SESSION 2017-2018

CORRIGE

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - OPTION PC

CHIMIE Jeudi 21 juin 2018 / 10 h - 13 h

N.B.: le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de quatre exercices ou problèmes qui sont tous indépendants, et qui peuvent être traités dans n'importe quel ordre.

Dans chaque exercice ou problème, il y a des parties indépendantes (notamment dans le sujte de chimie organique).

Toutes les données utiles sont disponibles dans chacun des problèmes.

Il n'est pas question de tout traiter pour rendre une copie convenable.

Respectez la numérotation des questions, mettez en évidence clairement vos résultats.

Bon travail, pendant ces trois heures.

PROBLÈME 1 / atomistique et cristallographie [30 min] Autour du radical hydroxyle CCP PC 2016

Présentation générale

Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B:

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :

$$A-B \rightarrow A^+ + | B^-$$

- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :

$$A-B \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$$

Dans les notations A' et B', le point "' représente l'électron célibataire porté par chaque radical

Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Etant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol⁻¹, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

Q1) Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

 $0:1s^2 2s^2 2p^4$

 $H:1s^1$

Les OA 2s et 2p contiennent les électrons de valence de O et l'OA 1s celui de H.

Orbitale 2s : n = 2; l = 0 et $m_l = 0$

Orbitale $2p : n = 2 ; l = 1 \text{ et } m_l = -1 ; 0 \text{ et } 1$

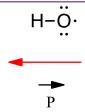
Orbitale 1s : n = 1; l = 0 et $m_l = 0$

Q2) Écrire la structure de Lewis de HO• en plaçant l'électron seul sur l'atome d'oxygène.

Il faut répartir 6 + 1 = 7 électrons de valence, soit 3 doublets et un électron seul :

L'électron célibataire est forcément porté par l'atome d'oxygène car la règle du duet (donc 2 électrons) doit être vérifiée par H.

Q3) Le moment dipolaire de HO[•] a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, 1 D = 3,34 x 10⁻³⁰ C.m). Dessiner le moment dipolaire en justifiant son sens.



l'atome d'oxygène est plus électronégatif et porte une charge partielle $\delta-$, l'atome d'hydrogène porte une charge $\delta+$.

Q4) Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV). D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO en phase gazeuse ?

Développons tous les calculs :

 $7,75 \text{ eV} = 7,75 \text{ x } 1,6.10^{-19} \text{ J} = 1,24.10^{-18} \text{ J}$

Et cette énergie ϵ est celle des photons de la radiation de longueur d'onde λ telle que :

$$\varepsilon = \frac{h.c}{\lambda}$$

$$1,24. \, 10^{-18} = \frac{6,62. \, 10^{-34}. \, 3. \, 10^{-8}}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{6,62. \, 10^{-34}. \, 3. \, 10^{8}}{1,24. \, 10^{-18}}$$

 $\lambda = 1,60.10^{-7} \text{ m}$

 $\lambda = 160.10^{-9} \,\mathrm{m}$

 $\lambda = 160 \text{ nm}$

C'est une longueur d'onde appartenant au domaine des UV.

Partie II. Réactivité du radical hydroxyle en milieu biologique

Le dioxygène, O_2 , composé indispensable aux organismes aérobies, subit *in vivo* une réduction tétravalente qui implique un échange global de quatre électrons et qui conduit à la formation d'eau. En réalité, ces quatre électrons ne sont pas échangés simultanément, mais lors de quatre étapes monoélectroniques successives :

- réduction de O_2 en anion radical superoxyde, $O_2^{\bullet-}$; (i)

- réduction de O₂ • en peroxyde d'hydrogène, H₂O₂; (ii)

- réduction de H₂O₂ en eau, H₂O, avec production de radical hydroxyle, HO•; (iii)

- réduction de HO[•] en eau, H₂O. (iv)

La métabolisation de O_2 fait donc intervenir des espèces radicalaires très réactives : les radicaux hydroxyle et superoxyde, tout comme d'ailleurs leurs espèces acido-basiques conjuguées.

Q5) Écrire les quatre demi-équations électroniques (étapes (*i*) à (*iv*)) dans le sens de la réduction. En déduire la demi-équation de réduction globale (réaction (*v*)) impliquant le couple redox O₂/H₂O. On veillera à équilibrer l'ensemble des demi-équations redox à l'aide des ions H⁺ et des molécules H₂O.

$$(i): \mathbf{0}_2 + \mathbf{1} e^- = \mathbf{0}_2^ (ii): \mathbf{0}_2^- + \mathbf{1} e^- + \mathbf{2} \mathbf{H}^+ = \mathbf{H}_2 \mathbf{0}_2$$
 $(iii): \mathbf{H}_2 \mathbf{0}_2 + \mathbf{1} e^- + \mathbf{1} \mathbf{H}^+ = \mathbf{H}_2 \mathbf{0} + \mathbf{H} \mathbf{0}^ (iv): \mathbf{H} \mathbf{0}^- + \mathbf{1} e^- + \mathbf{1} \mathbf{H}^+ = \mathbf{H}_2 \mathbf{0}$

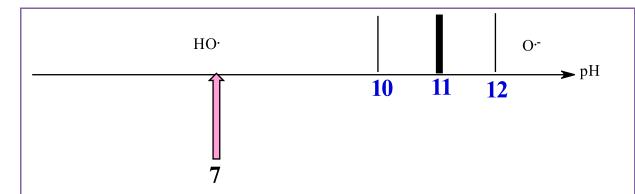
Ainsi:

$$(i) = (i) + (ii) + (iii) + (iv) : O_2 + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O$$

Q6) En milieu alcalin, HO• est transformé en sa base conjuguée O•-. Écrire, dans le sens de la dissociation de l'acide, la réaction caractéristique du couple acido-basique HO•/O•- en solution aqueuse. Justifier quantitativement qu'il est raisonnable de négliger *in vivo*, à 298 K et à pH = 7, la présence de O•-.

$$HO^{\cdot} = H^+ + O^{\cdot-}$$

Si l'on représente le diagramme de prédominance des deux formes de ce coupla acide/base :



On remarque qu'à pH = 7, la forme $\mathbf{0}$ - qui ne sera vraiment présente en quantité non négligeable qu'à partir de pH = 10,9.

