Student Code FRA-1

Lecture de l'épreuve : vous avez 15 minutes pour lire le sujet avant de commencer. **Vous ne pouvez NI écrire NI calculer pendant ces 15 minutes, sinon vous serez disqualifié**. La version anglaise est disponible sur demande uniquement pour clarification.

Student Code FRA-1

Épreuve théorique

"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD
Nakhon Pathom, THAILAND

Consignes générales

- ☐ **Pages :** ce sujet comporte 55 pages et est composé de 11 problèmes.

- ☐ **Lecture préalable :** vous disposez de 15 minutes pour lire ce sujet avant de commencer. **N'écrivez ni ne calculez rien pendant ces 15 minutes, sous peine d'être disqualifié**. La version officielle anglaise est disponible sur demande uniquement pour clarification.

- ☐ **Durée de l'épreuve :** vous disposez d'un total de 5 heures pour traiter ce sujet.

- ☐ **Start/Stop :** vous êtes autorisé à commencer au moment où le signal "START" est donné. Vous devez cesser immédiatement votre travail au moment où le signal "STOP" est donné.
  - Si vous n'arrêtez pas dans la minute qui suit le signal "STOP", vous serez disqualifié.
  - Après le signal "STOP", placez le sujet dans l'enveloppe et attendez à votre place que le superviseur vienne le ramasser.

- ☐ **Feuilles réponses :** toutes les réponses et tous les résultats doivent être clairement écrits dans les cadres prévus à cet effet. Seules les réponses écrites au stylo bille seront prises en compte.
  - N'utilisez que les stylos qui vous ont été fournis.
  - Vous pouvez utiliser le verso des feuilles d'énoncé comme brouillon. Cela ne sera pas pris en compte dans la notation.

- ☐ **Calculatrice :** pour les calculs, utilisez exclusivement la calculatrice fournie pour les 49èmes IChO.

- ☐ **Besoin d'aide :** si vous avez besoin d'aide (pour un supplément de nourriture ou boisson ou un passage aux toilettes), agiter le drapeau orange IChO présent sur la table.

Table des matières

Problème N°	Titre	Page	% du total des points
1	Synthèse du propène en catalyse hétérogène	5	6%
2	Effet cinétique isotopique et énergie vibrationnelle de point-zéro	9	6%
3	Thermodynamique des réactions chimiques	16	6%
4	Électrochimie	20	5%
5	Ions phosphate et ions silicate dans les sols	26	5%
6	Le fer	31	6%
7	Casse-tête chimique	36	6%
8	Surfons sur la silice	42	5%
9	Plongeon dans l'inconnu	46	6%
10	Synthèse totale d'alcaloïdes	49	7%
11	Un peu de souplesse	54	2%

Problème 1

6 % du total des points

Problème 1	A			B	C	Total
	A1	A2	A3			
Total	4	1	2	7	6	20
Note						

Problème 1 : Synthèse du propène en catalyse hétérogène

Le propène ou propylène est l'un des principaux produits chimiques utilisés pour l'industrie pétrochimique en Thaïlande et dans le monde entier. Le propène est par exemple utilisé pour la production de polypropylène (PP).

Partie A

Le propène peut être synthétisé directement par déshydrogénation du propane en présence d'un catalyseur hétérogène. Cependant, cette méthode n'est pas économiquement rentable de par la nature de la réaction elle-même.

Données supplémentaires :

H_{bond} correspond à l'enthalpie de liaison de la liaison chimique indiquée.

H_{bond}(C=C) = 1,77H_{bond}(C-C) ; H_{bond}(H-H) = 1,05H_{bond}(C-H) ; H_{bond}(C-H) = 1,19H_{bond}(C-C)

1-A1) Exprimer l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation du propane en fonction de l'enthalpie de liaison H_{bond}(C-C). Détailler les calculs.

Calculs :

1-A2) Il est difficile d'accroître la quantité de propène en augmentant la pression à température constante. Quel(le) principe ou loi peut expliquer ce phénomène ? Sélectionner la bonne réponse en cochant **l'un** des cercles suivants :

◯ Loi de Boyle
◯ Loi de Charles
◯ Loi de Dalton
◯ Loi de Raoult
◯ Principe de Le Chatelier

1-A3) Initialement, le système est à l'équilibre. En accord avec la question **1-A1)**, quels sont les signes possibles pour les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de déshydrogénation du propane ? Sélectionner votre(vos) réponse(s) en cochant le(les) cercle(s) correspondant(s) :

	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	T^*
◯	-	+	+	inférieure
◯	-	+	-	supérieure
◯	-	-	+	inférieure
◯	-	-	-	supérieure
◯	+	+	+	inférieure
◯	+	+	-	supérieure
◯	+	-	+	inférieure
◯	+	-	-	supérieure
◯	Aucune des réponses précédentes			

* fait référence à la température initiale, à pressions partielles maintenues constantes.

Partie B

Une meilleure méthode pour produire le propène en grande quantité est la *déshydrogénation oxydative (oxidative dehydrogenation ODH)* sur catalyseur solide, tels que les oxydes de vanadium, sous dioxygène gazeux. Bien que la réaction fasse toujours l'objet d'importantes recherches, il permettrait la production de propène à une échelle industrielle, plus intéressante que la déshydrogénation directe.

1-B) La vitesse globale de la réaction de consommation de propane s'écrit : $r_{C_3H_8} = \dfrac{1}{\left(\dfrac{p^o}{k_{red}\, p_{C_3H_8}} + \dfrac{p^o}{k_{ox}\, p_{O_2}}\right)}$, où k_{red} et k_{ox} sont respectivement les constantes de vitesse de la réduction de l'oxyde métallique catalyseur par le propane et de l'oxydation du catalyseur par le dioxygène, et $p°$ la pression standard égale à 1 bar. Des expériences ont montré que la vitesse d'oxydation du catalyseur est 100 000 fois plus grande que celle de l'oxydation du propane. À 600 K, $r_{C_3H_8} = k_{obs}\dfrac{p_{C_3H_8}}{p^o}$, où k_{obs} est la constante de vitesse apparente (0,062 mol·s^{-1}).

On considère que le réacteur contenant le catalyseur est sous un flux continu de propane et de dioxygène à la pression totale de 1 bar. Déterminer la valeur de k_{red} et k_{ox} pour une pression partielle en propane de 0,10 bar. On supposera la pression partielle de propène négligeable.

Calculs :

Partie C

L'oxyde métallique catalyseur possède des atomes d'oxygène à sa surface qui jouent le rôle de sites actifs pour la déshydrogénation oxydative (ODH). Le terme red* représente un site réducteur et O(*s*) un atome d'oxygène à la surface du catalyseur. L'un des mécanismes proposés pour la ODH en présence du catalyseur est écrit ci-dessous :

$$C_3H_8(g) + O(s) \xrightarrow{k_1} C_3H_6(g) + H_2O(g) + \text{red*} \quad (1)$$

$$C_3H_6(g) + 9O(s) \xrightarrow{k_2} 3CO_2(g) + 3H_2O(g) + 9\text{red*} \quad (2)$$

$$O_2(g) + 2\text{red*} \xrightarrow{k_3} 2O(s) \quad (3)$$

On définit $\beta = \dfrac{\text{nombre de sites réducteurs}}{\text{nombre total de sites actifs}}$, les lois de vitesse pour les trois étapes ci-dessus s'écrivent :

$$r_1 = k_1 p_{C_3H_8}(1-\beta)$$
$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6}(1-\beta)$$
$$r_3 = k_3 p_{O_2}\beta$$

1-C) En supposant que la quantité d'atomes d'oxygène à la surface reste constante au cours du temps, exprimer β en fonction de k_1, k_2, k_3, $p_{C_3H_8}$, $p_{C_3H_6}$, et p_{O_2}.

Calculs :

Student Code FRA-1

Problème 2

6 % du total des points

Problème 2	A								Total
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Total	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Note									

<u>Problème 2 : Effet cinétique isotopique et énergie vibrationnelle de point-zéro</u>

Calcul de la ZPE et KIE

L'effet cinétique isotopique (Kinetic Isotope Effect : KIE) est un phénomène associé à la variation de la constante de vitesse de réaction lorsque l'un des atomes est remplacé par un de ses isotopes. Le KIE peut être employé pour confirmer si une liaison impliquant un atome d'hydrogène est spécifiquement rompue lors de la réaction. Le modèle de l'oscillateur harmonique est utilisé afin de comparer les vitesses d'activation de la liaison C-H et de la liaison C-D (D = $^{2}_{1}$H).

La fréquence de vibration (ν) dans le modèle de l'oscillateur harmonique s'exprime de la façon suivante :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k désigne la constante de force et μ la masse réduite.

Les énergies des niveaux vibrationnels sont données par la formule suivante :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

où n désigne le nombre quantique vibrationnel pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2, … L'énergie de l'état vibrationnel fondamental (E_n à n = 0) est appelée **énergie de point-zéro (**Zero-Point vibrational Energy : **ZPE)**.

2-A1) Calculer la masse réduite de la liaison C-H (μ_{CH}) et celle de la liaison C-D (μ_{CD}) en unités de masse atomique. On supposera que la masse du deutérium est le double de la masse de l'hydrogène.

<u>Calculs :</u>

*Si vous n'avez pas réussi à calculer les valeurs de μ_{CH} et μ_{CD} à la question **2-A1)**, utiliser μ_{CH} = 1,008 et μ_{CD} = 2,016 dans la suite du problème. Ces valeurs ne sont pas nécessairement proches des valeurs correctes.*

2-A2) En considérant que la constante de force (k) pour l'élongation de la liaison C-H est la même que pour l'élongation de la liaison C-D et que la fréquence de vibration d'élongation de la liaison C-H est 2900 cm^{-1}, déterminer la valeur de la fréquence d'élongation de la liaison C-D (en cm^{-1}).

Calculs :

2-A3) À partir des fréquences de vibration d'élongation calculées à la question **2-A2)**, calculer les énergies de point-zéro (ZPE) pour les élongations des liaisons C-H et C-D (résultats en $kJ \cdot mol^{-1}$).

