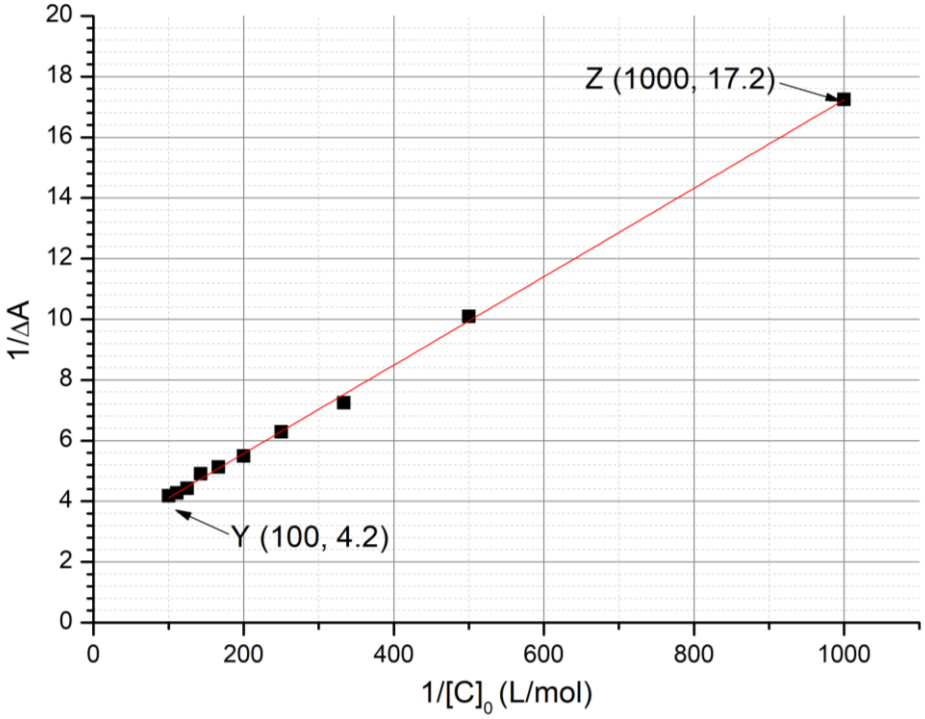


*Fig. 3 – Evolution de 1/ΔA en fonction de 1/[**C**]$_0$.*

Calculs :

K_t =

Détermination de la constante d'association K_c

Dans les questions 7 à 9, nous allons déterminer par étude cinétique la constante d'association K_c, qui correspond à la formation du complexe d'inclusion avec $\mathbf{M_{cis}}$, $\mathbf{CM_{cis}}$. Un échantillon contenant uniquement $\mathbf{M_{trans}}$ est irradié, produisant ainsi une quantité connue de $\mathbf{M_{cis}}$, $[\mathbf{M_{cis}}]_0$. $\mathbf{M_{cis}}$ (libre ou dans le complexe d'inclusion) s'isomérise ensuite en $\mathbf{M_{trans}}$. 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 les processus d'isomérisation. Le schéma cinétique correspondant à cette expérience est fourni en Fig. 4.

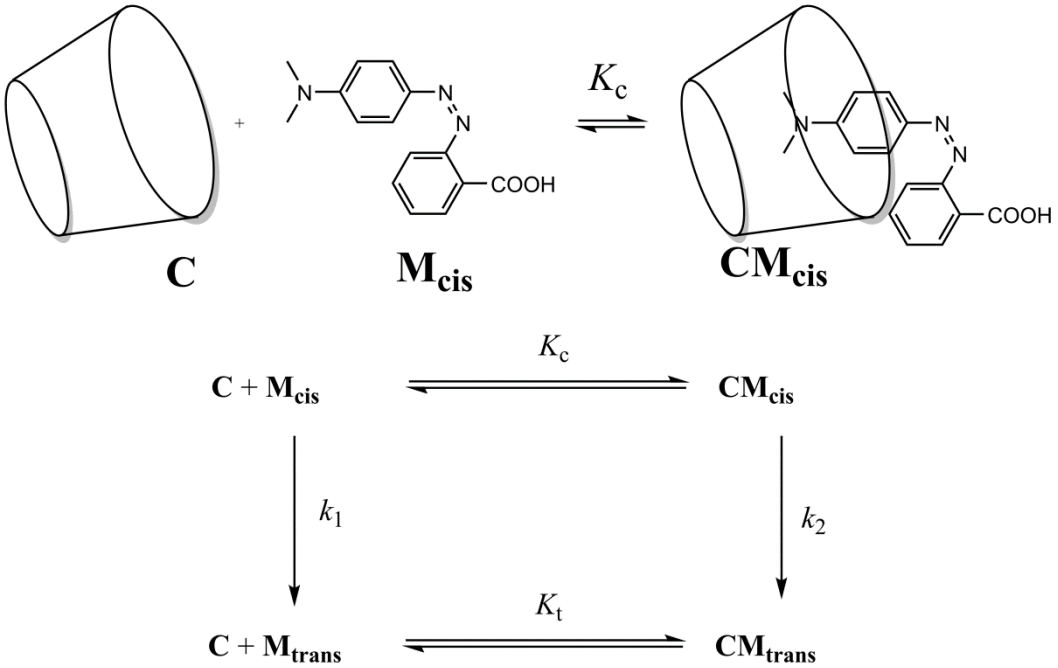


Fig. 4 – Schéma cinétique pour l'isomérisation de $\mathbf{M_{cis}}$ *en présence de* ***C****.*

La vitesse de disparition r pour la quantité totale de $\mathbf{M_{cis}}$ (libre et complexé) est définie comme

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

Expérimentalement, r suit une loi de vitesse de pseudo-ordre un avec une constante de vitesse apparente k_{obs} :

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

7. **<u>Montrer</u>** que $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma+\delta\cdot k_2[\mathbf{C}]}{1+K_{\text{c}}[\mathbf{C}]}$ et **<u>déterminer</u>** γ et δ en termes de constante(s) connue(s).

Démonstration :

γ = and δ =

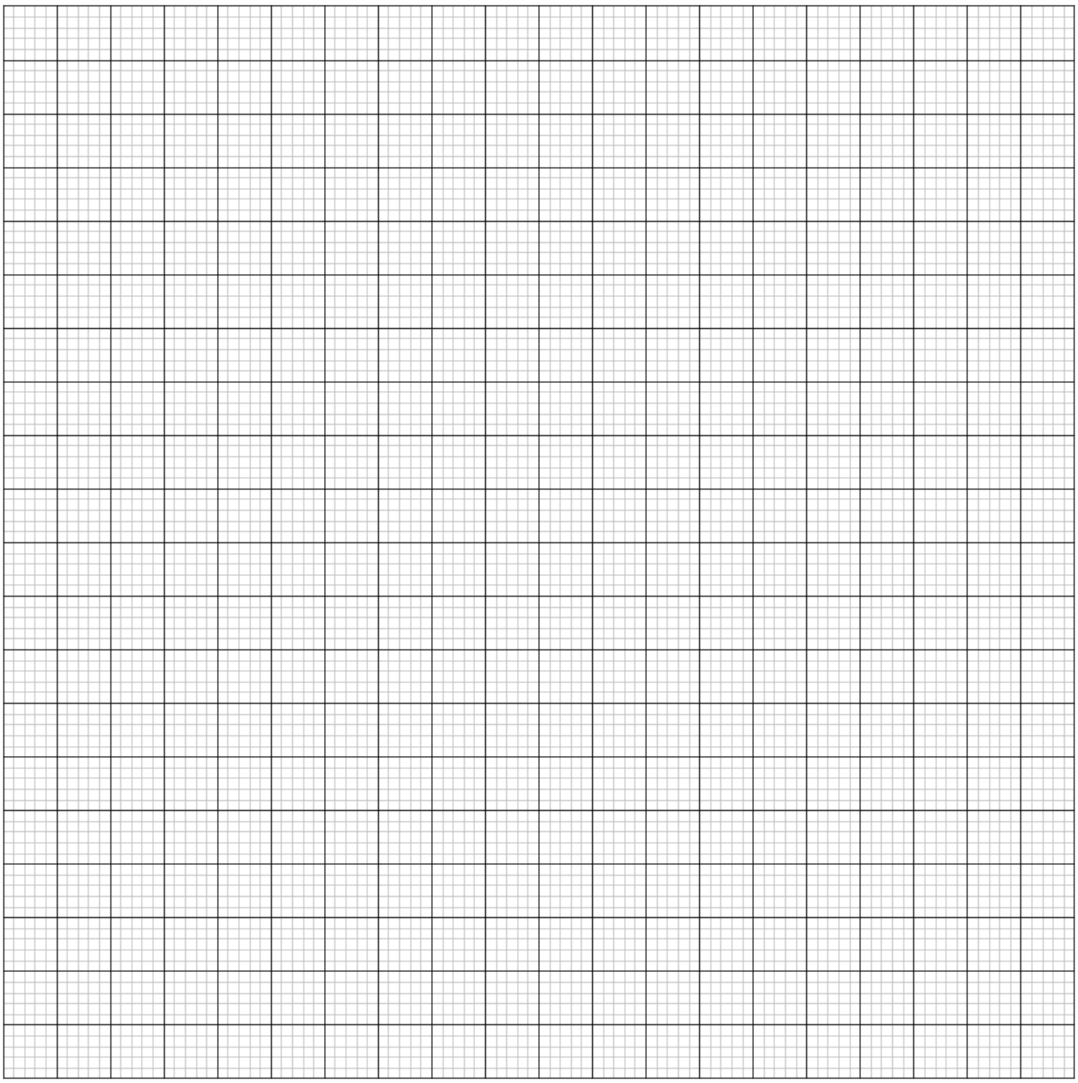
8. **<u>Choisir</u>** les conditions pour que le temps de demi-vie $t_{1/2}$, qui correspond à k_{obs}, puisse être exprimé comme $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma}(1 + K_{\text{c}}[\mathbf{C}]_0)$, sachant que $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M_{cis}}]_0$. **<u>Justifier</u>** votre réponse mathématiquement.

