

**Vous avez le choix entre deux sujets qui abordent à peu près les mêmes thèmes**

	<b>Sujet A</b> type CCINP	<b>Sujet B</b> type Centrale/Mines
<b>thermodynamique</b>	<b>page 1</b>	<b>page 1</b>
<b>chimie organique</b>	<b>page 2</b>	<b>page 7</b>
<b>chimie quantique</b>	<b>page 5</b>	<b>page 10</b>
<b>table de RMN</b>	<b>page 13</b>	<b>page 13</b>

**Indiquer clairement votre choix sur votre 1<sup>ère</sup> copie**

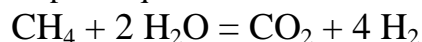
**Thermodynamique (partie commune aux sujets A et B)**

## **LE DIHYDROGENE**

*Depuis le début de la révolution industrielle, la diversification des sources d'énergie est une caractéristique fondamentale de l'évolution du système énergétique : bois, charbon, pétrole et gaz, nucléaire, éolien, solaire, etc. Un développement durable est à présent souhaité : une nouvelle forme d'énergie, le système dihydrogène - piles à combustible représente l'avenir proche de l'évolution des sources d'énergie.*

**Note : dans tout le problème, les gaz sont considérés comme parfaits et forment des mélanges parfaits.**

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800°C sous une pression de 35 bar, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



Dans les conditions opératoires, tous les constituants sont sous forme gazeuse.

On donne les enthalpies standard de formation suivantes à 298 K :

	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2 (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 74	- 242	- 393	0

**1-** Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?

**2-** Calculer à  $T = 298 \text{ K}$  la valeur de l'enthalpie standard attachée à l'équation de vaporéformage. Quelle approximation faut-il faire pour considérer que sa valeur ne dépend pas de la température ?

3- a) Quel est le signe de l'entropie standard attachée à l'équation de vaporéformage ? Justifier qualitativement la réponse.

3- b) **Pour 5/2** En déduire, dans le cadre de l'approximation indiquée à la question 2, qu'il existe une température minimale au-delà de laquelle un mélange constitué des quatre constituants précédents, chacun étant à une pression partielle égale à la pression standard, évolue dans le sens de la disparition du méthane.

*Remarque : la valeur de cette température minimale est de l'ordre de 630°C.*

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

- la transformation est effectuée dans une enceinte fermée parfaitement adiabatique, à pression constante  $P = 35$  bar, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stœchiométriques,
- on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier les calculs, les capacités thermiques molaires isobares  $C_{pm}(\text{CO}_2)$  et  $C_{pm}(\text{H}_2)$  sont prises constantes dans l'intervalle de température considéré.

$$\text{On prendra : } C_{pm}(\text{CO}_2) = 45 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ et } C_{pm}(\text{H}_2) = 27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta_r H^\circ(1073\text{K}) = 11,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4- Calculer, en détaillant soigneusement le raisonnement et les hypothèses choisies, la valeur approximative de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses. Commenter.

5- Sachant qu'à 298 K, la valeur de la constante  $K^\circ$  vaut  $9 \cdot 10^{-9}$ , quelle est l'influence d'une hausse de pression sur l'avancement de la transformation pour un système initialement en équilibre ? On justifiera rigoureusement le résultat à l'aide du quotient de réaction.

Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber  $\text{CO}_2(\text{g})$  par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

On donne :  $\text{p}K_A(\text{CO}_2(\text{g})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,3$  et  $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$  à  $T = 298$  K.

6- Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles. Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stœchiométriques ?

7- Écrire les formules de Lewis de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Indiquer le nombre d'oxydation du carbone pour chacune de ces espèces.

$Z(\text{H}) = 1$  ;  $Z(\text{C}) = 6$  ;  $Z(\text{O}) = 8$

## Chimie organique sujet A

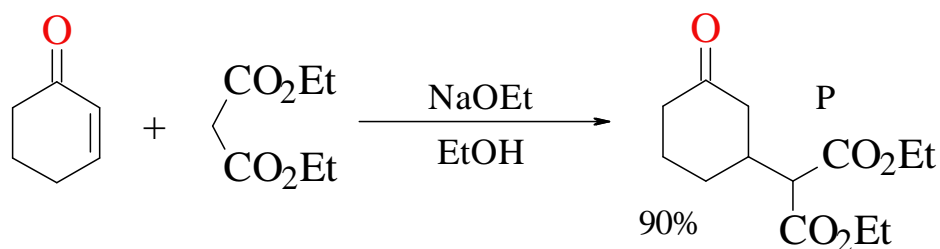
### I - Question de cours

On considère le propanal.

1- Écrire l'équation bilan de la réaction d'aldolisation.

2- Préciser les conditions opératoires de cette transformation et écrire son mécanisme.

3- Qu'appelle-t-on crotonisation ? Écrire l'équation bilan, préciser les conditions opératoires et écrire son mécanisme.



**Schéma**

Lorsqu'un mélange de cyclohex-2-én-1-one et de malonate d'éthyle est traité par une quantité catalytique d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, on obtient majoritairement le produit P (schéma).

4 - Proposer un mécanisme pour cette réaction. Quel produit minoritaire P' obtient-on ?

## II - Synthèse totale de la fumagilline

La fumagilline est une molécule utilisée comme agent antimicrobien. Elle a été isolée pour la première fois en 1949 à partir du champignon *Aspergillus fumigatus*.