Calculs :

*Si vous n'avez pas réussi à calculer les valeurs de ZPE à la question **2-A3)**, utiliser ZPE_{CH} = 7,23 $kJ \cdot mol^{-1}$ et ZPE_{CD} = 2,15 $kJ \cdot mol^{-1}$ dans la suite du problème. Ces valeurs ne sont pas nécessairement proches des valeurs correctes.*

Effet cinétique isotopique (KIE)

Une espèce protonée et son équivalent deutéré ayant différentes énergies de point-zéro, on s'attend à ce qu'ils ne réagissent pas à la même vitesse.

Les énergies des états de transition sont identiques pour les réactions de dissociation de la liaison C-H et de la liaison C-D. Il en est de même pour les énergies des produits. Par conséquent, l'effet cinétique isotopique est lié à la différence entre les énergies de point-zéro (ZPE) des liaisons C-H et C-D.

2-A4) Calculer la différence d'énergie de dissociation (bond dissociation energy BDE) entre la liaison C-D et la liaison C-H ($BDE_{CD} – BDE_{CH}$) en $kJ·mol^{-1}$.

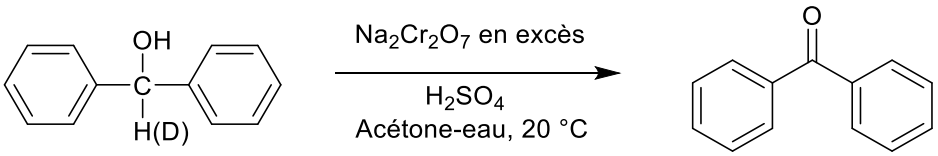
Calculs :

2-A5) On suppose que l'énergie d'activation (E_a) lors de la dissociation de la liaison C-H ou C-D est quasi-égale à l'énergie de dissociation de la liaison considérée et que le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius est le même pour la dissociation des liaisons C-H et C-D. Calculer le rapport (k_{CH}/k_{CD}) des constantes de vitesse pour la dissociation des liaisons C-H et C-D à 25 °C.

Calculs :

Utilisation du KIE dans l'étude de mécanismes réactionnels

On étudie l'oxydation du diphénylméthanol non-deutéré et deutéré en présence d'un excès d'acide chromique.



2-A6) Soit C_0 la concentration initiale en diphénylméthanol non-deutéré ou deutéré et C_t la concentration au temps t. Les résultats des expériences réalisées sont présentés sur les deux graphes suivants (Figure 2a et Figure 2b), à partir desquels les constantes de vitesse d'ordre 1 peuvent être déterminées.

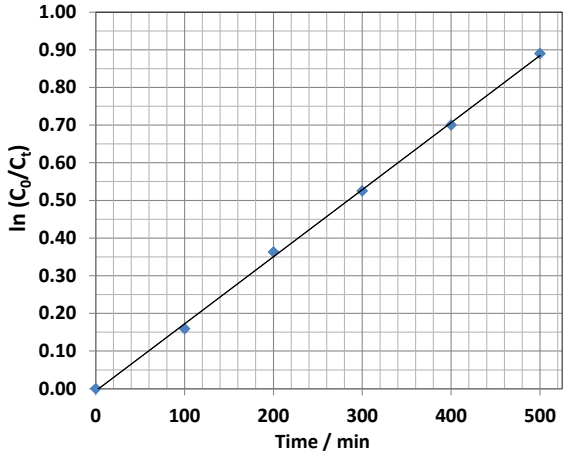


Figure 2a

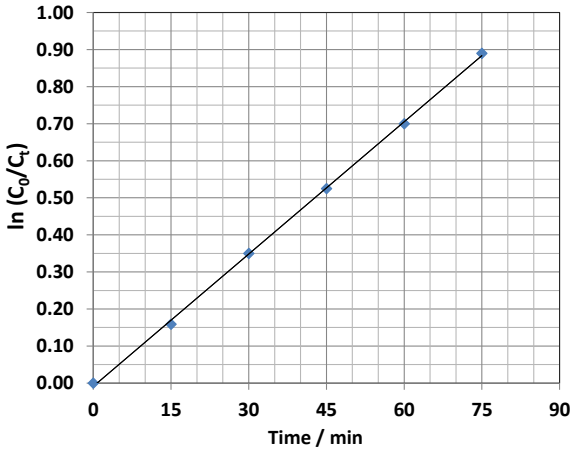


Figure 2b

Quel graphe correspond à l'oxydation du diphénylméthanol non-deutéré ? à l'oxydation du méthanol deutéré ?

Cocher la bonne réponse dans chaque cas.

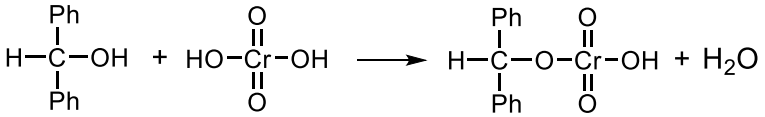
Oxydation du diphénylméthanol non-deutéré :	◯ Figure 2a	◯ Figure 2b
Oxydation du diphénylméthanol deutéré :	◯ Figure 2a	◯ Figure 2b

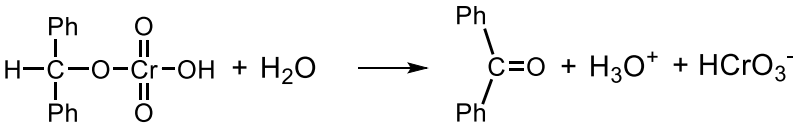
2-A7) Déterminer k_{CH}, k_{CD} (en min^{-1}) et k_{CH}/k_{CD} pour cette réaction à partir des graphes de la question **2-A6)**.

Calculs :

2-A8) Le mécanisme suivant a été proposé :

(1) $Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2CrO_4$

(2) 

(3) 

À l'aide des informations des question **2-A6)** et **2-A7)**, quelle étape devrait être cinétiquement déterminante ?

Cocher la bonne réponse ci-dessous.

- ◯ Étape (1)
- ◯ Étape (2)
- ◯ Étape (3)

Problème 3

6 % du total des points

Problème 3	A			B	Total
	A1	A2	A3		
Total	7	3	8	6	24
Note					

Problème 3 : Thermodynamique des réactions chimiques

Partie A

Le méthanol est produit industriellement à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Au contact d'un catalyseur cuivre/oxyde de zinc la réaction suivante se produit :

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

L'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^o$) et l'entropie molaire standard ($S_m°$) de ces trois composés gazeux sont données à température ambiante (298 K) et sous une pression standard de 1 bar dans le tableau ci-dessous.

Gaz	$\Delta_f H^o$ (kJ·mol^{-1})	$S_m°$(J·K^{-1}·mol^{-1})
CO(*g*)	-111	198
H_2(*g*)	0	131
CH_3OH(*g*)	-201	240

3-A1) Calculer $\Delta_r H^o$, $\Delta_r S^o$, $\Delta_r G^o$ et K_p pour cette réaction à 298 K.

Calculs :

$\Delta_r H^o$ = ……..……

$\Delta_r S^o$ = ……..……..

$\Delta_r G^o$ = ……..……..

K_p = ……..

Si vous n'avez pas réussi à calculer K_p à 298 K dans la question **3-A1)**, utilisez la valeur $K_p = 9 \times 10^5$ dans la suite**.**

3-A2) On considère un réacteur industriel fonctionnant à 600 K. Calculer la valeur de K_p à cette température, en supposant $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ indépendants de la température.

Calculs :

K_p = ……..

Si vous n'avez pas réussi à calculer K_p à 600 K dans la question **3-A2)**, utilisez la valeur $K_p = 1{,}0\times10^{-2}$ dans la suite**.**

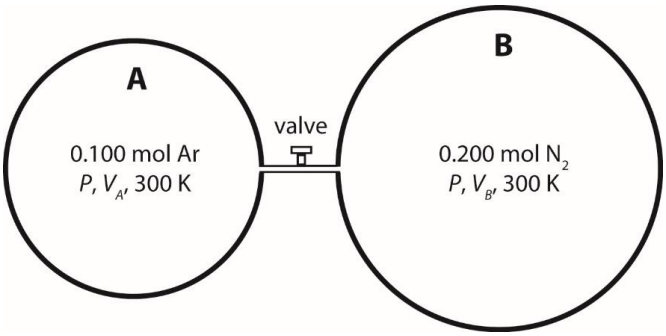
3-A3) Dans le cadre d'une production industrielle de méthanol, on fait circuler dans le réacteur un mélange de gaz contenant 2,00 moles de H_2 pour une mole de CO. La fraction molaire de méthanol dans le gaz à la sortie du réacteur est de 0,18. En supposant que l'équilibre est établi, calculer la pression totale dans le réacteur à 600 K.

Calculs :

Pression totale = ……. bar

Partie B

3-B) On considère le système fermé suivant à 300 K. Il comporte deux compartiments, séparés par un clapet (valve) fermé, de volume négligeable. Les compartiments A et B contiennent respectivement 0,100 mol d'argon gazeux et 0,200 mol de diazote gazeux à la même pression P. Les volumes des deux compartiments, V_A et V_B, sont tels que les gaz se comportent comme des gaz parfaits.



Après ouverture lente du clapet, on laisse évoluer le système jusqu'à l'équilibre. On suppose que les deux gaz forment un mélange idéal de gaz parfaits. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système à 300 K.

Calculs :

ΔG = …….…… J

Problème 4

5% du total des points

Problème 4	A				Total
	A1	A2	A3	A4	
Total	4	1	5	6	16
Note					

Problème 4 : Électrochimie

Partie A. Cellule galvanique (pile)

L'expérience est réalisée à 30,00 ºC. La cellule électrochimique comporte une demi-pile [Pt(s) | H_2(g) | H^+(aq)] constituée d'une électrode métallique en platine immergée dans une solution tampon sous une certaine pression de dihydrogène gazeux. Cette demi-pile est reliée à une autre demi-pile constituée d'une électrode métallique (métal **M**) plongeant dans une solution d'ions $\mathbf{M}^{2+}$(aq) de concentration inconnue. Ces deux demi-piles sont reliées par un pont salin (salt bridge), comme indiqué dans la Figure 1.

Remarque : les données de potentiels standard pour les réactions de réduction sont disponibles dans le Tableau 1.

