



SwissChO

2017

Examen théorique

Instructions

- Écrivez votre nom sur chaque feuille et numérotez-les.
- Vous avez 3 heures pour résoudre les problèmes. Ne commencez que lorsque le signal **START** est donné.
- Commencez chaque exercice sur une nouvelle feuille.
- Écrivez tous les calculs nécessaires de manière lisible.
- Placez vos feuilles dans l'enveloppe à la fin de l'examen. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Arrêtez d'écrire aussitôt que le signal STOP est donné.
- Ne quittez votre place que lorsque l'autorisation vous en est donnée.
- **Seules les réponses écrites sur les feuilles de réponses** seront considérées.
- Cet examen a 22 pages.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

Constantes et Formules

Constante d'Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Loi des gaz parfaits:	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits:	$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Energie de Gibbs:	$G = H - TS$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{Zelle}}$	
Constante de Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Equation de Nernst:	$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Vitesse de la lumière	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Energie d'un photon:	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Température:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$	Loi de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = e \cdot c \cdot L$

Lors du calcul des constantes d'équilibre, la concentration de base 1 mol/dm^3 est utilisée pour toutes les concentrations. Pour cet examen, assumez que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

1																	18
1 H 1.008												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 24.30	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	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 -							
			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
			89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Question 1 : Acides et bases 11 p**Diaminoéthane**

On considère une solution aqueuse de diaminoéthane (EN) dibasique.



Les deux constantes de basicité sont

$$K_{b1} = 7.9 \times 10^{-5} \quad \text{et} \quad K_{b2} = 7.9 \times 10^{-8}$$

Dans le texte qui suit, les différentes formes stade de protonation sont donnés par: EN, HEN^+ et H_2EN^{2+} .

- Calcule le pH des solutions contenant respectivement 0.020 mol/L de EN, HEN^+ et H_2EN^{2+} . (1.5)
- On ajoute une quantité inconnue d'EN à une solution de $[\text{H}_2\text{EN}]\text{Cl}_2$, qui est ensuite complétée à 20mL. Le pH de la solution est alors 10.20. Cette solution est ensuite titrée à l'aide d'une solution de HCl 0.100 mol/L. La fin du titrage est indiquée par l'indicateur rouge de crésol ($\text{pK}_a = 8.2$) après l'ajout de 15.00 mL d'acide. Calcule la quantité d'EN qui a été ajoutée. (2.5)

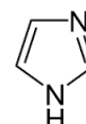
Aniline

Le coefficient d'extinction molaire de l'aniline à $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$ est de $1.48 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, alors que sa forme protonée n'a pas d'absorption à cette longueur d'onde. L'absorption d'une solution de $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ d'aniline dans une cuve de mesure de 20 mm est de 0.036.

- Calcule le pH de la solution ($\text{pK}_b(\text{aniline}) = 9.20$). (2)

Imidazole – une base organique versatile

L'imidazole appartient à la famille des hétérocycles contenant de l'azote et est présent dans de nombreux contextes importants en biologie et médecine.

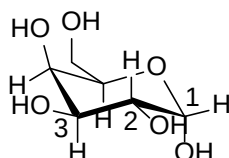


- Dessine la structure de l'anion imidazole, du cation imidazolium, de l'1,3-oxazole et du 1,3-thiazole. Indique ensuite lesquels sont aromatiques. (2)
- En utilisant leur formule développée, donne l'équation de la réaction des trois composés (imidazole, 1,3-oxazole et 1,3-thiazole) avec une molécule d'eau. Arrange-les ensuite par ordre de basicité croissante, argumente ta réponse. (2)
- Arrange les molécules par ordre de température d'ébullition croissante, argumente ta réponse. (1)

Question 2 : Chiralité et chimie des produits naturels 9.5 p

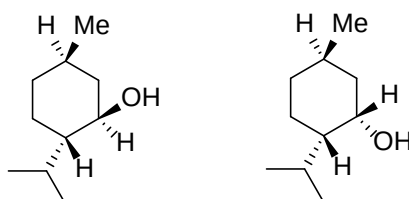
La chiralité joue un rôle important en chimie et donne aux molécules des propriétés biologiques distinctes. Les hydrates de carbone sont une classe de molécules ayant un nombre élevé de centres chiraux. Jetons un œil au D-galactose, un isomère du D-glucose.

- Détermine la conformation absolue des centres chiraux 1, 2 et 3 du D-galactose (R ou S). (1.5)
- Dessine la projection de Fisher de la forme ouverte du D-galactose. (1)
- Dessine la forme énantiomérique du D-galactose. (1)



D-Galaktose

Les centres chiraux se retrouvent aussi dans d'autres produits naturels tels que le menthol utilisé dans de nombreux produits comme le dentifrice ou les chewing-gums.

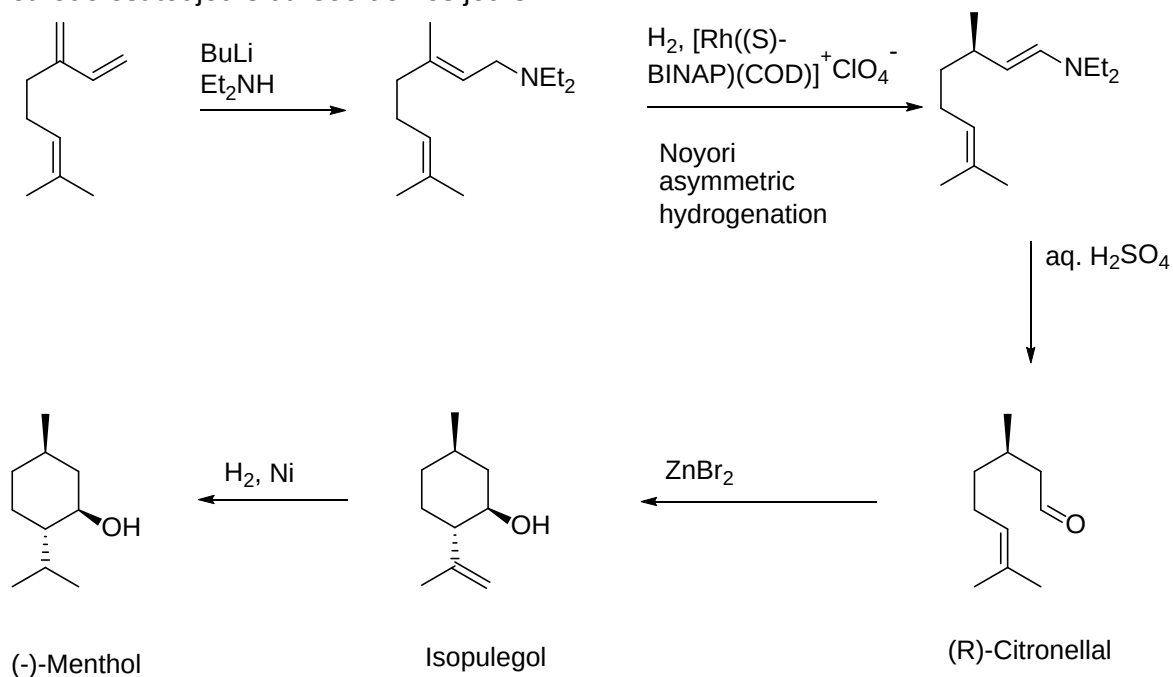


(-)-Menthol

X

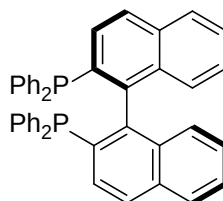
- Quelle est la relation entre la molécule X et le (-)-menthol. (0.5)
- Combien de stéréoisomères peuvent être dessinés en partant du (-)-menthol. (0.5)
- Que signifie le (-) dans le nom du (-)-menthol? (0.5)

En 1980 Takasago International Corporation publie leur synthèse du (-)-menthol. Cette méthode est toujours utilisée de nos jours.



