

Correction DSS chimie

Problème 1 cristallo (Centrale MP 2021 / E3A MP 2019)

1°) structure A : sphères blanches  $z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$   
 - noires  $z = 8$

structure B : sphères blanches  $z = 4 - 12 \times \frac{1}{4} + 1$   
 - noires  $z = 4$

$Pu_xO_y$  électriquement neutre donc oxyde de formule  $PuO_2$

→ structure A :  $Pu^{4+}$  → sphères blanches  
 $O^{2-}$  → noires }  $4 PuO_2$  par maille

2°) Pu/O [8] O/Pu [4]

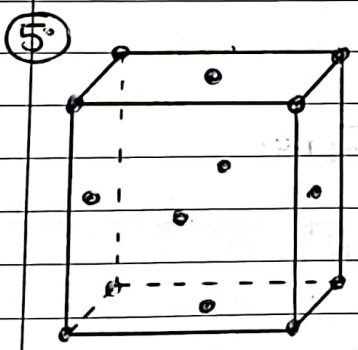
3°) Tangence anion/cation le long du quart de la grande diag. du cube  
 $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R(Pu^{4+}) + R(O^{2-})$  et  $\rho = \frac{4M(Pu) + 8M(O)}{N_A \times a^3} \Rightarrow a = \left( \frac{4M(Pu) + 8M(O)}{N_A \rho} \right)^{1/3}$

$$R(Pu^{4+}) = \frac{\sqrt{3}}{4} \left( \frac{4M(Pu) + 8M(O)}{N_A \rho} \right)^{1/3} - R(O^{2-}) \quad \text{AN: } R(Pu^{4+}) = 94,8 \text{ pm}$$

→ valeur relativement éloignée de 86 pm car liaison partiellement covalente.

4°) 
$$\epsilon = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R(Pu^{4+})^3 + 8 \times \frac{4}{3} \pi R(O^{2-})^3}{a^3}$$
 AN: avec  $R(Pu^{4+}) = 86 \text{ pm}$   
 $\epsilon = 64,3\%$

→ structure non compacte du fait de la non-tangence anion-anion / cation-cation



6°) cc  $z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$   
 cfc  $z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

7°) cc tangence le long de la diag. du cube  
 cfc - d'une face.

$$\sqrt{3} a_{cc} = 4R(Fe)_{cc} \quad \sqrt{2} a_{cfc} = 4R(Fe)_{cfc}$$

8°) Fe α  $\rho_\alpha = \frac{2M(Fe)}{N_A a_{cc}^3}$  et  $a_{cc} = \frac{4}{\sqrt{3}} R(Fe)_{cc}$

$$\rho_\alpha = \frac{3\sqrt{3} M(Fe)}{N_A 32 R(Fe)_{cc}^3}$$

AN:  $R(Fe) = 124 \text{ pm}$  (oubli énoncé!)  
 $\rho_\alpha = 7,92 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Fe γ  $\rho_\gamma = \frac{4M(Fe)}{N_A a_{cfc}^3}$  et  $a_{cfc} = \frac{4}{\sqrt{2}} R(Fe)_{cfc}$

$$\rho_\gamma = \frac{12M(Fe)}{N_A 8 R(Fe)_{cfc}^3}$$

AN:  $\rho_\gamma = 8,62 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

9°  $z(\text{Ba}) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$      $z(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{2} = 4$      $z(\text{As}) = 8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$

10° alliage  $\boxed{\text{BaFe}_2\text{As}_2}$

Problème 2 thermodynamique du Vanadium en solution aqueuse (Mines PC 2023)

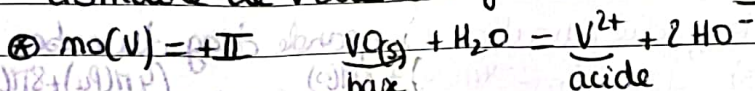
1° espèce

$\text{VO}_2^+$	$\text{VO}^{2+}$	V	$\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	VO	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{V}_2\text{O}_4$
mo(V)	+VI	+IV	0	+III	+V	+II	+III	+V	+IV

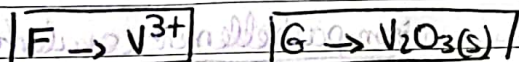
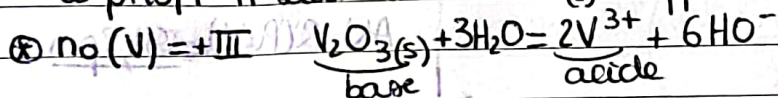
2° couple  $\text{V}^{2+}/\text{V}$      $\text{V} = \text{V}^{2+} + 2\text{e}^-$     Neutr     $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{V}^{2+}]}{c^\circ} \right)$

↳ à la frontière  $[\text{V}^{2+}]_f = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow E_f = -1,07\text{V}$

domaine de V "sous" cette frontière donc V n'apparaît pas sur le diag fourni.



a priori H serait  $\text{V}^{2+}$  et  $\text{VO(s)}$  n'apparaît pas sur le diag.

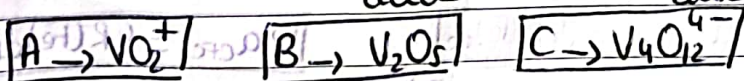
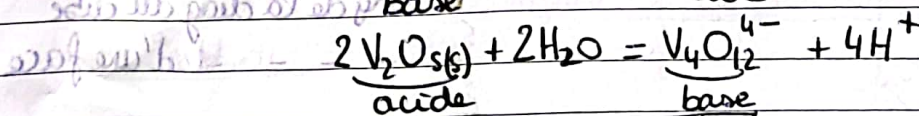
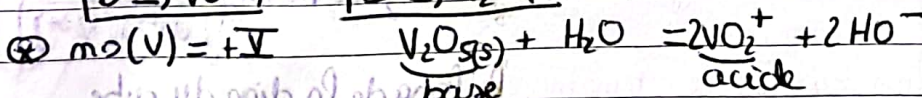
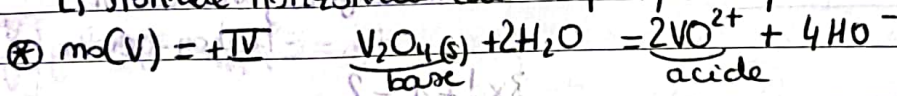


on peut vérifier que la frontière F/H ( $\Rightarrow \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ) est horizontale

pour confirmer  $\boxed{\text{H} = \text{V}^{2+}}$

$\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + \text{e}^-$     Neutr     $E = E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \right)$

↳ frontière horizontale car ne dépend pas du pH.



3° frontière  $\text{VO}^{2+}/\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$      $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ = 2\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$   
 Neutr     $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{VO}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2} \right)$     à la frontière  $[\text{VO}^{2+}]_f = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

↳  $\boxed{E_f = 0,05 - 0,12 + 0,06 \text{pH} = -0,07 + 0,06 \text{pH}}$

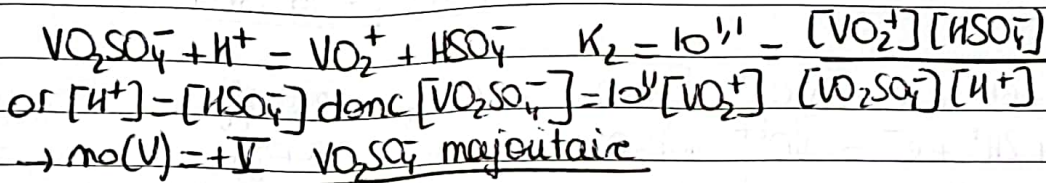
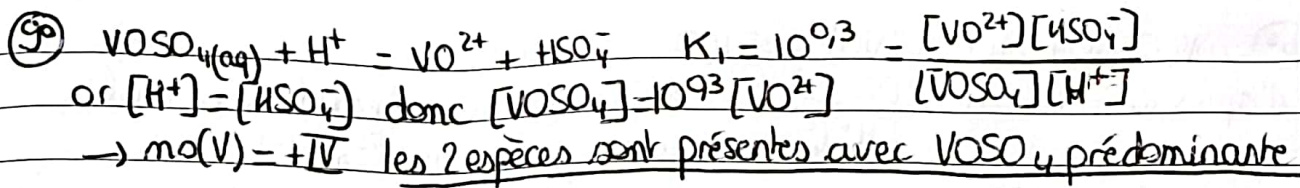
(4°)  $V_2O_5(s) + 2H^+ = 2VO_2^+ + H_2O$   
 d'après la LAM  $K^o = \frac{[VO_2^+]^2}{[H^+]^2}$  et à la frontière l'équilibre est réalisé  
 avec  $[H^+]_{eq} = 10^{-1,28} \text{ mol.l}^{-1}$   
 AN:  $K^o = 10^{-1,44}$  }  $[VO_2^+]_{eq} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