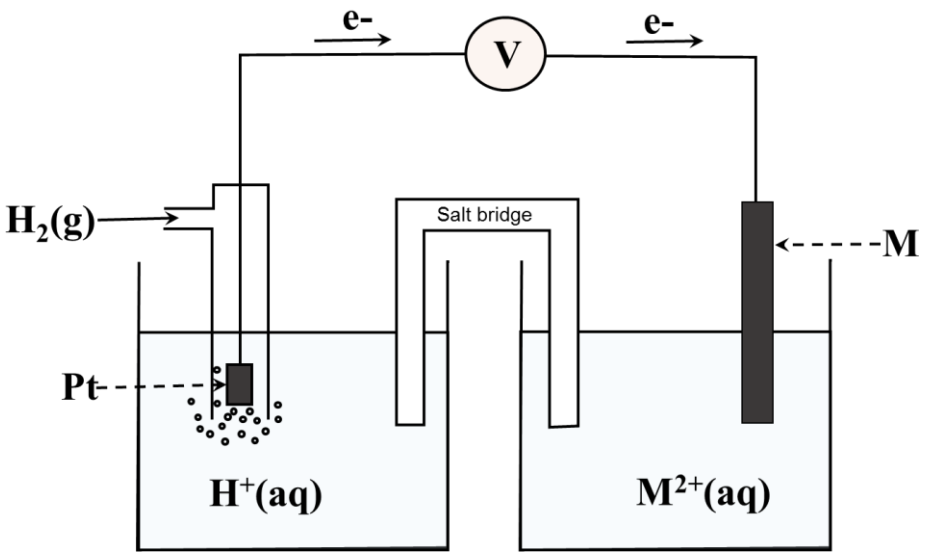


Figure 1 - La pile

Tableau 1. Potentiels standard de réduction (plage de température 298-308 K)

Demi-équation d'oxydoréduction			**E° (V)**
$Ba^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ba(s)$	-2,912
$Sr^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Sr(s)$	-2,899
$Ca^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ca(s)$	-2,868
$Er^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Er(s)$	-2,000
$Ti^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ti(s)$	-1,630
$Mn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Mn(s)$	-1,185
$V^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$V(s)$	-1,175
$Cr^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cr(s)$	-0,913
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Fe(s)$	-0,447
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cd(s)$	-0,403
$Co^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Co(s)$	-0,280
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ni(s)$	-0,257
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Sn(s)$	-0,138
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pb(s)$	-0,126
$2H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$H_2(g)$	0,000
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Sn^{2+}(aq)$	+0,151
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Cu^+(aq)$	+0,153
$Ge^{2+}(aq) +2e^-$	$\longrightarrow$	$Ge(s)$	+0,240
$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) +e^-$	$\longrightarrow$	$V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0,337
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(s)$	+0,340
$Tc^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Tc(s)$	+0,400
$Ru^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ru(s)$	+0,455
$I_2(s) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2I^-(aq)$	+0,535
$UO_2^{2+}(aq) + 4H^+(aq)+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$U^{4+}(aq) + 2H_2O(l)$	+0,612
$PtCl_4^{2-}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pt(s) + 4Cl^-(aq)$	+0,755
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Fe^{2+}(aq)$	+0,770
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Hg(l)$	+0,797
$Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Hg(l)$	+0,851
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Hg_2^{2+}(aq)$	+0,920
$Pt^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pt(s)$	+1,180
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,224
$Cr_2O_7^{2-}(aq)+ 14H^+(aq) + 6e^-$	$\longrightarrow$	$2Cr^{3+} (aq) + 7H_2O (l)$	+1,360
$Co^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Co^{2+}(aq)$	+1,920
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2SO_4^{2-}(aq)$	+2,010

4-A1) Lorsque le quotient (Q) de la réaction de fonctionnement la pile est égal à 2,18 x 10^{-4} à 30,00 °C, la force électromotrice est de + 0,450 V. Calculer la valeur du potentiel standard de réduction ($E°$) et identifier le métal "**M**".
Rappel : $\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$

Calculs :

Le potentiel standard de réduction associé à **M** vaut ……...……..……V
(résultat avec trois chiffres après la virgule)

En conséquence, l'électrode de métal "**M**" est ……..……

4-A2) Écrire l'équation équilibrée de la réaction d'oxydoréduction spontanée ayant lieu dans la pile.

4-A3) La concentration inconnue en $\mathbf{M}^{2+}$(aq) dans la solution utilisée dans la pile (Figure 1) peut être déterminée par titrage iodométrique. On introduit 25,00 mL de solution de $\mathbf{M}^{2+}$(aq) dans un erlenmeyer et on ajoute un excès de KI. L'équivalence est atteinte pour un volume versé de 25,05 mL d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,800 mol·L^{-1}. Écrire les équations de toutes les réactions d'oxydoréduction à considérer dans ce titrage et calculer la concentration en $\mathbf{M}^{2+}$(aq) dans la solution.

Calculs :

La concentration en $\mathbf{M}^{2+}$(aq) dans la solution vaut ……mol·L^{-1}

(réponse avec trois chiffres après la virgule)

Si vous n'avez pas réussi à calculer cette concentration en $\mathbf{M}^{2+}$(aq), utilisez la valeur 0,950 mol·L^{-1} dans la suite**.**

4-A4) La demi-pile à hydrogène (voir Figure 1) fonctionne avec une pression de dihydrogène de 0,360 bar et l'électrode de platine est immergée dans 500 mL d'une solution tampon contenant 0,050 mol d'acide lactique ($HC_3H_5O_3$) et 0,025 mol de lactate de sodium ($C_3H_5O_3Na$). Dans ces conditions, la force électromotrice de la pile vaut + 0,534 V. Calculer le pH de la solution tampon et la constante d'acidité K_a du couple acide lactique/ion lactate à 30,00 °C.

Calculs pour obtenir le pH de la solution tampon

Le pH de la solution tampon vaut : ……
(réponse avec deux chiffres après la virgule)

Si vous n'avez pas réussi à calculer cette valeur de pH, utilisez la valeur 3,46 pour le pH de la solution tampon dans la suite**.**

Calcul de la constante d'acidité K_a du couple acide lactique/ion lactate

La constante K_a vaut : ……..……

Problème 5

5 % du total des points

Problème 5	A		B	C		D	Total
	A1	A2		C1	C2		
Total	1	1	3	1	2	2	10
Note							

Problème 5 : Ions phosphate et ions silicate dans les sols

La distribution et la disponibilité du phosphore dans les sols sont généralement étudiées par extraction séquentielle. L'extraction séquentielle est effectuée à l'aide d'acides ou de bases afin de séparer les différents types de phosphore inorganique présents dans les sols. L'échantillon de sol qui nous intéresse a été extrait et analysé comme présenté par la suite.

Partie A. Analyse de l'ensemble des ions phosphate (PO_4^{3-}) et silicate (SiO_4^{4-})

On effectue la lixiviation (digestion) d'un échantillon de 5,00 g de sol, conduisant à 50,0 mL de solution contenant l'ensemble du phosphore et du silicium sous forme dissoute. Cette solution est analysée afin de déterminer les concentrations en phosphore et en silicium. On obtient une concentration en phosphore de 5,16 $mg \cdot L^{-1}$ et une concentration en silicium de 5,35 $mg \cdot L^{-1}$.

5-A1) Calculer la masse de PO_4^{3-} en mg pour 1,00 g de sol.

Calculs

1 g de sol contient : PO_4^{3-} = _____ mg (réponse avec 3 chiffres après la virgule)

5-A2) Calculer la masse de SiO_4^{4-} en mg pour 1,00 g de sol.

Calculs

1 g de sol contient : SiO_4^{4-} = _____ mg (réponse avec 3 chiffres après la virgule)

Partie B. Analyse des ions PO_4^{3-} libérés en milieu acide

Les ions phosphate peuvent être analysés à l'aide de la méthode du bleu de molybdène. Une mole d'ions phosphate est transformée en une mole de bleu de molybdène. Cette méthode est utilisée pour l'analyse des ions phosphate en milieu acide. L'absorbance (A) et la transmittance (T) sont enregistrées à 800 nm. Le coefficient d'absorption molaire du bleu de molybdène est 6 270 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et les expériences sont réalisées avec une cuve de longueur optique 1,00 cm.

La transmittance et l'absorbance sont reliées par les expressions suivantes :

$$T = I / I_o$$

$$A = \log (I_o / I)$$

où I désigne l'intensité lumineuse du faisceau transmis et I_0 l'intensité lumineuse du faisceau incident.

5-B1) Pour cet échantillon, d'une grande teneur en ions phosphate, on effectue le zéro d'absorbance à l'aide d'une solution de bleu de molybdène à $7{,}5 \times 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$. On mesure ensuite la transmittance de la solution à analyser, qui vaut 0,55. Calculer la concentration en ions phosphate (en $mol \cdot L^{-1}$) dans la solution à analyser.

Calculs

Concentration en ions phosphate dans la solution à analyser : _____ $mol \cdot L^{-1}$

Partie C. Analyse des ions PO_4^{3-} et des ions SiO_4^{4-} en milieu basique

Les ions phosphate et les ions silicate peuvent réagir avec l'ion molybdate en milieu basique, ce qui conduit à la formation des ions molybdophosphate et molybdatosilicate, jaunes. Une réduction par l'acide ascorbique produit deux composés de type bleu de molybdène, intensément colorés. Les deux composés formés ont leur maximum d'absorption à 800 nm. L'ajout d'acide tartrique permet d'éviter l'interférence des ions silicate lors du dosage des ions phosphate.

On réalise deux jeux de solutions étalon d'ions phosphate, l'une en présence d'acide tartrique et l'autre en absence d'acide tartrique. On réalise par ailleurs un jeu de solutions étalon d'ions silicate en l'absence d'acide tartrique. Les régressions linéaires obtenues à l'aide de ces données sont les suivantes :

Conditions	Régressions linéaires
Ions phosphate avec et sans acide tartrique	$y = 6720x_1$
Ions silicate sans acide tartrique	$y = 868x_2$

y désigne l'absorbance à 800 nm
x_1 désigne la concentration en ions phosphate en $mol \cdot L^{-1}$
x_2 désigne la concentration en ions silicate en $mol \cdot L^{-1}$

Les absorbances à 800 nm de l'échantillon de sol traité en milieu basique après ajout ou non d'acide tartrique sont respectivement 0,267 et 0,510.

5-C1) Calculer la concentration (en $mol \cdot L^{-1}$) en ions phosphate dans l'échantillon de sol traité en milieu basique, puis calculer la concentration (en $mg \cdot L^{-1}$) en phosphore dans cet échantillon.

