

## COMPOSITION DE CHIMIE N°3

**Samedi 14 décembre 2019 – 4 h – Calculatrice INTERDITE**

*Chaque problème est indépendant*

*Des données associées aux trois problèmes sont indiquées en fin d'énoncé*

### **PROBLÈME N°1 : ALLIAGES MÉTALLIQUES POUR LE BRASAGE**

*Pour répondre à certaines questions de cette partie, il faut étudier l'annexe 1 qui présente des documents autour des alliages pour le procédé de brasage.*

- 1) Un mélange eutectique a la propriété de se comporter comme un corps pur lors d'un changement de phase. À l'aide d'un calcul de variance, justifier cette affirmation en considérant l'exemple du diagramme binaire Pb/Sn.
- 2) Quelles sont les solubilités maximales, exprimées en fractions massiques, de l'étain dans le plomb et de plomb dans l'étain ?
- 3) Calculer le rapport  $m_\alpha/m_\beta$  des phases en présence à 183 °C pour la composition de l'eutectique, avec  $m_\alpha$  la masse de phase  $\alpha$  et  $m_\beta$  la masse de phase  $\beta$ . On négligera la présence de liquide à cette température.
- 4) Pour le raccordement de certaines tuyauteries, les plombiers utilisaient autrefois l'alliage de brasage à l'état pâteux, de manière à le répartir commodément autour des deux tuyauteries à assembler. La composition eutectique paraît-elle adaptée à cet usage ? Justifier.
- 5) L'alliage utilisé, pour ce type d'activité aujourd'hui, est de composition différente de celle de l'eutectique, soit 70% Pb – 30% Sn (% massiques). Donner l'allure de la courbe de refroidissement de cet alliage, en précisant la nature des phases en fonction de la température.
- 6) L'alliage 70% Pb – 30% Sn est-il adapté au procédé de brasage à l'état pâteux ? Quelle est la composition des phases en présence à 200 °C ? Calculer la fraction massique de phase solide, notée  $f_S = m_S/(m_S + m_L)$  avec  $m_S$  la masse de phase solide et  $m_L$  la masse de phase liquide.
- 7) Argumenter le choix de l'alliage Sn-4Ag-0,5Cu (alliages SAC) comme alliage de substitution sans plomb pour les soudures de composants électroniques.
- 8) À l'aide de la Figure 1 et de la Figure 2a du doc 3, commenter l'aspect de la micrographie de la Figure 2b.

### **PROBLÈME N°2 : ALLIAGES DU NICKEL - MISCIBILITÉ PARTIELLE**

#### **A. L'ÉLÉMENT NICKEL**

- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental, et de l'ion  $Ni^{2+}$ .
- 2) Donner la position du nickel dans la classification périodique.

#### **B. ALLIAGES FER-NICKEL**

- 1) Rappeler quels sont les deux types d'alliage que l'on peut rencontrer et les conditions que doivent vérifier les deux éléments présents.

Variétés allotropiques du fer

Le fer solide existe sous plusieurs variétés cristallines, selon la température. Le tableau suivant donne les variétés stables sous la pression standard.

T / °C	910		1 390
Variété	Fe $\alpha$	Fe $\gamma$	Fe $\delta$
Système	c.c.	c.f.c.	c.c.

c.f.c. : cubique faces centrées ;

c.c. : cubique centré (maille cubique avec un atome à chaque sommet plus un au centre).

- 2) Représenter les structures cubiques faces centrées (c.f.c.) et cubique centrées (c.c.). Quelle est la coordinence pour un atome de fer dans chaque structure ?
- 3) Définir la compacité X d'une structure cristalline. Donner une expression littérale de la compacité de chaque structure X(c.f.c.) et X(c.c.). Calculer le rapport X(c.f.c.) / X(c.c.).

Domaines de miscibilité à l'état solide

Avant de considérer les mélanges fer/nickel, nous allons étudier un diagramme binaire simple. Le Schéma 1 représente le diagramme de phases isobare liquide-solide magnésium/germanium. La miscibilité est totale à l'état liquide et nulle à l'état solide. Un composé défini à l'état solide est présent.

- 4) Que représentent les points A, B, C, D, et E ? Quelle est la formule du composé défini ? Dans un tableau, indiquer les phases présentes dans les différents domaines 1, 2, ... 7.

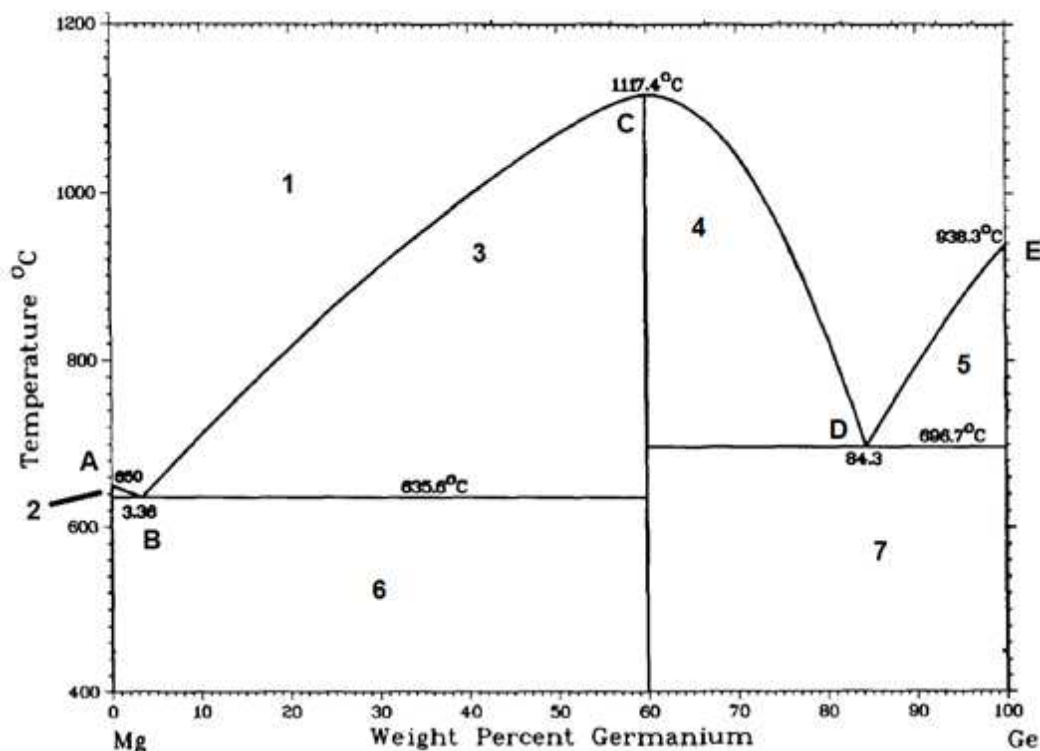
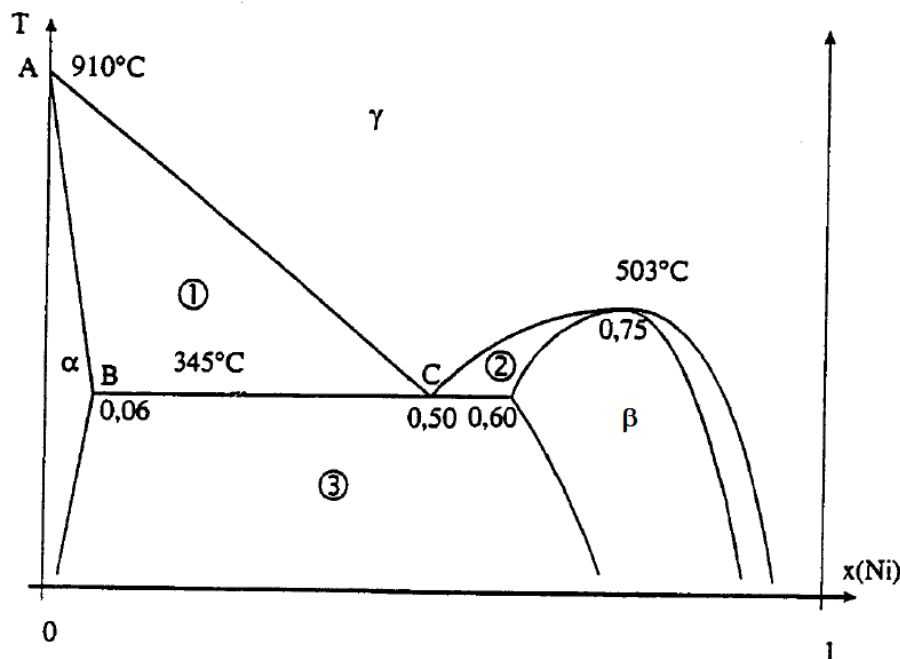