- g) Dessine le mécanisme pour la troisième réaction. Il y a un ion iminium comme produit intermédiaire. (1.5)
- h) Dessine le mécanisme pour la quatrième étape (1)
- i) ZnBr_2 a un rôle spécifique dans cette étape. Comment est-il désigné ? (0.5)

Ci-dessous est présenté la structure du (S)-BINAP, le ligand utilisé lors pour l'hydrogénation asymétrique de Noyori.



(S)-BINAP

- j) Dessine la structure du (R)-BINAP. (1)
- k) Dessine la structure du produit de la seconde réaction si du (R)-BINAP était utilisé en lieu et place du (S)-BINAP. (0.5)

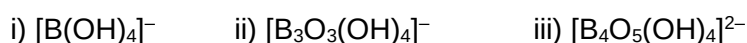
Question 3 : Eléments déficients en électrons : Bore et Aluminium 12 p

Le bore et l'aluminium ne possèdent chacun que 3 électrons de valence. Leurs composés font donc partie des composés déficients en électrons. La déficience en électrons du bore et de l'aluminium se manifeste de différentes manières dans leurs composés respectifs.

L'analyse des liaisons dans le trifluorure de bore montre une distance interatomique $d(\text{B-F}) = 130 \text{ pm}$ pour toutes les liaisons. Une liaison simple B-F possède une distance interatomique de 145 pm , alors qu'une liaison double $\text{B}=\text{F}$ possède une distance interatomique de 125 pm .

- a) Explique, en te basant sur les liaisons dans BF_3 comment celui-ci compense la déficience en électrons du bore central. (1)

En plus de l'acide orthoborique naturel (H_3BO_3 respectivement $\text{B}(\text{OH})_3$) on trouve aussi l'acide α -metaborique (HBO_2)₃, qui forme un trimère cyclique. Lorsque l'on dissout les acides boriques dans de l'eau, différentes espèces sont formées en fonction du pH, parmi lesquelles :

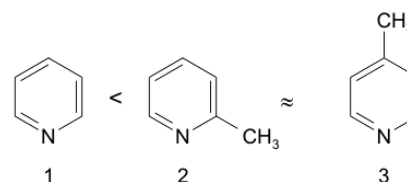


- b) Selon quelle réaction réagit l'acide orthoborique dans une solution aqueuse ? Ecris l'équation de la réaction. (1)
c) Dessine la formule de Lewis de l'acide α -metaborique et celle des trois oxydes de bore i), ii) et iii). (2)

Beaucoup de composés contenant de l'aluminium et du bore sont des acides de Lewis. La force des acides et bases de Lewis dépend de leur environnement stérique et électronique.

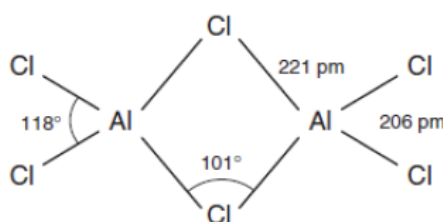
- d) Arrange chacun des trois bases et acides selon leur force et justifie brièvement l'ordre. (2)
a. NH_3 , NF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$
b. BH_3 , BF_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

La basicité de Lewis de la pyridine et de ses dérivés méthylés par rapport à l'hydrogène suit l'ordre suivant : par rapport à $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, la basicité de Lewis est approximativement égale pour les composés 1 et 3 et beaucoup plus grande que pour le composé 2.



- e) Donne une courte explication. (1)

Comme déjà mentionné, les composés contenant de l'aluminium compensent différemment leur déficience en électrons. AlCl_3 par exemple, forme dans la phase gazeuse, un dimère avec la structure suivante :



- f) Quelle est l'hybridation de l'atome d'aluminium ? (1)
- g) Détermine la distance entre les atomes d'aluminium. (1)

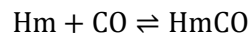
Les alkyles d'aluminium forment eux aussi des dimères. Cette association peut être confirmée par des mesures RMN. Une mesure de la RMN du proton d'un échantillon de triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) à -50°C montre deux signaux (0.50 ppm et 0.65 ppm) avec un rapport de 1 : 2. Si la température est élevée, les signaux commencent à converger à partir de -25°C . A partir de 20°C , seul un seul signal est présent à -0.30 ppm.

- h) Explique le phénomène. (2)
- i) Pour quelle raison ne peut-on pas isoler de composé $\text{AlRR}'\text{R}''$ avec différents substituants R, R' et R''. (1)

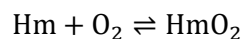
Question 4: L'oxygène dans le vivant 11 p

L'oxygène est transporté depuis les poumons vers les tissus par le sang. Les molécules d'hémoglobine contiennent quatre hèmes. Les quatre atomes d'azote des porphyrines de ces quatre hèmes sont liés à des cations Fe^{2+} .

L'oxygène peut se lier à l'un des sites de coordination libre de l'ion Fe^{2+} pour former un complexe Hm-O_2 . Le monoxyde de carbone peut lui aussi former un complexe similaire, Hm-CO . CO est cependant toxique car sa liaison avec l'ion Fe^{2+} est plus forte que pour l'oxygène. La constante d'équilibre, K_1 , pour la réaction