Calculs

Concentration en PO_4^{3-} = _____ $mol \cdot L^{-1}$

Concentration en P = _____ $mg \cdot L^{-1}$

(Réponses avec deux chiffres après la virgule)

5-C2) Calculer la concentration (en mol·L^{-1}) en ions silicate dans l'échantillon de sol traité en milieu basique, puis calculer la concentration (en mg·L^{-1}) en silicium dans cet échantillon.

Calculs

Concentration en SiO_4^{4-} = _____ mol·L^{-1}

Concentration en Si = _____ mg·L^{-1}

(Réponses avec deux chiffres après la virgule)

Part D. Pré-concentration du phosphomolybdate d'ammonium

On procède à l'extraction de 100 mL d'une solution aqueuse de phosphomolybdate d'ammonium ($(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$) par 5,0 mL d'un solvant organique. La constante de partage (K_{ow}) est définie comme le rapport de la concentration du composé dans la phase organique (c_o) et de sa concentration dans la phase aqueuse (c_w). Pour le phosphomolybdate d'ammonium, K_{ow} vaut 5,0. Le coefficient d'absorption molaire du phosphomolybdate d'ammonium dans la phase organique est 5 000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

5-D) Sachant que l'absorbance de la phase organique vaut 0,200, calculer la masse totale de phosphore (en mg) dans la solution aqueuse initiale. La cuve a une longueur optique de 1,00 cm.

Calculs

Masse totale de P dans la solution aqueuse initiale = _____ mg

Problème 6

6 % du total des points

Problème 6	A		B			C		Total
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Total	3	8	4	3,5	5	2	4	**29,5**
Note								

Problème 6 : Le fer

Le fer (Fe) est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre et est utilisé depuis plus de 5000 ans.

Partie A

Le fer à l'état natif est facilement oxydé, ce qui limite son utilisation. **X** est un élément utilisé pour former un alliage qui améliore la résistance du fer à l'oxydation.

6-A1) On donne ci-dessous quelques informations à propos de **X** :

(1) Lors de la première ionisation, l'électron arraché a les nombres quantiques : $n_1 = 4 - l_1$.
(2) Lors de la seconde ionisation, l'électron arraché a les nombres quantiques : $n_2 = 5 - l_2$.
(3) La masse atomique de **X** est inférieure à celle du fer.

Quel est l'élément **X** ?

(Répondre en écrivant le symbole chimique approprié selon le tableau périodique.)

6-A2) Fe et **X** cristallisent tous deux selon une structure cubique centrée. En assimilant les atomes de Fe à des sphères dures, le volume occupé par les atomes de Fe dans la maille élémentaire est $1{,}59 \times 10^{-23}$ cm^3. Le volume de la maille élémentaire de **X** est 0,0252 nm^3. Un alliage de substitution est normalement possible lorsque $\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}}\right) \times 100$ est inférieur ou égal à 15, où R_X et R_{Fe} désignent les rayons atomiques de **X** et Fe respectivement.
X et Fe peuvent-ils former un alliage de substitution ? Développer les calculs : **aucun point ne sera attribué sans calculs.** Le volume d'une sphère est $4/3\pi r^3$.

Réponse : (cocher la bonne case)

☐ Oui ($\Delta R \leq 15$) ☐ Non ($\Delta R > 15$)

Calculs :

R_{Fe} = ...……...…..nm R_X = ……nm ΔR = ……..…..

Partie B.

Dans les eaux naturelles, on trouve le fer sous la forme $Fe(HCO_3)_2$, qui s'ionise en Fe^{2+} et HCO_3^-. Pour extraire le fer de l'eau, $Fe(HCO_3)_2$ est oxydé pour former le complexe insoluble $Fe(OH)_3$, qui peut ensuite être éliminé par filtration.

6-B1) Fe^{2+} peut être oxydé par $KMnO_4$ en solution basique pour former des précipités de $Fe(OH)_3$ et MnO_2. Écrire l'équation de réaction équilibrée pour cette transformation en solution basique.

Dans ces conditions, les ions HCO_3^- sont convertis en ions CO_3^{2-}. Écrire l'équation de réaction équilibrée pour cette transformation en solution basique.

6-B2) Un composé covalent **A** contenant plus de 2 atomes et qui est un possible agent oxydant peut être préparé par la réaction d'un halogène sous forme moléculaire ($\mathbf{Q}_2$) avec Na**Q**O_2.

$$1\ \mathbf{Q}_2 + x\ \mathrm{Na}\mathbf{Q}\mathrm{O}_2 \rightarrow y\ \mathbf{A} + z\ \mathrm{Na}\mathbf{Q} \qquad \text{avec } x + y + z \leq 7$$

x, *y* et *z* sont les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction équilibrée. Parmi les composés binaires formés à partir d'un halogène et d'hydrogène, H**Q** a le point d'ébullition le plus bas. Identifier **Q.** Si **A** possède un électron non apparié, dessiner la structure de Lewis du composé **A** <u>avec une charge formelle nulle sur tous les atomes</u>.

(Répondre en écrivant le symbole chimique approprié selon le tableau périodique.)

Q = …….....

Structure de Lewis de **A**

Quelle est la géométrie du composé **A** ? (cocher la bonne réponse)

☐ linéaire ☐ coudée ☐ cyclique ☐ tétraédrique ☐ trigonal plane ☐ autre

6-B3) Le composé **D** est un agent oxydant instable qui peut être utilisé pour extraire $Fe(HCO_3)_2$ de l'eau naturelle. Il est composé des éléments **G**, **Z** et d'hydrogène. **Z** est au degré d'oxydation +1. Dans ce composé, l'hydrogène est lié à l'élément possédant l'électronégativité la plus élevée. Ci-dessous se trouvent quelques indications au sujet des éléments **G** et **Z**.

1) **G**, sous son état standard de référence, se trouve sous forme de composé diatomique $\mathbf{G_2}$.
2) **Z** possède un proton de moins que l'élément **E**. **E** est sous forme gazeuse dans son état standard de référence. $\mathbf{Z_2}$ est un solide volatil.
3) Le composé $\mathbf{EG_3}$ adopte une géométrie pyramidale.

Identifier les éléments **G** et **Z** et dessiner la formule développée du composé **D**.

(Répondre en écrivant le symbole chimique approprié selon le tableau périodique.)

G = …….……..…… **Z** = ……..…..

Formule développée du composé **D :**

Partie C

Le ^{59}Fe est un radioisotope utilisé en pharmacie dans l'étude du métabolisme du fer dans la rate. L'isotope se décompose en ^{59}Co selon l'équation suivante :

$$^{59}_{26}Fe \rightarrow {}^{59}_{27}Co \ + \ \mathbf{a} \ + \ \mathbf{b} \qquad (1)$$

6-C1) Que sont **a** et **b** dans l'équation (1) ? (Cocher les réponses correctes)

proton	neutron	beta moins	positron	alpha	gamma

6-C2) On considère l'équation (1). Après 178 jours de décomposition du radioisotope ^{59}Fe, ce qui correspond à *n* fois le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), le rapport des quantités de matière du ^{59}Co et du ^{59}Fe est de 15:1. En supposant *n* entier, calculer le temps de demi-vie de ^{59}Fe en jour(s). Développer les calculs.

Calculs :

Temps de demi-vie de ^{59}Fe = ……. jours (1 chiffre après la virgule)

Problème 7

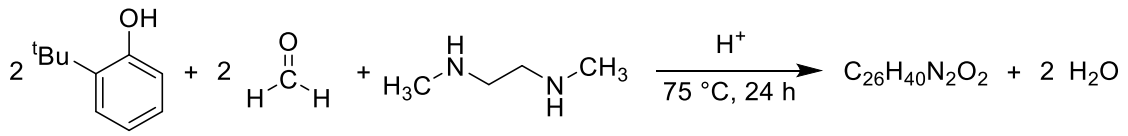
6 % du total

Problème 7	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	4.5	1.5	6	6	2	20
Note						

Problème 7: Casse-tête chimique

Les complexes de titane sont étudiés pour leur activité antitumorale. Il a été montré que de nombreux facteurs, comme l'isomérie et la taille du complexe, affectent son efficacité. Ce problème s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de complexes de titane.

7-A1) La réaction entre 2 équivalents de 2-(*tert*-butyl)phénol, 2 équivalents de formaldéhyde et la *N,N'*-diméthyléthylène-1,2-diamine en conditions acides à 75 °C conduit à la formation de trois produits majoritaires de même formule brute $C_{26}H_{40}N_2O_2$, comme résumé dans l'équation ci-dessous.
Dessiner la structure de chaque produit.



Produit 1 :
Produit 2 :

Produit 3 :

7-A2) Si du 2,4-di-(*tert*-butyl)phénol est utilisé comme réactif à la place du 2-(*tert*-butyl)phénol en utilisant la même stœchiométrie qu'en **7-A1)**, un seul produit **X** est obtenu. Dessiner la structure de **X**.