La première synthèse totale du fumagillol, un intermédiaire clé pour la synthèse de la fumagilline, fut publiée par Elias James Corey en 1972, selon le schéma décrit à la page suivante. (*J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549)

Chlorure de triméthylsilyle	TMSCl	Me <sub>3</sub> Si-Cl
Triméthylsilyle	TMS-	Me <sub>3</sub> Si-
<i>tert</i> -amylate de sodium	<i>t</i> -AmONa	
Anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique)	Ac <sub>2</sub> O	
Pyridine		
Chlorure de méthanesulfonique	MsCl	

Abréviations utiles à la résolution du problème

**Q13.** Quelle est l'espèce formée par réaction de la molécule **1** avec une base forte ? On écrira ses différentes formes mésomères.

Le spectre de RMN <sup>1</sup>H simulé de la molécule **2** présente les signaux suivants :

- doublet de quadruplet à 1,70 ppm (3H) ;
- singulet à 2,31 ppm (3H) ;
- triplet à 3,22 ppm (1H) ;
- multiplet à 5,20 ppm (1H).
- doublet de quadruplet à 1,82 ppm (3H) ;
- multiplet entre 2,46 et 2,71 ppm (2H) ;
- singulet à 3,68 ppm (3H) ;

- Q14.** a) Proposer une base pour former **2**, en justifiant le raisonnement. Détailler les deux mécanismes possibles pour la formation de **2**. En déduire les structures possibles pour **2**.  
 b) À l'aide des données de RMN, donner la structure de la molécule **2**.  
 c) À l'aide des conditions opératoires et des questions précédentes, dire quel est le mécanisme le plus probable ?

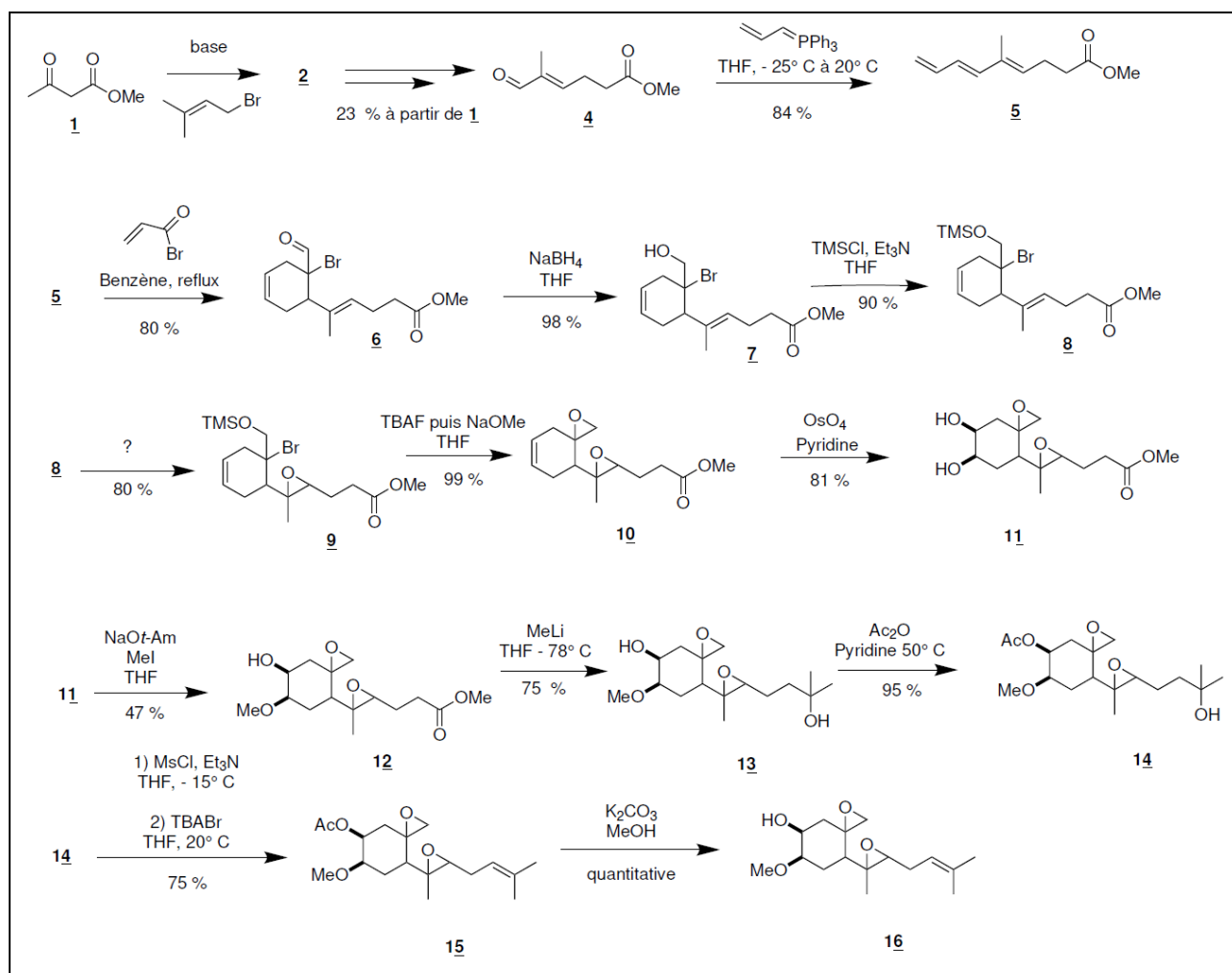


Schéma (en grand format page 14)

- Q15. Pour 5/2** Quel est le nom de la réaction de formation de la molécule **6** ?
- Q16.** a) Quel est le rôle de  $\text{NaBH}_4$  dans la transformation de **6** en **7** ? Proposer un mécanisme simplifié.  
 b) Aurait-on pu utiliser un autre réactif tel que  $\text{LiAlH}_4$  pour cette étape ? Si non, quel(s) aurait été le(s) composé(s) formé(s) ?
- Q17.** Quel est le rôle de l'étape de formation de **8** ?
- Q18.** Proposer un réactif et des conditions opératoires pour la transformation de **8** en **9**.
- Q19.** La transformation de **9** en **10** s'effectue en deux étapes. Quel produit noté **9b** obtient-on à l'issue de l'action de TBAF ? Proposer un mécanisme pour le passage **9b** → **10**.
- Q20.** La réaction de transformation de **10** en **11** est une *syn*-dihydroxylation. Au vu de la structure de **11**, que signifie ce terme ? Quel autre composé est obtenu, a priori, en mélange avec **11** ?