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

Démonstration :

9. En supposant que les conditions de la question 8 sont satisfaites, **<u>déterminer</u>** K_c par régression linéaire à l'aide des données ci-dessous. Vous pouvez utiliser une calculatrice ou dessiner le graphique.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3{,}0\cdot10^{-3}$	5,9
$1{,}0\cdot10^{-4}$	3,2	$5{,}0\cdot10^{-3}$	7,7
$5{,}0\cdot10^{-4}$	3,6	$7{,}5\cdot10^{-3}$	9,9
$1{,}0\cdot10^{-3}$	4,1	$1{,}0\cdot10^{-2}$	12,6



Équation de la régression linéaire :

K_c =

Formation de nanomachines

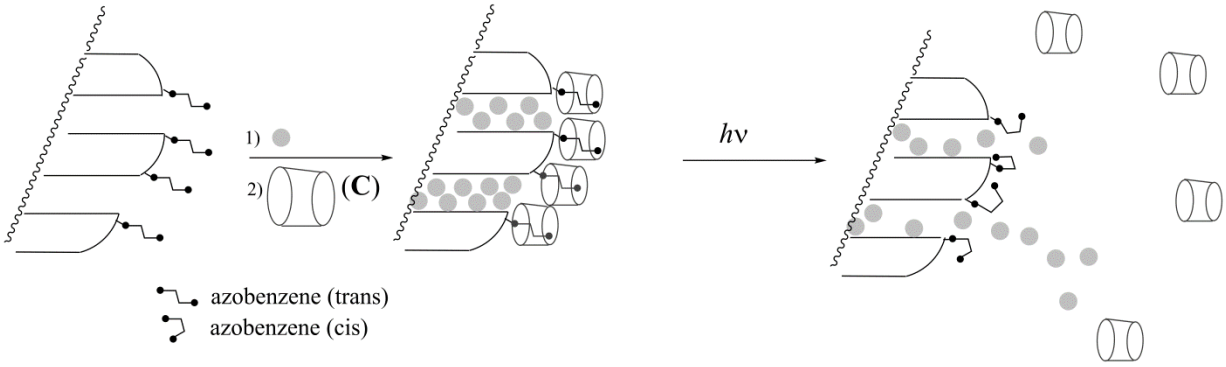


Fig. 5 – Clivage du complexe d'inclusion azobenzène–cyclodextrine suite à une isomérisation photo-induite, qui permet la libération d'un médicament (sphères grises).

Un autre composé azobenzène (pour lequel $K_c \ll K_t$), initialement sous forme *trans*, est greffé par une liaison covalente sur de la silice (Fig. 5). Les pores de la silice sont remplis avec un colorant (rhodamine B, les cercles gris dans la Fig. 5). Lors de l'addition de **C**, un complexe d'inclusion est formé, bloquant ainsi les pores en empêchant la libération du colorant.

10. **Choisir** la condition la plus appropriée (un choix seulement) 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 cuvette (Fig. 6) pour que cette poudre ne puisse pas bouger dans la solution. La poudre est irradiée à une longueur d'onde λ_1 pour déclencher la libération du colorant hors des pores (Fig. 5). Pour suivre cette libération par spectroscopie d'absorbance, on mesure l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ_2.

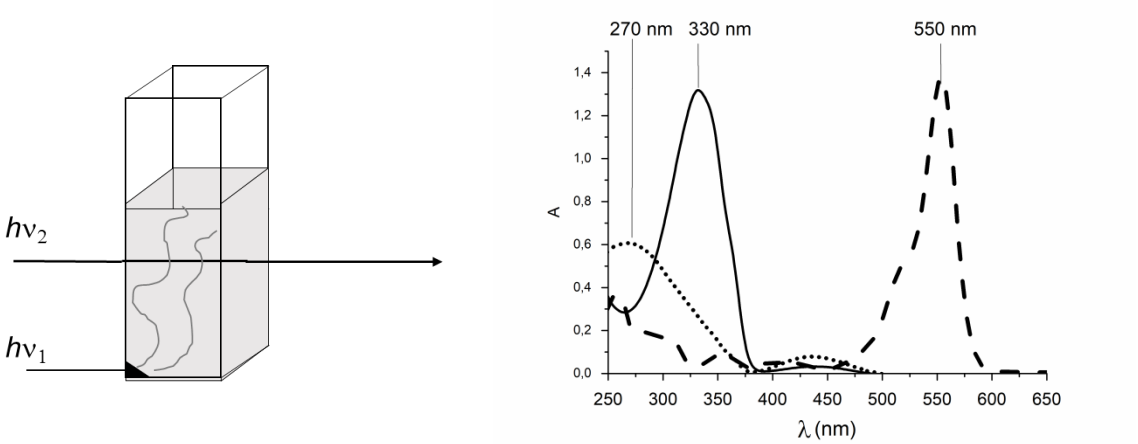


Fig. 6 – Gauche : montage expérimental utilisé pour suivre la libération du colorant ; droite : spectres d'absorption du trans-azobenzène (trait continu), du cis-azobenzène (trait pointillé) et de la rhodamine B (trait discontinu).

11. **<u>Déterminer</u>** λ_1.

λ_1 = nm

12. **<u>Déterminer</u>** λ_2.

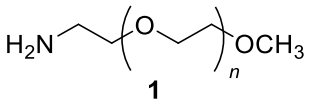
λ_2 = nm

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

Problème T6 : Caractérisation d'un copolymère à blocs

Les copolymères à blocs, obtenus par liaison de différents polymères (blocs), possèdent des propriétés uniques telle que la capacité de s'auto-assembler. Dans ce problème, on étudie la synthèse et la caractérisation d'une telle macromolécule.

Étude du premier bloc



1

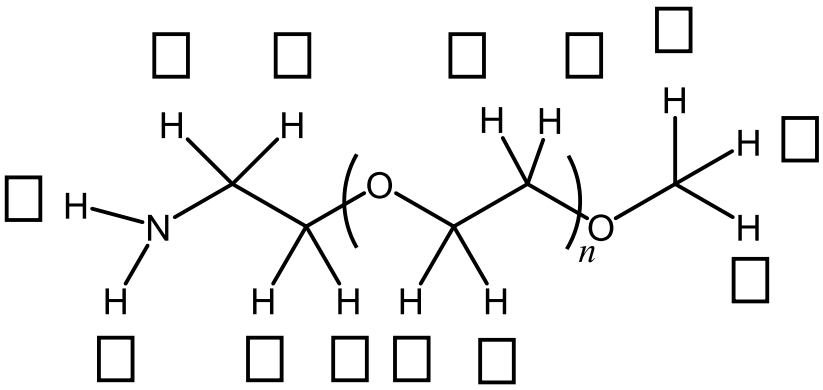
Dans cette première partie, on étudie l'homopolymère **1** (α-méthoxy-ω-aminopolyéthylèneglycol), soluble dans l'eau.

