

Problème 1 : Synthèse de la (+) synargentolide

Q1. La propriété physique vraisemblablement attendue est l'**activité optique**. Elle se justifie parce que la présence de nombreux centres stéréogènes la rend **chirale**.

Q2. Toutes les espèces présentées sont disponibles sous une forme **énantiomériquement pure**, d'où la possibilité de synthèses asymétriques.

Etude du ribose

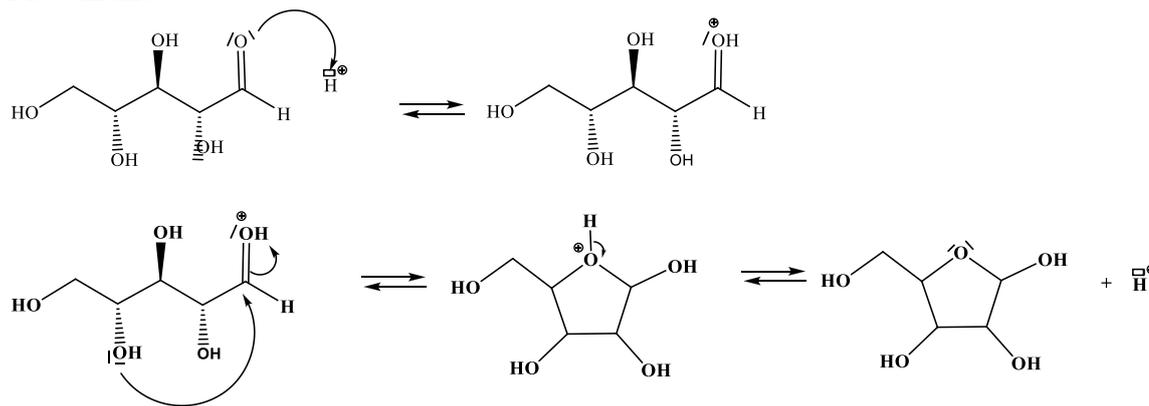
Q3. La justification du descripteur stéréochimique nécessite le classement CIP des 4 substituants du centre stéréogène.

	OH > -C₁ > -C₃ > H	OH > -C₂ > -C₄ > H	OH > -C₃ > -CH₃ > H
	R	R	R

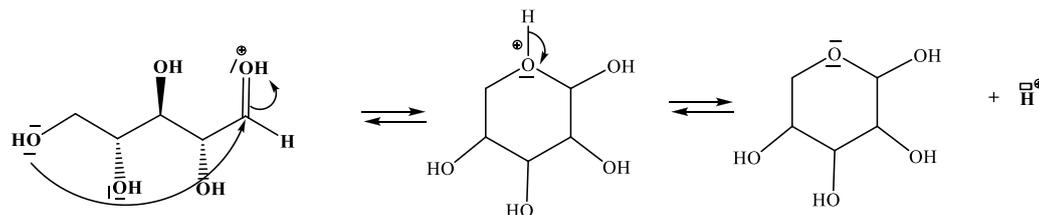
Nom du ribose : **2,3,4,5 – tétrahydroxypentanal**

Q4. Les formes cycliques résultent d'une réaction **d'hémiacétalisation intramoléculaire**.

Mécanisme :



Ou

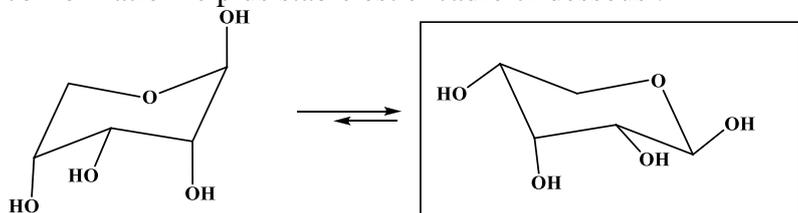


Q5. L' α -D-ribofuranose et le β -D-pyranose sont des stéréoisomères qui ne sont pas images 'un de l'autre dans un miroir, ils ne peuvent pas être énantiomères : ils sont diastéréoisomères

La conformation la plus stable pour le cycle à 6 chaînons est la conformation chaise pour laquelle le maximum des substituants sont en position équatoriale ; il y a ainsi moins d'interaction 1,3-diaxiales déstabilisantes .

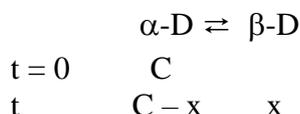
La position relative des substituants par rapport au plan moyen du cycle est la priorité à respecter .

A priori , 2 conformations chaise sont envisageables , chaise et chaise inversée ; le stéréoisomère de conformation le plus stable est encadré ci-dessous .



Q6. Les composés organiques étant chiraux , la transformation peut être suivie en mesurant le pouvoir rotatoire .