Schéma 1. Diagramme binaire isobare magnésium/germanium. La température est représentée en fonction de la fraction massique en germanium.

À l'état solide, le nickel est miscible avec le fer  $\gamma$  (il forme avec le fer une phase  $\gamma$ ) et légèrement soluble dans le fer  $\alpha$  (une phase  $\alpha$  est formée). Le Schéma 2 représente le diagramme de phases isobare simplifié solide-solide du système fer-nickel. Ce diagramme présente des analogies avec le précédent : la phase liquide est remplacée par la phase solide  $\gamma$ . De nouveaux domaines apparaissent du fait, d'une part, de la solubilité partielle du nickel dans le fer  $\alpha$ , et d'autre part de la solubilité partielle du nickel dans le fer, phase dite  $\beta$ .



**Schéma 2.** Diagramme binaire isobare fer/nickel. La température est représentée en fonction de la fraction molaire en nickel.

5) Indiquer la (les) phase(s) présente(s) dans les domaines 1, 2 et 3 du Schéma 2.

Les courbes AC et AB sont supposées rectilignes. On utilise, à la température de 800 °C, 1 mole d'un alliage Fer-Nickel dont la fraction molaire en nickel est de 0,25. On laisse refroidir l'alliage jusqu'à la température de 300 °C, suffisamment lentement pour que s'établisse à chaque instant l'équilibre thermodynamique. Cette expérience est réalisée sous la pression standard.

- 6) À 800 °C, préciser la(les) phase(s) présente(s) dans le système.
- 7) Quelles sont les transformations observées et les phases présentes, en fonction de la température ? On représentera l'allure de la température en fonction du temps (courbe d'analyse thermique).
- 8) La température de 345°C joue un rôle particulier. Calculer la variance du système à cette température. Que peut-on en conclure ?
- 9) Quelles sont les phases en présence, et leurs quantités de matière, lorsque le point représentatif du système atteint le segment BC en venant du domaine 1 ?
- 10) Quelles sont les phases en présence, et leurs quantités de matière, lorsque le point représentatif du système quitte le segment BC en allant dans le domaine 3 ?
- 11) Tracer la courbe d'analyse thermique d'un mélange fer/nickel de composition  $x(\text{Ni}) = 0,75$  pour un refroidissement isobare entre 800 °C et 300 °C. Justifier par un calcul de variance la présence éventuelle d'un palier de température.

Alliages nickel-chrome, en présence d'azote

Dans cette partie, les alliages Ni-Cr sont surmontés par du diazote gazeux. Le Schéma 3 montre un diagramme de phases **isotherme**, tracé à la température de 973 K.

Les domaines des différentes phases solides sont indiqués en fonction de la pression du diazote, et de la fraction métallique en chrome  $u(\text{Cr})$ , définie par le rapport  $u(\text{Cr}) = \frac{n(\text{Cr})}{n(\text{Cr}) + n(\text{Ni})}$  où  $n$  est la quantité de matière.

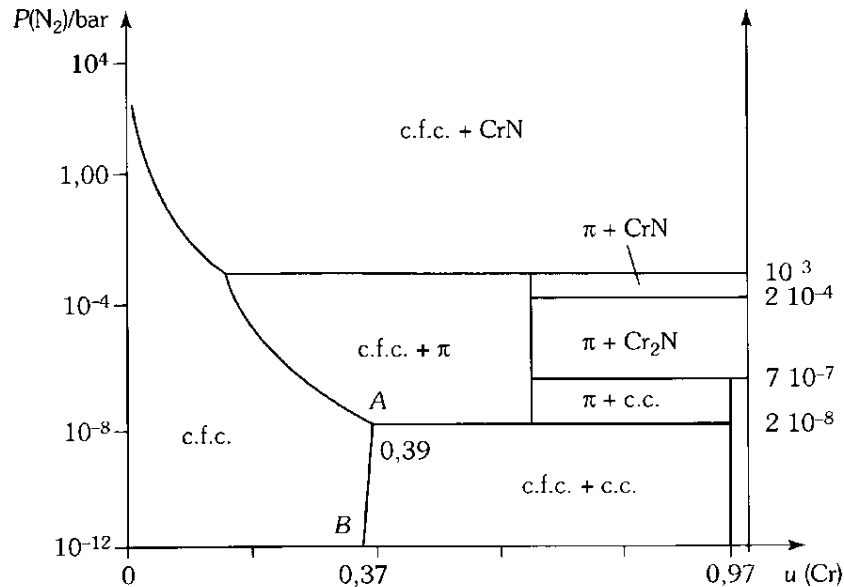


Schéma 3.

Le terme c.f.c. correspond à une solution Ni-Cr de structure cubique faces centrées, et le terme c.c. à une solution solide Ni-Cr de structure cubique centrée. La phase  $\pi$  correspond à un composé stœchiométrique de formule  $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_7\text{N}_4$ .

- 12) Calculer la fraction métallique en chrome  $u(\text{Cr})$  pour la phase  $\pi$ .
- 13) D'après le diagramme, quelle est la structure cristalline du chrome pur ?
- 14) Dans un four, maintenu à 973 K, une enceinte contient un mélange nickel-chrome correspondant à  $u(\text{Cr}) = 0,80$  et à  $P(\text{N}_2) = 10^{-10}$  bar. On introduit du diazote ( $\text{N}_2$ ) progressivement pour atteindre en fin d'expérience la pression de 1 bar. L'équilibre thermodynamique est réalisé à chaque instant.
  - a) Montrer que le système contenant les trois phases  $\{\pi, \text{c.c.}, \text{c.f.c.}\}$  est de degré de liberté nul.
  - b) À l'aide de la question précédente, représenter schématiquement l'allure de la courbe représentant la pression de diazote en fonction de la quantité de diazote introduite. Préciser sur chaque portion de la courbe les phases présentes dans le système. Indiquer les valeurs de pression particulières.
  - c) Écrire les équations des transformations observées à  $P(\text{N}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  bar et  $P(\text{N}_2) = 7 \cdot 10^{-7}$  bar.