- Q21.** Quel est le nom de la réaction intervenant dans la transformation de **11** en **12** ? Justifier sa régiosélectivité.
- Q22.** **Pour 5/2** Par analogie de la réactivité d'un organolithien (MeLi) avec celle d'un organomagnésien, proposer un mécanisme pour la transformation de **12** en **13**.
- Q23.** **Pour 5/2** Proposer un mécanisme pour la transformation de **13** en **14**. Quel est le rôle de la pyridine ?
- Q24.** Donner la structure de la molécule **14'** issue de la réaction de **14** avec le chlorure de méthanesulfonyle (MsCl). Au vu de la structure de **15**, quel est le rôle de cette étape ? Quel autre produit **15'** aurait-on pu obtenir ? On précise que TBABr joue ici le rôle de base, que l'on notera B|. Pourquoi **15** est-il majoritaire devant **15'**.
- Q25.** Calculer le rendement global de la synthèse.

## Chimie quantique sujet A

### Le cyanure de potassium

A température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule KCN se présente sous forme d'un composé cristallin incolore semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique pour les mammifères, il a notamment été utilisé comme mort aux rats jusqu'en 1970. Il constitue l'une des seules substances qui forme des composés solubles de l'or dans l'eau et est ainsi utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures, ainsi que pour extraire l'or du minerai. Le cyanure de potassium présente en outre de nombreuses applications en chimie organique.

À 25 °C et sous pression atmosphérique, la structure cristallographique du cyanure de potassium est analogue à celle du chlorure de sodium NaCl : les anions  $\text{CN}^-$  occupent tous les nœuds d'un réseau Cubique à Faces Centrées et les cations  $\text{K}^+$  occupent tous les sites octaédriques. Chacun des ions sera assimilé à une sphère.

- Q26.** Représenter la maille conventionnelle légendée du cyanure de potassium et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- Q27.** Justifier quantitativement le fait que le cyanure de potassium soit "très soluble dans l'eau" à 298 K, en négligeant la basicité des ions cyanures  $\text{CN}^-$ .

La **figure 7** représente le diagramme des niveaux d'énergie des Orbitales Moléculaires (O.M.) de l'ion cyanure. La **figure 8** représente les surfaces d'isodensité des OM de l'ion cyanure.

- Q28.**
- Rappeler les règles de la théorie de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.
  - Pourquoi le diagramme d'OM présenté à la figure 7 n'est-il pas un diagramme "simple" ?
  - Attribuer les surfaces d'isodensité des O.M. de la figure 8 aux niveaux d'énergie des O.M  $\varphi_i$  de la figure 7. Préciser le type  $\sigma$  ou  $\pi$  de chacune de ces O.M. de a à f ainsi que son caractère liant, non liant ou antiliant.
- Q29.** Établir la configuration électronique de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  et confronter la structure de Lewis et le modèle des O.M. pour décrire l'ion cyanure.