On modélise la transformation étudiée et en notant x l'avancement volumique



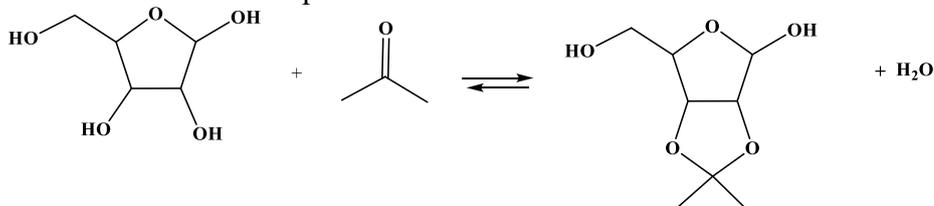
D'après la loi de Biot et l'additivité du pouvoir rotatoire α , on obtient à un instant t :

$$\alpha = [\alpha\text{-D}] (C - x) + [\beta\text{-D}] x$$

$$\alpha = [\alpha\text{-D}] C + x ([\beta\text{-D}] - [\alpha\text{-D}])$$

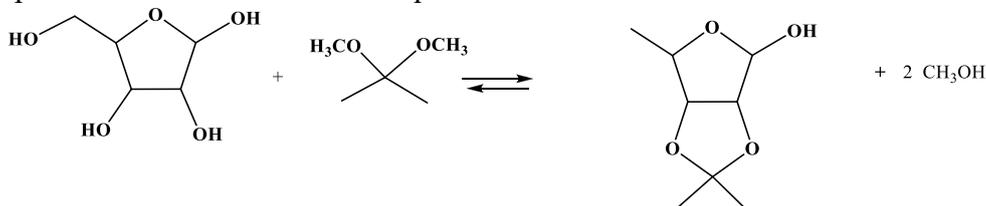
3. Synthèse du synthon 7 – Transformation du ribose

Q7. L'acétal peut être formé par -acétalisation selon l'équation bilan



Ou

-par transacétalisation selon l'équation bilan



▪ Les réactifs possibles sont donc la **propanone** ou le **2,2-diméthoxypropane** .

▪ Les deux réactions nécessitent une catalyse acide : on privilégie un acide organique qui ne posera pas de problème de dissolution dans le milieu ; on choisit **l'APTS**

D'autre part pour favoriser la réaction d'acétalisation , il est possible d'éliminer l'eau formée par distillation hétéroazéotrope à l'aide d'un montage de Dean-Stark.

Il faut alors choisir un solvant tel que

-il ne soit pas miscible à l'eau

-il soit moins dense que l'eau

Ces deux conditions sont vérifiées par **le benzène**

Et par ailleurs si ce montage est retenu, il ne faut surtout pas utiliser d'acide en solution aqueuse comme catalyseur. On confirme ainsi l'utilisation de l'APTS.

Enfin lors du chauffage du milieu réactionnel, il ne faut pas que l'un des deux réactifs soit vaporisé. Or la propanone a une température d'ébullition basse : 56°C , le benzène ne conviendra pas.

Dans le cas de la transacétalisation, on peut procéder à une distillation fractionnée du mélange réactionnel pour éliminer le méthanol.

Remarque : Le solvant doit être choisi d'abord de façon à solubiliser tous les réactifs

Q8. Il s'agit du **montage de Dean Stark**.

Il ne peut être envisagé que pour l'acétalisation, utilisant la propanone comme réactif.

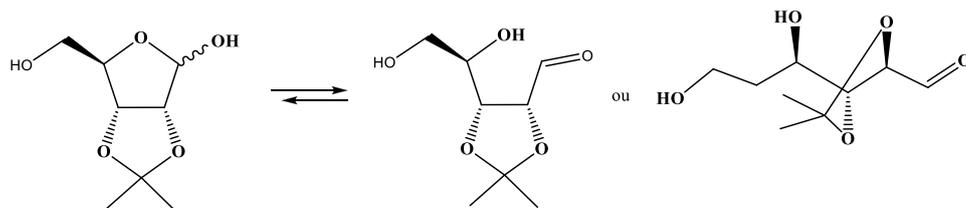
Conformément à ce qui précède, aucun des solvants proposés ne convient.

En conclusion, ce montage ne peut pas être utilisé.

Pour favoriser la réaction reste l'option de mettre un des réactifs en excès : la propanone ici.

Q9. L'ylure de phosphore $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ indique que le composé 3 résulte d'une réaction de Wittig, il faut alors un composé carbonyle tel qu'un aldéhyde ou une cétone.

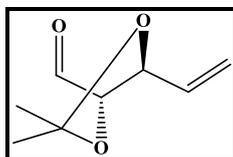
Ainsi la réaction de Wittig est ici possible parce que l'acétal est en équilibre avec sa forme carbonylée.



Préparation de l'ylure : en 2 étapes



Q10. Le periodate de sodium est un oxydant permettant le clivage oxydatif d'un diol, d'où le formule du composé intermédiaire :



L'action de NaBH_4 se traduit par la réduction de l'aldéhyde en alcool primaire 4

Le mélange eau-THF constitue le **solvant**.

Q11. Sur le spectre IR, les bandes les plus visibles sont les suivantes

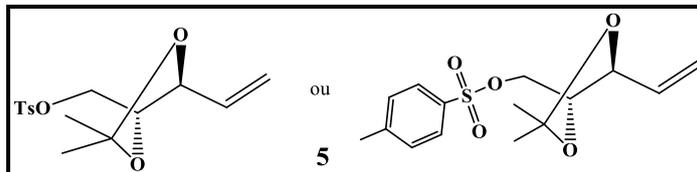
-bande à 1700 cm^{-1} associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$

-bande à 1600 cm^{-1} associée à la liaison $\text{C}=\text{C}$.