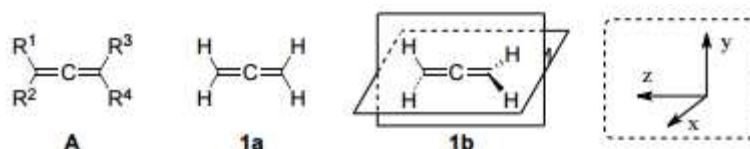
## PROBLÈME N°3 : LIAISONS DOUBLES CUMULÉES

Dans ce problème, on se propose d'étudier la structure et la réactivité de molécules possédant deux liaisons doubles cumulées, à savoir le motif : A=B=C

### A. ALLÈNES

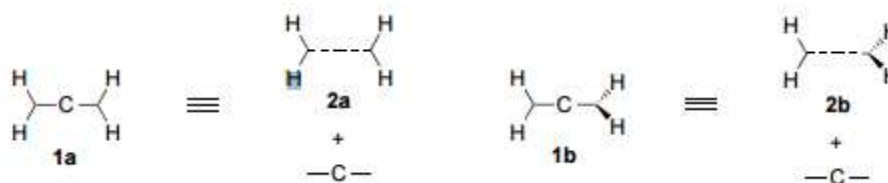
#### Structure

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 1** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons  $=(\text{C})_{2n}=\text{C}$  avec  $n > 1$ . Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ . Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH<sub>2</sub> sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 1**.



**Figure 1.** Structure de l'allène A et des configurations possibles 1a et 1b du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment [CH<sub>2</sub>---CH<sub>2</sub>] – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH<sub>2</sub> dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 2**.



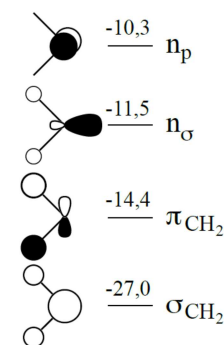
**Figure 2.** Construction des configurations 1a et 1b par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle de la **Figure 2**, sont proposés en **Figure 5** plus loin. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH<sub>2</sub> les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 3** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM de valence seront à prendre en compte.

- 1) Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH<sub>2</sub> en expliquant la démarche.
- 2) Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

- 3) Commenter brièvement la structure de l'OM  $\sigma_{aCH_2}$  de **2a**, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment  $CH_2$ .
- 4) Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans  $yz$ ,  $xz$ , et  $xy$ .

Dans le **Tableau 1** sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

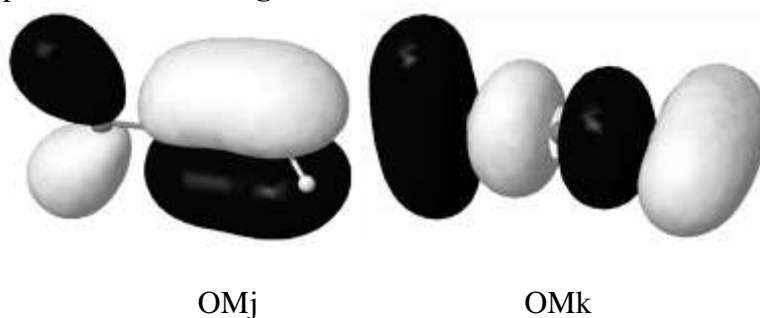


**Figure 3.** OM du fragment  $CH_2$

OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_a^* CC$	S	S	A
$\pi_a^* CC$	A	S	A
$\pi_a CC$	A	S	S
$\sigma_a CC$	S	S	S
$\pi_a^* CH_2$	S	A	A
$\pi_a CH_2$	S	A	S
$\sigma_a^* CH_2$	S	S	A
$\sigma_a CH_2$	S	S	S

**Tableau 1.** Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée **2a** par rapport aux plans nodaux

- 5) En comparant ces symétries avec celles trouvées à la question 4), retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de **1a** de la **Figure 5**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitaux qui ont lieu entre les OM *liantes* de type  $\pi$  de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 1**) avec les OA  $p$  du carbone.
- 6) En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la **Figure 5**, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.
- 7) Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros  $j$  et  $k$  des deux OM *occupées* de **1b** (notées OM $j$  et OM $k$ ), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la **Figure 4**.



**Figure 4.** Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de **1b**

L'OM3 (niveau  $n^{\circ}3$ ) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM3 = -0,28C(1)_{2s} + 0,42C(1)_{2pz} + 0,43C(2)_{2s} - 0,28C(3)_{2s} - 0,42C(3)_{2pz} - 0,27\sum_{i=1}^4 H(i)_{1s}$$

La notation  $C(2)_{2s}$  y représente par exemple l'OA  $2s$  du carbone numéroté 2 (le carbone central).

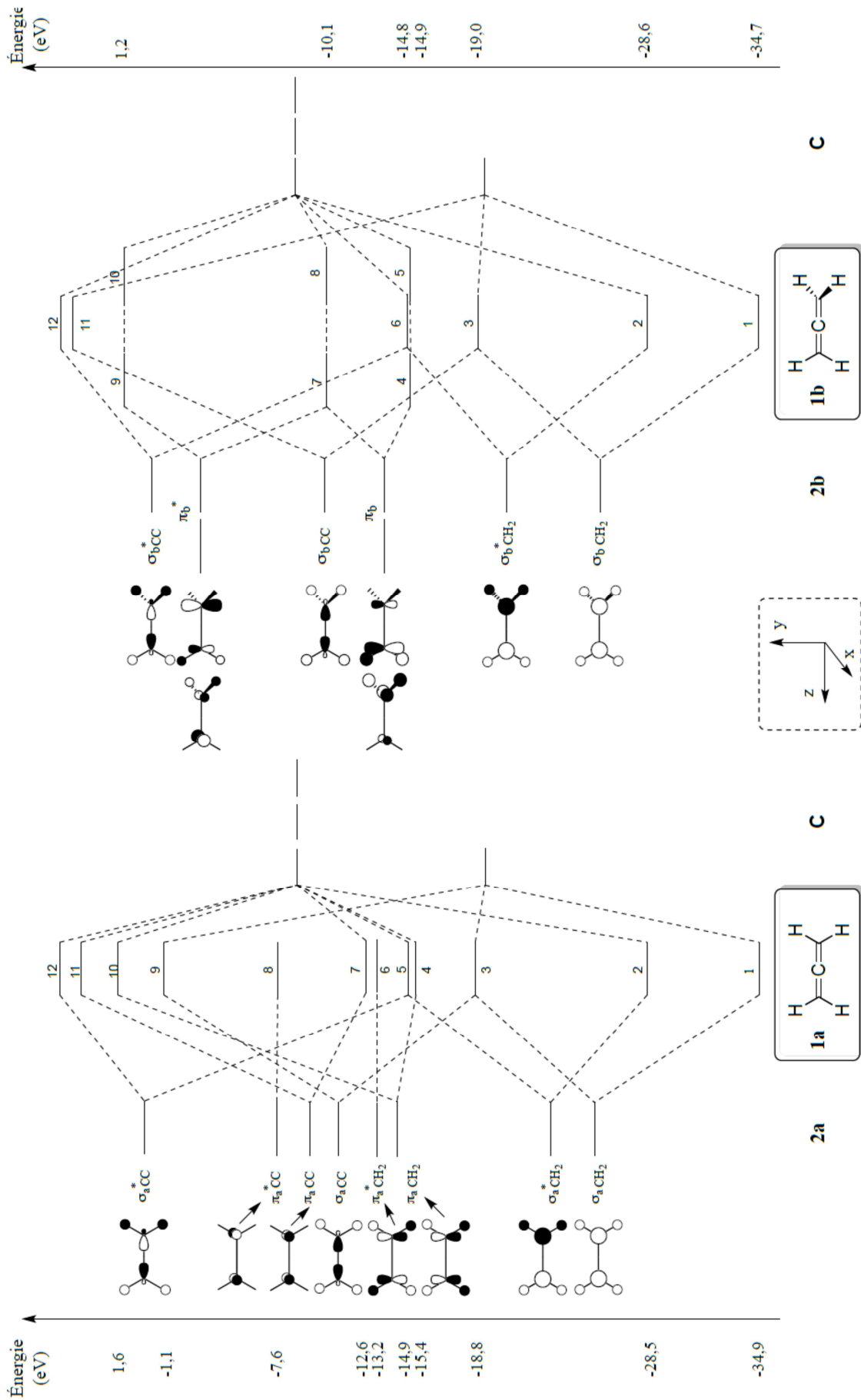
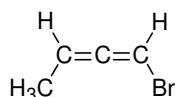