A pH = 7:

$$pH = pKa + Log\left(\frac{[O^{-}]}{[HO^{-}]}\right)$$

$$7 = 11,9 + Log\left(\frac{[O^{-}]}{[HO^{-}]}\right)$$

Ce qui conduit à :

$$\frac{[0^{-}]}{[H0^{-}]} = 10^{-4.9} \ll 1$$

Nous voyons bien que la concentration de la base est très très négligeable devant celle de l'acide.

Partie III. Production du radical hydroxyle en photocatalyse

Q7) Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule CeO₂, est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur puisqu'il absorbe fortement les radiations UV. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans CeO₂. Justifier de la stabilité de ce nombre d'oxydation en explicitant la configuration électronique externe de l'atome de cérium. À quel bloc appartient le cérium ?

Nous pouvons écrire la configuration électronique du cérium :

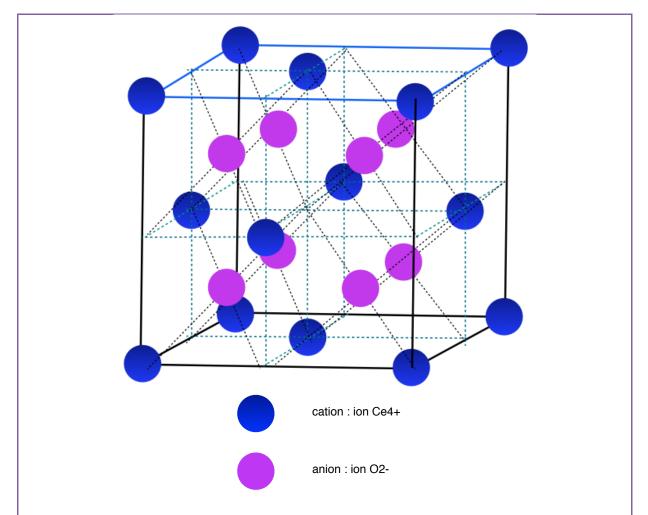
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$

dans CeO₂, le nombre d'oxydation de Ce est + IV; il se justifie par la perte des 4 électrons de valence de l'atome de cérium.

Le cérium appartient au bloc f car la dernière sous-couche qui accueille des électrons est la sous-couche 4f.

Le cérium appartient à la famille des terres rares.

Q8) La cérine, CeO₂, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂): les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier.



Chaque ion O²⁻ est dans un site tétraédrique, donc il a 4 plus proches voisins Ce⁴⁺. Chaque ion Ce⁴⁺ est au sommet d'un cube, et donc au centre de 8 petits cubes d'arête a/2 dont les centres sont occupés par des ions O²⁻.

Conclusion: $Ce^{4+} / O^{2-} = [8] et O^{2-} / Ce^{4+} = [4]$

Q9) Calculer la masse volumique (en kg.m⁻³) de cet oxyde sachant que la longueur, a, de l'arête de la maille vaut 0,541 nm.

Calculons la population de la maille :

Dans une maille, il y a 8x1/8 + 6x1/2 ions Ce^{4+} soit **4 ions Ce^{4+}**. Dans cette maille, il y a aussi 8 ions O^{2-} soit **8 ions O^{2-} par maille**.

La masse volumique est égale au rapport de la masse de la maille sur le volume de la maille, nous avons :

Commençons donc par exprimer la masse volumique :

$$\rho_{CeO2} = \frac{8.M_{CeO2}}{N.a^3}$$

Application numérique :

$$\rho_{CeO2} = \frac{8.\,\mathrm{M}(0) + 4.\,\mathrm{M}(\mathrm{Ce})}{N.\,(a)^3}$$

$$\rho_{\textit{CeO2}} = \frac{8x16, 0.10^{-3} + 4x140, 1.10^{-3}}{6, 02.10^{23}. (0, 541.10^{-9})^3}$$

$$\rho_{CeO2} = 7 \ 222 \ kg. m^{-3}$$

La masse molaire de la cérine est : $M = 7,22.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

EXERCICE 1 / cinétique [30 min] Synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone CCP PC 2018

Document 1 - Synthèse du phosgène

Le phosgène est un composé inorganique de formule COCl₂. Gazeux à une température de 20 °C sous pression atmosphérique, ce composé toxique a été utilisé comme arme chimique. Le phosgène est aujourd'hui majoritairement employé dans la production de polymères, dont les polyuréthanes et les polycarbonates. Il est aussi utilisé pour produire des isocyanates et des chlorures d'acyle destinés aux industries pharmaceutiques et à la fabrication des détergents et des pesticides.

Le phosgène est produit industriellement par l'introduction de dichlore et de monoxyde de carbone gazeux sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire à 250 °C; le monoxyde de carbone est introduit en excès afin que le gaz obtenu en sortie de réacteur contienne une quantité infime de dichlore, ce dernier interférant avec le phosgène vis-à-vis des applications citées précédemment. La réaction se produisant

dans le réacteur est la suivante :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} = COCl_{2(g)}$$
.