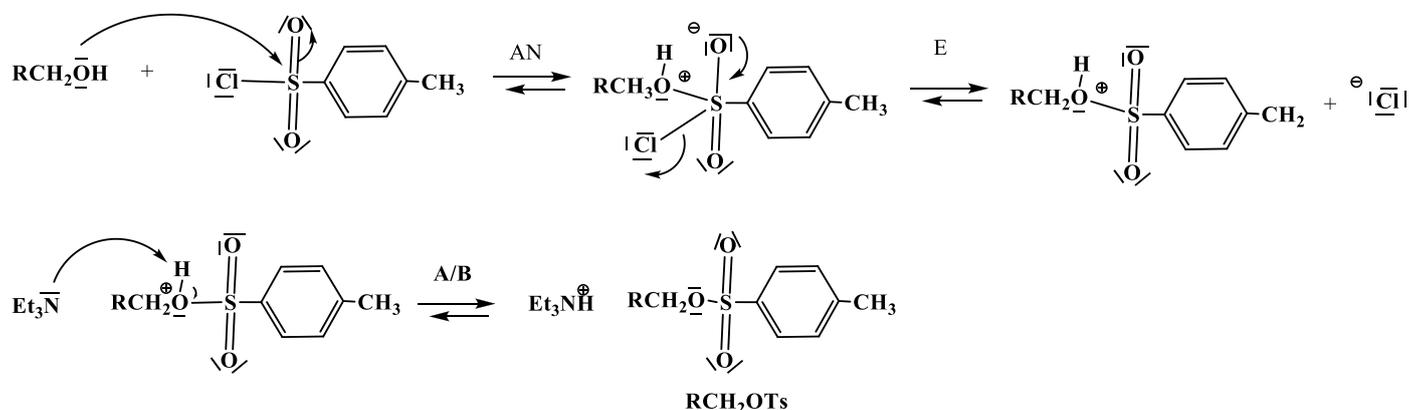
Spectre RMN¹H

	1, 43 ppm , singulet , 6H	H_a	protons les plus blindés et sans aucun couplage
	5,38 ppm , ddd , 1H	H_b	Proton déblindé δ caractéristique de proton éthylénique Couplé avec 1H _c , 1H _{a1} , 1H _{a2}

Q12. La transformation décrite consiste en une **activation électrophile** de la fonction alcool sous forme d'ester tosylique :



Q13. On note RCH₂OH le composé 4 :



Rôle de la triéthylamine : c'est une base faible , peu nucléophile . Elle permet de fixer le proton de l'alkyloxonium et évite ainsi la formation de HCl .

Q14.

▪ ajout d'une solution d'acide chlorhydrique

On neutralise l'excès de Et₃N : Et₃N + H⁺ → Et₃NH⁺ , ion qui passe en solution aqueuse .

▪ Extraction avec le dichlorométhane : les éventuelles traces du composé 5 qui seraient en solution aqueuse sont transférées en phase organique .

▪ Lavage de la phase organique avec NaHCO₃ , espèce basique : élimination des traces d'acide de la phase organique .

▪ Lavage avec de l'eau : élimination de l'alcool 4 , soluble en phase aqueuse .

▪ Séchage sur sulfate de magnésium : élimination des traces d'eau présentes dans la phase organique .

Q15. Une chromatographie sur colonne est basée sur la différence d'affinité des espèces vis-à-vis d'une phase stationnaire (silice) et d'une phase mobile (éluant) .

Sa finalité est de séparer les constituants d'un mélange .

Le mélange des solvants permet d'obtenir un éluant de polarité intermédiaire et d'optimiser la séparation .

L'hexane est un solvant apolaire qui n'entraînerait pas les espèces .

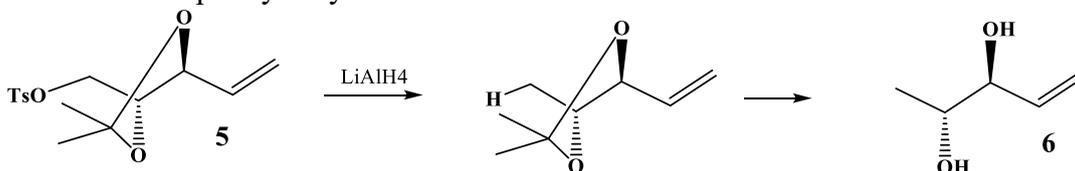
L'éthanoate d'éthyle est un solvant polaire qui entraînerait les composés de manière non sélective .

Q16. LiAlH_4 est un hydrure particulièrement réactif avec tout composé protique : le **THF**, **solvant aprotique** est adapté . Par contre le méthanol est un solvant protique : il ne peut pas être utilisé .

Transformation du composé 5 en composé 6 :

1) Substitution nucléophile sur l'alcool activé , le nucléophile étant l'hydrure d'aluminium

2) Déprotection de l'acétal par hydrolyse en milieu acide .



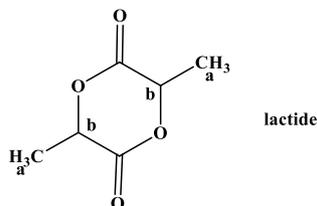
Q17. La formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide renvoie à la méthode de Fischer : l'utilisation de l'acide seul ne conduit pas à de bons rendements : il est nécessaire d'activer l'acide par catalyse acide . Cependant , le milieu acide pourrait favoriser l'addition électrophile compétitive sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$. En conclusion il est préférable d'éviter la méthode de Fischer .