Figure 5. Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM de 1a et 1b.

- 8) D'après la **Figure 4** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.

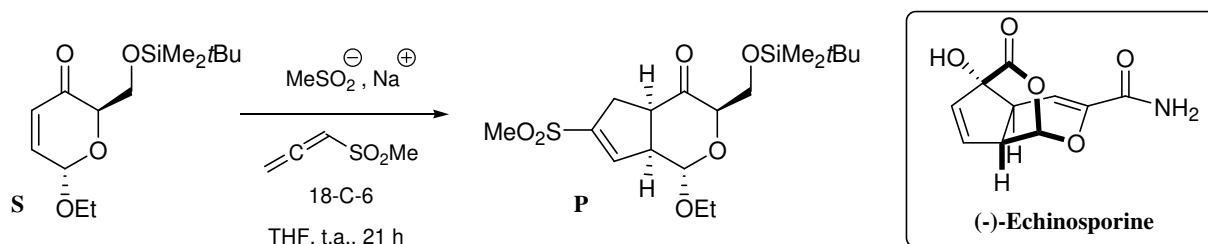
### Stéréochimie

- 9) On considère l'allène suivant. Dessiner l'ensemble de ses stéréoisomères de configuration associés à la formule plane ci-dessus. Préciser s'ils sont chiraux. On rappelle qu'un allène adopte dans l'espace la configuration **1b** décrite sur la **Figure 1**.



### Application comme réactif en synthèse organique

La synthèse totale de la (-)-Echinosporine, molécule naturelle connue pour ses propriétés antitumorales, proposée en 2012 par K. J. Hale et son équipe, utilise un allène comme réactif pour l'étape-clef. Celle-ci, reproduite **Figure 6**, est une cycloaddition-élimination [2+3] anionique.



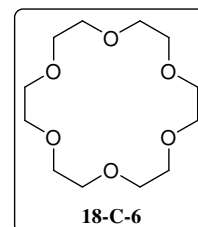
**Figure 6.**

- 10) Le mécanisme, que l'on se propose d'écrire, est la succession de trois étapes élémentaires :

- addition de l'ion sulfinate  $\text{MeSO}_2^-$  sur l'allénysulfone  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{Me}$  pour donner un intermédiaire anionique **I** ;
  - cycloaddition [3+2] anionique entre l'intermédiaire **I** et le substrat **S** pour conduire à un intermédiaire cyclique **II** ;
  - élimination sur **II** pour conduire au produit **P**.
- a) Proposer une formule de Lewis pour l'ion sulfinate. On dessinera les formes mésomères représentatives.
  - b) À l'aide des données du Tableau 2, préciser la réactivité (nucléophile ou électrophile) de l'ion sulfinate et de l'allénysulfone pour la première étape. Préciser sur chaque structure le site responsable de la réactivité.
  - c) En déduire une structure pour l'intermédiaire **I** et un mécanisme pour sa formation en considérant la réaction sous contrôle frontalier.
  - d) Donner la structure de **II** et proposer un mécanisme pour sa formation sans se soucier de la stéréochimie. Aucun sous-produit n'est formé lors de cette étape.
  - e) Proposer un mécanisme pour la troisième étape.
  - f) Donner la structure de l'autre régioisomère de **P** pouvant être obtenu en expliquant comment il peut être formé.
  - g) Justifier pourquoi le sulfinate de sodium  $\text{MeSO}_2^-, \text{Na}^+$  peut être utilisé en quantité catalytique.



- h) Proposer un rôle pour l'éther-couronne 18-C-6 sachant que celui-ci peut former un complexe avec l'ion sodium.

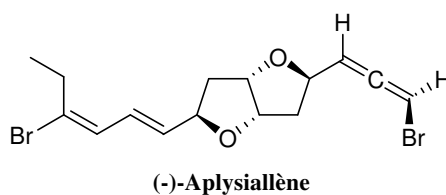


	HO	BV
 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSO}_2\text{Me}$	 -10,9 eV	 -0,6 eV
 $\text{MeSO}_2^-$	 -7,4 eV	 + 2,6 eV

**Tableau 2.** Orbitales frontalières de l'ion sulfinate  $\text{MeSO}_2^-$  et de l'allénysulfone  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSO}_2\text{Me}$ .

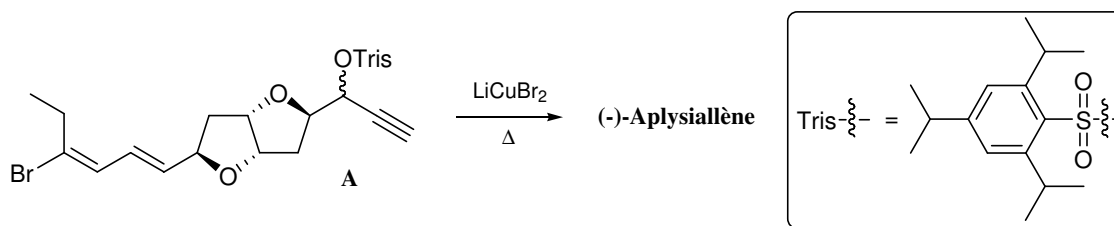
### Synthèse d'une molécule organique comportant un motif allène

Le motif allène, quoique singulier, est présent dans la structure de plusieurs molécules naturelles d'origine marine ayant des propriétés thérapeutiques remarquables. Le (-)-Aplysiallène représenté en **Figure 7** montre ainsi une activité notable pour le traitement de certaines arythmies cardiaques. Le groupement actif de ce produit naturel est en réalité un motif bromoallène dont la préparation délicate a mobilisé l'imagination des chimistes de synthèse.