L'expérience montre que cette réaction admet un ordre non classique et que sa vitesse a pour expression $v = k[CO]^a[Cl_2]^b$. Afin de déterminer les ordres partiels a et b, on réalise deux séries d'expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle en phosgène au cours du temps dans une enceinte de volume V maintenu constant, à température T constante :

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 4,0.10^2$ mmHg et $P(CO)_0 = 4,0$ mmHg							
t (min)	0	14,3	34,5	69,1	∞		
P(COCl ₂) (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0		

Expérience 2 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 1,6.10^3$ mmHg et $P(CO)_0 = 4,0$ mmHg							
t (min)	0	1,8	4,3	8,6	8		
P(COCl ₂) (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0		

Rem : le « mmHg » est une unité de mesure qui n'est plus très utilisée. Sachez, à titre UNIQUEMENT informatif que « 760 mmHg » correspond à une pression égale à 1 bar. *Ne faites aucune conversion, c'est absolument inutile.*

Q10) Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[CO]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits.

Il y a ici une réaction qui admet un ordre partiel **a** par rapport à C0 et **b** par rapport à Cl_2 . $\mathbf{v} = \mathbf{k} \cdot [\mathbf{C}l_2]^{\mathbf{b}} \cdot [\mathbf{CO}]^{\mathbf{a}}$.

Il faut remarquer tout de suite que la concentration de Cl₂ est initialement beaucoup plus grande que celle de CO car la pression partielle est proportionnelle à la quantité de matière. **Donc nous sommes clairement dans une situation de dégénérescence de l'ordre**.

Ainsi:

 $\mathbf{v} = \mathbf{k} \cdot [\mathbf{Cl_2}]^{\mathbf{b}} \cdot [\mathbf{CO}]^{\mathbf{a}} = \mathbf{k} \cdot [\mathbf{Cl_2}]_0^{\mathbf{b}} \cdot [\mathbf{CO}]^{\mathbf{a}}$ où $[\mathbf{Cl_2}]_0$ désigne la concentration initiale du dichlore.

Ainsi écrite : $v = k' \cdot [CO]^a$ où k' est la constante de vitesse apparente : $k' = k \cdot [Cl_2]_0^b$.

Rem : si les gaz sont parfaits, ils obéissent à l'équation d'état P.V = n.RT D'où l'on tire :

P = [A]RT [A] désignant la concentration de A.

Q11) Soit une réaction d'équation $A \rightarrow B$ d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k. Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demiréaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k, puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif A (limitant dans le cas général mais il est ici tout seul) a disparu. En $t_{1/2}$, il reste donc la moitié de A.

Le temps de trois-quarts-réaction est le temps au bout duquel les 3/4 du réactif A (limitant dans le cas général mais il est ici tout seul) ont disparu. En $t_{3/4}$, il ne reste donc plus que $\frac{1}{4}$ de A.

Alors:

Commençons par rappeler ce que nous obtenons dans le cas d'une réaction d'ordre 1

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

Séparons les variables :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$$

Et intégrons :

$$-\int_{[DMPS]_0}^{[DMPS]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$Ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot t$$

Soit:

$$t_{1/2} t_{3/4}$$

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 [A] = \frac{1}{4}[A]_0$$

$$Ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -k \cdot t_{1/2} Ln\left(\frac{\frac{1}{4}[A]_0}{[A]_0}\right) = -k \cdot t_{3/4}$$

$$Ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k \cdot t_{1/2} Ln\left(\frac{1}{4}\right) = -k \cdot t_{3/4}$$

$$Ln(2) = k \cdot t_{1/2} Ln(4) = k \cdot t_{3/4}$$

Ainsi:

$$t_{1/2} = rac{Ln(2)}{k}$$
 $t_{3/4} = rac{Ln(4)}{k}$ $t_{3/4} = rac{Ln(2^2)}{k}$ $t_{3/4} = 2 rac{Ln(2)}{k}$

Nous remarquons ainsi que:

$$t_{3/4} = 2 t_{1/2}$$

Ainsi, le temps de ¾ de réaction est le double du temps de ½ réaction.

Cela veut dire aussi qu'il faut le même temps pour consommer à chaque fois la moitié d'une quantité donnée.

Q12) Déterminer l'ordre partiel *a* en exploitant les données expérimentales sans calcul.

D'près l'équation de la réaction, « CO qui disparaît se retrouve dans COCl2 qui apparaît » donc nous pouvons écrire que à chaque instant t :

$$n(CO) + n(COCl_2) = n(CO)_0$$

en multipliant tout par RT/V, nous avons donc :

$$P(CO) + P(COCl_2) = P(CO)_0$$

Reprenons le tableau de l'expérience 1 et renseignons une ligne supplémentaire :

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs							
$P(Cl_2)_0 = 4.0.10^2$ mmHg et $P(CO)_0 = 4.0$ mmHg							
t (min)	0	14,3	34,5	69,1	8		
P(COCl ₂) (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0		
P(CO)	4	3,0	2,0	1,0	0		

On remarque pour passer de 4 à 2 (pression partielle), il faut 34,5 minutes, et pour

passer de **2 à 1**, il faut aussi 34,6 min, soit donc le même temps.

On peut dire aussi que pour que la moitié de CO disparaisse (passer de « 4 à 2 »), il faut 34,5 min et pour que les 3/4 de CO disparaissent (passer de « 4 à 1 »), il faut 69,1 min soit 2 fois 34,5 min.

CONCLUSION: l'ordre partiel a de la réaction vaut a = 1.

Rem : cela est bien confirmé par la seconde expérience car le temps de demi-réaction vaut 3,4 min et celui de trois-quarts réaction vaut 2 fois plus, soit 8,6 min.

Q13) Déterminer l'ordre partiel **b** à partir des valeurs expérimentales.