(5°) (1)  $V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- = 2VO^{2+} + 3H_2O$   $\Delta_r G^o_{(1)} = -2J^e E^o_{(1)}$   
 (2)  $VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$   $\Delta_r G^o_{(2)} = -J^e E^o_{(2)}$   
 (3)  $V_2O_5 + 2H^+ = 2VO_2^+ + H_2O$   $\Delta_r G^o_{(3)} = -RT \ln(K^o)$   
 (1) = 2x(2) + (3) donc d'après la loi de Hess  $\Delta_r G^o_{(1)} = 2\Delta_r G^o_{(2)} + \Delta_r G^o_{(3)}$   
 $E^o_{(1)} = E^o_{(2)} + \frac{RT}{2} \ln(K^o) = E^o_{(2)} + 0,03 \log(K^o)$  AN:  $E^o_{(1)} = 0,96V$

(6°)  $V^{III} / V^{II}$  en milieu fortement acide  $\rightarrow V^{3+} / V^{2+}$   
 borne  $\ominus$  qui "libère" les  $e^-$ :  $V^{2+} = V^{3+} + e^-$   
 $V^{IV} / V^{III}$  en milieu fortement acide  $\rightarrow VO_2^+ / VO^{2+}$   
 borne  $\oplus$  qui "reçoit" les  $e^-$ :  $VO_2^+ + e^- + 2H^+ = VO^{2+} + H_2O$   
 bilan:  $V^{2+} + VO_2^+ + 2H^+ = V^{3+} + VO^{2+} + H_2O$   
 d'après le diag E-pH  $V^{2+}$  n'est pas stable dans l'eau  
 $V^{2+} = V^{3+} + e^-$   
 $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$   
 $V^{2+} + 2H^+ = V^{3+} + H_2(g) \rightarrow$  réaction parasite.

(7°)  $E_{\oplus} = E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} + 0,06 \log \left( \frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]} \right)$   $E_{\ominus} = E^o_{V^{3+}/V^{2+}} + 0,06 \log \left( \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \right)$   
 $\Delta E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} - E^o_{V^{3+}/V^{2+}} - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \left( \frac{[VO_2^+][V^{2+}]}{[VO^{2+}][V^{3+}]} \right)$   
 $\Delta E$  plus élevé, à pH faible  
 }  $[VO_2^+]$  et  $[V^{2+}]$  "élevées";  $[VO^{2+}]$  et  $[V^{3+}]$  "faibles".

(8°)  $\Delta E^o = E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} - E^o_{V^{3+}/V^{2+}} = 1,35V$   
 $\Delta_r G^o = -J^e \Delta E^o$  AN:  $\Delta_r G^o = -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\frac{d\Delta_r G^o}{dT} = -\Delta_r S^o \Rightarrow \Delta_r S^o = -J^e \frac{d\Delta E^o}{dT}$  AN:  $\Delta_r S^o = 96,5 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o \Rightarrow \Delta_r H^o = -J^e \Delta E^o + T J^e \frac{d\Delta E^o}{dT}$  AN:  $\Delta_r H^o = -102 \text{ kJ.mol}^{-1}$



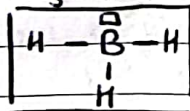
10° d'après 7°, il faut  $[\text{V}^{IV}]$  élevée et  $[\text{V}^{III}]$  faible.  
 $\rightarrow$  graphe "solubilité  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ "  $[\text{V}^{IV}]$  faible quand  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  élevée et T faible  
 $\rightarrow$  graphes "concentration en  $\text{V}^{IV}$ "  $[\text{V}^{IV}]$  se maintient quand T de 20 à 30°C.

d'après 8°  $\frac{d\Delta E^\circ}{dT} = 1 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$  donc  $\Delta E^\circ$  augmente quand T augmente.

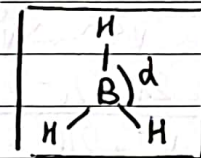
$\rightarrow T \approx 30^\circ\text{C}$  serait un compromis !

Problème 3: synthèse du (+/-)-Kempène-2 (Centrale PC 2023)

1°  $\text{BH}_3 \rightarrow 3$  doublets à répartir



géométrie  $\text{AX}_3\text{E}_0$  trigonale plane  
 $\alpha = 120^\circ$



2° exp 1/2/3: ⊕ la différence d' encombrement entre a et b est importante et ⊕ la régiosélectivité est marquée.

3° la référence est l'exp 4.

sur l'exp 5: un groupe  $\text{CH}_3\text{-O-}$  à effet +M -I est ajouté

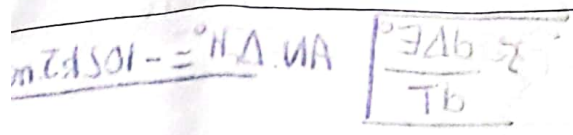
↳ l'effet mésomère l'emporte donc un groupe donneur accentue la régiosélectivité de l'hydroboration

sur l'exp 6: un groupe  $\text{CF}_3-$  à effet -I est ajouté

↳ un groupe attracteur diminue la régiosélectivité de l'hydroboration

4° exp 7/8: en encombrant le bore, la régiosélectivité est accentuée

5° al cène nucléophile  $\rightarrow$  réagit par sa HO.



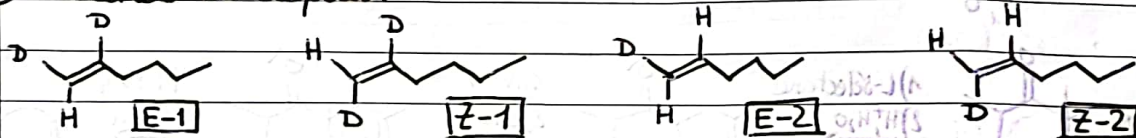
6° l'alcène réagit par sa HO et le Borane par sa BV

→ d'après structure de Lewis B serait l'atome électrophile donc B se fixe sur le C ayant le  $\oplus$  fort coeff. sur le HO de l'alcène.

→ exp 1/2/4/5/6/7 : coeff.  $\oplus$  élevé sur le carbone  $\alpha$  ce qui est en accord avec un contrôle frontalier.

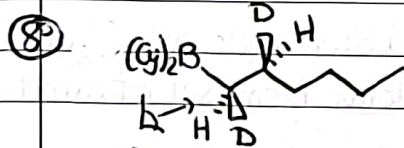
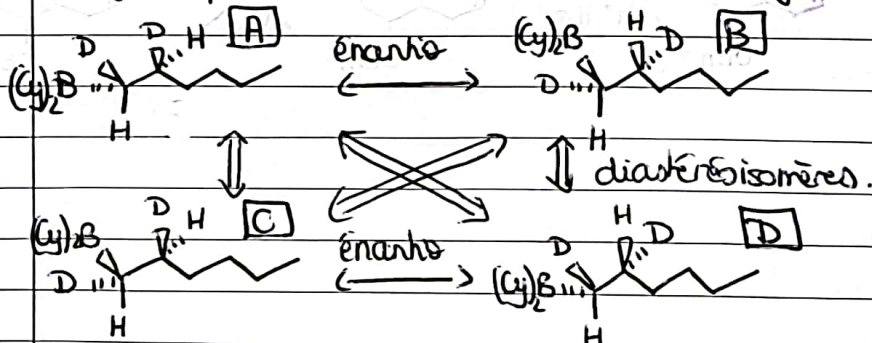
→ exp 3 : coeff.  $\oplus$  élevé (mais de peu...) sur le carbone  $\beta$  et pourtant la réaction se fait davantage sur le carbone  $\alpha$ ; dans ce cas-là, la transfo se fait sous contrôle stérique?