Le spectre RMN ^{1}H 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	~ 3,5	133,7

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

1. **<u>Attribuer</u>** les signaux RMN ^{1}H (a, b, c, d) du tableau 1 à chacun des protons correspondants.



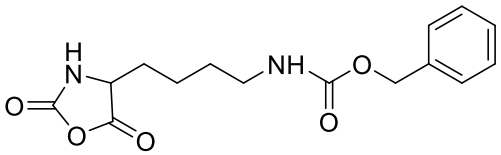
2. **Exprimer** le degré moyen de polymérisation *n* en fonction de l'aire A_{OC2H4} du pic RMN de l'unité répétée et de l'aire A_{OCH3} du pic RMN du groupe méthyle terminal. **Calculer** *n*.

n =

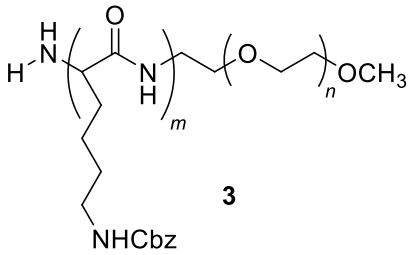
Si vous ne pouvez pas calculer n, utilisez la valeur n = 100 pour le reste du problème.

Étude d'un copolymère dibloc

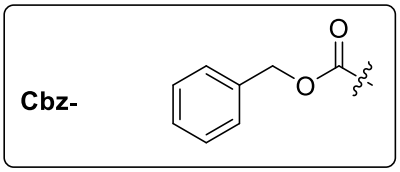
La synthèse du second bloc du copolymère est réalisée par la réaction de **1** avec **2** (ε-(benzyloxycarbonyl) -lysine N-carboxyanhydride). Cette réaction forme le copolymère à blocs **3**.



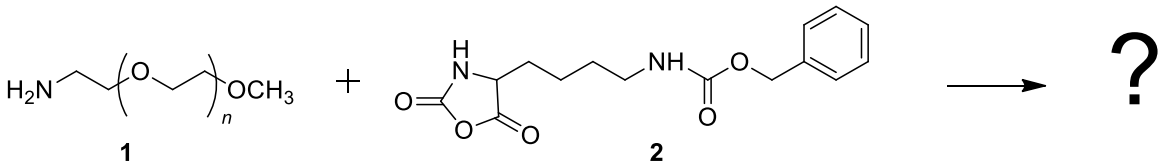
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306,3 g mol^{-1}



3



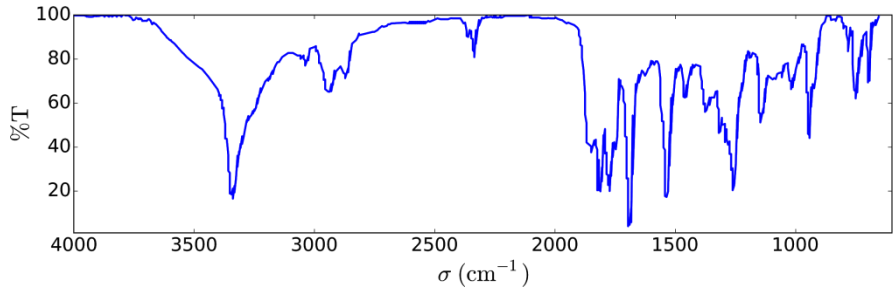
3. **Dessiner** l'intermédiaire réactionnel formé au cours de la première étape de l'addition de **1** sur **2**. La deuxième étape du mécanisme donne lieu à la formation d'une molécule de gaz, **G**. **Dessiner** sa structure.



1 **2**

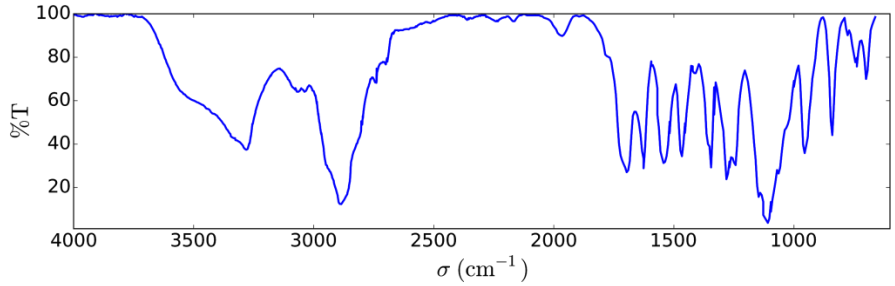
G :

4. Les spectres infrarouge (IR) sont enregistrés pour caractériser les composés. **Attribuer** les trois spectres IR aux composés **1**, **2** et **3**.



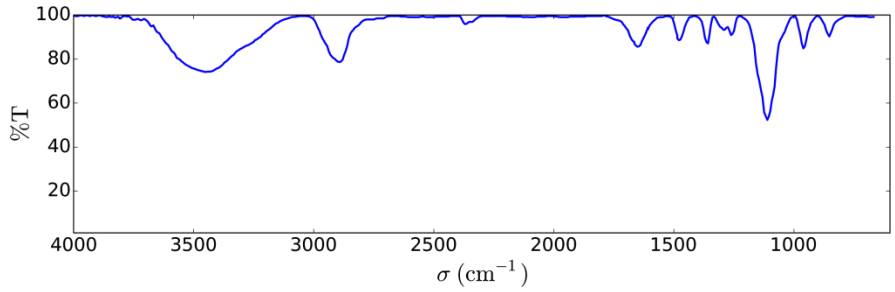
Composé :

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**



Composé :

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**



Composé :

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**

5. La figure 1 donne le spectre de RMN ^{1}H du copolymère **3** (dans DMSO-d_6, à 60 °C, 500 MHz). En utilisant une partie ou la totalité des signaux 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. **Encercler** le(s) groupe(s) d'atomes utilisé(s) pour vos calculs et **attribuer** le nom du(des) pic(s) de RMN correspondant (α, β…).

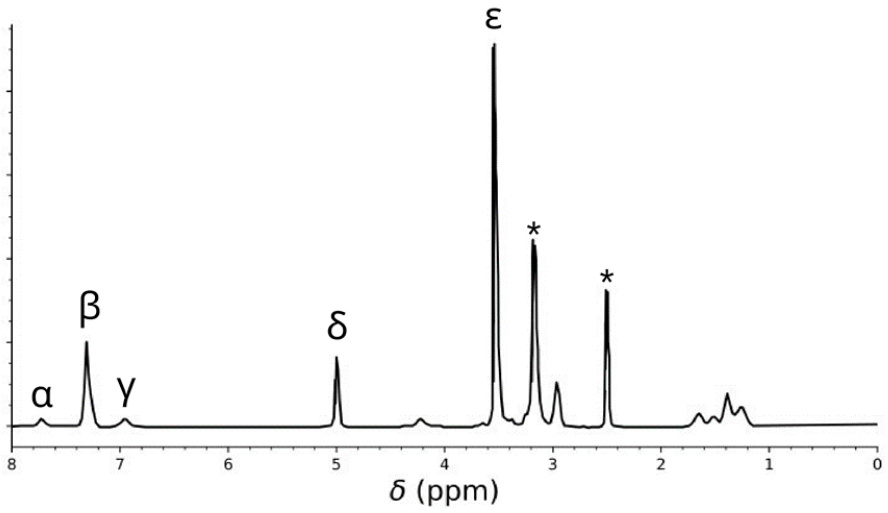
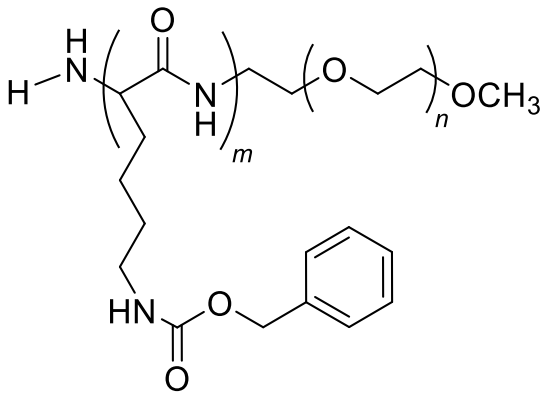


Tableau 2

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

*Fig. 1 – les signaux avec * correspondent au solvent et à l'eau.*



M_n = kg·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 en Fig. 2.