De l'expérience 1, on en déduit que :

$$k_{app,1} = \frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},1}} = k. ([Cl_2]_{0,1})^b$$

De l'expérience 2, on en déduit que :

$$k_{app,2} = \frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},2}} = k. ([Cl_2]_{0,2})^b$$

Soit:

$$k_{app,1} = \frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},1}} = k. \left(\left(\frac{P(Cl_2)}{RT} \right)_{0,1} \right)^b$$
$$k_{app,2} = \frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},2}} = k. \left(\left(\frac{P(Cl_2)}{RT} \right)_{0,2} \right)^b$$

D'où:

$$\frac{k_{app,1}}{k_{app,2}} = \frac{\frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},1}}}{\frac{Ln(2)}{t_{\frac{1}{2},2}}} = \frac{k.\left(\left(\frac{P(Cl_2)}{RT}\right)_{0,1}\right)^b}{k.\left(\left(\frac{P(Cl_2)}{RT}\right)_{0,2}\right)^b}$$

soit:

$$\frac{t_{\frac{1}{2},2}}{t_{\frac{1}{2},1}} = \left(\frac{(P(Cl_2))_{0,1}}{(P(Cl_2))_{0,2}}\right)^b$$

On calcule *b* aisément après passage au logarithme :

$$Ln\left(\frac{t_{\frac{1}{2},2}}{t_{\frac{1}{2},1}}\right) = b.Ln\left(\frac{(P(Cl_2))_{0,1}}{(P(Cl_2))_{0,2}}\right)$$

A.N:

$$Ln\left(\frac{4,3}{34,5}\right) = b.Ln\left(\frac{400}{1600}\right)$$

on en déduit b : b = 1,5

Conclusion: l'ordre partiel b vaut 3/2.

Ainsi:

$$v = k. [CO]^{1} [Cl_{2}]^{3/2}$$

L'ordre global de la réaction vaut donc 5/2.

Il ne faut pas être surpris mais au contraire assez confiant sur la justesse de nos résultats car l'auteur disait bien : « cette réaction admet un ordre non classique ». Nous, nous dirions qu'elle n'obéit pas à la loi de Van't Hoff.

Q14) Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique.

Le texte l'indique : avec ce réactif en excès, on s'assure de consommer tout le dichlore, gaz très toxique.

PROBLÈME 2 / oxydo-réduction et titrages [60 min] Utilisations du bore Mines-Ponts PC 2012

Ce problème traite de différents aspects de la **chimie du bore et de ses dérivés**. La première partie concerne l'élément bore et ses voisins dans la classification périodique. Les deuxième, troisième et quatrième parties s'intéressent à la structure cristalline et à l'élaboration des nitrures de bore. Les trois parties suivantes étudient les propriétés chimiques de trois dérivés de l'élément bore : l'acide borique, le borohydrure de sodium et le borax.

Ces différentes parties sont assez largement indépendantes les unes des autres.

Le bore, découvert en 1808 par **Sir H. Davy**, est un métalloïde noir, brillant et dur. Voici la présentation d'un dérivé du bore, le tétrahydroroborate de soldium, extraite d'un article de L'Actualité Chimique (mars $2007 - n^{\circ} 306$).

Le bore, premier élément du 3^e groupe de la classification périodique, est un semi-métal qui forme des liaisons covalentes. Il tire son nom du borax (mot venant du persan), substance connue dès l'Antiquité. A l'état naturel, il est présent sous forme de composés oxygénés, les borates. Ses principaux composés sont oxygénés (borates ou oxydes de bore), carbonés (carboranes ou boranes carbonés) ou hydrogénés (boranes ou hydrures de bore).

Les hydrures de bore sont un groupe de composés fortement hydrogénés et, c'est cette particularité qui est intéressante. Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ (*figure 3*) contient 10,6 % en masse d'hydrogène. Ce composé est principalement utilisé comme réducteur et agent hydrogénant dans les synthèses de composés organiques et comme agent de blanchiment dans l'industrie du papier. L'ion borohydrure BH_4^- est instable dans l'eau, s'hydrolysant

A- Le bore (numéro atomique Z = 5) et ses voisins.

Q15) Donner la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental. En déduire les degrés d'oxydation stables du bore.

B : Z = 5 a pour configuration électronique fondamentale : $1s^2 2s^2 2p^1$

Il peut céder 1 ou 3 électrons de valence : ses nombres d'oxydation stables sont +I et + III.

Q16) Dans l'article, le bore est présenté comme le « *premier élément du 3*^{ème} groupe de la classification périodique ». Placer le bore dans la classification et en déduire une autre formulation, plus rigoureuse, de cette affirmation.

Le bore est le premier élément du bloc p de la classification : **colonne 13** et **période 2**.

C - Le bore dans les piles à combustibles sous la forme NH₄.

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate ($B(OCH_3)_3$) et l'hydrure de sodium (NaH) vers 260°C. En solution, il est dissocié en ions BH_4^- et Na^+ .

Par ailleurs, on peut lire sur le site velosetvtt.com:

Grâce à une étroite collaboration entre des entreprises françaises, les amateurs de deux roues pourront apprécier le plaisir de rouler sur un vélo à hydrogène d'ici 2016.



Le texte dit:

« Dans un souci de sécurité, l'hydrogène n'existe pas tel quel dans la cartouche. Celui-ci se forme en effet par la réaction de l'eau au borohydrure de sodium (NaBH₄) une fois que la pile est sollicitée pour fournir de l'électricité au moteur »

Q17) Ecrire la réaction d'oxydoréduction décrite sachant que l'eau est réduite en dihydrogène H₂ et BH₄ oxydé en BO₂.

```
BH_{4^{-}} + 2 H_{2}O = BO_{2^{-}} + 8 H^{+} + 8 e^{-}
2 H_{2}O + 2 e^{-} = H_{2(g)} + 2 HO^{-}
ou:
2 H^{+} + 2 e^{-} = H_{2(g)}
Ainsi le bilan est la réaction d'équation:
BH_{4^{-}} + 2 H_{2}O = BO_{2^{-}} + 8 H^{+} + 8 e^{-}
8 H^{+} + 8 e^{-} = 4 H_{2(g)}
BH_{4^{-}} + 2 H_{2}O = BO_{2^{-}} + 4 H_{2(g)}
```

D – Les catalyseurs pour l'oxydation de BH₄.