7° alcènes de départ:

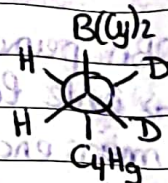


d'après les questions précédentes le gp  $-B(Cy)_2$  se fixe sur le carbone le  $\oplus$  encombré : soit le carbone 1.

du fait de la présence du deutérium, le produit obtenu possède 2 carbones asymétriques soit 4 stéréoisomères de config au maximum.



Newman selon  $C_1-C_2$



conformation la  $\oplus$  stable de A

9° pour les énantiomères : - A/B, l'angle dièdre  $\phi$  est de  $60^\circ$  dans la conformation la  $\oplus$  stable

pour les énantiomères C/D, l'angle dièdre  $\phi$  est de  $180^\circ$  dans la conformation la  $\oplus$  stable

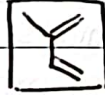
↳ d'après la ceuvre de Karplus, J est plus élevée pour  $\phi$  proche de  $180^\circ$  que pour  $\phi$  proche de  $60^\circ$

=> mélange 3 correspond aux énantiomères A/B  
 - 4 - - - C/D

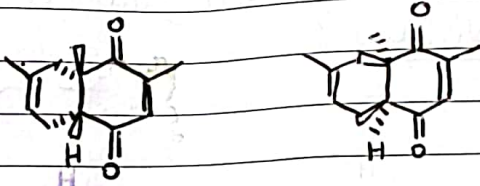
10° addition syn au  $-B(Cy)_2$  se fixe du même côté du plan de l'alcène que  $-H$  (ou  $-D$ )

la stéréochimie du produit obtenu dépend de l'alcène choisi au départ donc hydroboration stéréospécifique

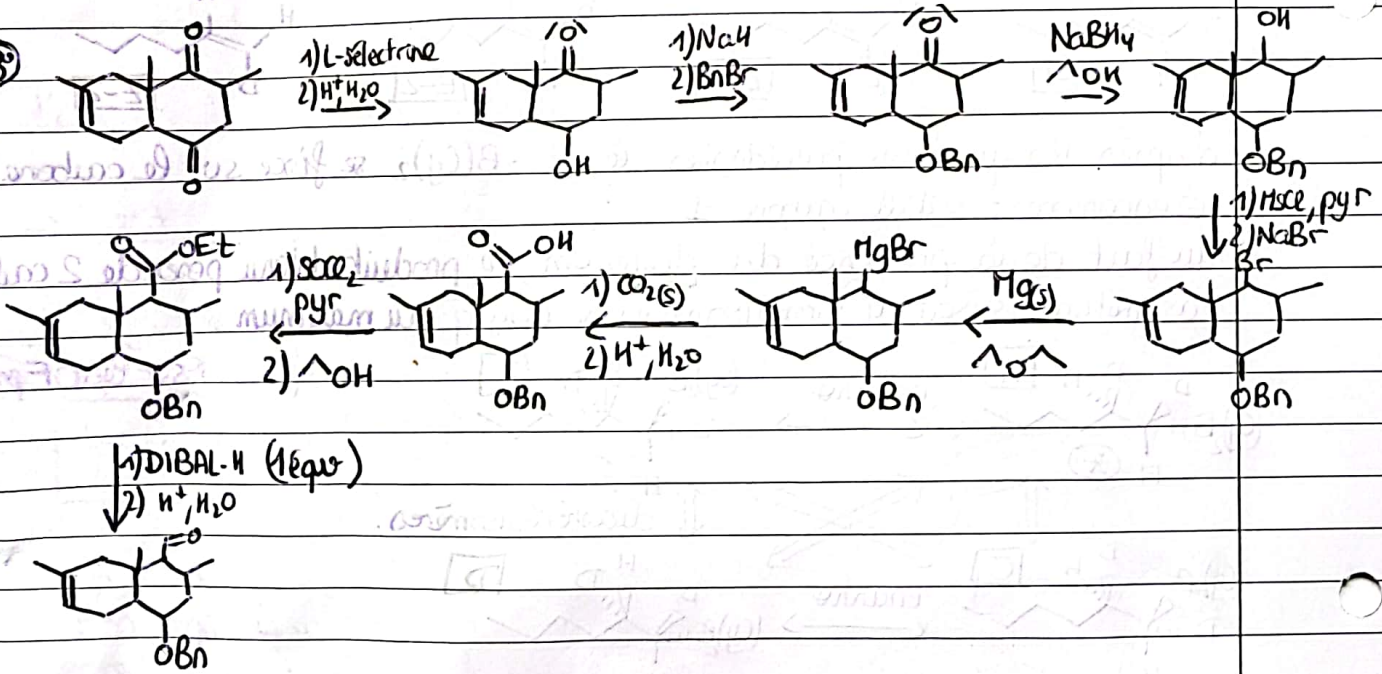
11° réaction de Diels-Alder avec



12°

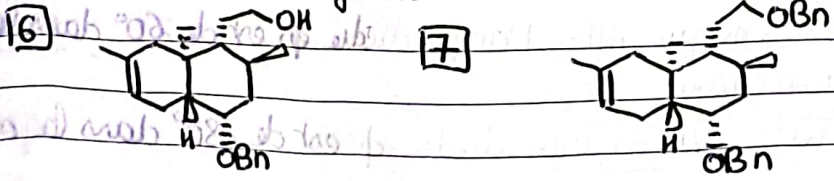


13°

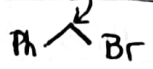


14° OBn permet de protéger l'alcool sous forme d'étheroxyde benzylique  
 → évite la formation de l'ester sulfurique et dérivé bromé sur cet alcool moins encombré.

15° addition du diarylboration sur le carbone de l'alcène le moins encombré

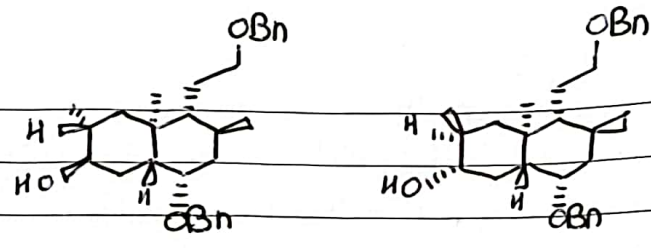


16° l'iodure de tétrabutylammonium permet de transformer  $BnBr$  en  $BnI$   
 → électrophilie du carbone augmentée : catalyseur



17°

18



18°

hydroboration de 5 : 2 liaisons C=C peuvent réagir  
 ↳ l'emploi d'un dialkylborane encombré (1 seul équ) permet d'effectuer la transfo sur l'alcène le  $\ominus$  encombré.  
 hydroboration de 7 : une seule C=C peut réagir mais encombrée.  
 ↳ emploi du borane peu encombré pour que la transfo soit rapide.

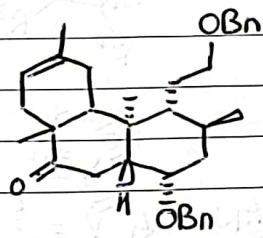
19°

on utilise les OF données.  
 ↳ écarts HO/BV  
 $E(BVg) - E(HOdiène) = 3,3 eV$   
 $E(BVdiène) - E(HOg) = 15,3 eV$   
 ↳ g réagit par sa BV  
diène réagit par sa HO

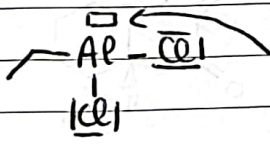
↳ recouvrement

la liaison se forme entre les 2 atomes de  $\oplus$  que les coefficients sur les OF précédentes  
 ↳ C1' du diène se lie avec C2 de g  
 } C4' - - - - - C1 de g

110

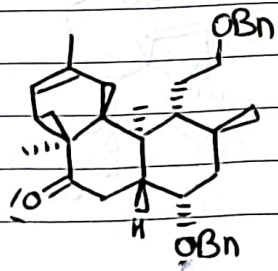


20°



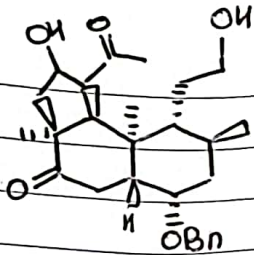
acide de Lewis qui se lie à l'oxygène de la cétone  
 ↳ l'effet attracteur de la cétone sur l'alcène est ainsi plus important ce qui diminue l'énergie de la BV de g : activation de l'électrophilie.