La réaction entre **X** (question **7-A2)**) et $Ti(O^iPr)_4$ [^iPr = isopropyl] dans le diéthyléther sous atmosphère inerte à température ambiante conduit à la formation du complexe de titane hexacoordiné **Y** sous forme d'un solide cristallin jaune, et d'isopropanol.

$$a\,\mathbf{X} + b\,Ti(O^iPr)_4 \xrightarrow{Et_2O} d\,\mathbf{Y} + c\,{}^iPrOH \qquad \textbf{(Équation 1)}$$

Les spectres UV-Vis de **X**, $Ti(O^iPr)_4$ et **Y** révèlent que seul le produit **Y** absorbe à λ = 370 nm. On mélange des volumes variables de solutions de **X** et $Ti(O^iPr)_4$, chacune à la concentration de 0,50 mol·L^{-1} dans le benzène comme solvant. Les absorbances mesurées à λ = 370 nm sont rassemblées ci-dessous :

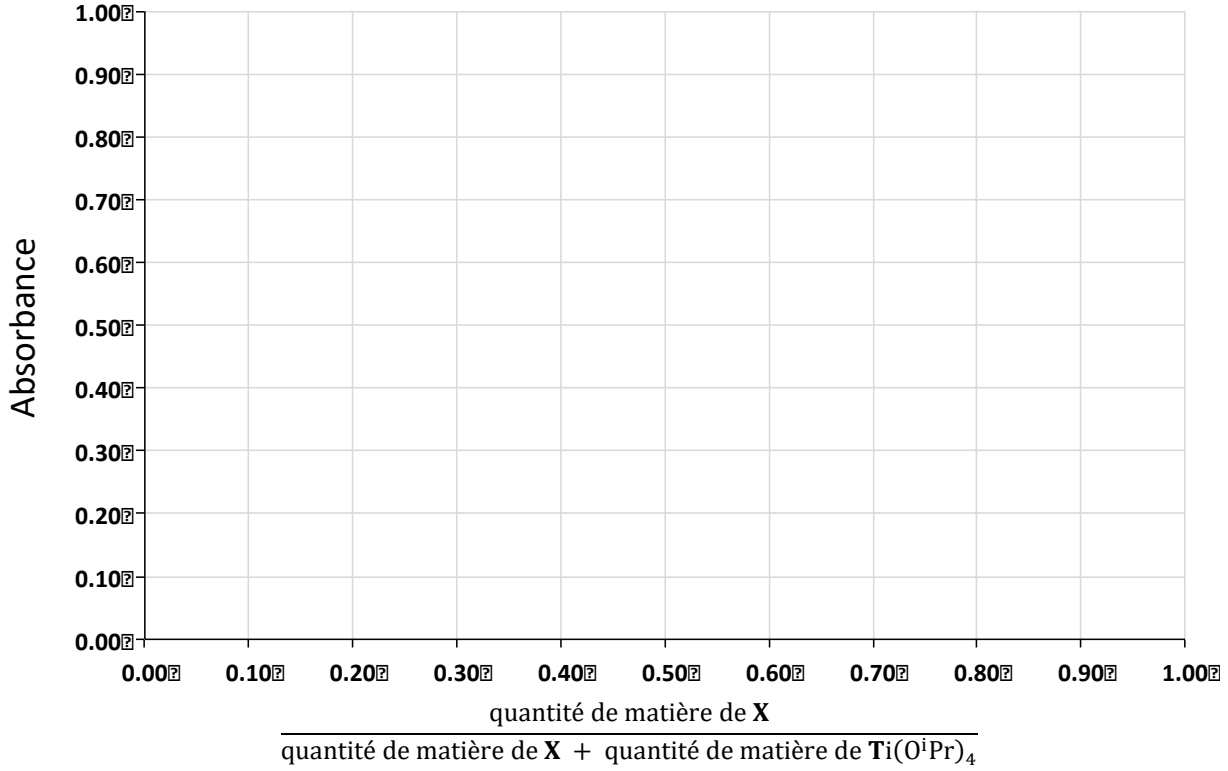
Volume de X (mL)	**Volume de $Ti(O^iPr)_4$ (mL)**	**Volume de benzène (mL)**	**Absorbance**
0	1,20	1,80	0,05
0,20	1,00	1,80	0,25
0,30	0,90	1,80	0,38
0,50	0,70	1,80	0,59
0,78	0,42	1,80	0,48
0,90	0,30	1,80	0,38
1,10	0,10	1,80	0,17
1,20	0	1,80	0,02

7-A3) Remplir le tableau ci-dessous.

$\dfrac{\text{quantité de matière de } \mathbf{X}}{\text{quantité de matière de } \mathbf{X} + \text{quantité de matière de } Ti(O^iPr)_4}$	Absorbance
	0,05
	0,25
	0,38
	0,59
	0,48
	0,38
	0,17
	0,02

(2 chiffres après la virgule)

Tracer le graphe montrant la relation entre $\frac{\text{quantité de matière de } \mathbf{X}}{\text{quantité de matière de } \mathbf{X} + \text{quantité de matière de } \mathrm{Ti(O^iPr)_4}}$ et l'absorbance dans l'espace prévu ci-dessous.

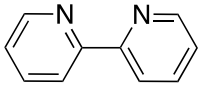


La valeur de $\frac{\text{quantité de matière de } \mathbf{X}}{\text{quantité de matière de } \mathbf{X} + \text{quantité de matière de } \mathrm{Ti(O^iPr)_4}}$ qui maximise la quantité de produit **Y** donne accès à la stœchiométrie de **X** dans la formule chimique de **Y**. À l'aide du graphe ci-dessus, déterminer la stœchiométrie Ti : **X** dans le complexe ?

La stœchiométrie Ti : **X** dans le complexe **Y** est .....

7-A4) Le complexe de titane **Y** est hexacoordiné. Le spectre IR de **Y** ne contient pas de bande d'absorption large dans la zone 3200-3600 cm^{-1}. **Y** existe sous la forme de trois diastéréoisomères. Sans tenir compte de la stéréochimie des atomes d'azote, dessiner clairement les structures des trois diastéréoisomères.

Il n'est pas nécessaire de dessiner la structure complète du ligand. Identifier les atomes donneurs qui sont impliqués dans la coordination avec le titane ; la structure générale du ligand entre les atomes donneurs peut alors être simplifiée comme suit :

Par exemple : 

(2,2'-bipyridine)

peut être dessiné :

Si vous n'avez pas trouvé la structure de **X à la question **7-A2)**, utilisez le symbole de ligand suivant pour représenter **X** (**A** et **Z** sont des atomes donneurs).

Diastéréoisomère 1 :
Diastéréoisomère 2 :

Diastéréoisomère 3 :

7-A5) Dans certaines conditions, la réaction décrite par l'**équation 1** conduit à la formation d'un seul diastéréoisomère de **Y**. Sachant que les structures de **Y** sont « figées » (pas de mouvement intramoléculaire) et que le spectre de RMN ^{1}H de **Y** dans $CDCl_3$ montre quatre singulets à δ = 1,25 ; 1,30 ; 1,66 et 1,72 correspondant aux groupements *tert*-butyl, dessiner la structure du seul diastéréoisomère possible de **Y**.

(Il n'est pas nécessaire de dessiner la structure complète du ligand. Identifier les atomes donneurs impliqués dans la coordination et représenter la structure générale entre les atomes donneurs comme indiqué en **7-A4)**).

Problème 8

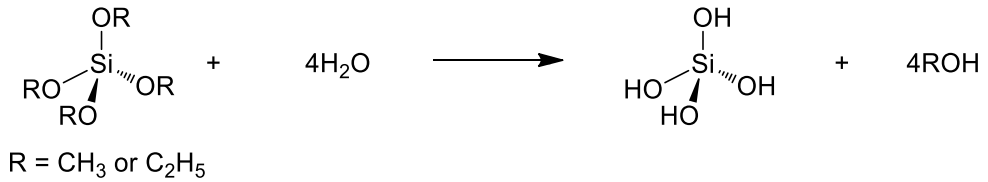
5 % du total

Problème 8	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	6	5.5	3	4	1.5	20
Note						

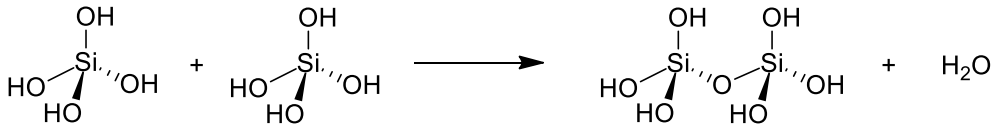
Problème 8 : Surfons sur la silice

La silice existe sous diverses formes, amorphe et cristalline par exemple. La silice peut être synthétisée *via* un procédé sol-gel en utilisant des alcoolates de silicium comme le tétraméthoxysilane (TMOS) et le tétraéthoxysilane (TEOS), comme détaillé ci-dessous :

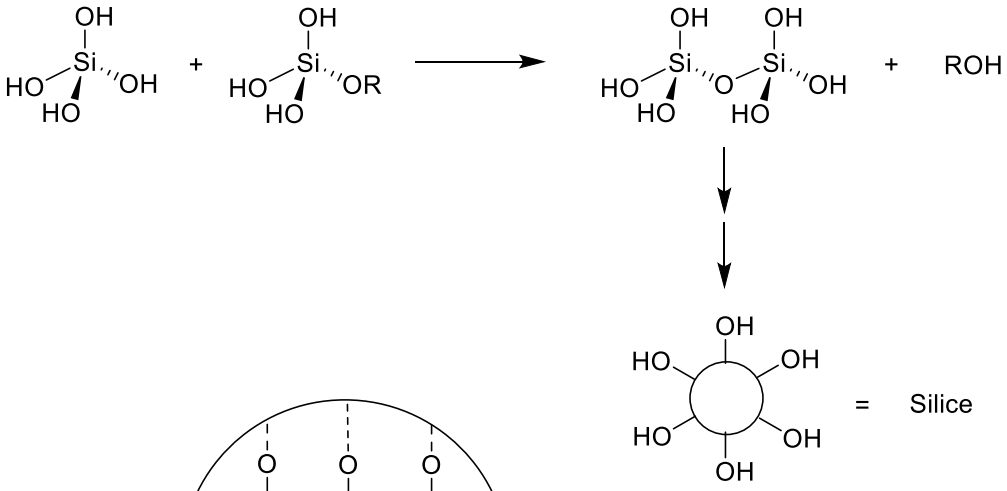
a. Hydrolyse



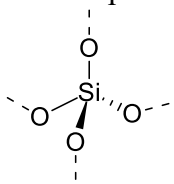
b. Déshydratation



c. Condensation avec libération d'alcool

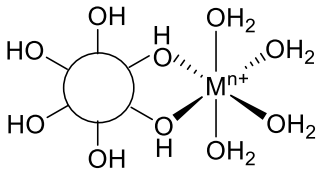


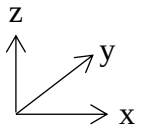
À l'intérieur des particules de silice, tous les atomes de silicium sont liés à quatre atomes d'oxygène, dans un environnement tétraédrique, ce qui donne un réseau tridimensionnel solide. L'environnement du silicium dans la silice est représenté ci-dessous :

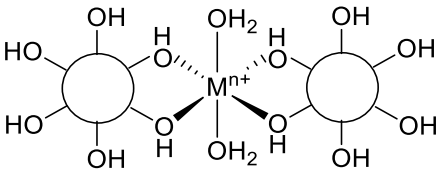


8-A1) Trois environnements (similaires à l'exemple ci-dessus) pour les atomes de silicium sont couramment observés à la **surface** de la silice. **Dessiner** les trois structures des environnements du silicium dans les cadres suivants.