Divers catalyseurs supportant la réaction d'oxydation de BH₄ sont étudiés. Parmi ceux-ci, citons le palladium.

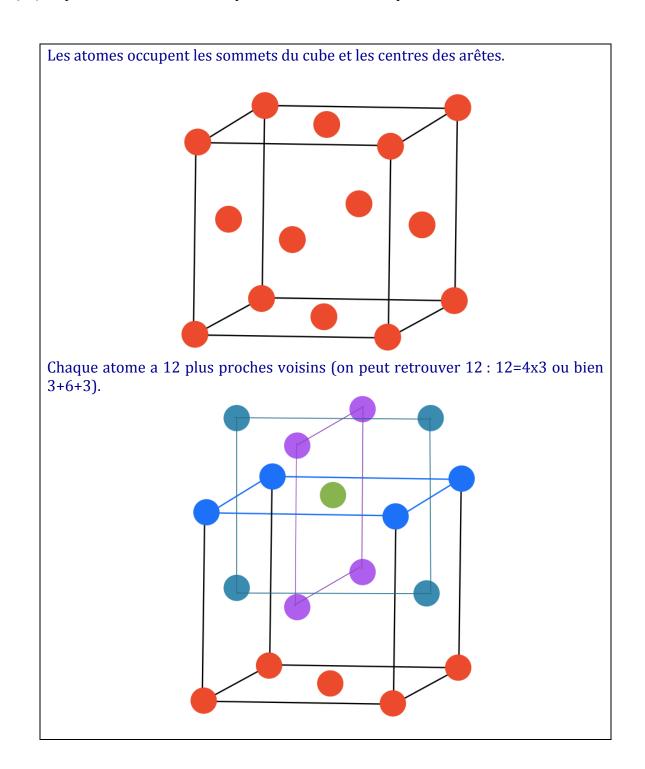
Le palladium métallique

Le palladium est un élément chimique faisant partie des platinoïdes. Son numéro atomique est Z = 46. Il s'agit d'un métal noble dont l'utilisation majeure aujourd'hui concerne les convertisseurs catalytiques.

Une consultation de Wikipédia donne ces indications concernant le palladium métallique :

« Le palladium appartient au groupe 10 du tableau périodique des éléments mais il possède une configuration très atypique de ses couches électroniques périphériques par rapport au reste des éléments du groupe mais aussi par rapport à tous les autres éléments. Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Il est le moins dense des éléments du groupe du platine (ruthénium, rhodium, osmium, iridium et platine). Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. [...] Ce métal possède la capacité rare d'absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante. Rayon atomique : 140 pm; structure cristalline : cubique à faces centrées. »

Q18) Représenter la structure cubique à faces centrées. Indiquer la coordinence d'un atome.



Q19) A partir de ces indications du site (et des données de la fin de ce problème), évaluer la masse volumique du palladium ; Commenter le résultat.

$$\mu_{Pd} = \frac{4.\,M_{Pd}}{N_A a^3} = \frac{4.\,(106,4).\,10^{-3}}{6,02.\,10^{23}.\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\,140.10^{-12}\right)^3}\,kg.\,m^{-3}$$

car la tangence entre les atomes a lieu suivant la diagonale d'uneface.

$$\mu_{Pd} = 11, 4. 10^3 \, kg \, m^{-3}$$

Q20) Calculer la masse de dihydrogène qui peut être absorbée par 1 kg de palladium à la température ambiante.

Le palladium peut stocker 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante.

Calculons le volume et la masse d'une maille de palladium :

$$V_{\text{maille}} = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{2}}140.10^{-12}\right)^3 = 6.2.10^{-29} \text{ m}^3$$

La masse de la maille est $m_{maille} = \mu_{Pd}$. $V_{maille} = 7,07.10^{-25}$ kg

La maille peut fixer 900 fois son volume doit V_{tot} = 900. V_{maille} = 5,6.10-26 m³. Ainsi, 7,07.10-25 kg de Pd fixe 5,6.10-26 m³.

Donc 1kg = 1000 g de Pd fixe (5,6. 10^{-26} /7,07. 10^{-25}) m³ de H₂. Soit : 0,08 m³ de H₂.

Soit De l'équation d'état des gaz parfaits, nous calculons la quantité de amtière de dihydrogène : $n_{\rm H2}$ = 1.10⁵. 0,08/8,31.298 = 3,23 mol.

Soit: 1 kg de Pd peut stocker 6,46 g.

E - Le borohydrure de sodium, son titrage par iodométrie.

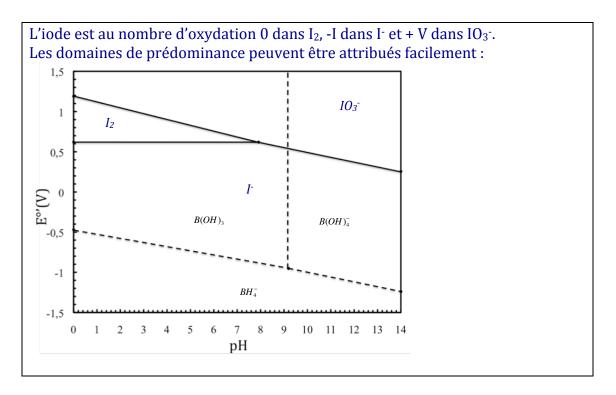
Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. En chimie organique, sa réactivité plus faible que l'aluminohydrure de lithium **LiAlH**₄ le rend plus commode d'emploi.

On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium $NaBH_4$.

Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0

mL de soude 0,1 $mol.L^{-1}$ contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium (**KIO**₃ entièrement dissocié dans l'eau). Après 10 min de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude 0,1 $mol.L^{-1}$. On prelève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (**KI**, excès, entièrement dissocié dans l'eau), puis on acidifie à jusqu'à pH = 1 avec **HCl** 2 $mol.L^{-1}$ (acide fort, entièrement dissocié). Le diiode apparu est dosé par du thiosulfate 0,100 $mol.L^{-1}$ jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

Q21) La <u>figure 3</u> donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. La reproduire sommairement et indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes du diagramme E-pH de l'iode : I_{2(aq)}, qui est noté I₂, IO₃⁻ et I⁻.



Q22) Equilibrer les équations bilan des trois réactions redox intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.

Reprenons:

« on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0 mL de soude 0,1 $mol.L^{-1}$ contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium (**KIO**₃ entièrement dissocié dans l'eau). »

D'après le diagramme E-pH, BH_4^- et IO_3^- n'ont aucun domaine de stabilité commun, donc il y a, en milieu basique, une réaction entre eux :

$$BH_{4^{-}} + 4 H_{2}O = B(OH)_{4^{-}} + 8 H^{+} + 8 e^{-}$$
 x3
 $IO_{3^{-}} + 6 H^{+} + 6 e^{-} = I^{-} + 3 H_{2}O$ x4

BILAN:

$3 BH_{4}$ + $4 IO_{3}$ = $3 B(OH)_{4}$ + 4 I

Comme l'on dose les ions BH₄-, les ions IO₃- ont été ajoutés en excès.

Après 10 min de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude 0,1 mol.L-1. On prelève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (KI, excès, entièrement dissocié dans l'eau), puis on acidifie à jusqu'à pH = 1 avec HCl 2 mol.L-1 (acide fort, entièrement dissocié).

On est donc en présence de IO3- en excès, on ajoute I- et on acidifie : on se déplace vers la gauche, et on observe la médiamutation de l'iode :

$$2 IO_{3}^{-} + 12 H^{+} + 10 e^{-} = I_{2} + 6 H_{2}O$$
 x1
 $2 I^{-} = I_{2} + 2 e^{-}$ x5

BILAN: $2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 I^- = 6 I_2 + 6 H_2O$ Soit:

$$IO_3^- + 6 H^+ + 5 I^- = 3 I_2 + 3 H_2O$$

Le diiode apparu est dosé par du thiosulfate 0,100 mol.L⁻¹ jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

On dose de façon tout à fait classique le diiode formé :

$$I_2 + 2 e^- = 2 I^-$$

2 $S_2O_3^{2^-} = S_4O_6^{2^-} + 2 e^-$

BILAN:
$$I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} = S_4 O_6^{2-} + 2 I_1^{-}$$

Exploitons tout ceci désormais:

0,189 g de NaBH₄ contiennent n₀ mol de NaBH₄

La quantité de matière de IO_3^- consommée par la réaction entre IO_3^- et BH_4^- est n_1 telle que :

$$n_1 = \frac{4}{3}n_0$$

Il reste donc $n_2 = 10.10^{-3} - n_1$ mol de $10_{3^{-1}}$

Tout ceci est dans une fiole de 100 mL et on prélève 10 ml soit 1/10ème.

Donc:

La quantité de matière de IO₃- restante et prélevée est

$$n_3 = \frac{n_2}{10} = \frac{10.10^{-3} - n_1}{10} = \frac{10.10^{-3} - \frac{4}{3}n_0}{10}$$

D'après la réaction de médiamutation :

$$n_{I2} = 3. n_3 = 3. \frac{10.10^{-3} - \frac{4}{3}n_0}{10}$$

Et à l'équivalence : $n_{S2O32-} = 2. n_{I2}$

Soit:

$$n_{S2032-} = C.V_E = 2.3. \frac{10.10^{-3} - \frac{4}{3}n_0}{10}$$

$$10.10^{-3} - \frac{4}{3}n_0$$

$$C.V_E = 6.\frac{10.10^{-3} - \frac{4}{3}n_0}{10}$$

$$C.V_E = 6.10^{-3} - 0.8.n_0$$

 $A.N: 0,100 \times 21,0.10^{-3} = 6.10^{-3} - 0,8.n_0:$

 $n_0 = 4.875.10^{-3} \text{ mol}$

soit une masse de NaBH₄ = m_0 = 0,184 g

Q23) Calculer la quantité de matière (en mole) de borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Il y a une masse de NaBH₄ = m_0 = 0,184 g sur les 0,189 g prélevés. La pureté est donc égale à :

0,184/0,189 = 0,9735 Le produit est pur à 97,35 %

PROBLÈME 3 / chimie organique [60 min] Synthèse de l'oséltamivir CCP PC 2016



Présentation générale

L'oséltamivir est un médicament antiviral utilisé pour le traitement et la prévention des grippes A et B. Il est distribué sous la marque Tamiflu® sous la forme d'un phosphate, le phosphate d'oséltamivir. Jusqu'en 2005, celui-ci était produit industriellement à partir de l'acide shikimique extrait de la badiane chinoise (*Illicium verum*), aussi appelée anis étoilé, cultivée dans le sud de la Chine entre Shanghai et la frontière vietnamienne. Depuis, d'autres plantes comme le liquidambar ou le ginkgo se sont révélées être des sources potentielles d'acide shikimique. Le sujet proposé s'intéresse à la synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir obtenu en 13 étapes à partir de l'acide shikimique (schéma 1):

<u>ou</u> Acide phosphorique—(3R,4R,5S)-[4-acétamido-5-amino-3-(1-éthylpropoxy)cyclohex-1-èn-1-yl]carboxylate d'éthyle (1:1)

Schéma 1

Partie I. Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir

La synthèse industrielle de l'oséltamivir débute par la préparation du composé bicyclique 3 obtenu en 3 étapes à partir de l'acide shikimique (schéma 2) :

Schéma 2

Q24) L'acide shikimique est un composé chiral. Justifier cette affirmation et représenter son énantiomère.