On privilégie alors l'activation ex situ de l'acide en le transformant au préalable en chlorure d'acide (ou en anhydride) ; la réaction devra être réalisée en présence d'une base (Et_3N ou pyridine) .

Q18. L'acide lactique présente 3 atomes de carbone et le lactide 6 : on en déduit que la transformation envisagée concerne 2 molécules d'acide .

L'indication « pas de bande au-delà de 3100 cm^{-1} » montre que le lactide ne présente pas de groupe hydroxyle .

On envisage une double estérification qui conduit à la formule :

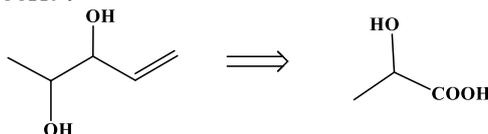


La molécule est symétrique : il existe seulement 2 groupes de protons magnétiquement équivalents :

H_a : intégration 6H , couplé à 1 H_b d'où un doublet

H_b : intégration 2H , couplé à 3 H_a d'où un quadruplet

Q19. La rétrosynthèse envisagée s'écrit :



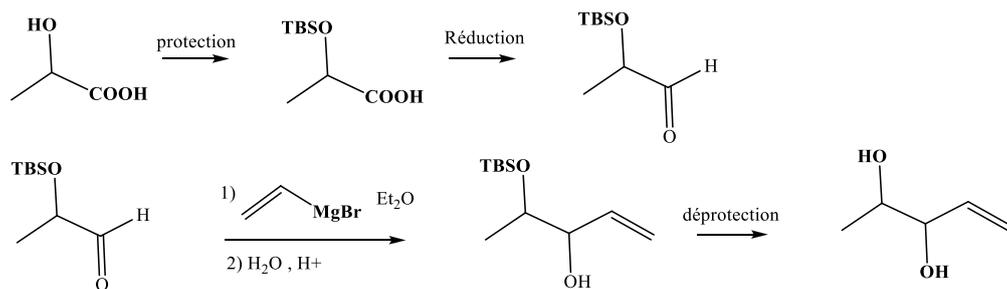
Analyse :

■ allongement de la chaîne carbonée , d'où une étape de création de liaison $\text{C}-\text{C}$. On peut utiliser la synthèse magnésienne suggérée.

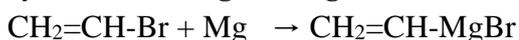
■ La formation d'un alcool secondaire par synthèse magnésienne nécessite un aldéhyde qui peut être obtenu par réduction de la fonction acide .

Le groupe OH initialement présent réagira sur l'organomagnésien : il est nécessaire de le protéger .

Ainsi on peut proposer la succession des étapes suivantes :



Synthèse de l'organomagnésien



Solvant : THF (solvent polaire, aprotique et nucléophile)

Conditions : absence d'eau (verrerie sèche, garde à CaCl_2 , réactifs anhydres)

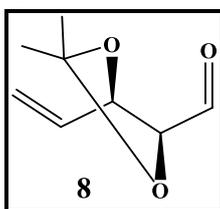
Milieu inerte

Introduction progressive du dérivé bromé pour éviter le couplage de Wurst.

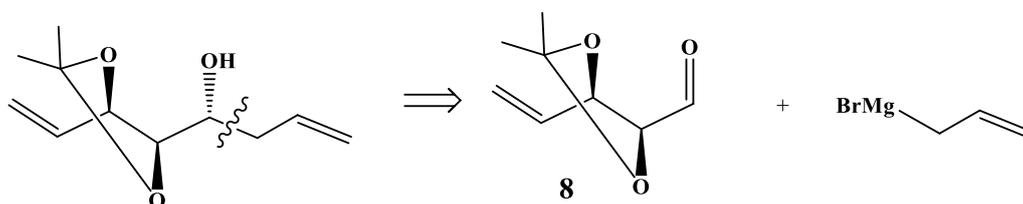
5. Synthèse du synthon 9 - Formation d'un alcool homoallylique

Q21. Les données spectroscopiques IR et RMN¹H sont caractéristiques d'une fonction aldéhyde.

Il résulte de l'**oxydation** par CrO_3 de l'alcool.



Q22. Le composé 9 présente une fonction alcool secondaire : elle peut être obtenue par addition d'un organomagnésien sur la fonction aldéhyde du composé 8



L'addition d'un organomagnésien sur un aldéhyde n'est **pas stéréosélective** ; on obtiendrait un mélange de 2 diastéromères.

Le (R)-Binol est un ligand asymétrique qui contrôle l'approche des réactifs : on réalise ainsi une synthèse asymétrique.