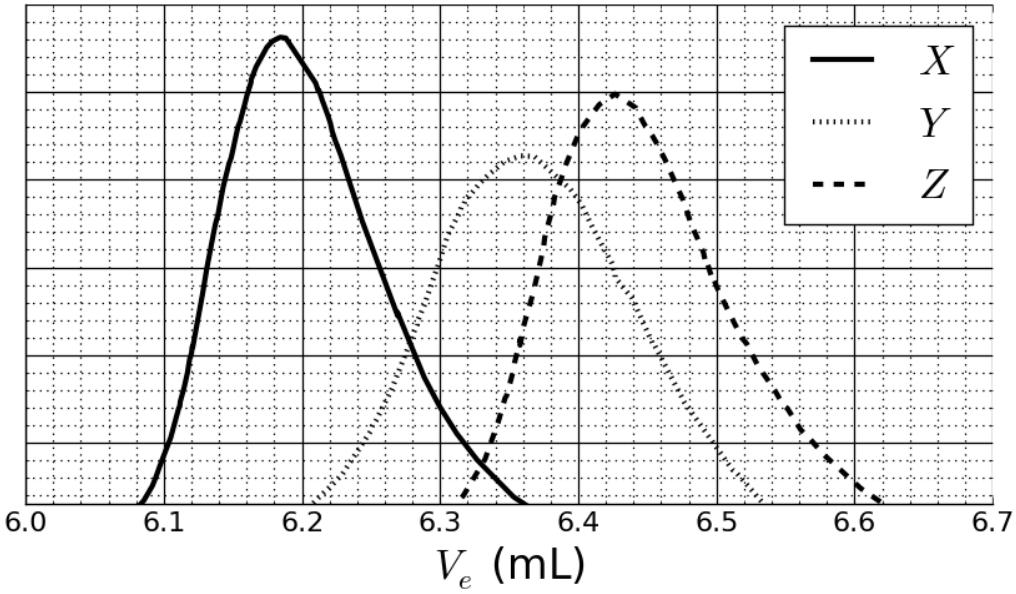


*Fig. 2 – Chromatogrammes SEC de **3a**, **3b** et **3c** en fonction du volume d'élution, V_e.*

6. **<u>Attribuer</u>** les signaux de la Fig. 2. aux copolymères **3a**, **3b** et **3c**.

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

Pour calibrer le chromatogramme, un mélange de polymères étalons de masses connues (3, 30, 130, 700 et 7000 kg mol^{-1}) a été étudié (Fig. 3).
<u>Le logarithme de la masse molaire est une fonction linéaire du volume d'élution V_e.</u>

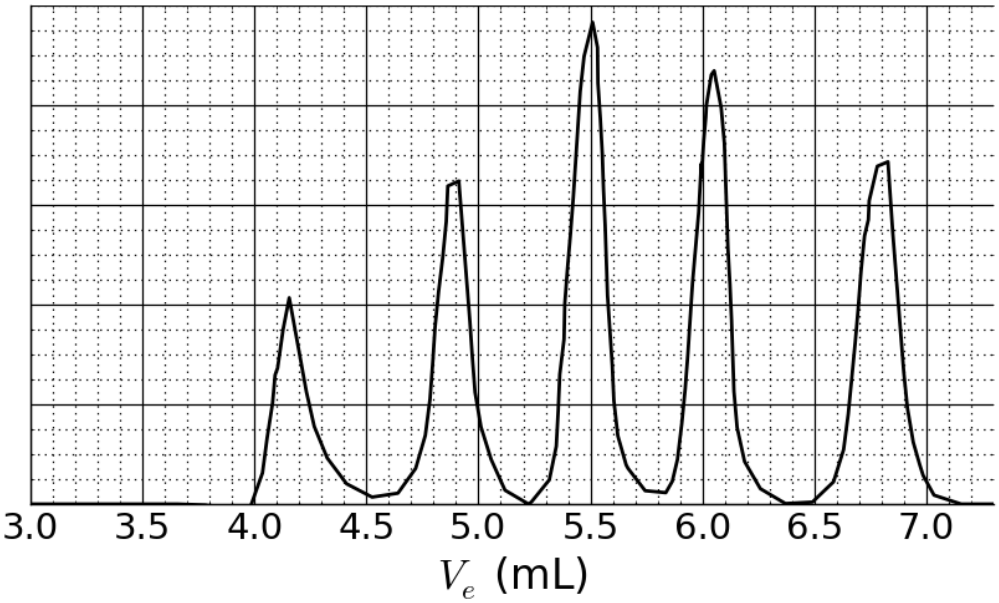


Fig. 3 – Chromatogramme SEC du mélange de polymères étalons.

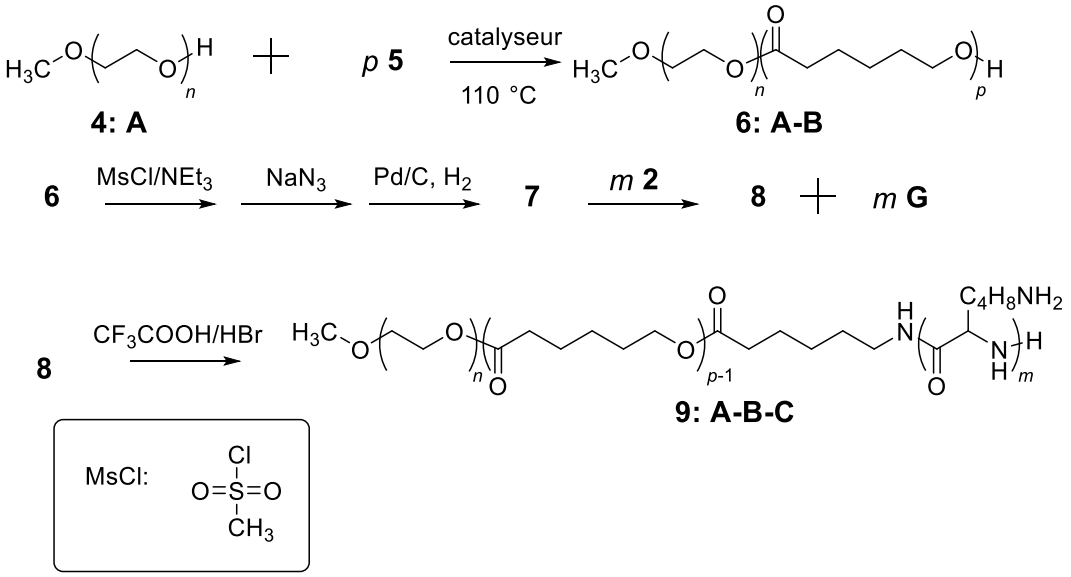
7. À partir des courbes SEC des figures 2 et 3, **<u>déterminer</u>** le volume V_e du polymère qui correspond à la courbe X et l'utiliser pour **<u>évaluer</u>** le degré de polymérisation m du deuxième bloc du polymère. **<u>Détailler</u>** les calculs ; vous pouvez utiliser une calculatrice ou tracer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

V_e = mL

m =

Synthèse d'un copolymère tribloc

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



8. **<u>Dessiner</u>** les structures de **5**, **7** et **8**.