**Figure 7.** Structure du (-)-Aplysiallène.

L'Aplysiallène a été isolé au début des années 2000 à partir de A. Kurodai, un mollusque récolté près de la ville de Fukui (Japon). Sa structure particulière qui comporte un bicyclic formé de deux cycles tétrahydrofurane accolés et un groupement bromoallène, a rapidement attiré l'intérêt des chercheurs. Quelques années après sa découverte, une équipe canadienne en a proposé une première synthèse totale. La formation de la partie bromoallénique est réalisée au cours des deux dernières étapes de la synthèse, décrites ci-dessous, sur la **Figure 8**.



**Figure 8.** Fin de la synthèse du (-)-Aplysiallène.

11) Sachant que  $\text{LiCuBr}_2$  est un donneur d'ion bromure  $\text{Br}^-$ , proposer un mécanisme pour expliquer la formation du (-)-Aplysiallène à partir de **A**, en remarquant que  $\text{TrisO}^-$  est un bon groupe partant (il n'est pas demandé de discuter la stéréochimie à ce niveau).

Pour vérifier que le produit obtenu est bien l'allène souhaité, on étudie la zone 6,5 – 5,3 ppm de son spectre RMN  $^1\text{H}$  mesuré à 600 MHz dans le chloroforme deutéré (Tableau 3). On indique que sa formule brute obtenue à partir de son spectre de masse haute résolution est  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ .

Entrée	Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	Multiplicité du signal	Constantes de couplage (Hz)	Intégration
1	6,41	d	$J = 11,1$	1H
2	6,33	ddd	$J = 14,6 ; J = 11,1 ; J = 1,2$	1H
3	6,09	dd	$J = 6,0 ; J = 2,0$	1H
4	5,61	dd	$J = 14,6 ; J = 6,7$	1H
5	5,38	dd	$J = 6,1 ; J = 6,0$	1H

**Tableau 3.** Zone 6,5 – 5,3 ppm du spectre RMN  $^1\text{H}$  du (-)-Aplysiallène (d = doublet)

12) Attribuer les différents signaux du **Tableau 4** aux protons du (-)-Aplysiallène concernés, puis indiquer entre lesquels de ces protons ont lieu les couplages observés. Justifier finalement que l'allène bromé désiré a bien été obtenu.

13) Le protocole expérimental de la dernière étape est donné ci-dessous.

À une solution de **A** (111 mg, 0,18 mmol) dans du THF (4 mL) est ajouté  $\text{LiCuBr}_2$  (0,25 mol.L $^{-1}$  dans du THF ; 3,8 mL) et le mélange est chauffé au reflux pendant 2 h, puis refroidi à température ambiante et une solution saturée de chlorure de sodium  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  (10 mL) est ajoutée. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle (3×10 mL) puis les phases organiques rassemblées sont séchées et concentrées. Après purification sur colonne chromatographique ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{hexanes} : 1/9$ ), une huile jaune pâle est obtenue (42 mg ; 390 g.mol $^{-1}$ ).

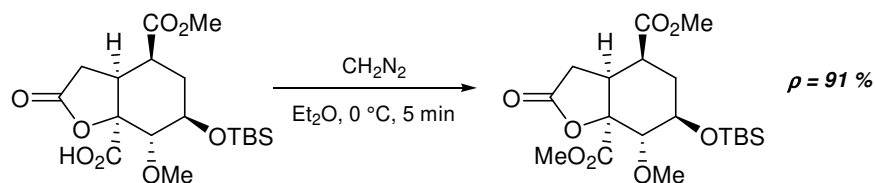
- Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ? Dessiner le montage.
- Pourquoi extraire la phase aqueuse en trois fois plutôt qu'une seule avec 30 mL d'acétate d'éthyle ?
- Comment sécher une phase organique ?
- Calculer le rendement de cette étape.

14) Quel autre isomère de l'Aplysiallène pouvait-on a priori obtenir lors de cette étape ? Quel est le lien d'isomérisation avec le (-)-Aplysiallène obtenu expérimentalement ?

## B. AUTRES LIAISONS CUMULÉES

### Diazométhane

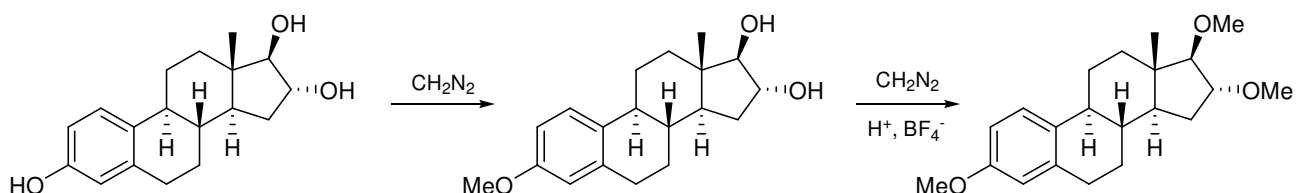
Le diazométhane  $\text{CH}_2\text{N}_2$  est un réactif utilisé en synthèse organique pour convertir un acide carboxylique en ester méthylique. Il est notamment utilisé dans une synthèse de la Réserpine (**Figure 9**).



**Figure 9.** Application du diazométhane en synthèse totale.

- 1) Donner le schéma de Lewis du diazométhane (enchaînement  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ ) et mettre en évidence l'existence de plusieurs formes mésomères.
- 2) Proposer un mécanisme pour la réaction sachant que la première étape est une réaction acido-basique suivie d'un dégagement gazeux de diazote dans une seconde étape.

Le diazométhane peut être utilisé pour alkyler des fonctions phénols sans affecter les fonctions alcools présentes sur une molécule comme le montre la **Figure 10**.



**Figure 10.**

- 3) Proposer une explication aux observations précédentes. Proposer un mécanisme pour la seconde étape.

### Azoture de sodium

- 4) Proposer une formule de Lewis pour l'ion azoture  $\text{N}_3^-$ .
- 5) Justifier que l'ion azoture  $\text{N}_3^-$  est linéaire.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion azoture  $\text{N}_3^-$  est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment  $\text{N}_2$  et le fragment  $\text{N}$ . Le diagramme résultant est donné sur la **Figure 11**.

**Pour répondre aux questions 6) et 7), on remplira impérativement le tableau donné en Annexe 2 à rendre avec la copie.**

- 6) Préciser l'allure des orbitales du fragment  $\text{N}_2$  (on négligera toute interaction  $s-p$ ) et des orbitales du fragment  $\text{N}$ .
- 7) Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans ( $xOy$ ), ( $xOz$ ) et ( $yOz$ ), (S pour symétrique et A pour anti-symétrique).

8) En déduire que l'on doit formellement considérer deux interactions à trois orbitales, deux interactions à deux orbitales et deux orbitales non liantes.