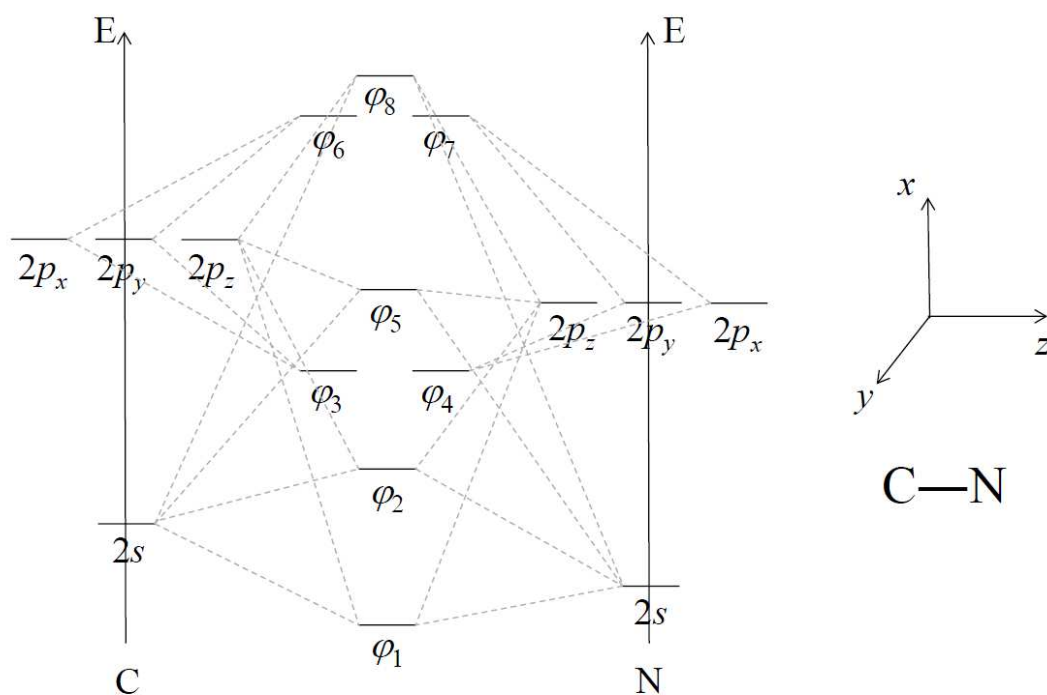


Figure 7

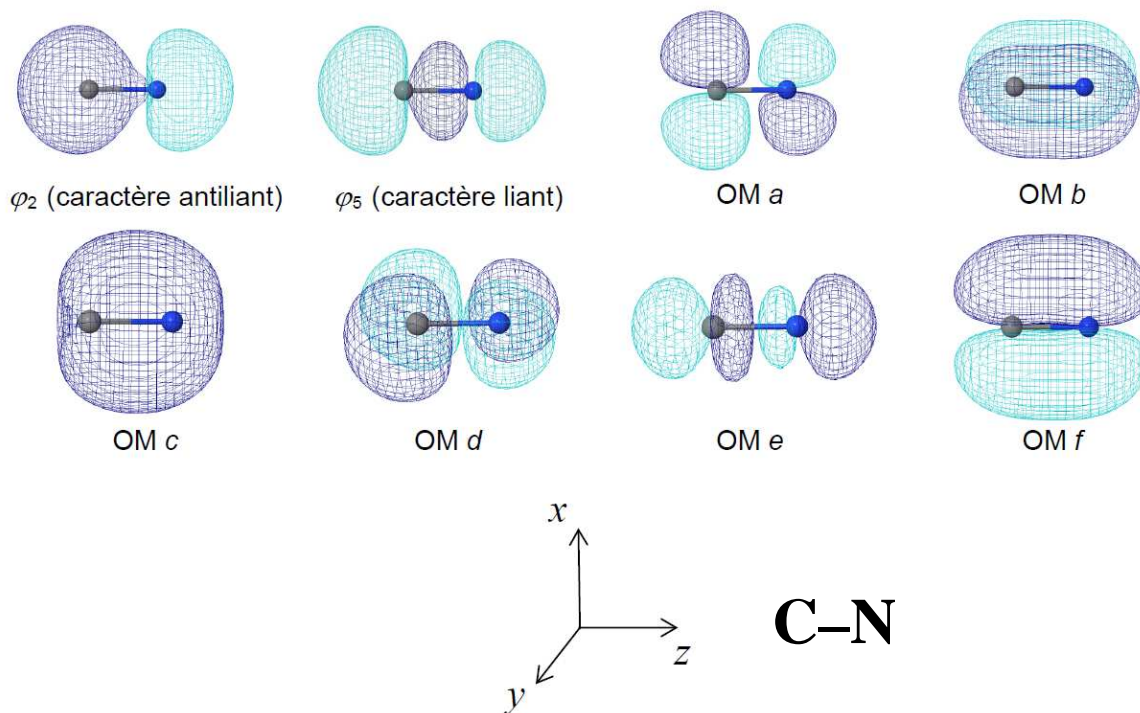
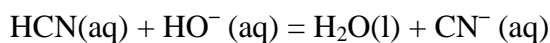


Figure 8

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux tamponné à  $pH = 12,0$  par traitement d'une solution aqueuse de potasse ( $K^+(aq) + HO^-(aq)$ ) considérée en excès par un volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique  $HCN(aq)$  de concentration  $C_a = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$  selon la transformation modélisée par la réaction d'équation chimique :



On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ( $K^+(aq) + CN^-(aq)$ ). Plusieurs étapes non détaillées ici permettent d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

- Q30.** Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.
- Q31.** Proposer un protocole opératoire permettant de synthétiser 1,0 L d'une solution tampon à  $\text{pH} = 12,0$  et de concentration totale en quantité de matière d'espèces dissoutes phosphorées  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'aide de tout matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et des espèces solides suivantes :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{s})$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{s})$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{s})$ . On justifiera clairement le protocole proposé.
- Q32.** En considérant la transformation de la synthèse comme quantitative, estimer le volume  $V_a$  d'acide cyanhydrique aqueux nécessaire pour synthétiser une masse de 1,00 kg de cyanure de potassium. Détailler le calcul.

### Ruthénium : L'atome et le métal

*Le ruthénium (symbole Ru) a pour numéro atomique  $Z = 44$ . Il existe de nombreux isotopes naturels du ruthénium, dont un de masse molaire  $101,904 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (31,6 %), et un autre de masse molaire  $103,905 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (18,7 %).*

- 1- Donner la composition des noyaux de ces deux isotopes du ruthénium.
- 2- La configuration électronique de l'atome de ruthénium dans son état fondamental est  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ : est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage, que l'on rappellera ?
- 3- Localiser le ruthénium dans la classification périodique (période, colonne). A quelle famille appartient-il ?
- 4- Déterminer les numéros atomiques du fer et de l'osmium, éléments situés respectivement au-dessus et en-dessous du ruthénium dans la classification périodique. Exposer clairement le raisonnement.
- 5- Étude des électrons de valence du ruthénium
  - a) Combien y a-t-il d'électrons de valence ? d'électrons de coeur ?
  - b) Dessiner toutes les OA de valence en définissant un trièdre Oxyz.
  - c) Pour chaque OA, indiquer quels nombres quantiques la caractérisent et quelle grandeur physique ils quantifient.