21°



22°

12

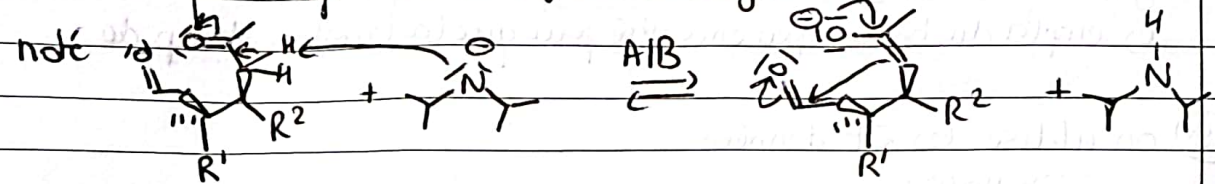


23°

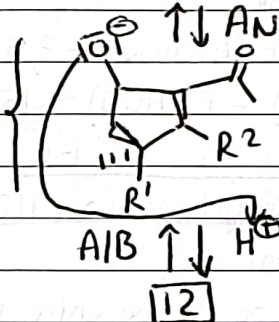
en considérant que la réaction est sous contrôle cinétique  $\Rightarrow$  produit majoritaire est celui qui se forme le plus vite.

$\hookrightarrow$  l'aldéhyde est plus électrophile que la cétone donc c'est l'énolate de la cétone qui réagit sur le C $\alpha$  de l'aldéhyde.

III

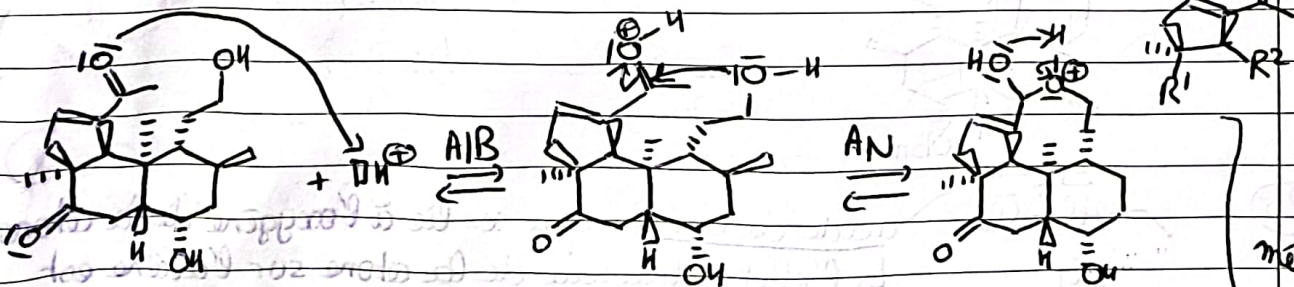
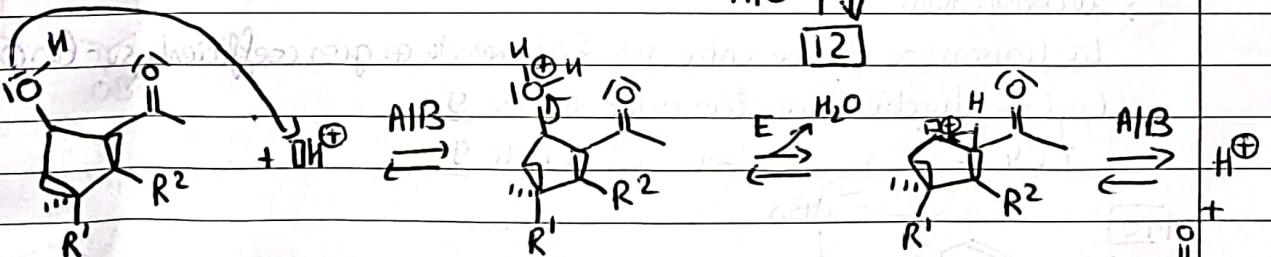


traitement du but réactionnel permet de "fournir"  $H^+$  peu conduire à 12



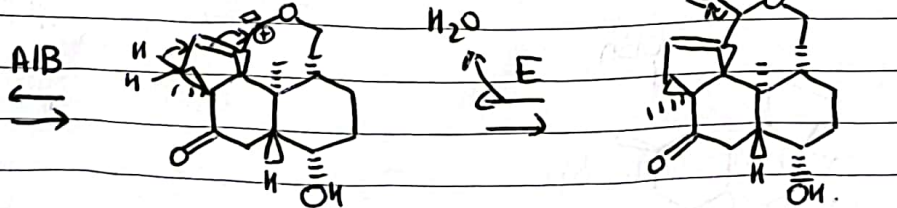
24°

actonisation



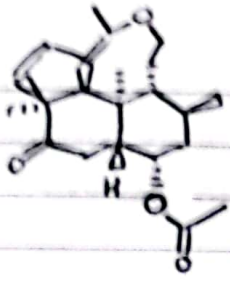
méca acétalisation sans dernière étape

13 + H+





25° 114



26°  $\rho = 0,13 \times 0,39 \times 0,82 \times 0,98 \times 0,77 \times 0,53 \times 0,66 \times 0,68 \times 0,61 \times 0,66 \times 0,13 = 0,0356$   
 → rendement très faible!

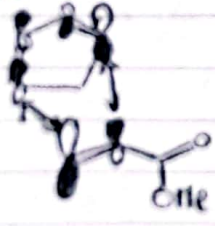
Problème 4 exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène (Mines PC 2012)

- 1° interactions de Van der Waals
- 2° liaisons C=C conjuguées et délocalisées dans un feuillet de graphène.  
L' "e" en mouvement" donc graphite conducteur.
- 3° Liaison covalente entre les atomes de carbone → crystal covalent
- 4° réaction sous contrôle cinétique contrôlée par les interactions entre OM.  
→ produit majo issu du recouvrement max entre les OM des réactifs.
- 5° écrit H0/BV

$E(BV \text{ diène}) - E(MO \text{ diérophile}) = 11,55 \text{ eV}$   
 $E(BV \text{ diérophile}) - E(MO \text{ diène}) = 9,07 \text{ eV}$