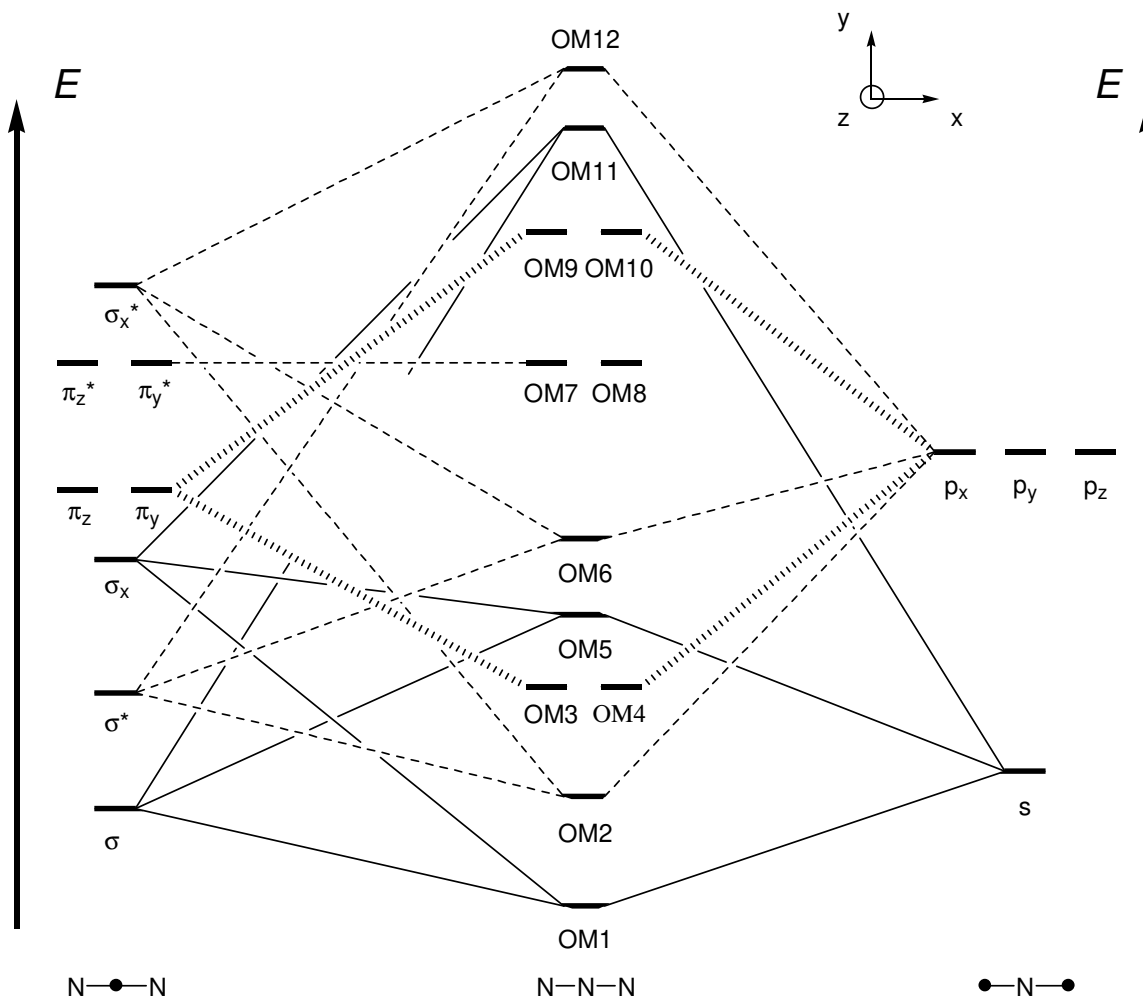


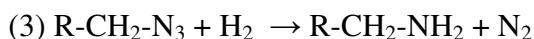
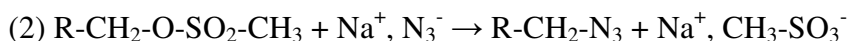
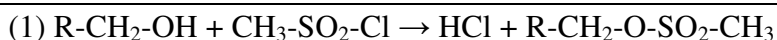
Figure 11. Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de l'ion azoture  $N_3^-$ .

OM A	OM B	OM C	OM D
OM E	OM F	OM G	OM H
OM I	OM J	OM K	OM L

Tableau 4. Surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires de l'ion azoture. Les représentations sont données selon le système d'axe de la Figure 11.

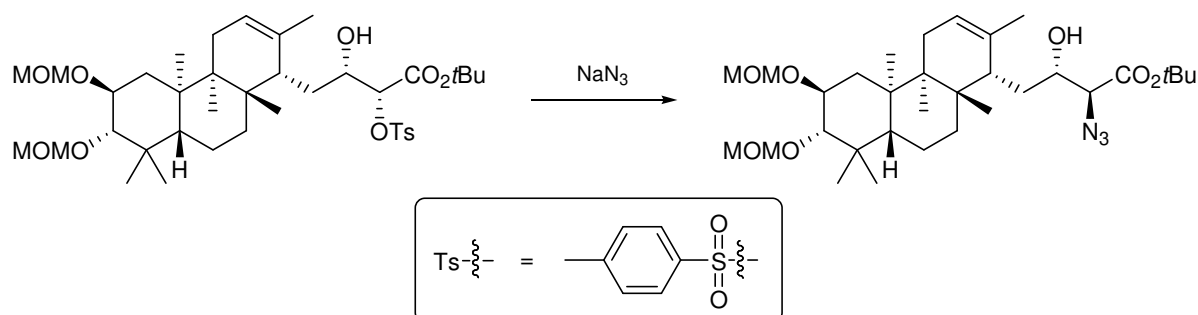
- 9) Les surfaces d'isodensité des douze OM sont données dans le Tableau 4. Attribuer chaque surface d'isodensité à la bonne OM. **Remplir impérativement le tableau donné en Annexe 2 à rendre avec la copie.**
- 10) Déterminer les orbitales frontalières de l'ion azoture. Identifier le(s) site(s) nucléophile(s) de l'ion.

L'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  est un réactif utilisé en synthèse organique pour obtenir une amine à partir d'un hydrocarbure halogéné selon la séquence suivante.



**Figure 12.** Conversion d'un alcool en amine primaire *via* la formation d'un azoture intermédiaire.

- 11) Proposer un mécanisme pour l'étape (2). Justifier que l'ion mésylate  $\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$  soit un bon groupe partant.
- 12) Expliquer la sélectivité observée pour la réaction donnée sur la **Figure 13**. Préciser si la réaction est régiosélective, diastéréosélective ou énantiosélective ?