La silice peut être utilisée comme un adsorbant efficace d'ions métalliques dans l'eau. Les structures proposées pour les complexes métal-silice sont :







I **II**

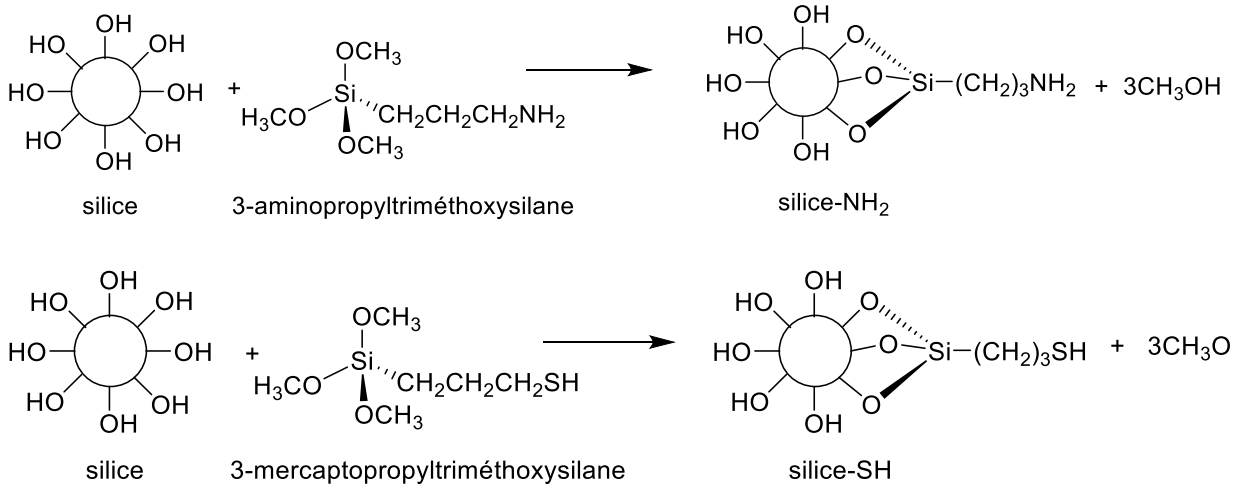
8-A2) Lorsqu'un ion Cu^{2+} est adsorbé, la couleur de la silice passe de blanc à bleu pâle. Le spectre visible montre une large bande d'absorption (avec un épaulement) à λ_{max} = 550 nm. On suppose que l'ion Cu^{2+} peut se lier à la silice et adopter une structure similaire à **II.** Dessiner le diagramme énergétique des orbitales *d* de l'ion Cu^{2+} avec la levée de dégénérescence, en précisant le nom des orbitales *d* dans le complexe et **<u>spécifier</u>** la (les) transition(s) électronique(s) correspondant à l'absorption dans le visible.

Diagramme énergétique avec levée de dégénérescence :

La (les) transition(s) électronique(s) correspondante(s) (donner l'orbitale *d* de basse énergie et celle de haute énergie) :

8-A3) On suppose que les ions des métaux de transition de la première ligne forment avec la silice des complexes analogues à ceux formés avec Cu^{2+}. Quel(s) ion(s) métallique(s) présente(nt) la(les) même(s) transition(s) électronique(s) que Cu^{2+} ? On considèrera des ions métalliques au degré d'oxydation + 2 ou + 3. Remarque : les groupements silanol (Si-OH) et l'eau sont des ligands à champ faible.

Cependant, la silice se lie aléatoirement à divers types d'ions métalliques. Pour augmenter la sélectivité, la surface de la silice a été modifiée en greffant diverses molécules organiques, comme le 3-aminopropyltriméthoxysilane et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane.



8-A4) Lorsque Hg^{2+} se lie uniquement au soufre dans la silice-SH, le complexe **<u>symétrique</u>** de $[Hg(silice\text{-}SH)_2]^{2+}$ se forme. Dessiner la structure de $[Hg(silice\text{-}SH)_2]^{2+}$, spécifier la direction des axes des liaisons et dessiner la levée de dégénérescence des orbitales *d* correspondante. (On pourra utiliser R-SH au lieu de dessiner toute la structure de la silice-SH).

Structure :

Diagramme énergétique avec levée de dégénérescence des orbitales *d* :

8-A5) Pour chacune des propositions suivantes, indiquer si elle est vraie ou fausse :

a) Des transitions *d-d* sont observées dans $[(Hg(silice\text{-}SH)_x)]^{2+}$

☐ Vrai ☐ Faux

b) Puisqu'il a une géométrie similaire, on s'attend à ce que $[(Cu(silice\text{-}NH_2)_x]^{2+}$ ait une couleur similaire à celle des complexes cuivre(II)-amine.

☐ Vrai ☐ Faux

c) Dans les spectres d'absorption visible, le λ_{max} de $[(Cu(silice\text{-}NH_2)_x]^{2+}$ est plus grand que celui de $[(Cu(silice\text{-}OH)_x]^{2+}$.

☐ Vrai ☐ Faux

Problème 9

6 % du total des points

Problème 9	A			Total
	A1	A2	A3	
Total	6	6	11	23
Note				

Problème 9 : Plongeon dans l'inconnu

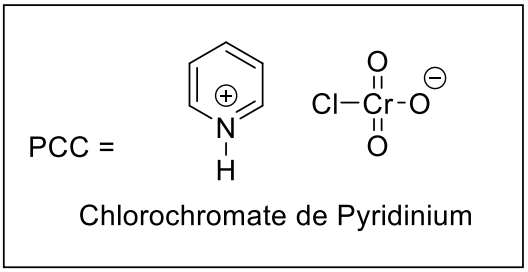
9-A1) Le composé organique **A** est **chiral** ; il est constitué de seulement 3 éléments chimiques et possède une masse molaire (M) de 149 $g \cdot mol^{-1}$ (arrondie à l'unité).

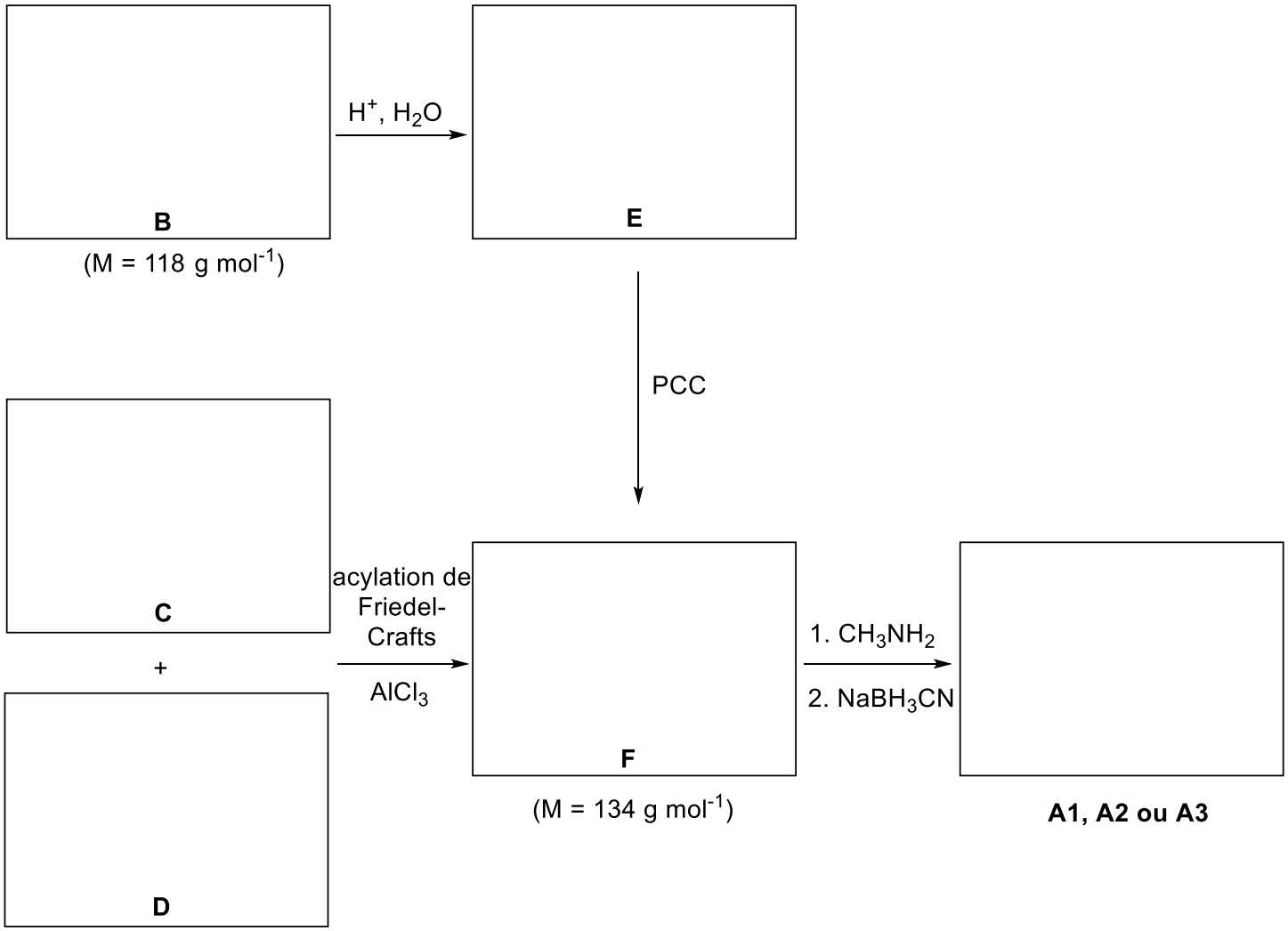
Le spectre de RMN ^{1}H du composé **A** présente, entre autres, trois types de protons aromatiques. Le spectre de RMN ^{13}C, quant à lui, présente 8 signaux dont 4 sont situés entre 120 et 140 ppm.

Le composé **A** peut être synthétisé en deux étapes : un composé carbonylé réagit avec la méthylamine ; le produit formé est ensuite soumis à l'action de $NaBH_3CN$. Écrire toutes les structures possibles pour le composé **A**, **stéréoisomères exclus**. Il n'est pas nécessaire de préciser la stéréochimie.