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

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

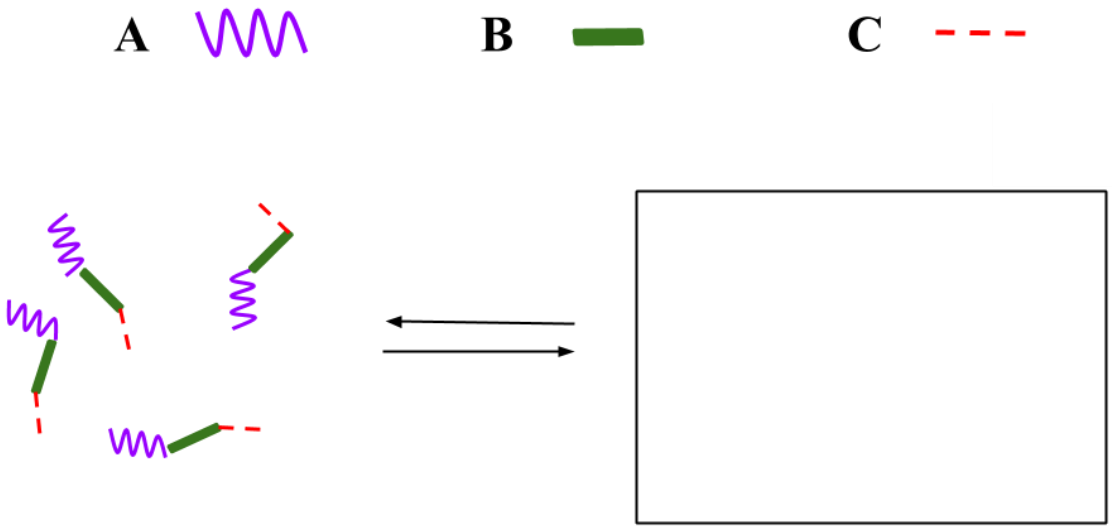
8

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

Problème T7 : Mouvement des anneaux dans un [2]caténane

En 2016, J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart et B. L. Feringa ont reçu le prix Nobel de Chimie *« for the design and synthesis of molecular machines »*. Un exemple de machine moléculaire est le [2]caténane, une molécule constituée de deux anneaux accouplés. Dans ce système, un macrocycle contient un seul ligand phénanthroline (bidenté) et le deuxième macrocyle contient deux ligands : un phénanthroline et un terpyridine (tridenté). Un ion de cuivre est coordiné par un ligand de chaque macrocycle. En fonction de l'état d'oxydation du cuivre (+I ou +II), deux configurations sont obtenues (Fig. 1).

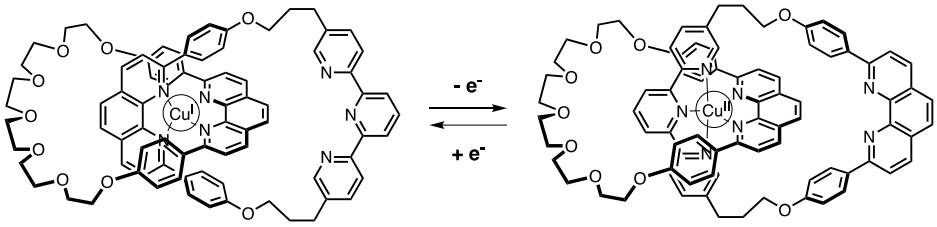
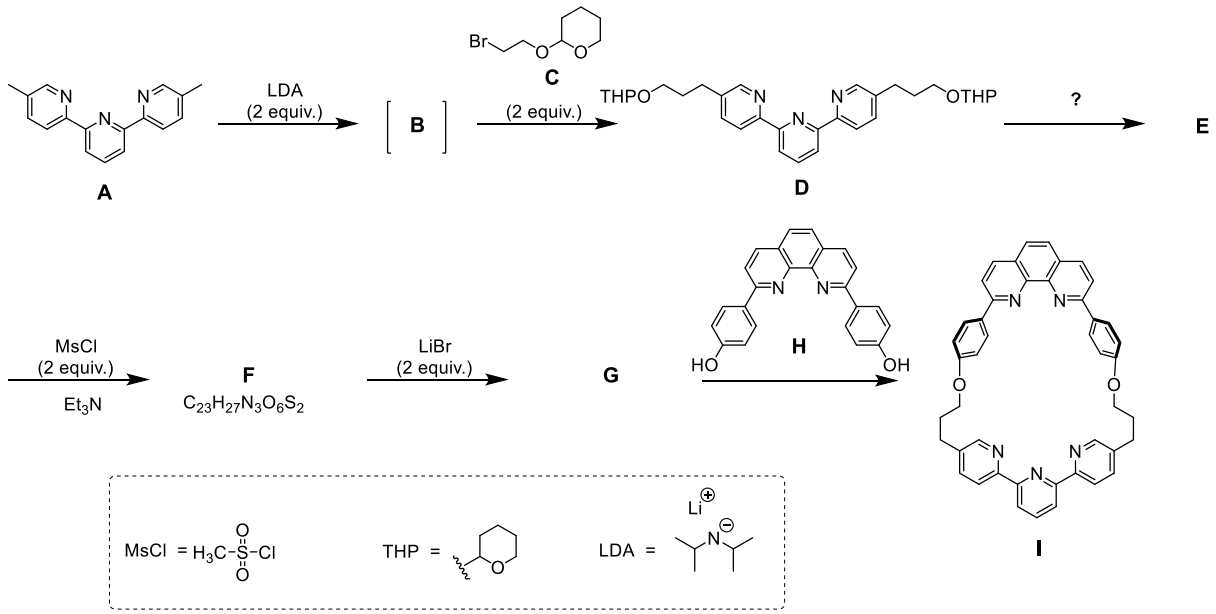


Fig. 1 – Multi-stabilité d'un anneau dans un [2]caténane.

Le macrocycle peut être synthétisé comme suit :



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) de produire **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 dirigeant

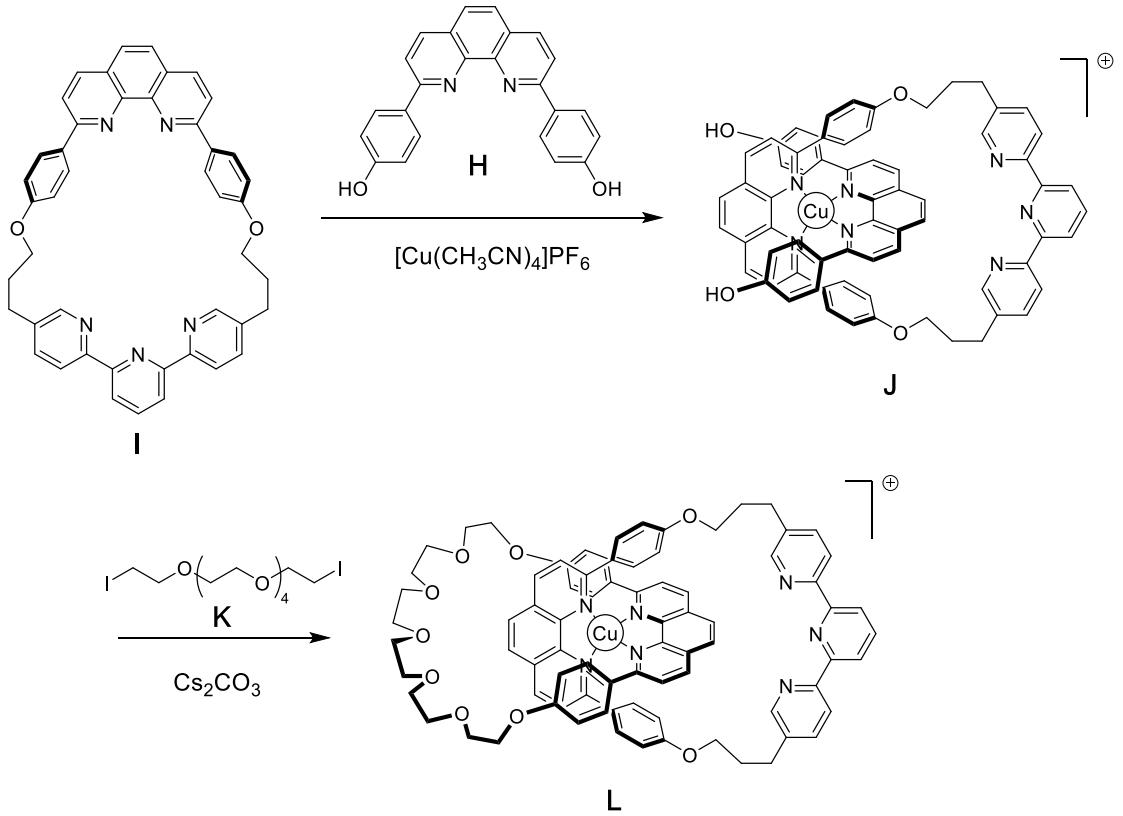
5. **G** est obtenu par reaction entre **F** et LiBr, dans l'acétone. Cette réaction est:

☐ Une substitution électrophile aromatique ☐ Une substitution nucléophile aromatique ☐ S_N1 ☐ S_N2

6. **<u>Dessiner</u>** l'état de transition de l'étape déterminante de vitesse de la réaction **F** → **G**, et montrer sa géométrie 3D. N'illustrer qu'un seul centre réactionnel. La chaîne carbonée principale peut être représentée par un groupement R.