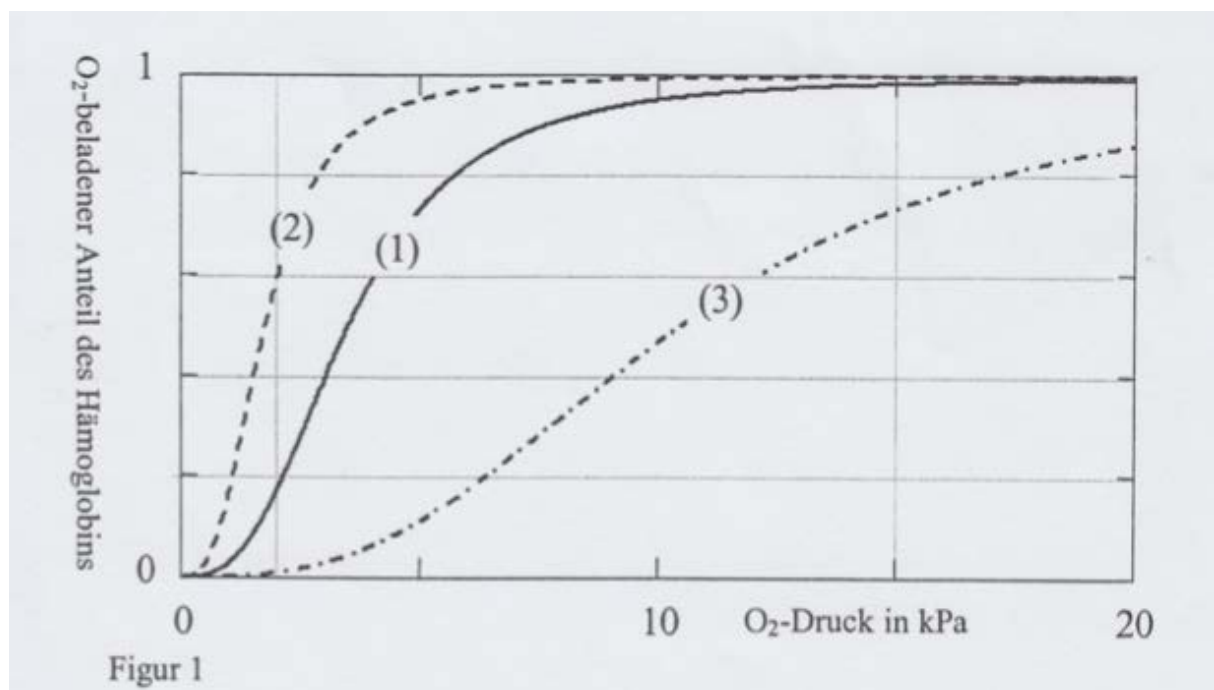
Est 10^4 fois plus grande que celle, K_2 , de la réaction



Chaque molécule d'hémoglobine peut accommoder quatre molécules d'oxygène. Mis en contact avec de l'oxygène, le sang peut absorber une partie de l'oxygène, dépendante de la pression partielle d'oxygène, comme présenté sur la figure 1 (ligne 1). Les lignes 2 et 3 présentent les mêmes données pour du sang ayant deux différentes déficiences de l'Hb. Ces défauts sont dus à des maladies héréditaires.

→ Pour répondre aux questions, utilise les informations suivantes :

- Lors de la combustion d'une mole d' O_2 , 400 kJ sont libérés.
- La pression d'oxygène dans les poumons est de 15 kPa, elle est de 2 kPa dans les muscles.
- Le débit de sang maximum dans le cœur et les poumons est de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$.
- Les globules rouges comptent pour 40% du volume sanguin.
- La concentration d'Hb dans les globules rouges est de 340 kg m^{-3} .
- Hb a une masse molaire de 64 kg mol^{-1} .

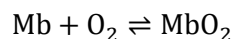


- a) A l'aide de la constante d'équilibre K , calcule la différence de ΔG° entre les réactions 1 et 2. (1)
- b) Estime (2 chiffres significatifs) à l'aide de la figure 1, combien de moles d' O_2 sont apportées aux muscles lorsqu'une mole d'Hb se déplace des poumons aux muscles. Répète ton estimation pour tous les types d'Hb. (1.5)
- c) La forme en S de la courbe 1 est le résultat de la structure fine de l'Hb. La forme de la courbe 2 (Hb défaillante) n'est pas optimale parce que : (0.5)
 - a) La liaison avec l' O_2 est trop faible,
 - b) La liaison avec l' O_2 est trop forte,
 - c) La capacité maximale en O_2 est trop faible,
 - d) Le défaut est causé par une intoxication au CO.
- d) Calcule la quantité d'oxygène (en mol s^{-1}) transportée par l'hémoglobine saine vers le tissu musculaire. (2)
- e) Calcule la puissance maximale que peut produire le corps, si l'on considère que le corps est limité par le transport de l'oxygène (1).

Certains animaux, comme les baleines, une partie de l'oxygène respiré est stockée par la Myoglobine, une protéine jouant le rôle de l'hémoglobine dans les muscles, mais qui n'a qu'un seul hème. Les baleines sont des mammifères marins et dépendent donc de l'oxygène de l'air, elles ont donc besoin d'une bonne capacité de stockage d'oxygène. La myoglobine a une masse molaire de 16.6 kg mol^{-1} .

- f) On suppose que 20% du tissu musculaire des baleines est composé de myoglobine. Un gros animal tel que la baleine doit produire environ 0.5 J s^{-1} par kilogramme de masse musculaire pour rester chaud et se déplacer. Combien de temps une baleine peut-elle rester sous l'eau, avant que sa réserve d'oxygène soit épuisée ? (1.5)

La liaison réversible de l'oxygène à la myoglobine (Mb) peut être décrite par l'équilibre suivant :



Avec une constante de dissociation K

$$K = \frac{[\text{Mb}][\text{O}_2]}{[\text{MbO}_2]}$$

La charge d'oxygène de la Myoglobine peut être décrite par son degré de saturation $Y(\text{O}_2)$, la fraction de sites occupés par O_2 est :

$$Y(\text{O}_2) = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]} = \frac{[\text{O}_2]}{K + [\text{O}_2]}$$

La concentration d'oxygène est généralement exprimée par la pression partielle p_{O_2} . L'équation précédente peut être réécrite :

$$Y(\text{O}_2) = \frac{p_{\text{O}_2}}{K + p_{\text{O}_2}}$$

Cette équation décrit une hyperbole.

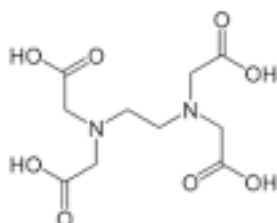
- g) Quelle valeur prend $Y(\text{O}_2)$ lorsque la valeur de K est égale à p_{O_2} . (1)
- h) Déterminer graphiquement la valeur de K en utilisant le résultat de g) et les données suivantes, décrivant la charge d'oxygène de la myoglobine. (2.5)

Charge	Pression partielle d'O ₂ (torr)
0.20	0.73
0.40	1.82
0.60	3.95
0.70	6.36
0.80	11.00

Question 5: Saturnisme 7 p

L'impact environnemental du plomb et d'autres métaux lourds va encore représenter un gros risque environnemental dans le futur proche. Les taux toxiques de plomb dans le sang peuvent être réduits chez l'homme par des traitements chélatants. Pour cela, on utilise des ligands formant des complexes stables avec le plomb. Ces complexes peuvent ensuite être éliminés par les reins.