## Chimie organique sujet B

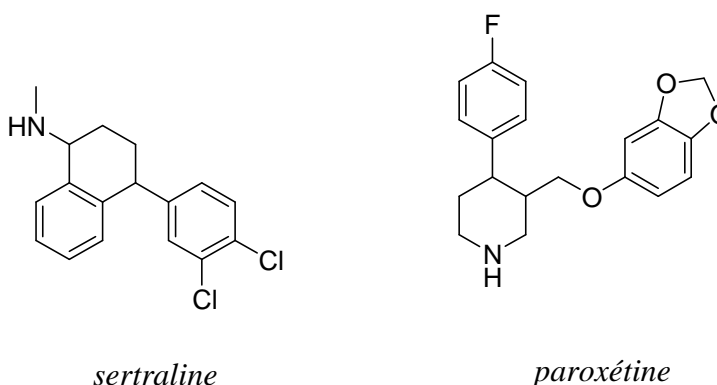
### Synthèses d'antidépresseurs

*La dépression nerveuse est une maladie majeure qui touche entre 5 et 10% de la population mondiale. Selon une étude récente, elle coûterait, rien que sur le territoire des Etats-Unis, plus de 40 milliards de dollars par an à la collectivité en soins médicaux et perte de productivité.*

*Les antidépresseurs agissent en général sur les taux de neurotransmetteurs comme la noradrénaline, la dopamine et la sérotonine, soit en inhibant les enzymes chargés de leur dégradation, soit en empêchant leur recapture.*

Dans ce problème nous allons étudier les premières synthèses publiées de deux molécules de type inhibiteur sélectif, la sertraline (mise sur le marché en 1991) et la paroxétine (mise sur le marché en 1992). Ces molécules sont représentées ci-dessous, sans préciser leur stéréochimie.

Une banque de réactions est à disposition en fin de texte page 11.



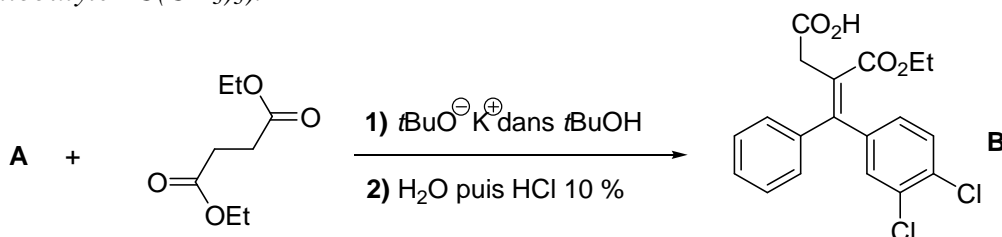
## I. Synthèse de la sertraline (W.M. Welch et coll., 1985)

**I.1-** Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration de la sertraline ? Justifier.

**I.2-** Parmi tous les stéréoisomères de configuration de la sertraline, le stéréoisomère *cis* dans lequel tous les atomes de carbone asymétriques ont un stéréodescripteur *S* est celui présentant la meilleure activité thérapeutique. Le représenter à l'aide des conventions de Cram en dessinant les cycles plans.

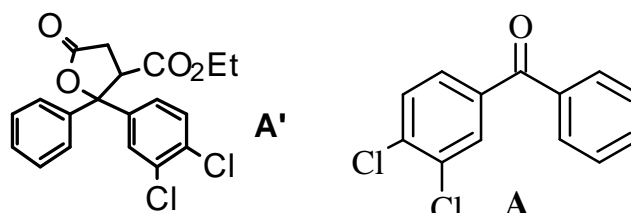
On effectue une réaction dite « de Stobbe » (H. Stobbe, 1893) à partir du réactif **A**.

La réaction est effectuée dans le tertiobutanol (*t*-BuOH), en présence de tertiobutanolate de potassium (*t*-BuOK). Dans ce milieu, la réaction du composé **A** avec le butanedioate de diéthyle conduit au composé **B** représenté ci-dessous (notations : Et, groupe éthyle  $-CH_2CH_3$  et *t*-Bu, groupe tertiobutyle  $-C(CH_3)_3$ ).



L'obtention du monoester **B** en fin de réaction peut paraître surprenante et nous allons essayer de déterminer le mécanisme de cette réaction.

Au cours de la première phase de la réaction (avant l'addition d'eau), on détecte la présence dans le milieu réactionnel de la lactone intermédiaire **A'** représentée ci-après.

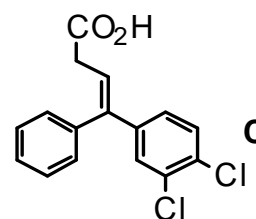


**I.3-** Proposer un mécanisme qui explique la formation de la lactone **A'** à partir de **A**.

**I.4-** supprimé

Après un reflux pendant 36h du composé **B** en milieu acide (mélange d'acides éthanoïque et bromhydrique), on isole le composé **C** représenté ci-dessous.

**I.5-** Au cours de la réaction de formation de **C**, un gaz se dégage. L'identifier.





Le composé **C** est dissous dans de l'acétate d'éthyle. On ajoute dans cette solution du palladium sur charbon, et on y fait barboter du dihydrogène. Après traitements on isole le composé **D**.

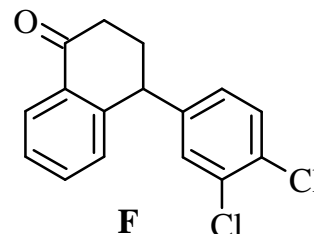
**I.6-** Représenter le composé **D**.

**I.7-** La réaction de formation de **D** est-elle stéréosélective ? Justifier.

Par action sur **D** d'un léger excès de chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$  on obtient un composé **E**.