L, diène réagit par sa H0  
 Idiérophile par sa BV

approche exo



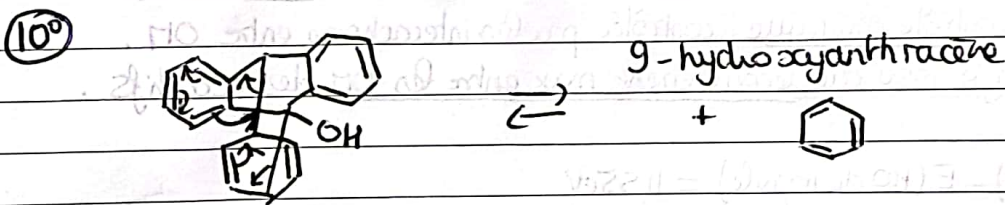
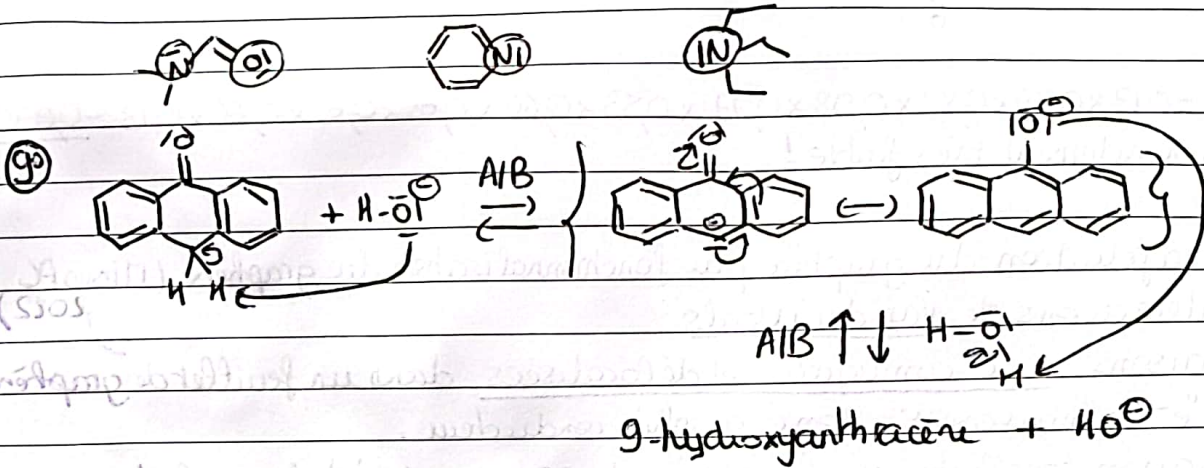
approche endo



↔ interactions principales  
 ↔ interactions secondaires

- 6° graphène. liaison C=C peut se comporter comme diérophile  
 enclairement C=C-C=C peut se comporter comme diène
- 7° L'anthracène joue le rôle de diène; d'après la  règle d'Allder, la réaction de DA est d'autant plus rapide que le diène est enrichi en e.  
 → H-O- gp à effet -I +H mais l'effet mineure l'emporte.  
 L, le 9-hydroxyanthracène réagit donc plus vite que l'anthracène dans la réaction de DA.

⑧ cétone  $\ominus$  polaire que alcool donc anthrone favorisée dans solvants non polaires  
 9-hydroxyanthracène peut faire des LH avec les atomes entourés des solvants  
 proposés ce qui favorise sa formation dans ces solvants.

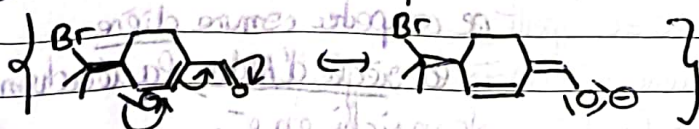


Problème 5: synthèse de l'acromadondène (X-ENS 2021 PC)

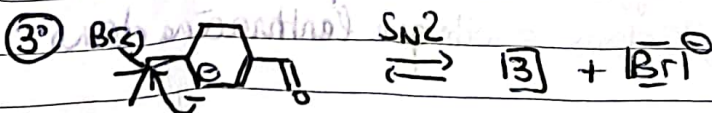


deux liaisons  $\text{C}=\text{C}$  peuvent réagir comme nucléophile  
 → la liaison  $\text{C}=\text{C}$  en a de l'aldéhyde est  
 appauvrie en  $e^-$  par l'effet  $-I$  de  $-\text{C}=\text{O}$   
 →  $\text{C}=\text{C}$  en a de l'aldéhyde est donc  $\ominus$  nucléophile  
 d'où la régiosélectivité de la trange.

②  $t\text{BuOK}$  base forte qui déprotone [1]

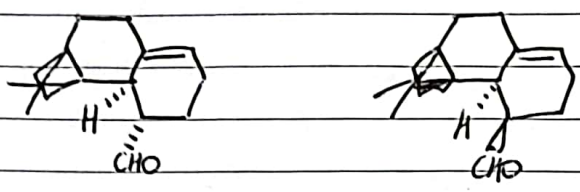


[2] stabilisé par résonance.

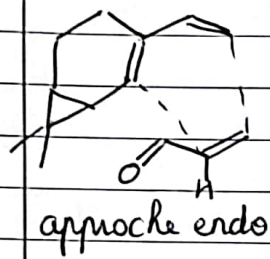


$\text{S}_\text{N}1$  envisageable car  $\text{RBr}$  IIIaire  
 mais IR avec un site "carbocation"  
 et un site "carbanion" → très instable!

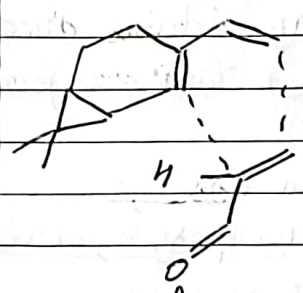
40



50

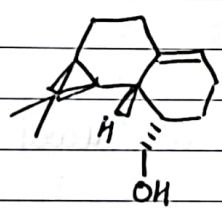


=> [5]

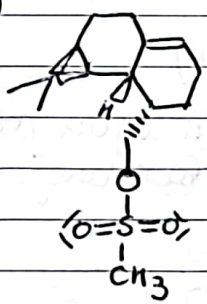


=> [5']

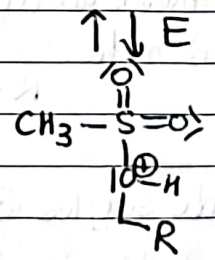
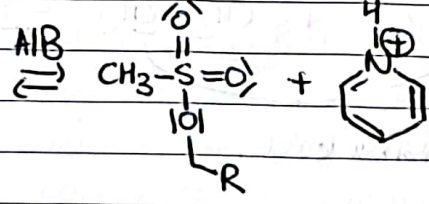
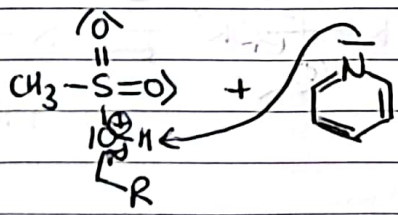
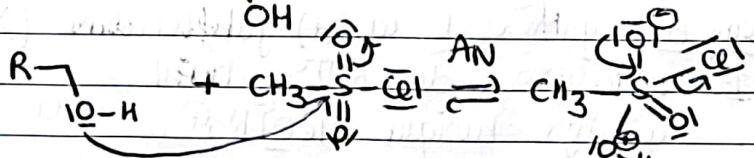
60 [6]



70 [7]

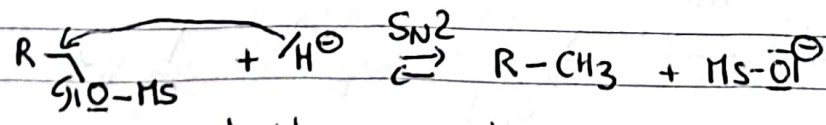


[6] moté



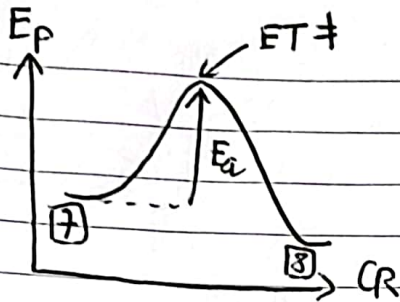
80 réduction

LiAlH<sub>4</sub> modelisé par un ion H<sup>⊖</sup>



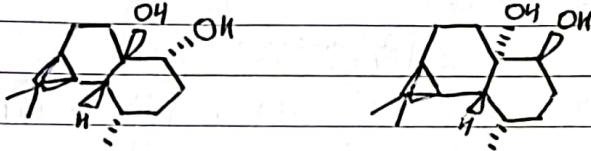
ordre global 2

SN1 peu probable car carbocation Iaire peu stable



9° LiAlH<sub>4</sub> ne peut pas réduire directement l'alcool  
 → activation de l'alcool sous forme de mésylate

10° men car [9] est un diol syn.  
 par passage par un époxyde, on obtiendrait.