Problème 2 : Le tétrahydroborate de sodium NaBH_4

1. Présentation du bore et de NaBH_4

Q25. B : $1s^2 2s^1 2p^1$

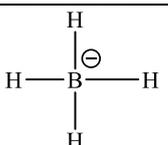
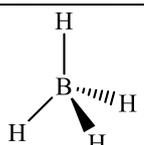
Rappels : Les orbitales de valences sont les orbitales associées à la valeur la plus grande du nombre quantique principal : il s'agit ici des orbitales $2s$ et $2p$

Une orbitale est complètement déterminée par 3 nombres quantiques : n , l et m

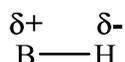
	2s	2p
n	2	2
l	0	1
m	0	0 ou 1 ou -1

Q26. Pour l'ion BH_4^- , on compte $3 + 4 \times 1 + 1 = 8$ électrons de valence, soit 4 doublets à répartir de façon à respecter la règle de l'octet pour le bore.

A partir de cette structure de Lewis on peut attribuer au bore une **structure VSEPR AX_4** : on en déduit une **géométrie tétraédrique autour du bore**.

Structure de Lewis	Géométrie autour du bore
	

D'après les données, le bore est moins électronégatif que l'hydrogène d'où une polarisation de la liaison selon :

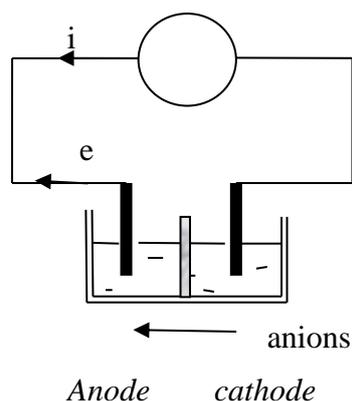
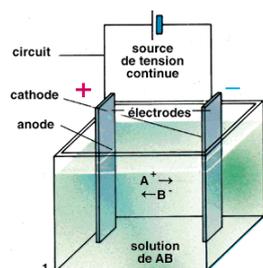


Ainsi la densité électronique est plus importante au niveau de l'hydrogène et une rupture hétérolytique de la liaison B-H conduira à H^- d'où le terme d'hydrure.

2. Pouvoir énergétique du dihydrogène

Q27. Une électrolyse consiste à imposer une ddp entre deux électrodes plongées dans une solution électrolytique de façon à **provoquer** à leur surface une réaction électrochimique.

Schéma du dispositif expérimental :



► Attention à indiquer le sens de circulation de TOUS les porteurs de charge : électrons et ions.

Q28 . Il est impératif que la solution contenue dans l'électrolyseur soit électrolytique de façon à ce que la conduction du courant puisse y être assurée (conduction ionique) . Par conséquent l'eau désionisée ne peut pas être utilisée .

Le deux autres solutions contiennent bien des ions donc la conduction ionique est bien assurée.

Le choix d'une solution repose sur les réactions électrochimiques possibles : il faut donc faire le bilan des oxydants et des réducteurs présents et analyser la possibilité ou non de réactions électrochimiques .

A titre de rappels ,

une oxydation a lieu à l'anode à condition que $E_{\text{anode}} > E_{\text{eq}} + \eta_a$

une réduction a lieu à la cathode à condition que $E_{\text{cathode}} < E_{\text{eq}} + \eta_c$

A partir des indications et données fournies :

	Solution aqueuse de H ₂ SO ₄	Solution aqueuse de HCl
Composition	H ₂ O , H ⁺ , SO ₄ ²⁻ pH = 0	H ₂ O , H ⁺ , Cl ⁻
Oxydants présents et réductions possibles	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ $E_{\text{eq}} = -0,06 \text{ pH} = 0 \quad \eta_c = -0,1 \text{ V}$ Réduction possible si $E_{\text{cathode}} < -0,1 \text{ V}$	
	■SO ₄ ²⁻ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$ $E_{\text{eq}} = 0,17 - 0,12 \text{ pH} = 0,17 \text{ V} \quad \eta_c = -1,4 \text{ V}$ Réduction possible si $E_{\text{cathode}} < -1,23 \text{ V}$ Ce potentiel est situé à gauche du mur du solvant : Cette réaction n'aura pas lieu	
Réducteurs présents et oxydation possibles	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ $E_{\text{eq}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 \text{ V} \quad \eta_a = 0,3 \text{ V}$ Oxydation possible si $E_{\text{anode}} > 1,53 \text{ V}$	
	■SO ₄ ²⁻ $2 \text{SO}_4^{2-} - 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $E_{\text{eq}} = 1,96 \text{ V} \quad \eta_a = 0,1 \text{ V}$ Réduction possible si $E_{\text{anode}} > 2,06 \text{ V}$ Ce potentiel est situé à droite du mur du solvant : Cette réaction n'aura pas lieu	■Cl ⁻ $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}$ $E_{\text{eq}} = 1,36 \text{ V} \quad \eta_a = 0,1 \text{ V}$ Oxydation possible si $E_{\text{anode}} > 1,46 \text{ V}$ 1,46 V < 1,53 V <u>Réaction possible en plus de celle de l'eau</u> :

Conclusion : pour n'observer que les réactions électrochimiques des espèces électroactives de l'eau , il faut prendre **la solution d'acide sulfurique**

Q29. A l'anode : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ A la cathode : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

Q30. La combustion du dihydrogène est modélisée par l'équation bilan



Pour cette réaction $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -240 \text{ kJmol}^{-1}$

Ainsi, l'énergie thermique libérée par 1 mole de H_2 est égale à 240 kJ

Pour 1 kg de H_2 , $n(\text{H}_2) = 1000 / 2 = 500 \text{ mole}$, alors l'énergie libérée vaut $240 * 500 = 120 \text{ MJ}$