L'un de ces ligands est l'EDTA :



L'EDTA est un tétraacide, abrégé H_4Y et n'est que modérément soluble dans l'eau. On utilise donc habituellement des solutions de Na_2H_2Y .

a) Combien de sites de liaison sont présents dans l'EDTA ? (0.5)

Y^{4-} forme avec les ions Pb^{2+} un complexe PbY^{2-} très stable. Sa constante de stabilité β_{Pb} est de 10^{18} . Le ligand est injecté sous la forme d'une solution de complexes $(Na-Ca)Y$. Le complexe CaY^{2-} est moins stable ($\beta_{Ca} = 10^{10.7}$). Pour cette raison, le calcium est remplacé par du plomb dans le sang. Le complexe de l'EDTA avec le plomb peut ensuite être excrété par les reins.

b) Donne l'équation du procédé se produisant dans le sang. (1)

c) Il y a un important argument (médical-biologique) contre l'utilisation directe de Na_2H_2Y , lequel ? (1)

d) Dans le sang d'un patient, la concentration de plomb d'élève à $83 \mu\text{g/dL}$. Calcule la concentration sanguine de plomb en mol/L . (0.5)

Pour une expérience modèle, on ajoute $Ca(NO_3)_2$ et Na_2CaY à un litre d'eau. La concentration de nitrate de calcium est 2.5 mmol/L et celle de complexe 1 mmol/L . On ajoute ensuite à cette solution du nitrate de plomb de telle sorte que la concentration en plomb soit égale à celle dans le sang du patient.

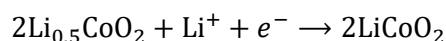
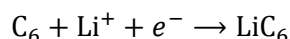
e) Calcule la constante d'équilibre pour la réaction d'échange du complexe. (2)

f) Calcule le ratio entre la concentration de $[Pb-EDTA]^{2-}$ et de plomb aqueux et estime l'efficacité du traitement. (Toutes les réactions de protolyse et les changements de volume peuvent être négligés, toute approximation appropriée et raisonnable est autorisée) (2)

Question 6: Batterie au Lithium 9 p

L'oxyde de cobalt et lithium et le graphite sont des composés actifs utilisés pour les cathodes et les anodes des batteries rechargeables. Durant la charge et la décharge, le lithium est incorporé à la structure cristalline des électrodes dans un procédé appelé intercalation.

Les demi-réactions concernées sont :



- a) Donne l'équation de la réaction se produisant lors de la décharge de la batterie. Justifie ta réponse. Calcule ensuite le potentiel de la batterie. (2)

Données thermodynamiques:

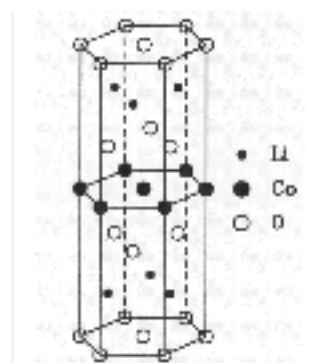
Composé	$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	LiCoO_2	LiC_6
ΔG°_f en kJ/mol	-424	-614	-4

La capacité de charge totale, qu'une batterie peut stocker, est décrite en mAh. Une batterie de 1500 mAh peut délivrer un courant de 100 mA pendant 15 heures. Le graphite peut stocker du lithium entre ses couches à certaines positions. Considère un ratio maximum de 6 carbones : 1 lithium pour la stœchiométrie lors de l'intercalation. (La capacité de charge est calculée par $n F$, F étant la constante de Faraday, $96\,485\text{ C mol}^{-1}$.)

- b) Calcule la capacité de charge théorique de 1.00 g de graphite chargé en lithium (réponse en mAh g^{-1}). (1.5)

La structure de l'oxyde de cobalt et lithium est dérivée d'un arrangement compact cubique d'ions O^{2-} , dans lequel les ions Li et Co occupent les sites octaédriques, formant ainsi une structure en couches.

Une section de cette structure (pas la maille élémentaire) est présentée ci-contre.



- c) Dessine la maille élémentaire d'un arrangement cubique d'ions O^{2-} et marque tous les sites pouvant être considéré comme octaédriques. Calcule le rapport (nombre d'ions O^{2-}) : (nombre de sites octaédriques). (4)

Un fabricant livre des batteries contenant 1 cm^3 de graphite ($\rho = 2.25\text{ g/cm}^3$) et 1.30 cm^3 LiCoO_2 ($\rho = 4.8\text{ g/cm}^3$).

- d) Calcule l'énergie totale (en kJ) que cette batterie peut théoriquement délivrer lors de la décharge. (On assume une tension constante durant toute la durée de la décharge.) (1.5)

Question 7 : Cinétique 10 p

Dans une flasque en verre d'un litre rempli d'air sec (78% N₂, 21% O₂) se trouvent deux filaments de tungstène à une distance de quelques millimètres. Un arc électrique est mis en place entre ces deux filaments. Dans les minutes qui suivent, un gaz de couleur brune se forme dans la flasque.

- a) Quel composé est responsable de cette coloration ? Donne la concentration maximale (mol/L) du composé dans la flasque. (Hypothèse : le composé ne réagit pas pour donner d'autres produits). (1)

Ce composé est formé spontanément lorsque de l'oxygène et de l'oxyde nitrique sont mélangés dans un récipient.

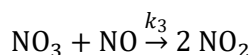
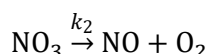
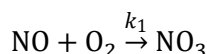
- b) Donne l'équation de la réaction en question. (0.5)

Les résultats suivants ont été obtenus à la suite de multiples expériences à 25°C :

c(NO) en mol/L	c(O ₂) en mol/L	Vitesse initiale en mol L ⁻¹ s ⁻¹	A _(t = ∞) (λ = 400 nm)
1.16 10 ⁻⁴	1.21 10 ⁻⁴	1.15 10 ⁻⁸	0.341
1.15 10 ⁻⁴	2.14 10 ⁻⁴	2.28 10 ⁻⁸	0.331
1.18 10 ⁻⁴	6.26 10 ⁻⁵	6.24 10 ⁻⁹	0.335
2.31 10 ⁻⁴	2.42 10 ⁻⁴	9.19 10 ⁻⁸	0.656
5.75 10 ⁻⁵	2.44 10 ⁻⁴	5.78 10 ⁻⁹	0.166

- c) Détermine l'ordre de la réaction relatif à l'oxygène et à l'acide nitrique et l'ordre global. (1.5)
- d) Détermine la constante de vitesse moyenne (des expériences 1, 3 et 5). (2)
- e) La dernière colonne du tableau montre l'absorption à une longueur d'onde de 400 nm après un temps de réaction suffisamment long (t = ∞) pour atteindre l'équilibre. La cuve utilisée mesure 10 cm.
- La réaction est-elle complète ? Explique.
 - Détermine le coefficient d'extinction massique ε pour la première expérience.

On considère les trois réactions élémentaires suivantes :

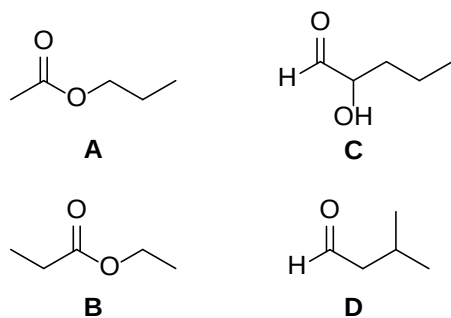


La troisième réaction est l'étape cinétiquement déterminante.