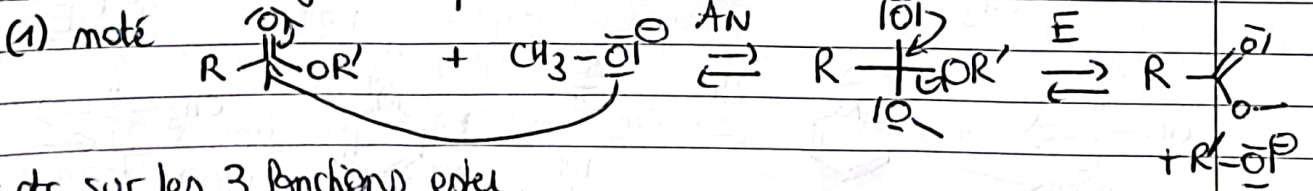


11° gp Ts est encombré donc il réagit préférentiellement sur l'alcool le  
 ○ encombré = l'alcool tertiaire.

Problème 6: synthèse de la (+)-julifloridine (X-ENS 2021)

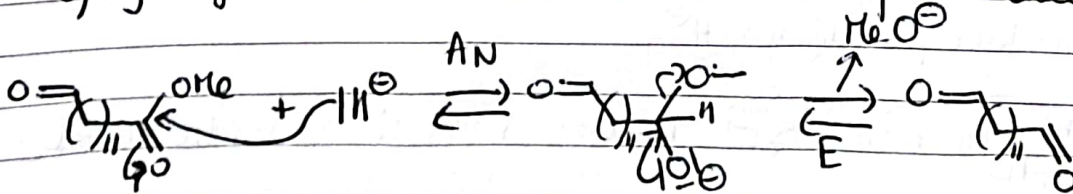
1° catalyse acide APTS + MeOH  
 catalyse basique MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> ⊕ chauffage à reflux pour accélérer la transfo.

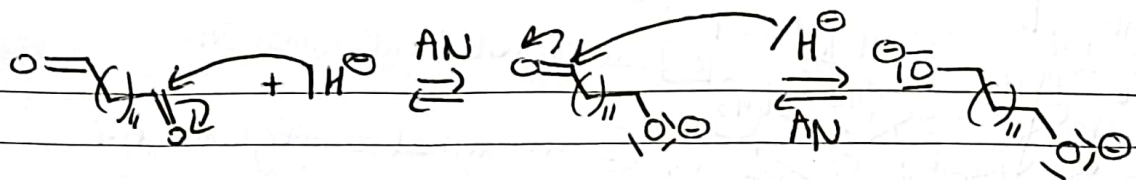
ex méca en catalyse basique



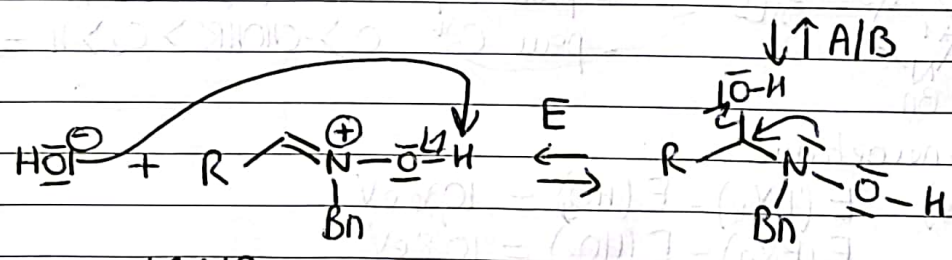
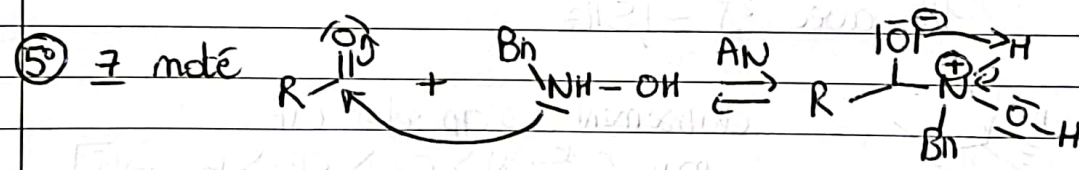
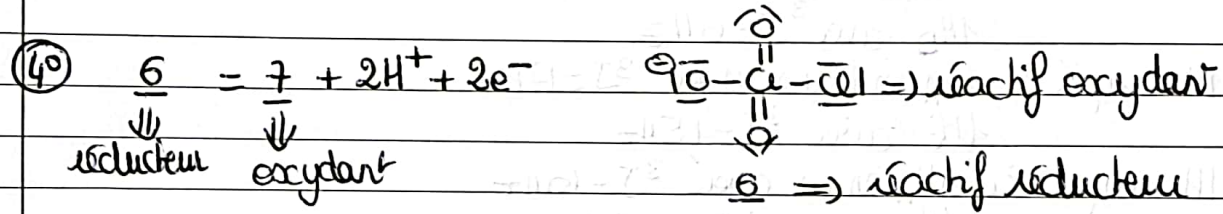
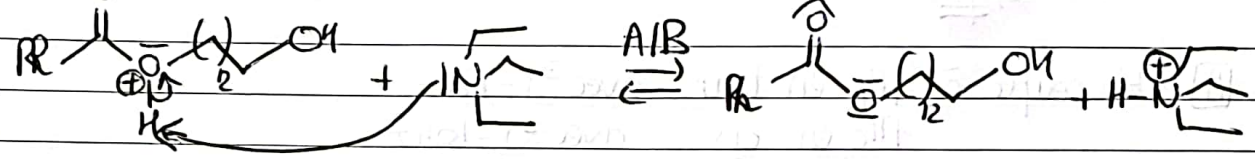
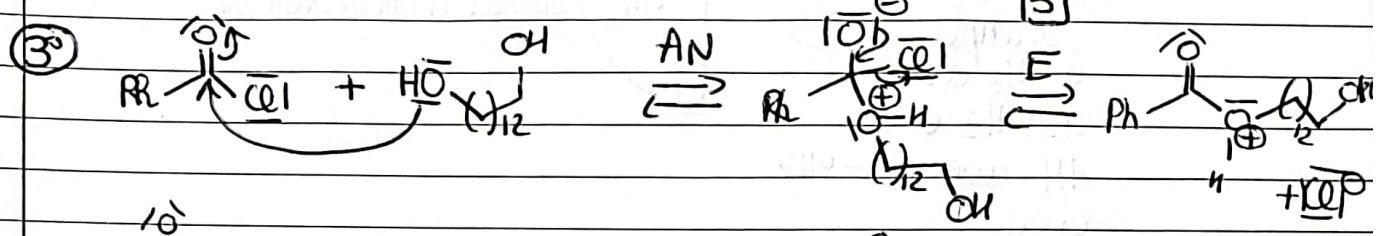
et etc sur les 3 fonctions ester.

2° 1) LiAlH<sub>4</sub> dans THF ou Et<sub>2</sub>O  
 2) hydrolyse (NaBH<sub>4</sub> ne réduit pas l'ester mais uniquement l'aldéhyde)