Etat de transition :

Pour la synthèse du [2]caténane **L**, on se sert de l'effet structurant d'un complexe de cuivre :



7. **Ecrire** la configuration électronique complète de Cu(0) dans son état fondamental. Donner l'état d'oxydation du cuivre dans le complexe **J** et écrire la configuration électronique de Cu dans le complexe ionique libre **J**.

Configuration électronique de Cu(0) :
Etat d'oxydation du Cu dans **J** :
Configuration électronique du Cu dans **J** :

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

La géométrie du Cu dans **L** est :

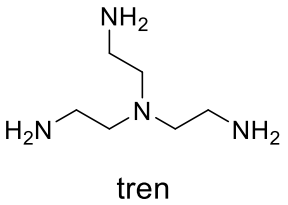
- ☐ octaédrique
- ☐ tétraédrique
- ☐ plan-carré
- ☐ bipyramide trigonale

Levée de dégénérescence et remplissage des orbitales d :

S =

9. **Choisir** le(s)quel(s) des composés suivants peut/peuvent être utilisé(s) pour enlever l'ion de cuivre dans **L** pour obtenir le [2]caténane libre.

☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



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

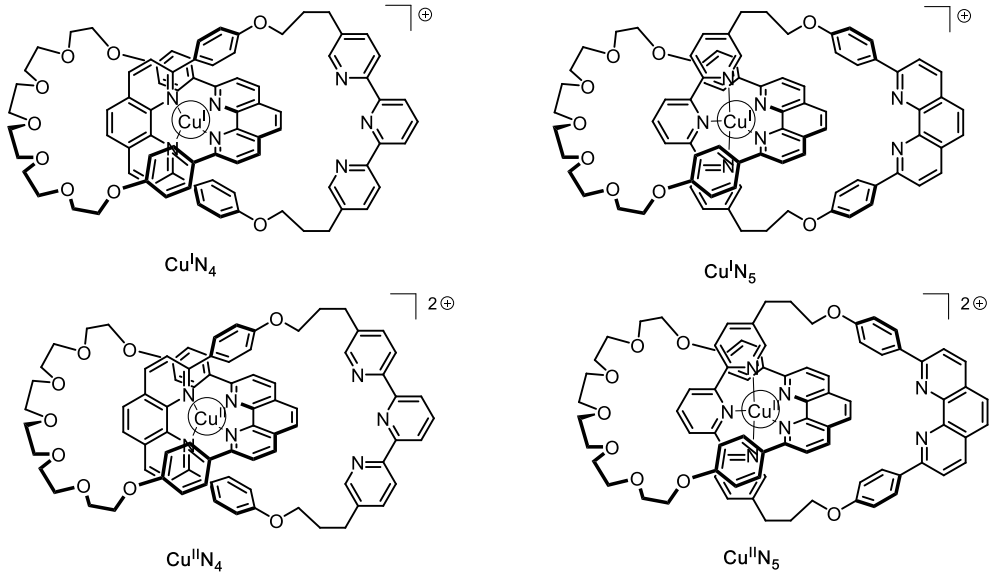


*Fig. 2 – Etats du [2]caténane **L***

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

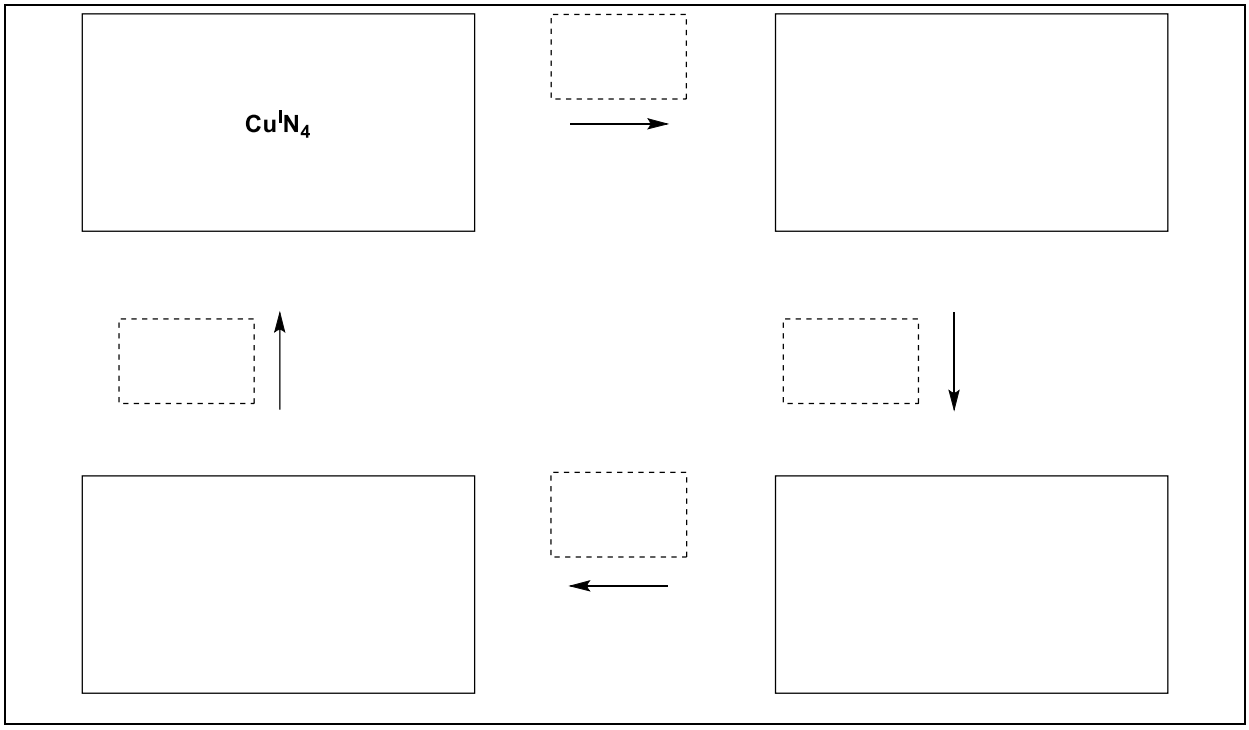
10. **Compléter** avec des nombres et **cocher** la case correcte.

Le complexe Cu^IN_4 possède … électrons dans la sphère de coordination du métal.

Le complexe Cu^IN_5 possède … électrons dans la sphère de coordination du métal.

Le complexe Cu^IN_4 est ☐ plus / ☐ moins stable que le complexe Cu^IN_5.

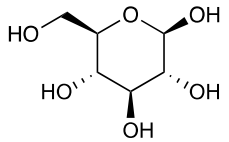
11. **<u>Remplir</u>** les cases vides ci-dessous avec les abbréviations des complexes reprises à la Figure 2 et **<u>compléter</u>** la séquence pour obtenir le contrôle électrochimique du système. Utiliser les notations suivantes pour les cases en traits pointillés : ↺ (rotation); + e^- ; – e^-



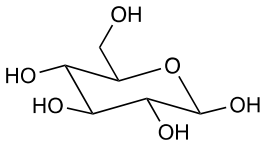
Problème T8 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Problème T8: Identification et synthèse d'inositols

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



structure 3D



formule en perspective

Les inositols sont des cyclohexa-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.