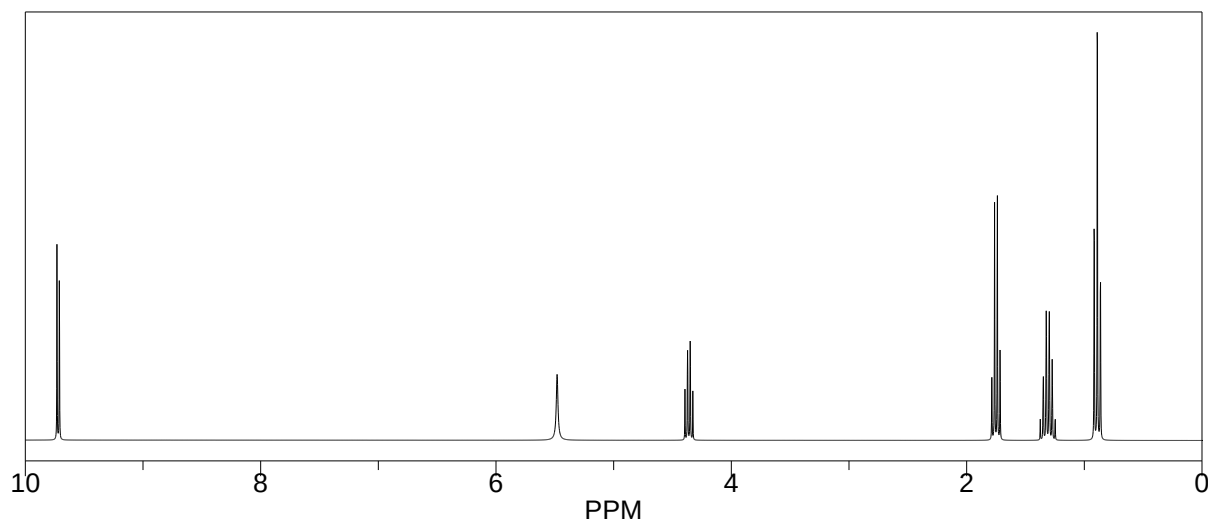
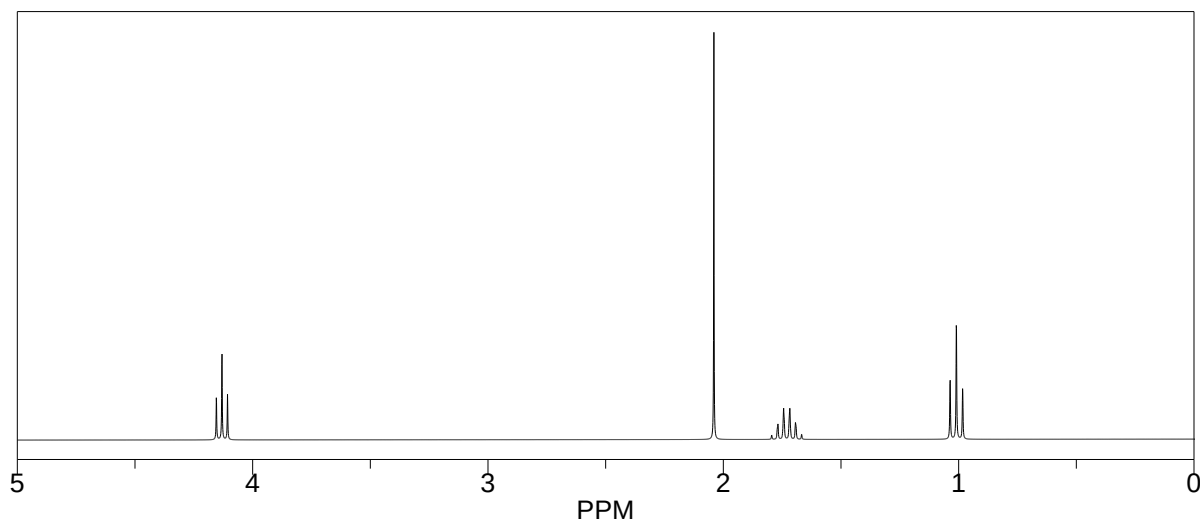
- f) En utilisant l'approximation des états quasi stationnaires ($d(c(\text{NO}_3))/dt = 0$) et en assumant que k_3 est beaucoup plus petite que k_2 , montre que la réaction globale suit une loi de vitesse : $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. (3)

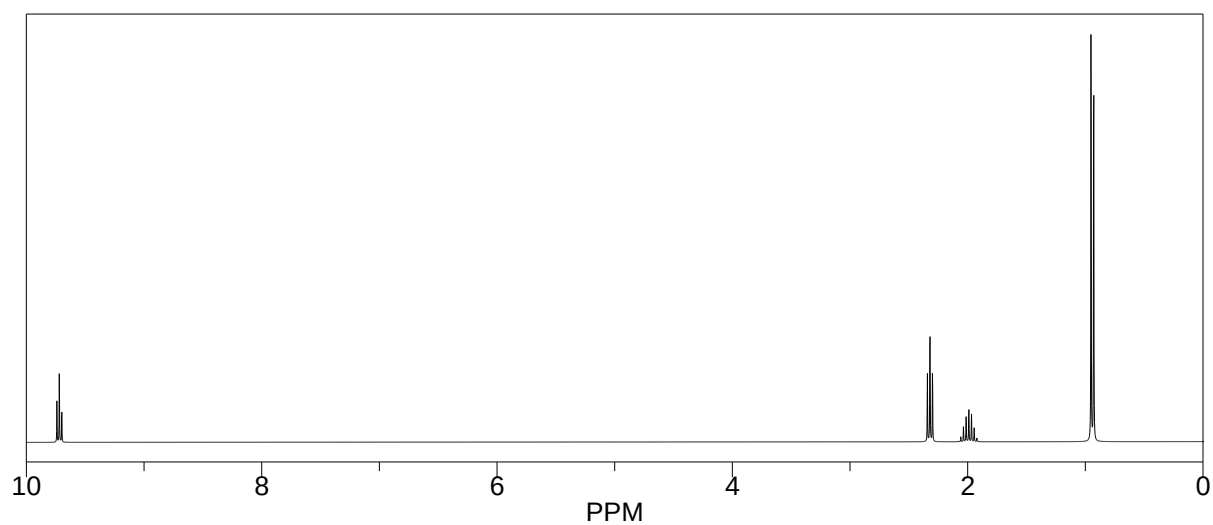
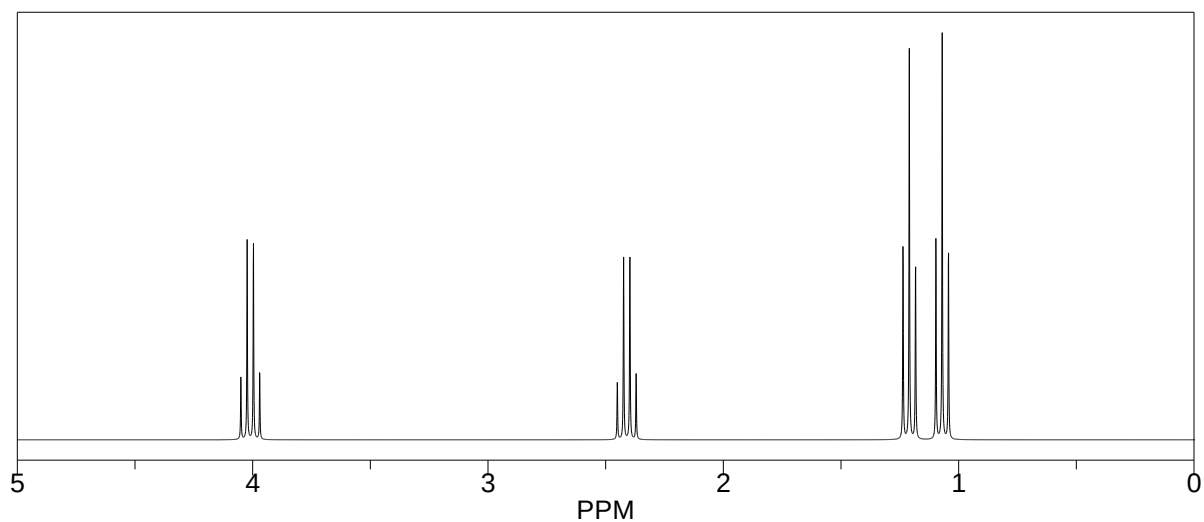
Question 8 : Spectre RMN de composés organiques 11.5 p