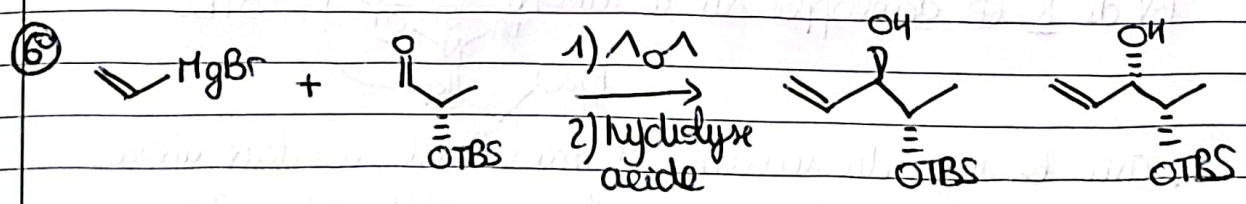


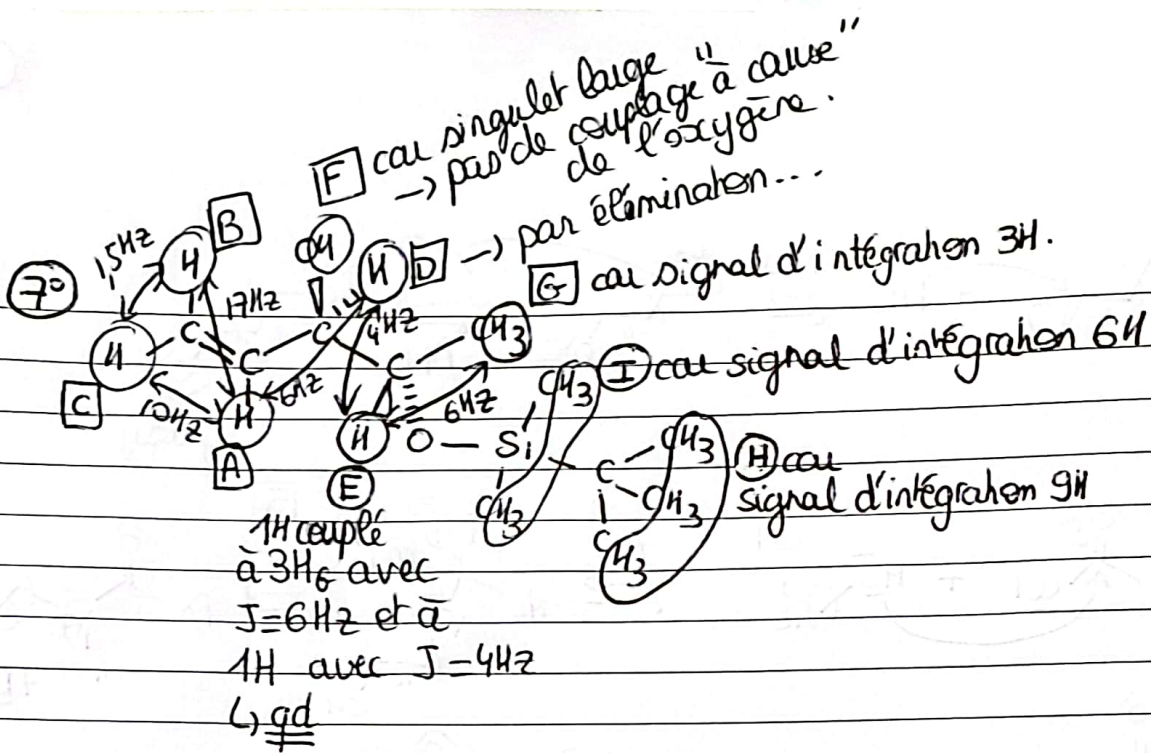
Hydride



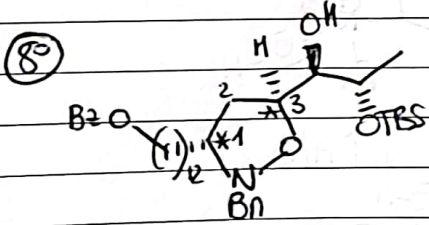
$\downarrow \uparrow \text{AIB}$   
 $\text{H}_2\text{O} + \underline{8}$

eau éliminée par le tamis moléculaire  
 ce qui déplace l'équilibre vers la formation  
 de  $\underline{8}$





- [A] 1H couplé à 1H<sub>B</sub> en trans avec  $^3J=17\text{Hz}$   
 1H<sub>C</sub> en cis avec  $^3J=10\text{Hz}$   
 1H<sub>D</sub> avec  $^3J=6\text{Hz}$
- [B] 1H couplé à 1H<sub>A</sub> en trans avec  $^3J=17\text{Hz}$   
 1H<sub>C</sub> avec  $^2J=15\text{Hz}$
- [C] 1H couplé à 1H<sub>A</sub> en cis avec  $^3J=10\text{Hz}$   
 1H<sub>B</sub> avec  $^2J=15\text{Hz}$



classement des gp selon CIP :

- pour C<sub>1</sub><sup>\*</sup> : N > C<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub> > H ⇒ [R]
- pour C<sub>3</sub><sup>\*</sup> : O > -CHOHR' > C<sub>2</sub> > H ⇒ [S]

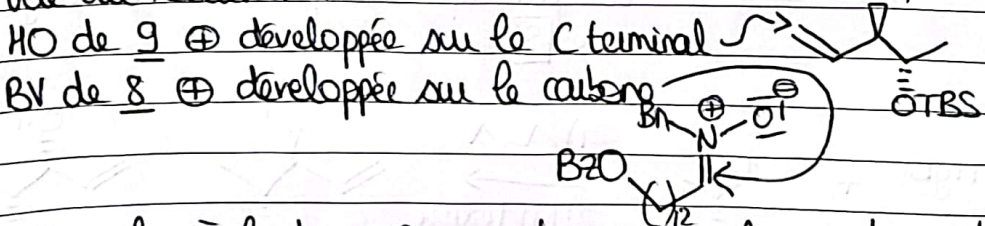
(9°) écrit énergétique

$$E(\text{BV}_8) - E(\text{HO}_9) = 10,8\text{eV}$$

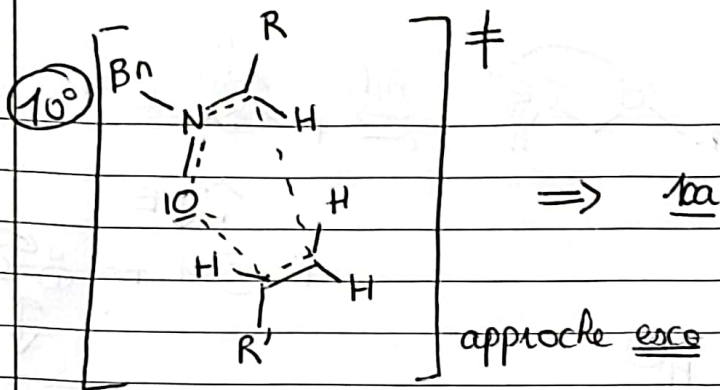
$$E(\text{BV}_9) - E(\text{HO}_8) = 10,8\text{eV}$$

→ 8 réagit par sa BV  
 9 réagit par sa HO.