Energie massique de combustion de H_2 : 120MJkg⁻¹

Cette valeur est bien cohérente avec énergie massique $> 100 \text{ MJkg}^{-1}$

Q31. Pour l'essence assimilée à de l'octane, la réaction de combustion est modélisée par l'équation bilan :



Son enthalpie standard de réaction vérifie $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{v}_i \Delta_f H_i^\circ$: $\Delta_r H^\circ = -5050 \text{ kJmol}^{-1}$

$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114 \text{ g mol}^{-1}$

Une masse $m = 2,8 \text{ kg}$ d'essence contient une quantité de matière $n = 2800 / 114 = 24,56 \text{ mol}$

Alors la quantité d'énergie libérée par 2,8 kg d'essence est $24,56 * 5050 = 124\,028 \text{ kJ} \approx 124 \text{ MJ}$

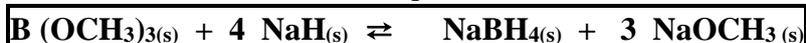
Il y a bien « équivalence » entre l'essence et le dihydrogène

A partir de la masse volumique, on détermine le volume d'essence :

$$\mathbf{V = 2,8 / 720 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ ou } 3,9 \text{ Litres}}$$

3. Formation et structure du NaBH_4 solide

Q32. En respectant la conservation des éléments chimiques, on obtient :



...ne pas oublier de préciser l'état physique des espèces

Les réactifs sont tous à l'état solide et ne sont pas forcément miscibles, ce qui ne posera problème.

Q33. Pour la réaction (1)

Nombre de paramètres intensifs : T, P, 4 fractions molaires $N = 6$

Relations entre ces paramètres à l'équilibre

(on suppose les solides non miscibles) $4(x_i = 1)$ et K° $R = 5$

On a donc un **système monovariant**.

Si la température est imposée, l'équilibre ne peut avoir lieu que pour 1 seule valeur de pression.

Q34. La réaction (1) s'accompagne d'une diminution du nombre d'entités chimiques et d'une diminution du nombre de mole de gaz, ce qui se traduira par une diminution du désordre, soit

$$\mathbf{\Delta_r S^\circ < 0}$$

Optimisation de la réaction.

La réaction est favorisée dans le sens direct si $\Delta_r G < 0$, or $\Delta_r G = RT \ln(Q_r / K^\circ)$.

La réaction est d'autant plus favorisée que la valeur de $\Delta_r G$ est négative

$$\text{Et } Q_r = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{B}_2\text{H}_6}} \right)^2$$

D'autre part il est indiqué que la réaction est exothermique.

Pour Q_r fixé, une diminution de température conduit à une augmentation de K° (relation de Van't Hoff) et donc à une diminution de $\Delta_r G$, ce qui favorise la réaction (1)

A température fixée, une augmentation de pression conduit à une diminution de Q_r et donc favorise la réaction (1).

En conclusion

Pour optimiser la réaction (1), il est préférable de travailler à basse température et haute pression.

Q35. A partir de la description fournie, on obtient :

La distance la plus petite entre deux anions s'identifie à la demi-diagonale d'une, la relation de non contact s'écrit :

$$4R_{BH_4} < a\sqrt{2}$$

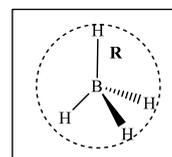
Pour $a = 0,610 \text{ nm}$ $R_{BH_4} < 0,215 \text{ nm}$

Q36. Les centres des sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.

La distance la plus petite entre un anion et un cation s'identifie à la demi arête, la relation de contact s'exprime alors selon

$$R_{BH_4} + R_{Na} = 0,5 a$$

On a alors $R_{BH_4} = 0,205 \text{ nm}$



Q37. Le rayon de l'anion BH_4^- peut s'identifier à la longueur de la liaison B-H dans l'édifice BH_4^- , soit

$$R = r_H + r_B = 0,04 + 0,08 = 0,12 \text{ nm} \quad \text{pour une liaison covalente}$$

$$R = 0,160 + 0,03 = 0,190 \text{ nm} \quad \text{pour une liaison ionique}$$

L'hypothèse **d'une liaison plutôt ionique** est par conséquent celle qui conduit à la valeur du rayon la plus proche de celle déterminée à partir de la structure cristalline.

4. Capacité de stockage et décomposition de $NaBH_4$

Q38. Pour répondre à cette question, il faut d'abord attribuer les domaines aux espèces du bore.

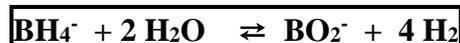
Sans difficulté, on a la correspondance :

Domaine A : H_3BO_3 Domaine B : BO_2^- Domaine C : BH_4^-

La droite en pointillés est associée au couple H_2O / H_2 , le domaine de l'eau étant situé au dessus de la droite.

Quel que soit le pH, le domaine C et le domaine de l'eau sont disjoints : BH_4^- et l'eau ne peuvent pas coexister, autrement dit BH_4^- n'est pas thermodynamiquement stable dans l'eau.