**Figure 13.** Application de l'ion azoture en synthèse organique.

## DONNÉES POUR LES TROIS PROBLÈMES

$$\sqrt{2} = 1,4 ; \sqrt{3} = 1,7$$

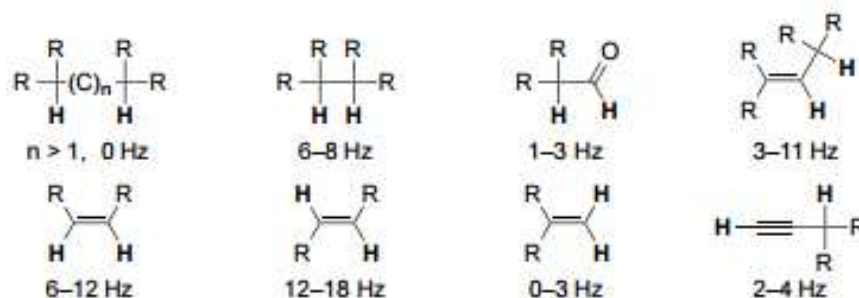
- Numéros atomiques et masses molaires

Élément	H	C	N	S	Ni	Mg	Ge
Numéro atomique	1	6	7	16	28		
Masse molaire / g.mol <sup>-1</sup>						24	72

- Tables de spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

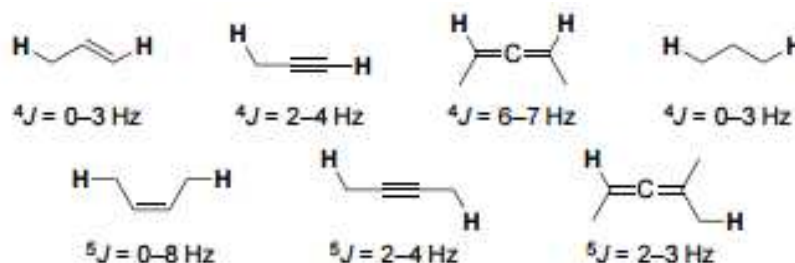
Substituant	-C=C-H	CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	BrCH=C=CH <sub>2</sub>	-CH-C=C-	-CH-O- (cycle à 5)
Déplacement chimique	4,5 – 7,0	4,6	CH = 5,9 CH <sub>2</sub> = 4,8	2,4 – 2,9	3,5 – 4,9

Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)



Constantes de couplage typiques en RMN du proton

Le couplage proton-proton au-delà de trois liaisons est généralement trop petit pour être détecté (< 1 Hz). Cependant, il existe un certain nombre de situations où ce couplage est présent. Sa valeur peut alors fournir des informations utiles sur la structure du composé étudié. Les couplages passant par des motifs comportant des liaisons de type  $\pi$  sont les exemples les plus courants de couplages <sup>4</sup>J. On peut citer notamment les couplages allyliques, propargyliques ou encore alléniques. Les couplages sur quatre liaisons dans des systèmes ne comportant que des carbones saturés ou des hétéroatomes sont plus rares et ne sont généralement observés que dans le cas d'un alignement favorable de la chaîne H-C-C-C-H (« couplage en W »). Des couplages plus longs (<sup>5</sup>J et plus) sont aussi parfois observés, particulièrement dans le cas des éthyne et des allènes.



Exemples de couplages proton-proton lointains : constantes <sup>4</sup>J et <sup>5</sup>J

## ANNEXE 1

### Doc 1 : Choix d'un alliage de soudure

La brasure est l'une des techniques les plus anciennes pour joindre deux métaux semblables ou différents. Historiquement, la pratique remonte à plusieurs milliers d'années. L'opération de base du brasage est simple, elle implique la fonte d'un métal d'apport permettant de combler la lacune entre les métaux à joindre. Usuellement, le métal d'apport, appelé brasure, est constitué d'un ou plusieurs métaux purs présentant une température de fusion plus basse que les métaux à assembler. Un joint permanent est obtenu après solidification.

Les propriétés recherchées pour une brasure destinée aux composants électroniques sont :

- une température de fusion comprise entre 220°C et 300°C
- une conductivité électrique  $\geq 9\%$  IACS (100% = valeur équivalente au cuivre pur)
- une conductivité thermique  $\geq 35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- une dilatabilité thermique réduite (proche de celui du Si)

	Définition	Niveau requis
Temp. liquidus	Température à laquelle l'alliage est totalement fondu	
Zone pâteuse	Ecart de température entre liquidus et solidus ou l'alliage est en partie solide et en partie liquide	< 30°C
Mouillabilité	Représente la force requise pour mouiller un fil de cuivre avec un alliage fondu. Une force élevée indique une bonne mouillabilité (ou « brasabilité »)	Fmax > 300µN
Surface de recouvrement	Représente la surface couverte par un alliage par rapport à un échantillon de Cu de référence	> à 85%
Présence d'impuretés	Représente la quantité d'oxyde formé en surface, dans l'air, pour un alliage fondu pour un temps de référence à la température de fusion	Qualitatif
TMF	Durée de fonctionnement pour un alliage donné par rapport à l'eutectique de référence 63Sn-37Pb pour un assemblage et une métallisation identique	> 75%
Dilatation thermique	Différence entre les coefficients de dilatation causant une dilatation thermique inacceptable (CTE)	< 29ppm/°C

Les brasures traditionnelles sont constituées d'un alliage d'étain et de plomb de composition eutectique Sn63-Pb37 (% massique). Ces brasures ont été utilisées dans le monde de l'industrie pendant plusieurs décennies, et se sont avérées être d'excellents matériaux de brasage satisfaisant la plupart des besoins industriels.

### Doc 2 : La soudure sans plomb

Pour répondre aux directives européennes environnementales (juillet 2006) visant à bannir l'utilisation du plomb, plusieurs alliages candidats au remplacement de SnPb, binaires ou ternaires constitués essentiellement d'étain, d'argent et/ou de cuivre, ont vu le jour.

Composition	Point fusion (°C)	Densité	Coefficient de dilatation ( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	Résistivité ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	Conductivité thermique (W/mK)	Dureté (HB)	Tension surface (N/m)	Mouillabilité
Sn (pur)	232		2,6	11,5	73		0,55	Ref.
Sn-37Pb	183	8,4	2,5	14,5	57,9	17	0,47	95,9
<b>Sn-4Ag-0,5Cu</b>	<b>216</b>	<b>7,5</b>	<b>2,3</b>	<b>10-15</b>	<b>55</b>	<b>15</b>	<b>0,48</b>	<b>&gt; 98 %</b>
Sn-3,5Ag	221	7,5	2,2	10-15	55,3	15	0,58	97,95
Sn-0,7Cu	227	7,3		10-15			0,46	