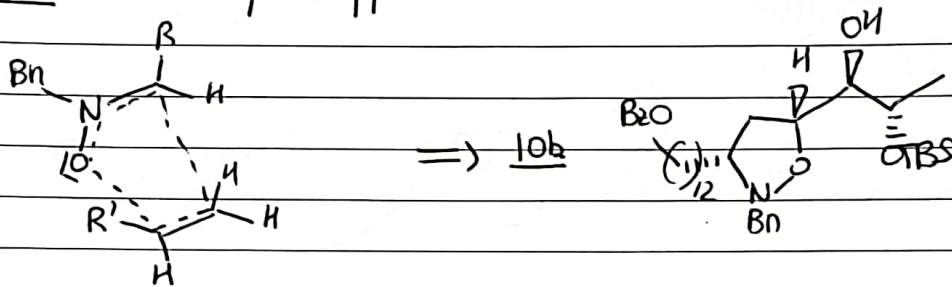
étude du recouvrement



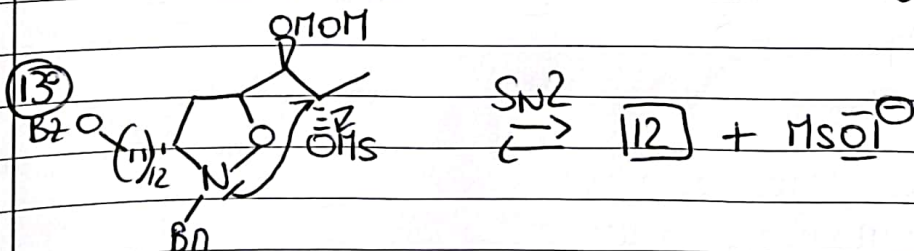
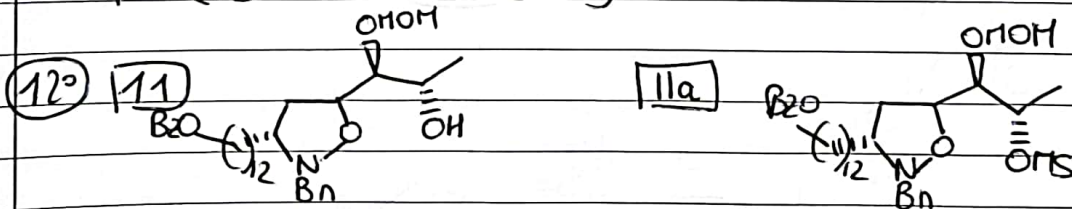
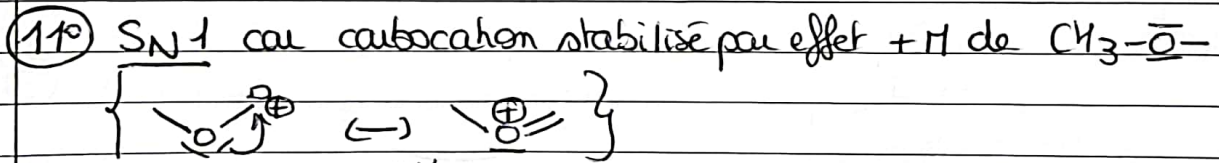
→ avec la règle du recouvrement maximal, ces deux atomes interagissent pour former une liaison entre eux & qui justifie la formation de 10a (de là à justifier l'absence des autres régioisomères !?!?)



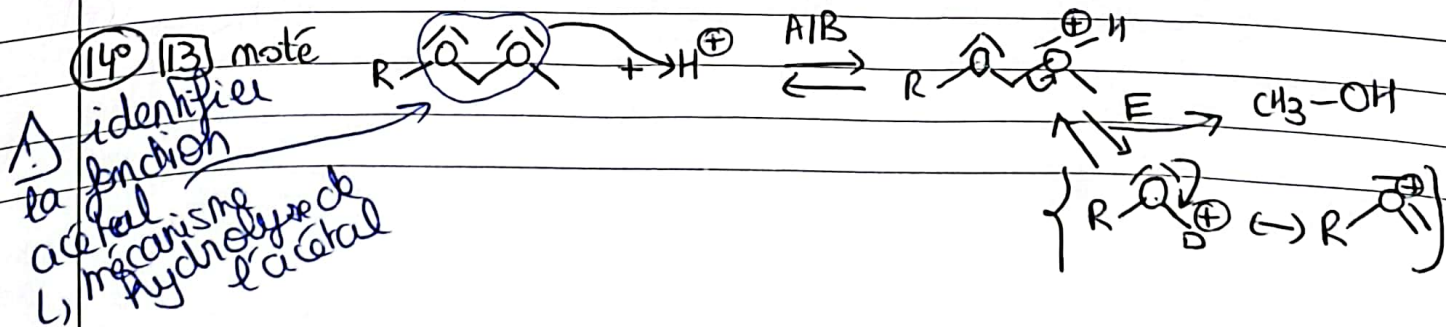
10b obtenu par approche endo

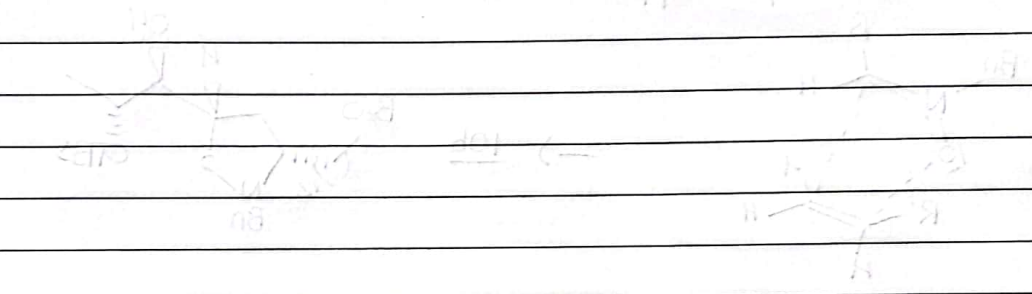
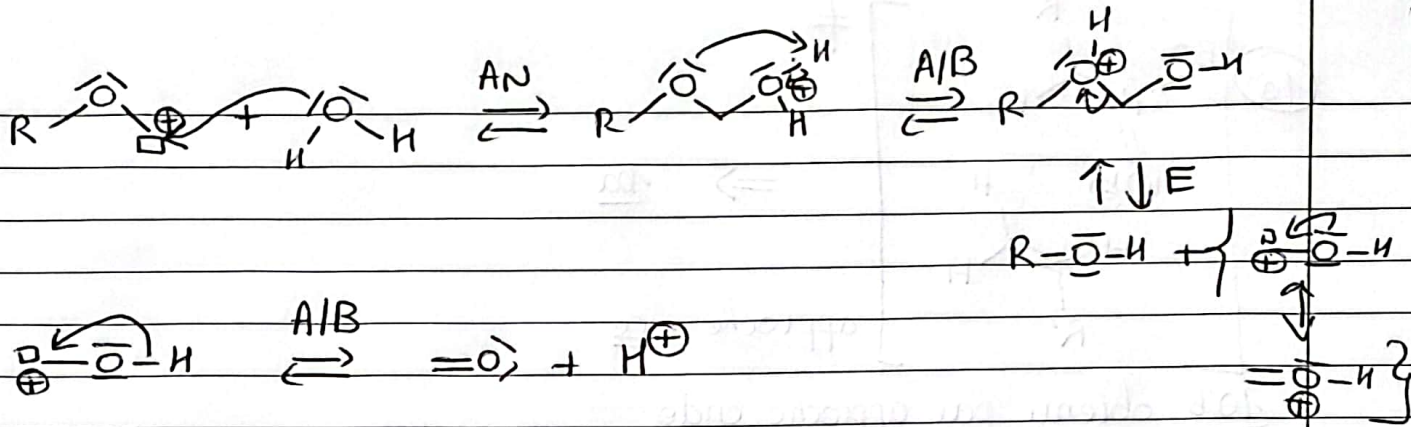


l'effet stérique permet de justifier la formation majoritaire de 10a  
 ↳ moins de gêne entre R et R' que dans l'approche qui conduit à 10b.

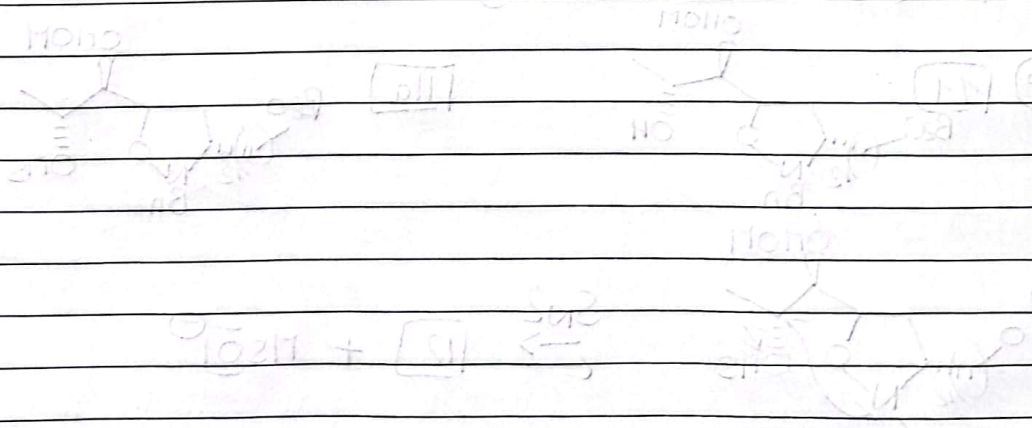


MsO permet de transformer -OH en meilleur nucléofuge -OMs  
 → activation





The diagram illustrates the acid-base equilibrium between a protonated carbonyl group and water, leading to the formation of a protonated water molecule and a proton.



This reaction shows the equilibrium between a neutral water molecule and a protonated water molecule, with the release of a proton.