**I.8-** Donner la structure de Lewis de  $\text{SOCl}_2$  (atome S central). Donner la structure de **E**. Observe-t-on un dégagement gazeux dans cette étape ? Si oui, lequel ?

Le composé **E** obtenu est dissous dans du disulfure de carbone  $\text{CS}_2$  puis on ajoute un large excès de trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ . Après 16 heures d'agitation à température ambiante et addition d'eau en fin de réaction, on obtient un composé **F**.



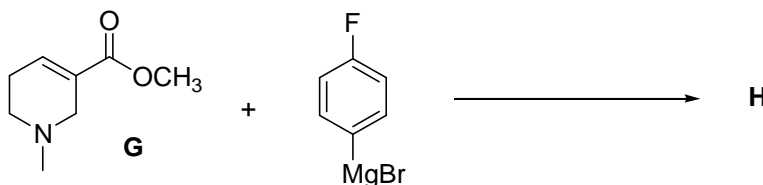
**I.9-** supprimé

**I.10-** Suggérer une préparation de la sertraline en partant de **F** et de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Indiquer schématiquement la suite de réactions envisagées, les éventuels réactifs supplémentaires et les conditions opératoires.

## II. Synthèse de la paroxétine (J.A. Christensen et R.F. Squires, 1977)

La synthèse étudiée ici va nous conduire à l'obtention d'un seul stéréoisomère de configuration de la paroxétine (voir la structure de la paroxétine en début de problème).

La première étape de la synthèse est une réaction entre le bromure de *p*-fluorophénylmagnésium et le composé **G** représentés ci-dessous. Cette réaction est suivie d'une hydrolyse acide qui conduit au composé **H**.



**I.11-** Montrer que la molécule **G** possède deux sites électrophiles.

**I.12-** L'étude du composé **H** par spectroscopie infrarouge indique que la fonction ester a été préservée au cours de la réaction. En déduire la structure du composé **H**. Proposer un mécanisme pour la formation de **H**.

**I.13-** Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration du composé **H** ? Justifier.

A la fin de cette première réaction on obtient un mélange de tous les stéréoisomères de configuration du composé **H**. Si l'on dissout ce mélange dans du benzène en présence de méthanolate de sodium  $\text{CH}_3\text{ONa}$  et que l'on chauffe au reflux pendant 2 heures, on récupère à la fin uniquement le mélange racémique *trans* pur du composé **H**.

**I.14-** Quelles sont les précautions expérimentales à prendre pour réaliser cette étape ? Donner les pictogrammes de sécurité pour le benzène et le méthanolate de sodium.

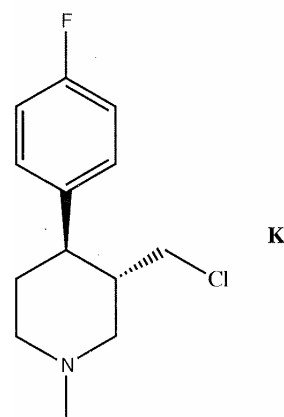
**I.15-** Donner une représentation de Cram des stéréoisomères du mélange racémique *trans* pur du composé **H**.

**I.16-** Proposer un mécanisme pour cette réaction d'isomérisation.

**I.17-** Qu'en déduire sur les stéréoisomères *trans* de **H** par rapport aux stéréoisomères *cis* ?

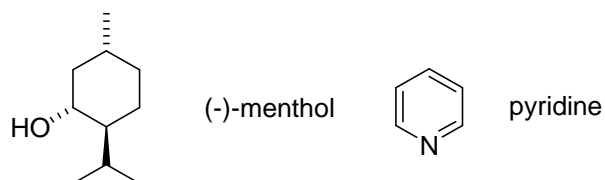
**I.18-** Supprimé

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant le mélange **H** est portée au reflux, puis distillée. Après évaporation des solvants, le solide résultant est soumis à l'action d'un léger excès de chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$ . On obtient alors le composé **I** (mélange racémique).



**I.19-** Quel est le rôle de la distillation lors du chauffage de **H** en milieu chlorhydrique aqueux ? Représenter un des stéréoisomères **I** obtenus.

Sur le mélange **I** en solution dans la pyridine à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute un équivalent de (-)-menthol. Après traitements (extraction, séchage et évaporation du solvant) on obtient un liquide (**L**). Les constituants de ce liquide sont séparés. On poursuit la synthèse avec un des constituants que l'on a isolé, noté **J**, qui sera précisé ultérieurement.



**I.20-** Que signifie le (-) dans le nom (-)-menthol ?

**I.21-** Représenter les constituants du liquide.

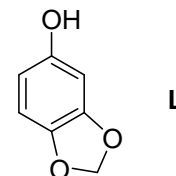
**I.22-** **Pour 5/2** Proposer un mécanisme pour la réaction effectuée et préciser le(s) rôle(s) joué(s) par la pyridine.

**I.23-** Proposer une technique pour séparer les constituants du mélange, la décrire en quelques lignes.

**I.24-** Expliquer le rôle du (-)-menthol dans cette synthèse.

**I.25-** Proposer une méthode (plusieurs réactions peuvent être nécessaires) pour obtenir le composé **K** ci-dessous à partir de **J** qu'on précisera, sans modification de la configuration de ses atomes de carbone asymétriques. Les mécanismes des réactions ne sont pas demandés.

Dans du méthanol on ajoute un morceau de sodium (0,2 mol). A la fin du dégagement gazeux on ajoute 0,2 mol de sésamol (composé **L** ci-après) puis 0,2 mol du composé **K**. En fin de réaction on isole le composé **M**.



**I.26-** Écrire les équations des différentes réactions qui se produisent (indiquer la nature du dégagement gazeux). Préciser la structure du composé **M**.