Q39. A $pH = 14$, l'ion BH_4^- est oxydé en ion BO_2^- :



La constante d'équilibre de cette réaction vérifie, à 298 K, la relation

$$0,06 \log K^\circ = 8 (E^\circ_H - E^\circ_B) \quad \text{soit } \log K^\circ = 54,7$$

Dans la solution S, on a introduit 36 g de $NaBH_4$, c'est-à-dire $n = 36 / M(NaBH_4)$ mole de BH_4^- .

La réaction précédente étant quantitative ($K^\circ \gg 10^4$), la quantité de matière de H_2 pouvant être libérée est $n(H_2) = 4n$, soit une masse $m(H_2) = 2n(H_2)g$

Par ailleurs la masse de l'ensemble de stockage peut s'exprimer selon $m_{tot} = m(\text{solution NaOH}) + m(\text{NaBH}_4)$.

A.N.

$$M(\text{NaBH}_4) = 38 \text{ g mol}^{-1} \quad n = 0,95 \text{ mol} \quad n(H_2) = 3,79 \text{ mol} \quad m(H_2) = 7,58 \text{ g}$$

$$m(\text{solution NaOH}) = 100 * 1 = 100 \text{ g} \quad m_{tot} = 136 \text{ g}$$

$$\boxed{\text{capacité de stockage massique} = 7,58 / 136 = 0,056 \text{ ou } 5,6 \%}$$

Q40. En utilisant l'équation bilan précédente, on obtient



La capacité de stockage massique s'exprime alors en fonction de la quantité de matière n de NaBH_4 solide :

$$\frac{4 * M(H_2) n}{n M(\text{NaBH}_4) + 2nM(H_2O)} = \frac{8}{38 + 2 * 18} = 0,108 \text{ ou } 11 \%$$

Q41. S'il y a formation de borate hydraté, il faudra une quantité plus grande d'eau, ce qui augmentera la valeur du dénominateur mais la quantité de H_2 est inchangée. Aussi le rapport précédent va diminuer.

Q42. A l'anode, il se produit l'oxydation de BH_4^- selon $\text{BH}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + 8 \text{H}^+ + 8 e^-$

A la cathode, il se produit la réduction du O_2 selon $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

La force électromotrice de la pile s'exprime alors selon

$$e = E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - E(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-)$$

$$e = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} - (E^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-) - 0,06 \text{ pH}) \quad (\text{activité} = 1 \text{ pour espèces électroactives})$$

$$e = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - (E^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-) = 1,23 - (-0,41))$$

$$\boxed{e = 1,64 \text{ V}}$$

Le travail électrique maximal récupéré par le milieu extérieur s'exprime selon $W_{el} = -\Delta G$

$$\text{Et } \Delta G = \Delta_r G \xi_{max} = \Delta_r G n(\text{NaBH}_4) \quad \Delta_r G = -8F e$$

$$\text{D'où } \boxed{\text{Energie spécifique} = \frac{8F e n}{n M(\text{NaBH}_4)} = \frac{8F e}{M(\text{NaBH}_4)}}$$

$$\text{A.N. } \text{Energie spécifique} = 33,3 \text{ kJ g}^{-1} \quad \text{ou } \boxed{33,3 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}$$

5. Etude cinétique de l'hydrolyse de NaBH_4

Q43. Soit $k_{obs} = k [\text{H}_3\text{O}^+]^n$; $\log k_{obs} = \log k - n\text{pH}$ avec n = ordre partiel par rapport à H_3O^+

La courbe de la figure 4 peut être modélisée par deux segments de droite :

$\text{pH} < 13,8$, coefficient directeur = -1, soit $n = 1$

$\text{pH} > 13,8$, coefficient directeur = 0, soit $n = 0$

Q44. On note v la vitesse de décomposition de l'ion BH_4^- .

Par définition : $v = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt}$ et d'après les informations sur la loi de vitesse $v = k_{oks} [\text{BH}_4^-]$

On en déduit l'équation différentielle $-\frac{d[BH_4^-]}{dt} = k_{obs}[BH_4^-]$

La résolution conduit à $[BH_4^-] = [BH_4^-]_0 \exp(-k_{obs} t)$

Le temps de demi réaction défini par $[BH_4^-] = [BH_4^-]_0 / 2$ s'exprime selon $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}}$

A pH = 7, on lit sur la courbe de la figure 4 : $\log k_{obs} = -1$ d'où $t_{1/2} = 6,9$ s

A pH = 14, on lit sur la courbe $\log k_{obs} = -8$ d'où $t_{1/2} = 6,9 \cdot 10^7$ s

Conclusion : En milieu fortement basique, on peut négliger la réaction de décomposition, l'ion BH_4^- peut être considéré comme stable (métastable).