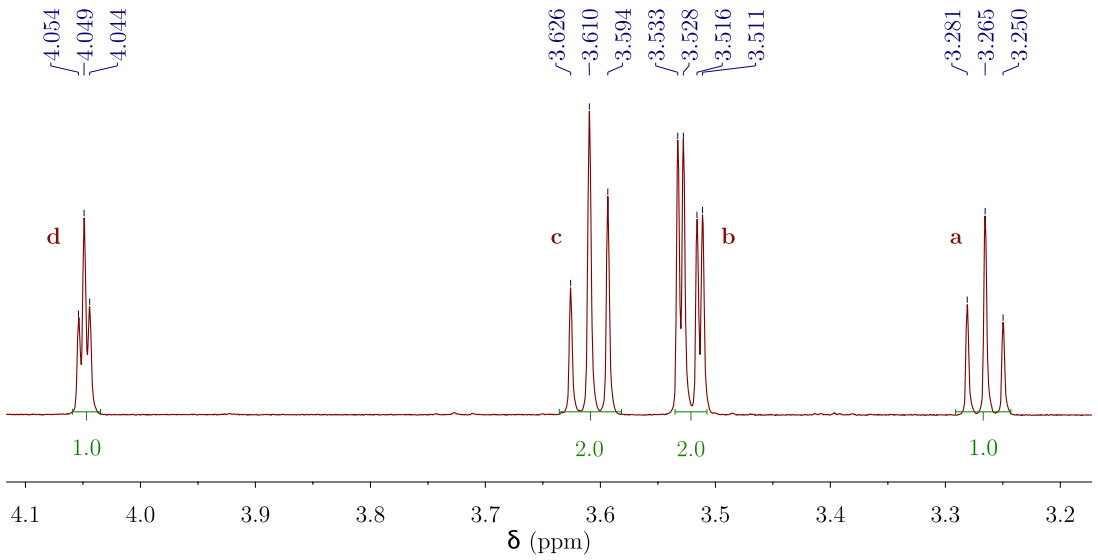
Structure du *myo*-inositol

1. **Dessiner** la formule structurale des inositols sans détails stéréochimiques.

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

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

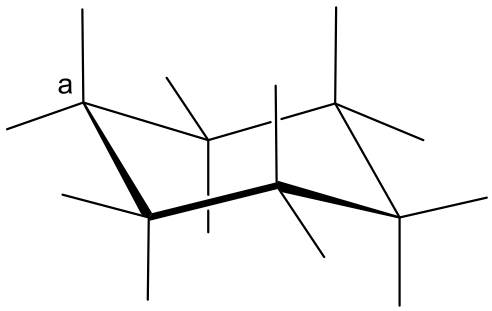
La structure d'un inositol spécifique, appelé le *myo*-inositol, est étudiée dans ce problème. Uniquement un de ses conformères « chaise » est prédominant et sa structure peut être déduite de son spectre RMN ^{1}H. Le spectre ci-dessous a été obtenu à 600 MHz dans D_2O. Aucun autre signal de ce composé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



3. **Indiquer** la formule brute du composé prédominant dérivé du *myo*-inositol dans cet échantillon qui est en accord avec le nombre de protons observés dans le spectre RMN ^{1}H.

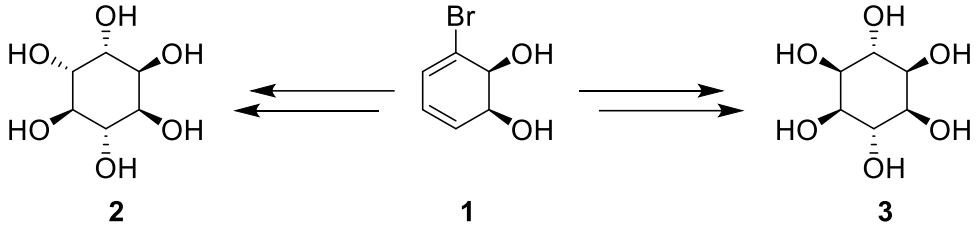
4. Sur base du nombre de protons et de l'intégration des signaux, **indiquer** le nombre de plan(s) de symétrie qui existe(nt) dans la molécule.

5. **Compléter** le dessin en perspective ci-dessous pour la conformation la plus stable du *myo*-inositol. **Marquer** ensuite chaque hydrogène par un indice (**a**,**b**,**c** or **d**) en accord avec le spectre RMN ci-dessus. L'hydrogène **a** doit se trouver sur le carbone **a** dans la représentation suivante. **Dessiner** sa structure 3D.

	3D structure:

Synthèse des inositols

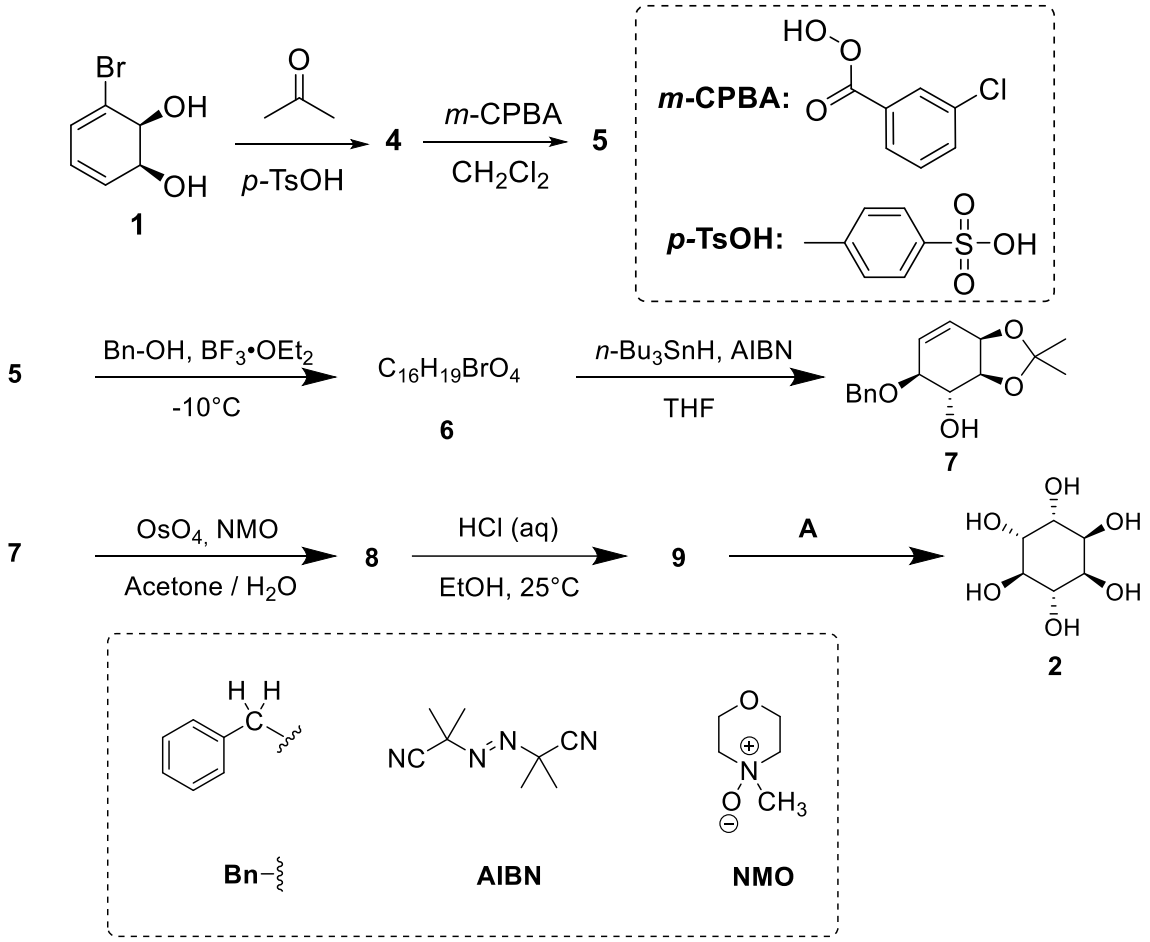
Pour des applications médicales, il est utile de synthétiser des phosphates d'inositol à grande échelle. Nous allons étudier la synthèse de l'inositol **2** à partir du bromodiol **1**.



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

☐ énantiomères
☐ épimères
☐ diastéréoisomères
☐ atropoisomères

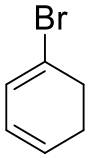
L'inositol **2** peut être obtenu à partir du composé **1** en 7 étapes:



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

4

8. La réaction qui mène à **5** a lieu sur la liaison double qui possède la plus grande densité électronique. Considérer ci-dessous la structure du 1-bromo-1,3-cyclohexadiène, qui est une sous-structure de **4**. **Entourer** la liaison double avec la plus grande densité électronique**. Représenter** tous les effets électroniques exercés par le brome en dessinant des structures différentes.



9. **Dessiner** la structure 3D du diastéréoismère majeur **5**.

5

10. **Indiquer** le nombre total de stéréoisomères du composé **5** pouvant être obtenus lors de la synthèse si on part du composé **1** énantiomériquement pur.

11. Pour l'étape **5** → **6**, un autre produit 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 majeurs **8** et **9**.