**I.27-** Préciser la nature du mécanisme lors de la réaction avec le composé **K**. Justifier.

Les deux dernières étapes de la synthèse, non étudiées ici, permettent d'obtenir **N**, un des stéréoisomères purs correspondant à la structure de la paroxétine donnée sans stéréochimie au

début du problème, et ceci sans modifier la configuration des atomes de carbone asymétriques présents depuis **K**. Des tests ont montré que seul le stéréoisomère (-)-trans-(3*S*,4*R*) est actif (dans le cycle azoté l'atome d'azote porte le numéro 1), c'est donc ce stéréoisomère qui est la paroxétine.

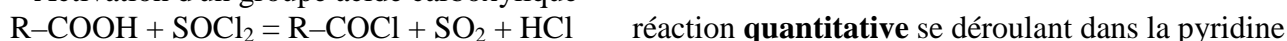
**I.28-** supprimé

**Numéro atomique** : H = 1 ; C = 6 ; O = 8, S = 16, Cl = 17

### **Banque de réactions**

**R<sub>1</sub>, R et R'** représentent n'importe quel groupe carboné

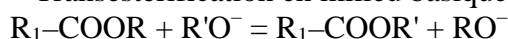
\* Activation d'un groupe acide carboxylique



\* Synthèse d'un ester



\* Transestérification en milieu basique



\* Hydrolyse acide d'un ester



## **Chimie quantique sujet B**

### **Quelques aspects de la chimie du bore**

L'élément bore est omniprésent dans toutes les branches de la chimie. Utilisés en chimie organique comme agents réducteurs, pour des couplages carbone-carbone catalysés par du palladium, les composés du bore sont également importants, entre autres, dans l'industrie du verre (verres borosilicatés), en électronique comme agents dopants, ou encore dans des alliages pour aimants permanents. Nous allons étudier ici quelques aspects de sa chimie.

#### **1 Les acides de Lewis dérivés du bore.**

Les acides et bases de Lewis sont deux immenses familles de composés, particulièrement utilisés en synthèse organique, en tant qu'activateurs de fonctions ou catalyseurs.

De façon classique, un **acide de Lewis** est une espèce chimique possédant une lacune électronique, et une **base de Lewis** est une espèce chimique possédant un doublet non liant. Les acides de Lewis vont facilement réagir avec les bases de Lewis, en s'appropriant leurs électrons.

Un **adduit de Lewis** est une espèce composée d'un acide et d'une base de Lewis liés entre eux par un doublet liant fourni complètement par la base. Ce type de liaison est appelé liaison covalente de coordination.

#### **1.1 Comparaison de BF<sub>3</sub> et AlF<sub>3</sub>.**

##### **1.1.1 Considérations générales.**

1. Donner le degré d'oxydation du bore et de l'aluminium dans les structures BF<sub>3</sub> et AlF<sub>3</sub>.
2. Justifier que BF<sub>3</sub> et AlF<sub>3</sub> sont bien des acides de Lewis.
3. Comparer, qualitativement, la force des acides de Lewis BF<sub>3</sub> et AlF<sub>3</sub>.

##### **1.1.2 Pourquoi BF<sub>3</sub> est un gaz (et AlF<sub>3</sub> un solide) à température ambiante.**

La maille élémentaire de la forme β du trifluorure d'aluminium AlF<sub>3</sub> peut être décrite comme un réseau cubique simple, avec occupation des sommets par des atomes d'aluminium et occupation du

milieu de chaque arête du cube par un atome de fluor (figure (1)). Les rayons ioniques et atomiques de ces éléments sont donnés en annexe.

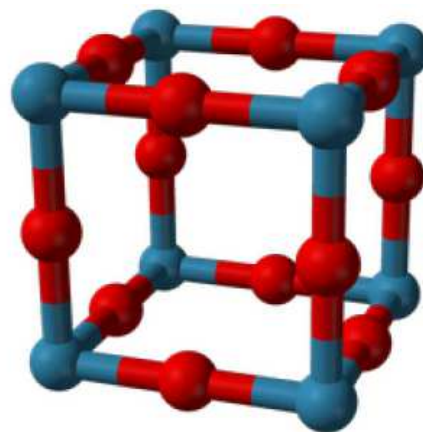


Figure 1 – Structure d'une maille de  $\beta\text{-AlF}_3$  (bleu : aluminium, rouge : fluor).

4. Déterminer les coordinences des atomes d'aluminium et de fluor. Préciser la nature des sites occupés.

5. La masse volumique expérimentale du trifluorure d'aluminium est  $\rho = 2,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . En justifiant chaque hypothèse de calcul, et à l'aide des données tabulées, justifier la nature ionique des liaisons fluor-aluminium dans  $\beta\text{-AlF}_3$ .

Commenter. (Une marge d'erreur de 10 % sera tolérée dans les résultats numériques.)

Contrairement au trifluorure d'aluminium, dont le point de fusion est d'environ  $1290^\circ\text{C}$ , le trifluorure de bore est un gaz à température ambiante. On admettra que, pour qu'une espèce de type  $\text{AF}_n$  puisse avoir une structure ionique tri-dimensionnelle infinie, l'atome A doit avoir une coordinence de  $2n$ .