Q45. Soit v la vitesse d'apparition de H_3BO_3 ,

Par définition : $v = \frac{d[H_3BO_3]}{dt}$ et d'après le mécanisme $v = v_3$

Par ailleurs, l'application de l'AEQS à BH_5 et BH_3 conduit à $v_3 = v_2$ et $v_1 = v_{-1} + v_2$

On en déduit $k_1 [H_3O^+] [BH_4^-] = (k_{-1} + k_2) [BH_5]$

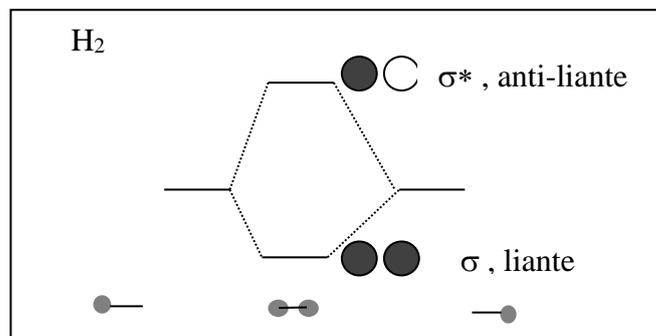
Et $v = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} [H_3O^+] [BH_4^-]$

Cette expression n'est cohérente avec la courbe fournie que pour $pH < 13,8$:

$$k_{obs} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} [H_3O^+] \quad \text{soit} \quad \log k_{obs} = \log \left(\frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} \right) - pH$$

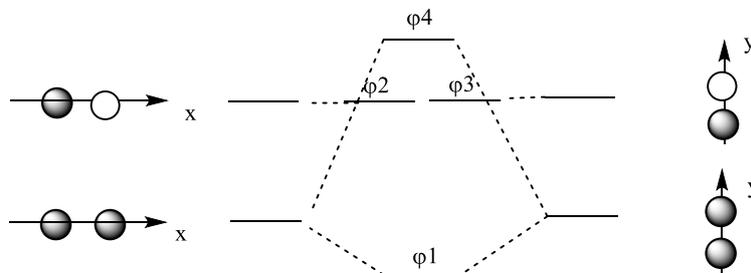
6. Structure de BH_5

Q46. Cf cours ...



Q47. Les OM du fragment H_4 peuvent être déterminées à partir des OM de 2 fragments H_2 pour lesquels les OM sont analogues à celle de H_2 . Le fragment H_2 étant plus étiré que la molécule H_2 , les OM σ et σ^* sont plus proches en énergie.

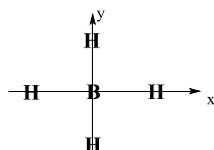
Les représentations fournies montrent que les OM σ^* ne sont pas liantes et qu'il n'y a qu'une interaction à considérer entre les 2 OM σ . Cette interaction conduit à une orbitale liante ϕ_1 et une orbitale anti-liante ϕ_4 .



Q48. Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul et si elles sont proches en énergie .

Par ailleurs la possibilité de recouvrement ou non se déduit des produits de symétrie des OM .

Les propriétés de symétrie par rapport aux plans de symétrie de BH_4^- plan carré sont indiquées dans le tableau ci-dessous :



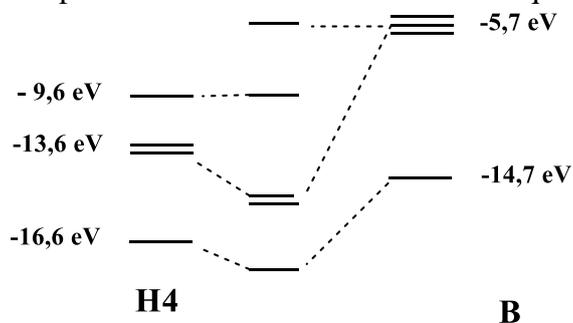
	fragment H4				Fragment B			
	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	2s	2px	2py	2pz
xy	S	S	S	S	S	S	S	A
yz	S	S	A	S	S	A	S	S
xz	S	A	S	S	S	S	A	S

D'autre part , le recouvrement entre ϕ_4 et 2s est nul

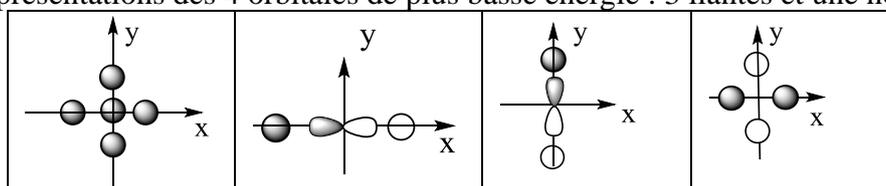
On en déduit 3 interactions possibles :

Interaction à 3 orbitales : ϕ_1 et 2s
Interaction à 2 orbitales : ϕ_2 et $2p_y$
Interaction à 2 orbitales : ϕ_3 et $2p_x$
Les orbitales ϕ_4 et $2p_z$ sont non liantes

Enfin , au niveau énergétique , les positions relatives des OM sont indiquées ci-dessous :



On en déduit les représentations des 4 orbitales de plus basse énergie : 3 liantes et une non liante



Q49. On retrouve les résultats établis ci-dessus pour le diagramme 2 :

Diagramme 1 : géométrie tétraédrique

Diagramme 2 : géométrie plan carré

Pour BH_4^- , on compte 8 électrons à répartir, les 4 OM de plus basse énergie sont occupées.

La géométrie privilégiée correspond à la HO la plus basse en énergie, ce qui correspond au diagramme 1 : on retrouve la géométrie tétraédrique.

Q50. La formation de BH_5 peut être interprétée par une réaction entre BH_4^- et H^+ . L'interaction privilégiée à considérer serait alors $\text{HO}(\text{BH}_4^-) - \text{BV}(\text{H}^+)$.

L'approche de H^+ se fera de façon à optimiser le recouvrement entre les deux OF :