L'acide shikimique est un composé chiral car en effet, comme tout composé chiral, il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Il n'est pas superposable car il possède 3 atomes de carbone asymétriques et aucun d'entre eux ne porte les mêmes substituants, il ne donc pas s'agir d'un composé méso.

Dessinons son image dans un miroir plan, c'est à dire son énantiomère.

Lorsqu'on traite l'acide shikimique par OsO_4 , en quantité catalytique, en présence d'un cooxydant stœchiométrique comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , la liaison double C=C est oxydée en diol. On obtient alors un mélange de deux stéréo-isomères **A** et **B**.

Q25) Écrire les deux produits **A** et **B** obtenus. Déterminer le stéréodescripteur de l'atome asymétrique portant le groupe carboxyle (COOH) dans chaque molécule.

Il faut reconnaître la réaction d'oxydation de la double liaison en diol qui conduit à un diol vicinal, et c'est une addition SYN, ce qui signifie que les deux groupes hydroxyle Oh sont fixées du même côté de la double liaison :

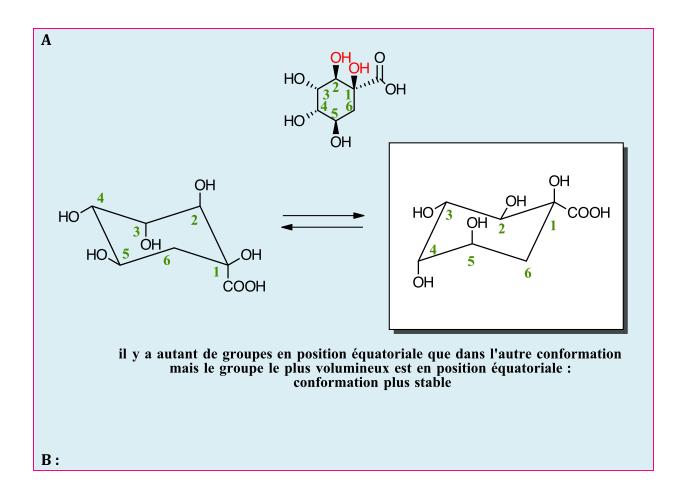
Déterminons les deux stéréodescripteurs en utilisant la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog.

HO, SE OHI HO, SE

Q26) Quelle relation de stéréo-isomérie y a-t-il entre les molécules A et B?

A et B ont 3 carbones asymétriques qui ont la même configuration mais les configurations des deux nouveaux C* créés sont différentes, donc ce sont des diastéréo-isomères.

Q27) Dessiner A et B dans leur conformation chaise la plus stable.



Q28) Le spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique est représenté dans le **document 2**. Pour les deux bandes d'absorption indiquées par les flèches ① et ② sur le **document 2**, proposer une attribution.

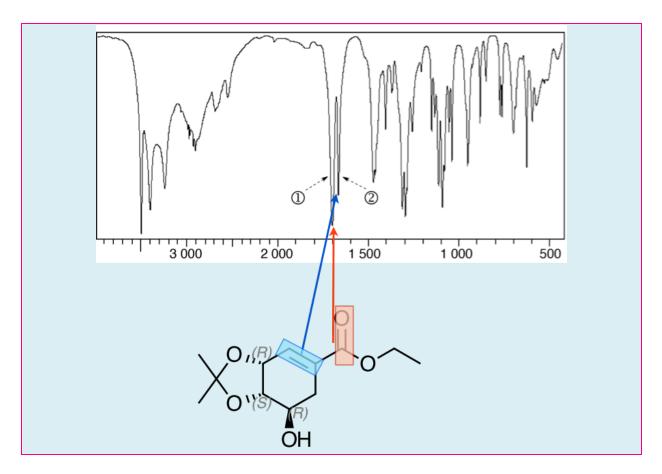
Document 2 - Spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique (v en cm⁻¹)*

La bande ⊕ est située avant 1700 cm⁻¹ et la bande ⊕, moins intense, vers 1650 cm⁻¹.

Il y a dans la molécule un système conjugué π - σ - π :

Attribuons alors les deux bandes :

①: double liaison C=O d'un ester conjugué / intense : 1715-1735 cm⁻¹ ②: double liaison C=C d'un alcène conjugué / moyenne : 1635 – 1650 cm⁻¹



Q29) Dans le chlorure de thionyle, SOCl₂, l'atome de soufre central est lié aux deux atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner le schéma de Lewis de SOCl₂. Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison. La molécule de chlorure de thionyle est-elle polaire ? Justifier les réponses.

S : 6 électrons de valence

0 : 6 électrons de valence

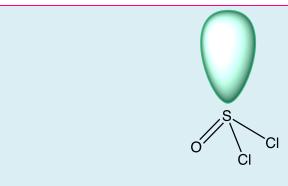
Cl: 7 électrons de valence

$$6+6+2x7 = 26$$

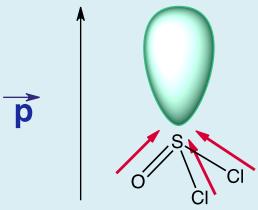
$$26/2 = 13$$
 doublets

Autour de S, la géométrie est celle d'un édifice de type AX₃E₁.

C'est donc une **géométrie pyramidale** autour de S, avec des angles un peu inférieurs à 109°28' à cause des répulsions plus fortes engendrées par le doublet libre porté par S.



Comme S est nettement moins électronégatif que Cl et O, alors **la molécule est effectivement polaire.**



La somme des moments dipolaires ne donne pas le vecteur nul.

Le passage par 1 permet de préparer l'ester 2 avec un bon rendement. 2 est l'ester suivant :

Q30) Quelle fonction est créée lors la formation du produit 3 à partir de l'intermédiaire 2 ? Proposer des conditions expérimentales permettant d'effectuer cette transformation. Nommer en particulier le réactif utilisé.