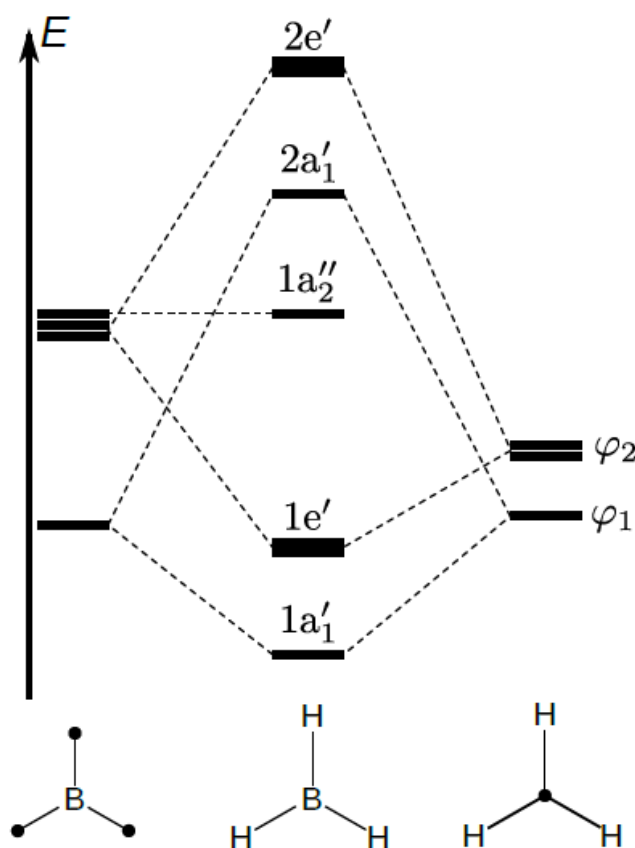
6. À l'aide de la charge partielle du bore dans  $\text{BF}_3$  donnée en annexe, calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de  $d_{\text{B-F}}$  donnée en annexe.

## 1.2 Étude d'adduits de Lewis.

### 1.2.1 Approche orbitale de la formation d'adduits de Lewis.

9. Donner la géométrie de la molécule  $\text{BH}_3$ .

Pour déterminer les orbitales moléculaires de  $\text{BH}_3$ , une approche de construction par fragments est adoptée.



On considérera d'une part le fragment « H3 », plan, et d'autre part l'atome central de bore.

10. En considérant les 2 sous-fragments « H2 » et « H », représenter l'allure des orbitales du fragment « H3 ». Pour la suite, on considérera que les deux plus hautes orbitales de « H3 » sont dégénérées.

11. Déterminer les orbitales du bore susceptibles d'interagir avec les orbitales du fragment « H3 ». Justifier par considération de symétrie.

12. En déduire les représentations des orbitales moléculaires (OM)  $1a'_1$ ,  $1e'$  et  $1a''_2$  du diagramme orbitalaire de  $\text{BH}_3$ , donné à la figure (2).

13. Identifier l'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) de l'édifice, et préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune de ces deux OM.

Figure 2 – Diagramme orbitalaire de  $\text{BH}_3$ , par réunion des fragments H3 et B.

## Annexes.

### 2.1 Données.

• Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$

• Caractéristiques de  $\text{BF}_3$  :

$d_{\text{B-F}} = 130,7 \text{ pm}$  ;  $d_{\text{F...F}} = 226 \text{ pm}$  ; Charge partielle :  $\delta_{\text{B}} = 2,58 \times e$

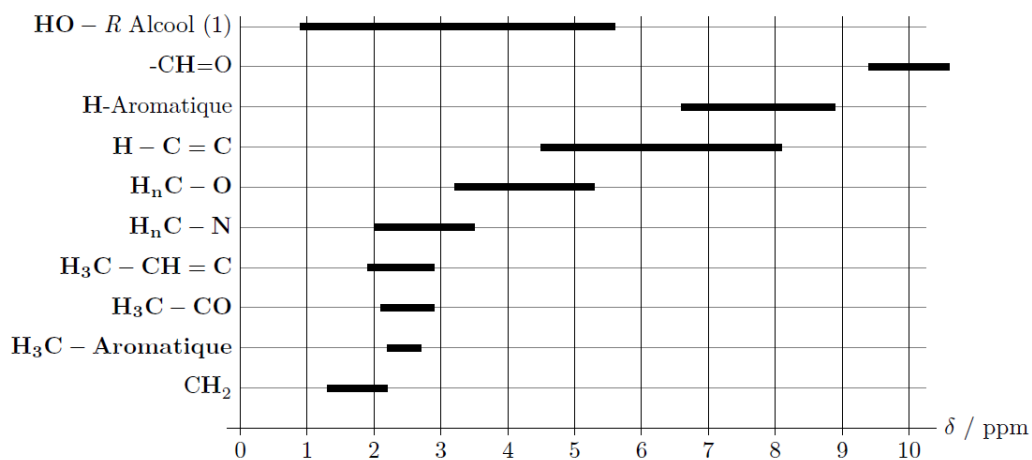
	Bore	Aluminium	Fluor
Numéro atomique	5	13	9
Masse molaire atomique (g/mol)	10,8	27,0	19,0
Rayons ioniques (pm) :	$r(\text{B}^{3+}) = 27$	$r(\text{Al}^{3+}) = 51$	$r(\text{F}^-) = 133$
Rayons atomiques (pm)	$r_{\text{B}} = 85$	$r_{\text{Al}} = 143$	$r_{\text{F}} = 50$

• Spin nucléaire du  $^{11}\text{B}$  :  $I = 3/2$

• Énergie de liaison  $E(\text{P=O}) = 535 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Annexe : tables de données en rmn

Sélection de déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  par rapport au tétraméthylsilane



(1) - Le signal des protons des groupes OH peut ou non être visible même quand le spectre est enregistré dans  $\text{CDCl}_3$ , c'est imprévisible...

**Chimie organique sujet A**  
Schéma en grand format