**Tableau 1 :** Principales caractéristiques des alliages sans plomb.

### Doc 3 : Diagramme binaire Plomb-Étain

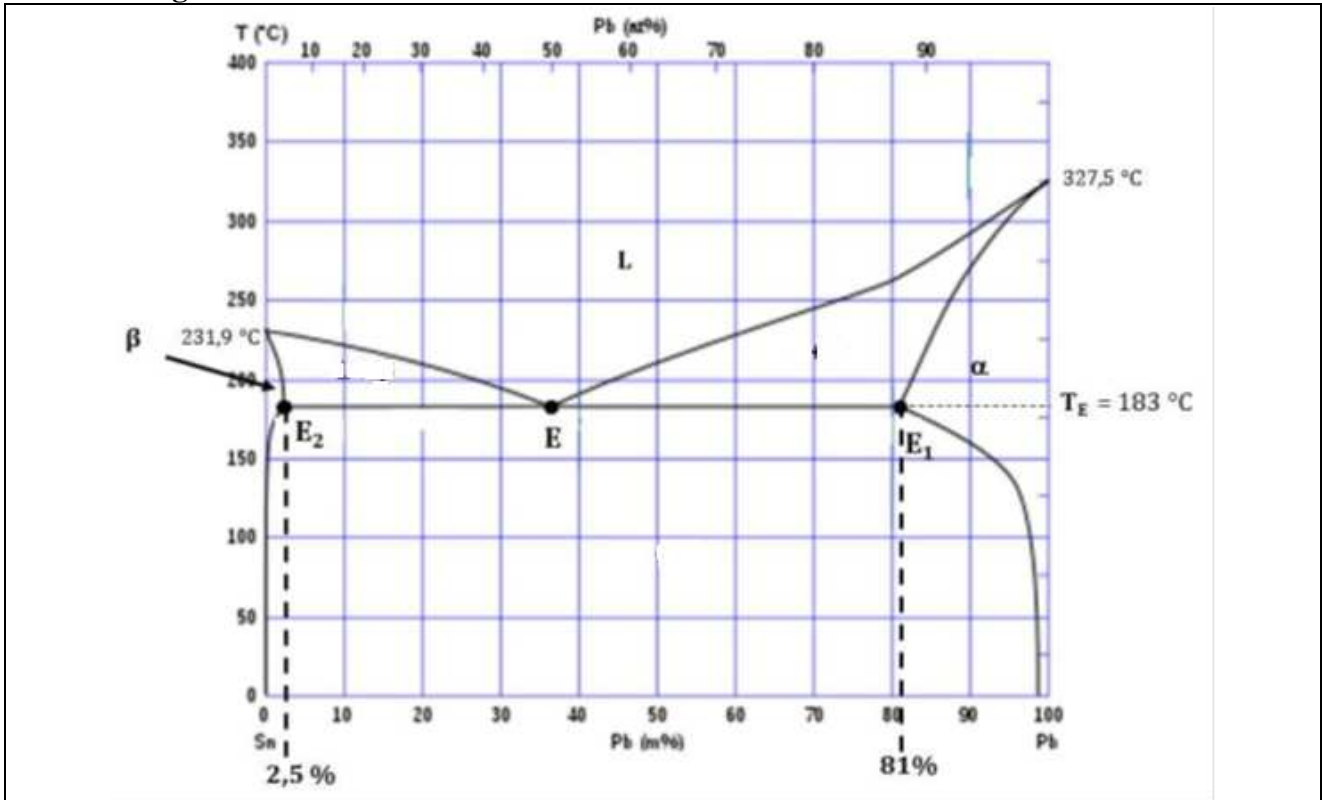


Figure 1 : Diagramme binaire isobare liquide – solide Pb-Sn (fraction massique en plomb)

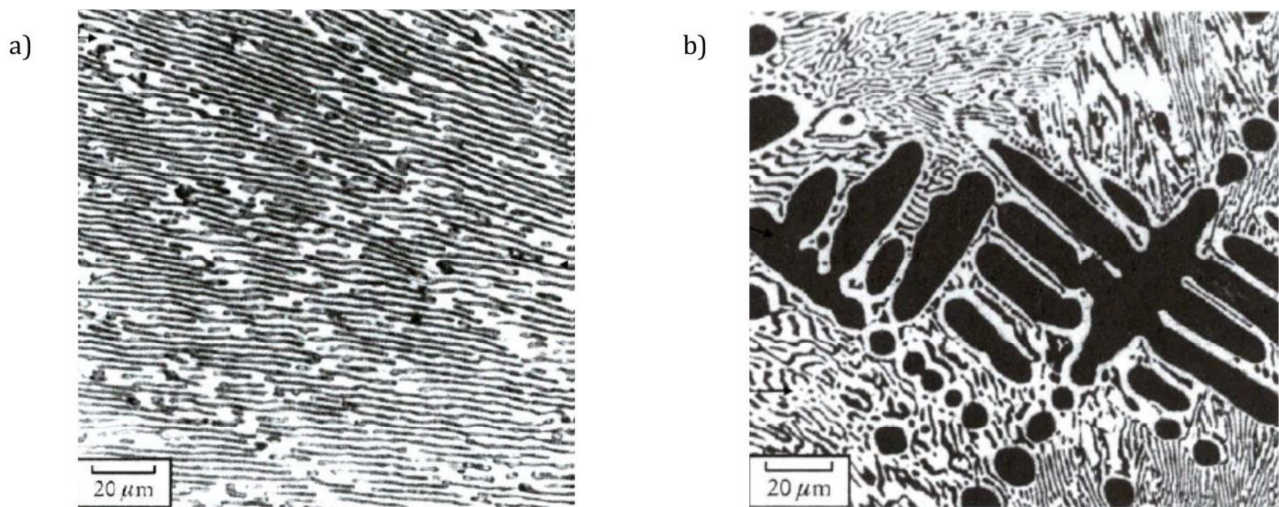


Figure 2 : a) Micrographie de l'eutectique Pb-Sn, structure lamellaire. La phase  $\alpha$ , apparaît en noir. La phase  $\beta$  correspond aux zones claires.

b) Micrographie d'un mélange 70%Pb – 30% Sn. Le constituant  $\alpha$  primaire forme des plages noires appelées dendrites, entourées d'eutectique. Cette micrographie a été réalisée pour une température  $T = T_E - dT$  suite au refroidissement isobare du liquide de même composition.



## ANNEXE 2 – A RENDRE AVEC LA COPIE

NOM :

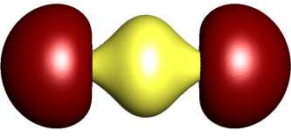
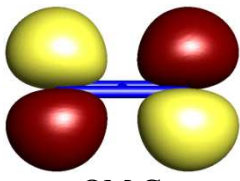
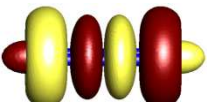
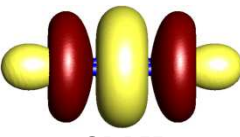
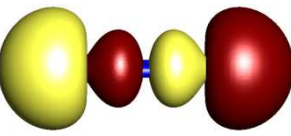
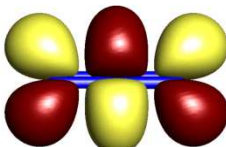
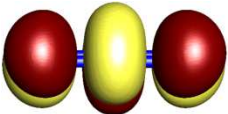
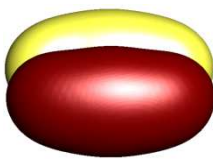
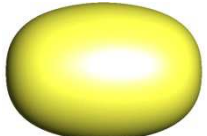
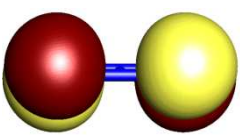
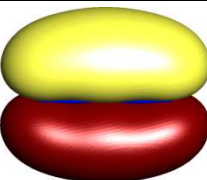
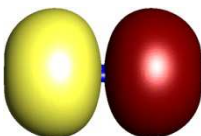
PRÉNOM :

PROBLÈME N°3

Partie A – Questions 6) et 7)

Orbitale	Allure	Plan (xOy)	Plan (xOz)	Plan (yOz)
s				
p <sub>x</sub>				
p <sub>y</sub>				
p <sub>z</sub>				
σ				
σ*				
σ <sub>x</sub>				
σ <sub>x</sub> *				
π <sub>y</sub>				
π <sub>y</sub> *				
π <sub>z</sub>				
π <sub>z</sub> *				

Partie A – Question 9)

	OM n°		OM n°
 OM A		 OM G	
 OM B		 OM H	
 OM C		 OM I	
 OM D		 OM J	
 OM E		 OM K	
 OM F		 OM L	