8	**9**

13. **Choisir** la(les) ensembles de condition(s) **A** permettant d'obtenir le composé **2**.

- ☐ H_2, Pd/C
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ HCOOH, H_2O
- ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

14. Si le brome n'est pas présent dans le composé **1**, un autre stéréoisomère serait obtenu en plus du composé **2.** En considérant que la stéréosélectivité de la synthèse reste inchangée et que les étapes suivantes impliquent le mêmes nombre d'équivalents que pour **2**, **dessiner** la structure 3D de ce stéréoismère et **donner** sa relation avec **2**.

- ☐ énantiomères
- ☐ épimères
- ☐ diastéréoisomères
- ☐ atropoisomères

15. Pour la synthèse de **2** à partir de **1**, **choisir** l'(les) étape(s) qui permettent d'enlever les groupements protecteurs ou dirigeants.

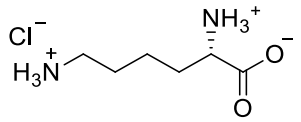
- ☐ **1 → 4**
- ☐ **4 → 5**
- ☐ **5 → 6**
- ☐ **6 → 7**
- ☐ **7 → 8**
- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

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

Problème T9 : Synthèse de la lévobupivacaïne

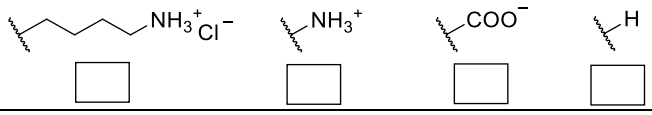
Partie I.

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 utilisé 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 est plus sécurisée que le mélange racémique. La lévobupivacaïne peut être synthétisée à partir de l'acide aminé naturel L-lysine.



Chlorhydrate de L-Lysine

1. **Donner** la configuration absolue du stéréocentre dans le chlorhydrate de L-lysine 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 L-lysine se rapporte à la configuration relative. **Choisir** toutes les propositions correctes :

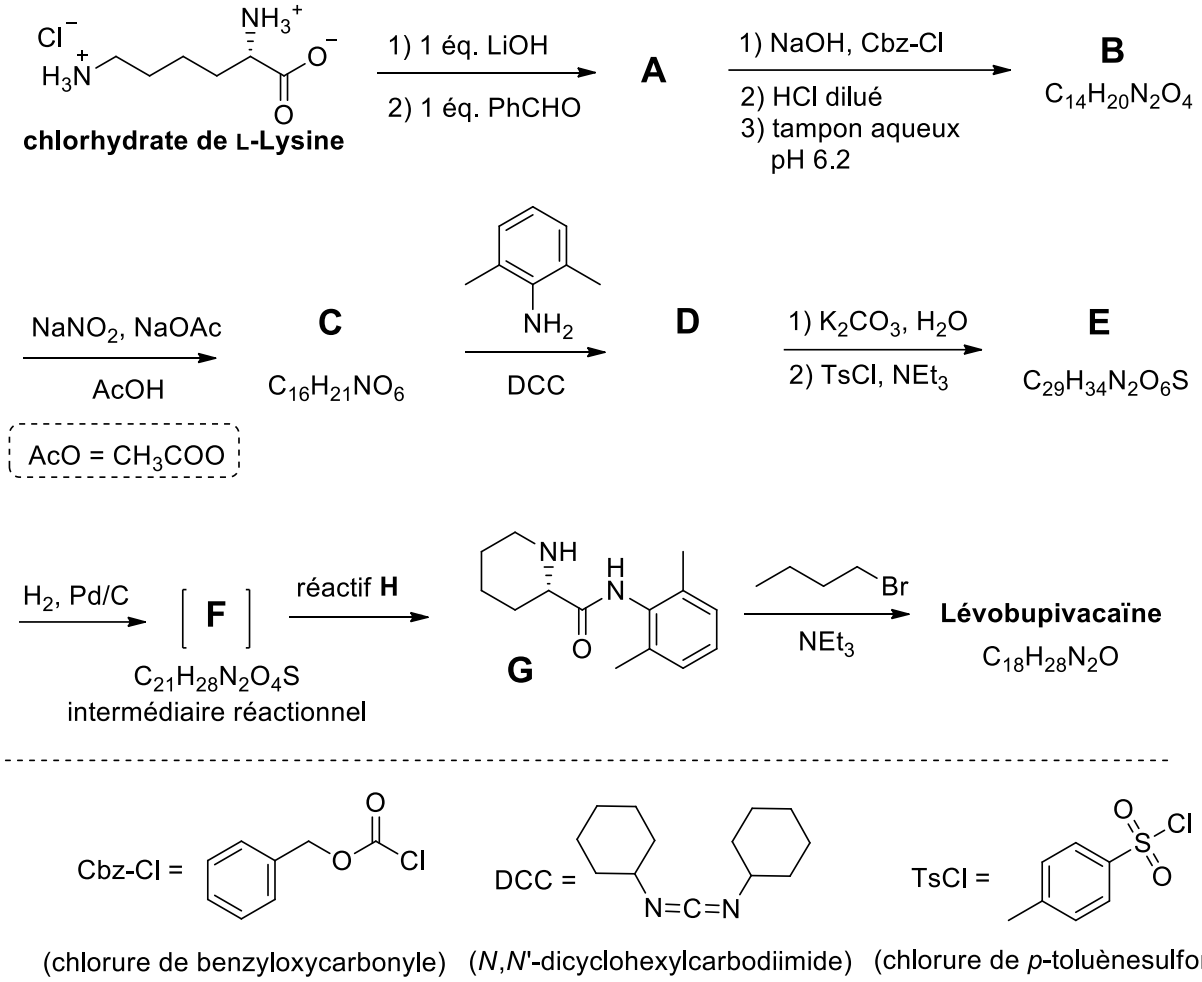
☐ Tous les acides aminés L sont lévogyres.
☐ Les acides aminés L naturels peuvent être lévogyres ou dextrogyres.
☐ Tous les acides aminés naturels L sont (*S*).
☐ Tous les acides aminés naturels L sont (*R*).

Souvent, nous désirons qu'un seul groupement amino de la L-lysine réagisse. Un sel de Cu^{2+} avec un excès d'hydroxyde en milieu aqueux peut empêcher la réactivité de l'un des groupements amino de manière sélective. Une fois le complexe formé, seul le groupement NH_2 non complexé peut réagir.

3. En considérant que la L-lysine agit comme un ligand bidenté et que deux L-lysines coordinent un ion Cu^{2+} en présence d'hydroxyde en milieu aqueux, **dessiner** la structure du complexe intermédiaire formé.

Complexe

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



A partir de ce point et pour le reste des questions, vous pouvez utiliser les abbréviations proposées dans le schéma ci-dessus.

4. **Dessiner** la structure du composé A, en incluant la stéréochimie appropriée.

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**, en incluant la stéréochimie appropriée.

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** → **D** ?

- ☐ Groupe protecteur du groupement amino.
- ☐ Groupe protecteur du groupement 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 groupement amine.
☐ La substitution électrophile d'un groupement amine.
☐ La substitution nucléophile d'un groupement hydroxyle.
☐ La substitution électrophile d'un groupement hydroxyle.

9. **Cocher** tous les réactifs possibles qui peuvent être utilisés en tant que réactif **H :**

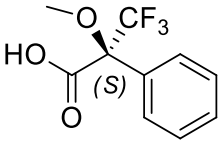
☐ HCl dilué	☐ Zn/HCl
☐ K_2CO_3	☐ H_2SO_4
☐ $KMnO_4$ dilué	☐ NaOH dilué
☐ $SOCl_2$	☐ PCl_5

10. **Dessiner** la structure de la lévobupivacaïne, en incluant la stéréochimie appropriée.

Lévobupivacaïne $C_{18}H_{28}N_2O$

Partie II.

La synthèse de 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 *(S)* de Mosher

11. **Dessiner** la structure de l'amide formé lorsque le groupement α-amino de la L-lysine réagit avec l'acide (*S*) de Mosher. 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 (*S*) de Mosher ? (Considérer que seul le groupement α-amino de la L-lysine a réagi.)

- ☐ 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 lysine après sa réaction avec l'acide (*S*) de Mosher :

- ☐ Spectroscopie RMN.
- ☐ Chromatographie liquide.
- ☐ Spectrométrie de masse.
- ☐ Spectroscopie UV-Visible.