On crée une fonction **acétal** : on l'effectue à l'aide du montage de Dean-Stark, en utilisant un **milieu acide** et pour cela souvent l'APTS (car c'est un acide fort, solide donc moins dangereux à manipuler), il faut un solvant capable d'entraîner **l'eau** sous forme gazeuse afin de l'**éliminer** au fur et à mesure de sa formation.

Le réactif utilisé est l'acétone (propanone).

Le composé 3 est ensuite transformé en azoture 8 à l'aide de la séquence réactionnelle cidessous (schéma 3) :

Schéma 3

Le mésylate 4 est obtenu par réaction de l'alcool 3 avec le chlorure de mésyle, CH₃SO₂Cl, en présence de triéthylamine, Et₃N.

Le composé $\bf 5$ est traité en milieu basique pour donner l'intermédiaire $\bf 6$. Celui-ci évolue spontanément en un produit bicyclique $\bf 7$ de formule brute $C_{14}H_{22}O_4$ obtenu sous la forme d'un seul stéréoisomère.

Q31) L'intermédiaire 6 est la base conjuguée de l'alcool 5. À l'aide de la table des valeurs de pK_a (voir données) proposer la formule d'une base qui permettrait de former sélectivement l'intermédiaire 6 à partir du composé 5 en justifiant la réponse.

En fait, la base doit déprotoner le groupe hydroxyle, qui porte le seul atome d'hydrogène mobile :

Une base susceptible d'être utilisée doit avoir un p K_a supérieur à celui d'un alcool, et dans le tableau, le seul alcool dont on nous donne le p K_a est le méthanol : p $K_a(CH_3OH/CH_3O-) = 15,5$.

Il faut donc utiliser une base dont le pKa soit supérieur à cette valeur. Citons les ions amidure NH_2 - ou encore un hydrure alcalin comme NaH contenant l'ion basique H^- .

Par rapport aux données du tableau, on proposera:

 $CH_3(CH_2)_2CH_2$ (ion butylate) et $[(CH_3)_2CH]_2N$ (ion amidure) dont le pKa vaut 36,0.

Q32) Calculer le nombre d'insaturation de 7.

C₁₄H₂₂O₄ a le même nombre d'insaturations que C₁₄H₂₂

L'alcane en C₁₄ a pour formule moléculaire C₁₄H₃₀

Dans 7, le déficit en H est donc : 30 - 22 = 8

8/2 = 4

Le composé 7 possède donc 4 insaturations

Q33) Quelle est la réaction permettant d'obtenir le composé bicylique 7 ? A quelle synthèse s'apparente-t-elle ?

7 est bicylique... donc il y a 2 cycles : il faut en créer un en plus de celui en C₆.

Il manque un atome de carbone dans 7 par rapport à 5 et 3 atomes d'oxygène sont partis en même temps que S : le groupe tosylate est sans doute parti.

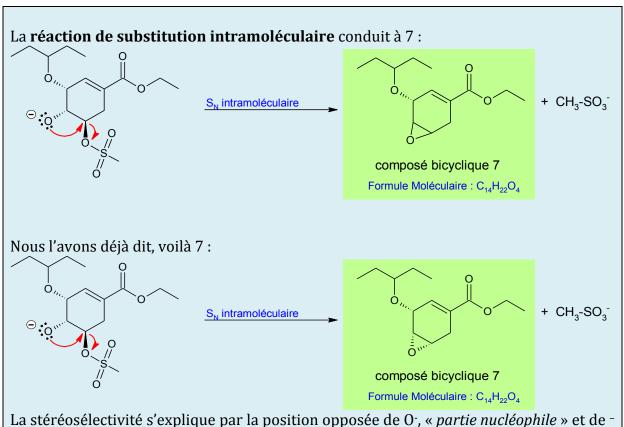
Donc, en fait, la base doit déprotoner le groupe hydroxyle, qui porte le seul atome d'hydrogène mobile :

Une base susceptible d'être utilisée doit avoir un p K_a supérieur à celui d'un alcool, donc un p K_a plus grand que 14. Citons les ions amidure NH_2 ou encore un hydrure alcalin comme NaH contenant l'ion basique H-.

Par rapport aux données du tableau, on proposera:

CH₃(CH₂)₂CH₂- (ion butylate) et [(CH₃)₂CH]₂N- (ion amidure)

Q34) Représenter le composé 7 de formule brute C₁₄H₂₂O₄. Justifier la stéréosélectivité de sa formation.



La stéréosélectivité s'explique par la position opposée de O-, « partie nucléophile » et de - OSO₂CH₃, « partie nucléofuge », ce qui est nécessaire lorsque l'on a une réaction S_N2, en une seule étape :

Le composé bicyclique 7 est ensuite traité par l'azoture de sodium, NaN₃, pour donner le produit majoritaire 8 accompagné d'un isomère 8bis.

Q35) Donner les trois structures limites de résonance de l'ion azoture, N₃⁻, respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Quelle est la structure limite de résonance la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

N : possède 5 électrons de valence

3x7 = 15 et une charge négative donc 16 électrons de valence dans l'ion azoture : Soit 8 doublets :

La forme la plus contributive doit être **la forme du milieu**, avec des charges formelles mieux réparties sur les 3 atomes.

Q36) Représenter l'isomère 8bis.

L'ion azoture N_3^- pouvait attaquer deux sites, il y a une attaque préférentielle d'un des deux. L'autre régioisomère est le suivant :

En fait l'ion N_3^- attaque préférentiellement le site le moins encombré, d'où l'obtention majoritaire de 8, mais le site le plus encombré est quand même attaquée, conduisant à 8 bis.

Cela signifie que la réaction étudiée ici est régiosélective.