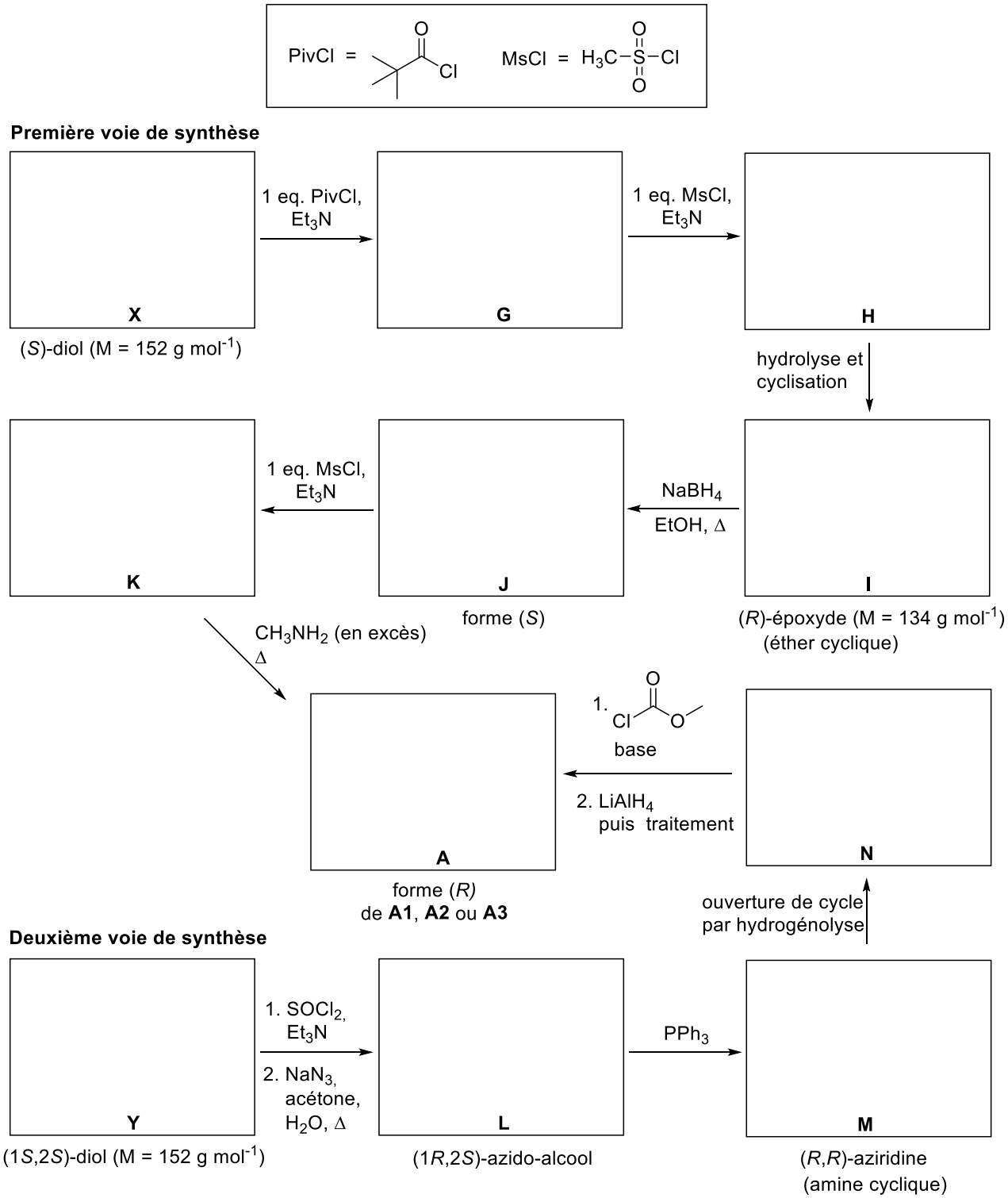
A1	**A2**	**A3**

9-A2) Un des isomères de position du composé **A** (parmi **A1**, **A2** ou **A3**) peut être synthétisé à partir du composé **B** ou des composés **C** et **D** suivant le schéma réactionnel ci-dessous. Dessiner les structures des composés **B** à **F** et l'isomère de position du composé **A** obtenu.





9-A3) Le composé **A,** sous la forme (*R*) d'une des structures **A1** à **A3**, peut être préparé à partir des diols vicinaux **X** et **Y** selon le schéma ci-dessous. Ces deux diols sont des isomères de position et chacun contient un carbone de moins que le composé **A**. Dessiner la structure des composés **G** à **N**, **X**, **Y** et celle du stéréoisomère (*R*) du composé **A**. Préciser la stéréochimie de tous les composés.



Problème 10

7 % du total des points

Problème 10	A	B		Total
	A1	B1	B2	
Total	20.5	4	5.5	30
Note				

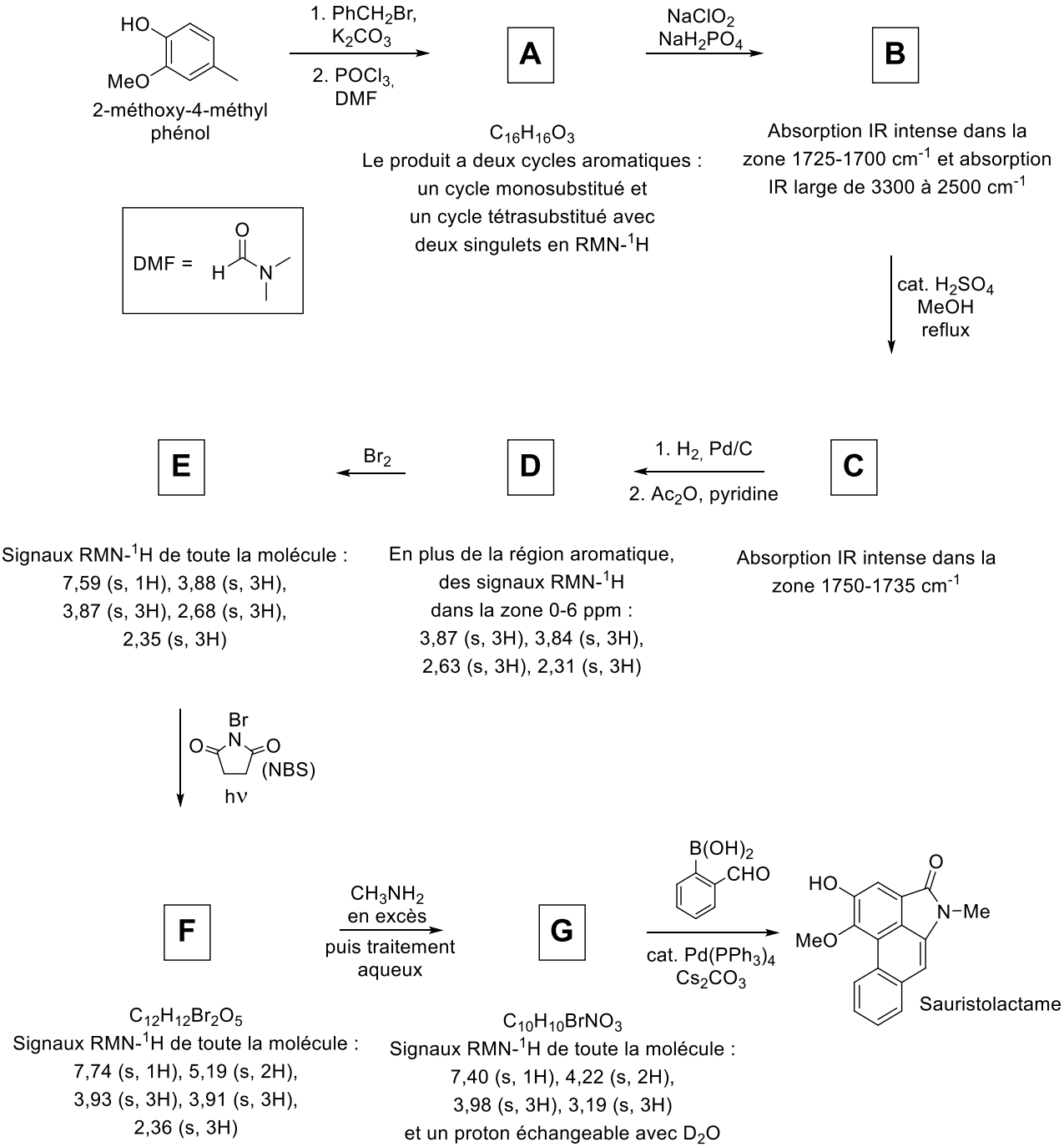
Problème 10 : Synthèse totale d'alcaloïdes

Les alcaloïdes désignent une famille de molécules naturelles qui contiennent de l'azote. Leur complexité structurale et leurs activités biologiques puissantes ont attiré l'attention. Deux exemples représentatifs d'alcaloïdes, le sauristolactame et la pancratistatine, sont étudiés dans les questions suivantes.

Partie A

Le sauristolactame possède une excellente cytotoxicité contre diverses lignées de cellules cancéreuses. Il pourrait être préparé en suivant la séquence de synthèse ci-dessous. (Les spectres de RMN-^{1}H ont été enregistrés dans $CDCl_3$ à 300 MHz.)

10-A1) Dessiner les structures des molécules **A à G** décrites dans la séquence. Donner vos réponses dans les cadres vides sur la page suivante.

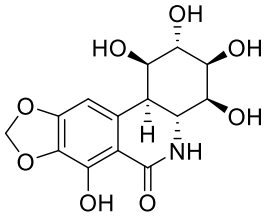


Les structures de **A** à **G**.