Dans un vieux laboratoire, tu trouves quatre fioles contenant quatre composés d'apparence similaire. La seule information lisible sur leurs étiquettes est la formule $C_5H_{10}O_2$, identique pour chaque fiole. Dans un document attaché tu observes que les fioles contiennent les quatre molécules A-D. Afin d'assigner les fioles à leurs molécules tu produis un spectre RMN 1H chaque composé.

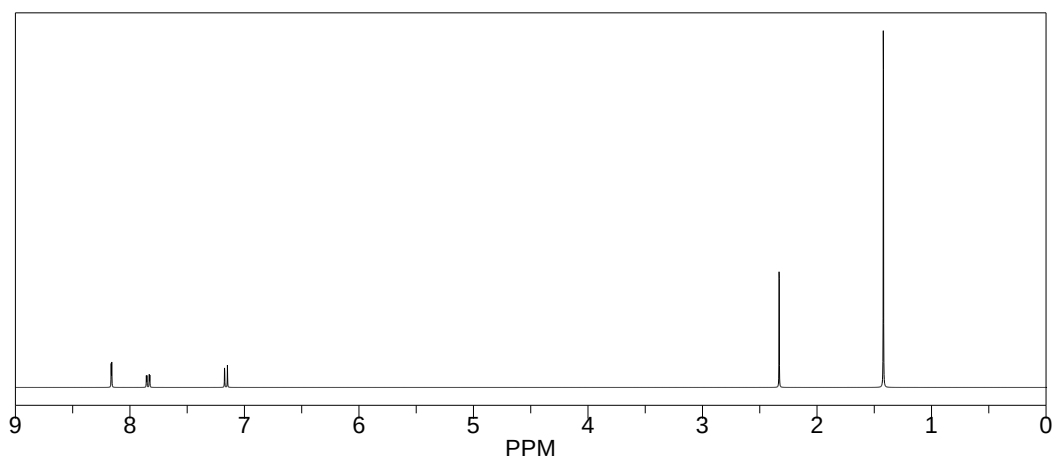
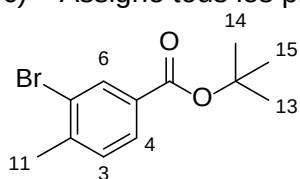


- a) Assigne chaque structure à son spectre. (1.5)
b) Ecris les intégrales pour tous les signaux dans les deux premiers spectres. (2.5)

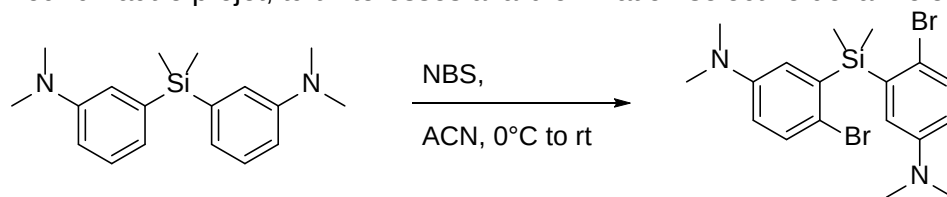


Spectres ^1H pour les questions a-b)

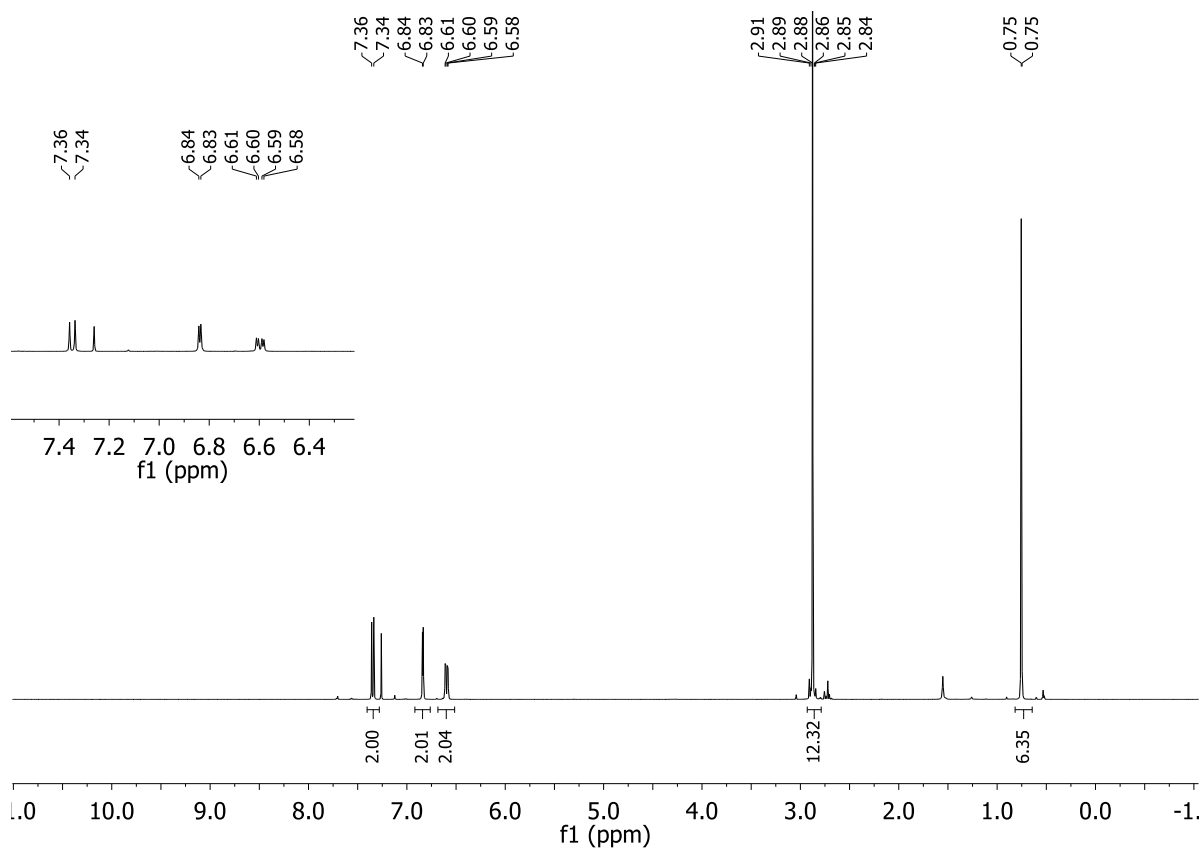
Dans le même temps, tu as aussi synthétisé la molécule suivante et mesuré son spectre ^1H .
c) Assigne tous les protons au spectre. (2.5)

Spectre ^1H pour la question c)

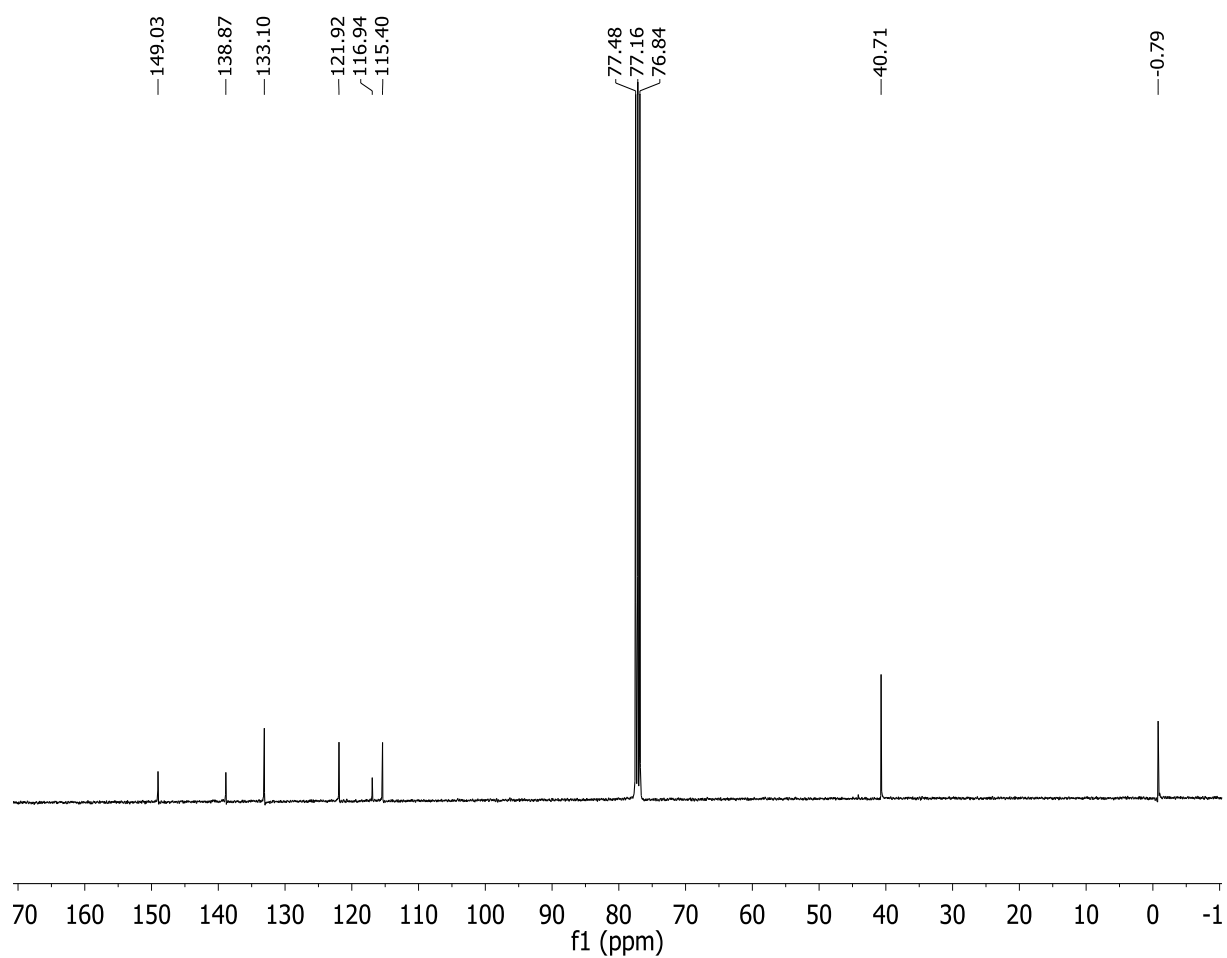
Pour un autre projet, tu t'intéresses à la bromination sélective de la molécule suivante :



- Que dit la théorie ? Quel produit devrais-tu obtenir ? Indice : NBS : *N*-bromosuccinimide est *un* donneur de Br⁺ (1)
- Numérote les protons dans la structure ci-dessus et assigne les signaux dans le spectre ¹H ci-dessous. (2.5)
- As-tu assez d'informations pour confirmer sans ambiguïté la structure ci-dessus ? Sinon, dessine la structure d'un produit alternatif. (1)
- Pourquoi vois-tu un signal à 7.26 ppm dans le spectre ¹H et 77.16 ppm dans le spectre ¹³C ? (0.5)