A	**B**
C	**D**
E	**F**
G	

Partie B

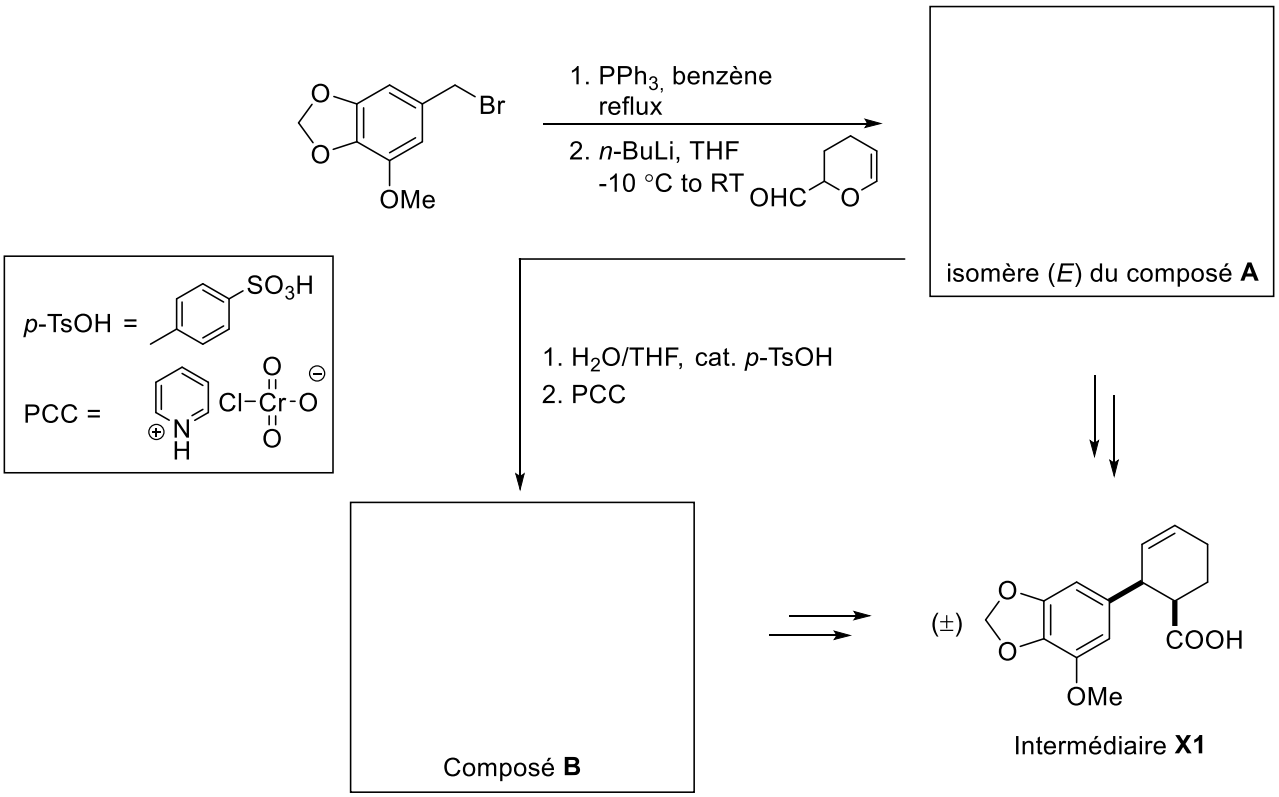
Isolée d'une plante originaire d'Hawaï, le lys araignée, la pancratistatine montre, *in vitro* et *in vivo*, une puissante activité inhibitrice de la croissance des cellules cancéreuses, en plus de son excellente activité antivirale.



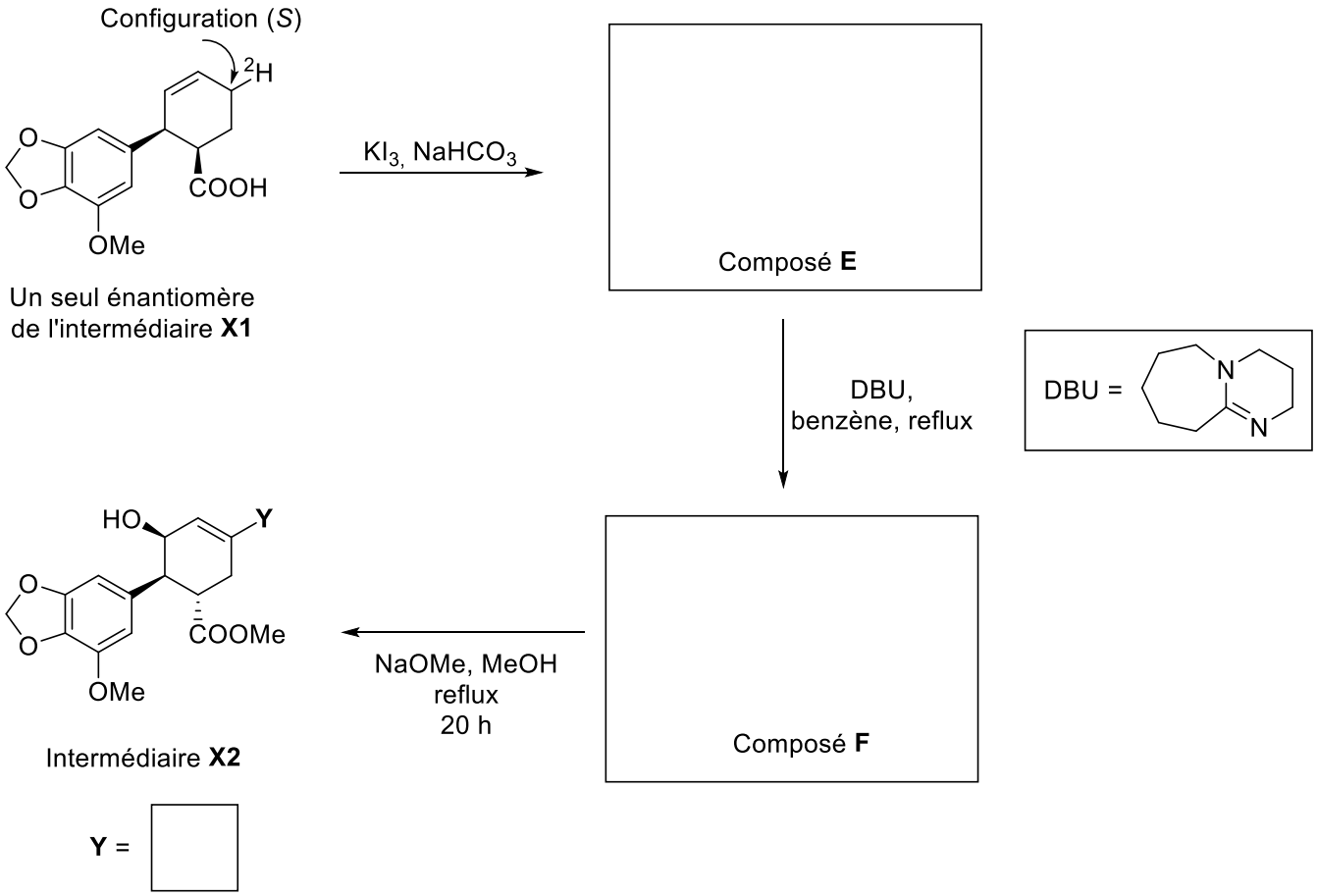
Pancratistatine A

La pancratistatine a pu être synthétisée avec succès via les intermédiaires **X1** et **X2**. La synthèse de ces intermédiaires est décrite dans les schémas suivants.

10-B1) Dessiner les structures de **A** et **B**.



10-B2) L'intermédiaire **X1** (un seul énantiomère dont la stéréochimie est donnée) est marqué avec du deutérium, dans la configuration indiquée ci-dessous. Représenter la forme chaise du composé **E** et la structure du composé **F** avec sa stéréochimie. **Y** est-il un proton (^1H) ou un deutérium (^2H) ?



Problème 11

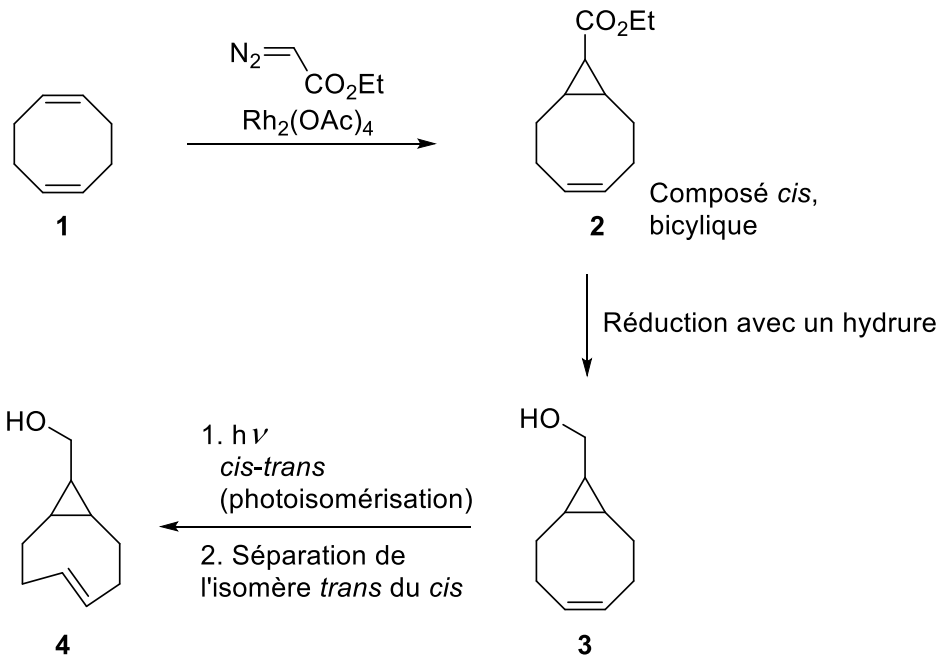
2 % du total des points

Problème 11	A		Total
	A1	A2	
Total	10	2	12
Note			

<u>Problème 11 : Un peu de souplesse</u>

Le *trans*-cyclooctène présente un plan chiral et une haute barrière énergétique à franchir pour sa racémisation. Avec sa double liaison tordue, la molécule présente une réactivité particulière dans le cadre des réactions de cycloaddition.

En 2011, l'équipe de Fox a développé une voie de synthèse photochimique servant à préparer différents dérivés du *trans*-cyclooctène. Cette voie de synthèse non stéréocontrôlée est décrite dans le schéma réactionnel ci-dessous.



11-A1) Dessiner tous les stéréoisomères possibles du composé **3** qui pourraient être obtenus par réduction du composé **2**. Il n'est pas nécessaire de donner les configurations *R,S*.

11-A2) Si l'un des stéréoisomères du composé **3** est transformé en composé **4**, combien de stéréoisomères différents du composé **4** seront-ils obtenus ?

Nombre de stéréoisomères possibles du composé **4** :

S'il y a plus d'un stéréoisomère, est-il possible de les séparer par chromatographie achirale ?

○ Oui ○ Non