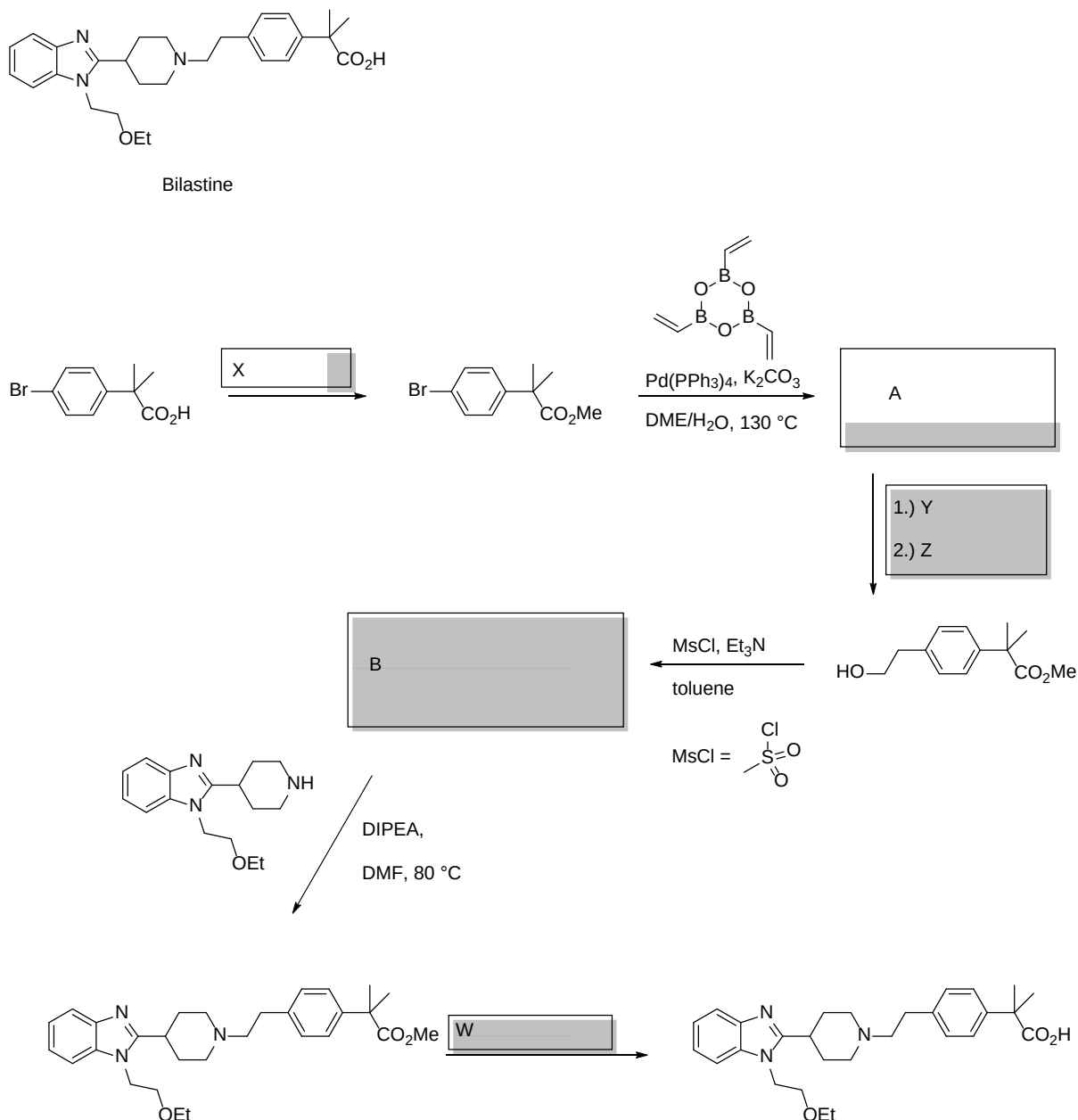


Spectre ¹H pour les questions e) et g)

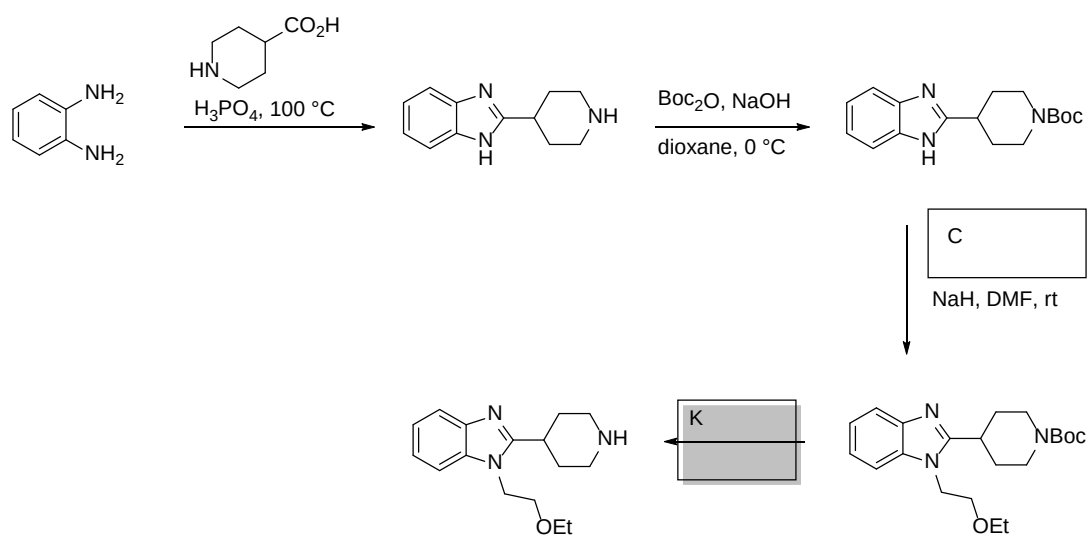
Spectre ¹³C pour les questions e) et g)

Question 9 : Synthèse organique de la bilastine 11 p

Le Bilaxten® est un médicament utilisé dans le traitement du rhume des foins et appartient à la famille des antihistaminiques. Le composé actif, la bilastine, est un antagoniste du récepteur H_1 de l'histamine. La bilastine peut être synthétisée selon le procédé suivant :



- Donne les réactifs X, Y, Z et W. (2)
- Dessine les structures des intermédiaires A et B. (2)
- Quel est le nom de la seconde réaction (utilisant $\text{Pd(PPh}_3)_4$ et les conditions énoncées) (0.5)
- Dessine le mécanisme de la quatrième réaction (MsCl). (1.5)
- Quel est le rôle du DMF dans la cinquième réaction? Dessine sa structure. (1)
- Donne la structure du réactif C et donne les conditions K. (1)
- Dessine la structure de Boc_2O et commente sur le rôle de ce groupe dans la synthèse. (1)
- Décris les possibles dangers posés par H_3PO_4 concentré et NaH. (2)



Question 10 : Thermodynamique 9 p

Dans un moteur à combustion, l'oxygène atmosphérique réagit, non seulement avec le mélange d'hydrocarbures dans la réaction d'oxydation connue, mais aussi avec l'azote de l'air pour former des acides d'azote.

- Ecris l'équation de la réaction de la formation de l'oxyde d'azote le plus simple et dessine la structure complète du produit. (1)
- Calcule, pour la réaction mentionnée de formation de l'oxyde d'azote le plus simple, le changement d'enthalpie ΔH° à 25°C et détermine un moyen d'augmenter le rendement du produit, selon Le Châtelier. (1.5)
- Calcule le changement d'entropie de la réaction ΔS° à 25°C et explique pour quelle raison le composé avec la plus haute entropie possède cette valeur.
- Détermine la constante d'équilibre théorique de la réaction à 25°C.
- Dans le catalyseur, la pression reste constante et la température s'élève à 510°C. Quel changement est attendu pour le changement d'enthalpie pour la réaction inverse et quel changement est attendu pour ΔG° ? (2)
- Durant la combustion, le cylindre du moteur peut atteindre une température allant jusqu'à 1900°C. A cette température, la constante d'équilibre de la réaction est $K = 1.8 \cdot 10^{-3}$. Estime la quantité d'oxyde d'azote produite dans un cylindre de 500 mL rempli à moitié d'air dont la moitié de l'oxygène est consommé lors de l'oxydation du combustible. (2)

Enthalpie standard de formations ΔH_f° (kJ·mol⁻¹) et entropie standard S° (J·K⁻¹·mol⁻¹) à 298K

	Etat	ΔH_f°	S°
N ₂	g	0	192
N	g	473	153
NH ₃	g	-46	192
NH ₃	l	264	
NH ₃	aq	-80	111
NO	g	90	211
NO ₂	g	33	240
N ₂ O	g	82	220
N ₂ O ₄	g	9	304
N ₂ O ₅	s	-43	178
O ₂	g	0	205
O	g	249	161
O ₃	g	143	239