

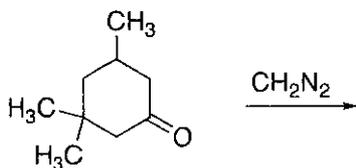
Durée : 2h00 (Aucun document ni appareil électronique n'est autorisé)

9 mai 2022 (13h30-15h30)

**Exercice 1 :**

Réaction d'homologation ARNDT-EISSERT :

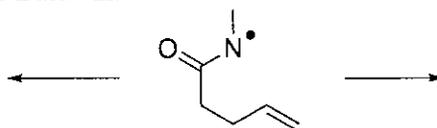
Représenter le(s) produit(s) issu(s) de la réaction du 3,5,5-triméthylcyclohexanone avec le diazométhane.



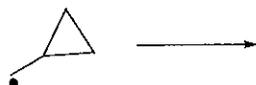
**Exercice 2 :**

Cyclisation radicalaire :

a) Représenter le(s) produit(s) issu(s) de cette réaction radicalaire. Nommer dans les deux cas, le type de cyclisation selon les règles de Baldwin.



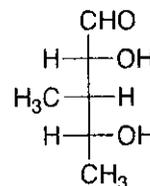
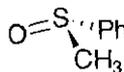
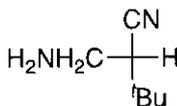
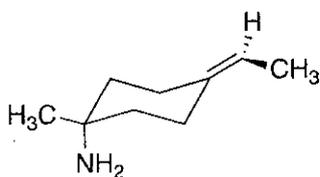
b) Le radical cyclopropylcarbinyle s'ouvre pour donner un radical de type 4-pentenyle. Représenter ce dernier ainsi que son mécanisme d'obtention.



**Exercice 3 :**

Stéréochimie :

a) Déterminer la stéréochimie des molécules suivantes en indiquant leur stéréoindicateur.

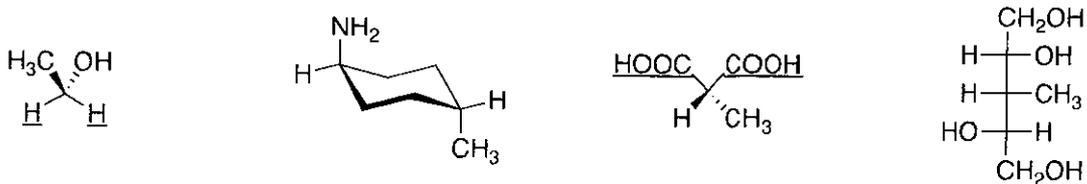


b) Compte-tenu des éléments de chiralité présents sur les molécules, indiquer dans chaque cas, le nombre de stéréoisomères possibles.

**Exercice 4 :**

Stéréochimie :

Pour chacune des molécules représentées ci-dessous, préciser et justifier si elles présentent une chiralité.



**Exercice 5 :**

*Substitution nucléophile aromatique :*

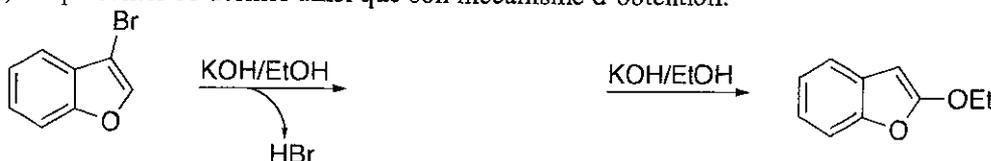
Parmi les composés chlorés suivants, lesquels réagiront en  $S_NAr$  en présence d'un nucléophile ?

- a) Le chlorobenzène  
 b) Le 1-chloro-2-nitrobenzène  
 c) Le 1-chloro-3-nitrobenzène  
 d) Le *para*-chlorophénol

**Exercice 6 :**

*Substitution nucléophile aromatique :*

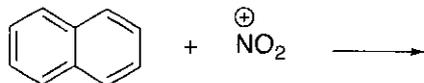
L'obtention du composé 2-éthoxybenzofurane passe par la formation d'un dérivé aryne (proche du benzyne). Représenter ce dernier ainsi que son mécanisme d'obtention.



**Exercice 7 :**

*Substitution électrophile aromatique :*

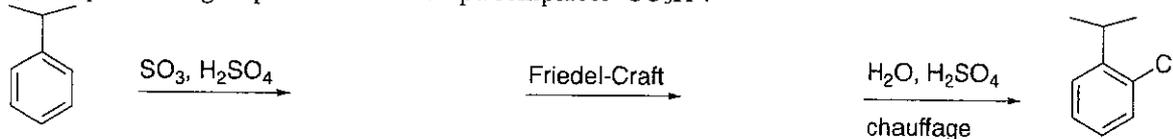
Le naphthalène subit une réaction de mononitration en position 1 ou 2. Déterminer le produit majoritairement obtenu. Justifier en représentant les complexes  $\sigma$ .



**Exercice 8 :**

a) Représenter les deux composés manquants dans la synthèse suivante. Préciser le(s) réactif(s) possible(s) dans la réaction de Friedel-Craft.

b) Par quel autre groupement aurait-on pu remplacer  $-SO_3H$  ?



**Complexes des éléments de transition**  
**Examen de la première session mardi 10 Mai 2022, 9h-11h**  
**Complexes du cobalt III**

- 1) Schématiser les ions complexes  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , donner leur groupe ponctuel de symétrie et expliciter leur nom.
- 2) Pour chacun des ions métalliques libres (Co Z=27), vous préciserez la configuration électronique, le nombre de micro-états et le terme spectroscopique fondamental. Préciser, pour chaque terme spectroscopique : le nombre de micro-états, la dégénérescence de spin et orbitaire.
- 3) Comment le terme spectroscopique fondamental de ces ions libres éclate en symétrie octaédrique Oh et tétraédrique Td en champ faible. Déterminer l'état électronique le plus stable. Préciser sa dégénérescence de spin et orbitaire.
- 4) Des mesures magnétiques montrent que les deux complexes sont diamagnétiques
  - a) Interprétez ces résultats dans la théorie du champ cristallin; donner la distribution électronique caractérisant le Co (III) dans ces complexes.
  - b) Interpréter ces résultats dans le cadre de la théorie des liens de valence de Pauling.
- 5) Donner les distributions électroniques de ces ions complexes en symétrie tétraédrique Td.

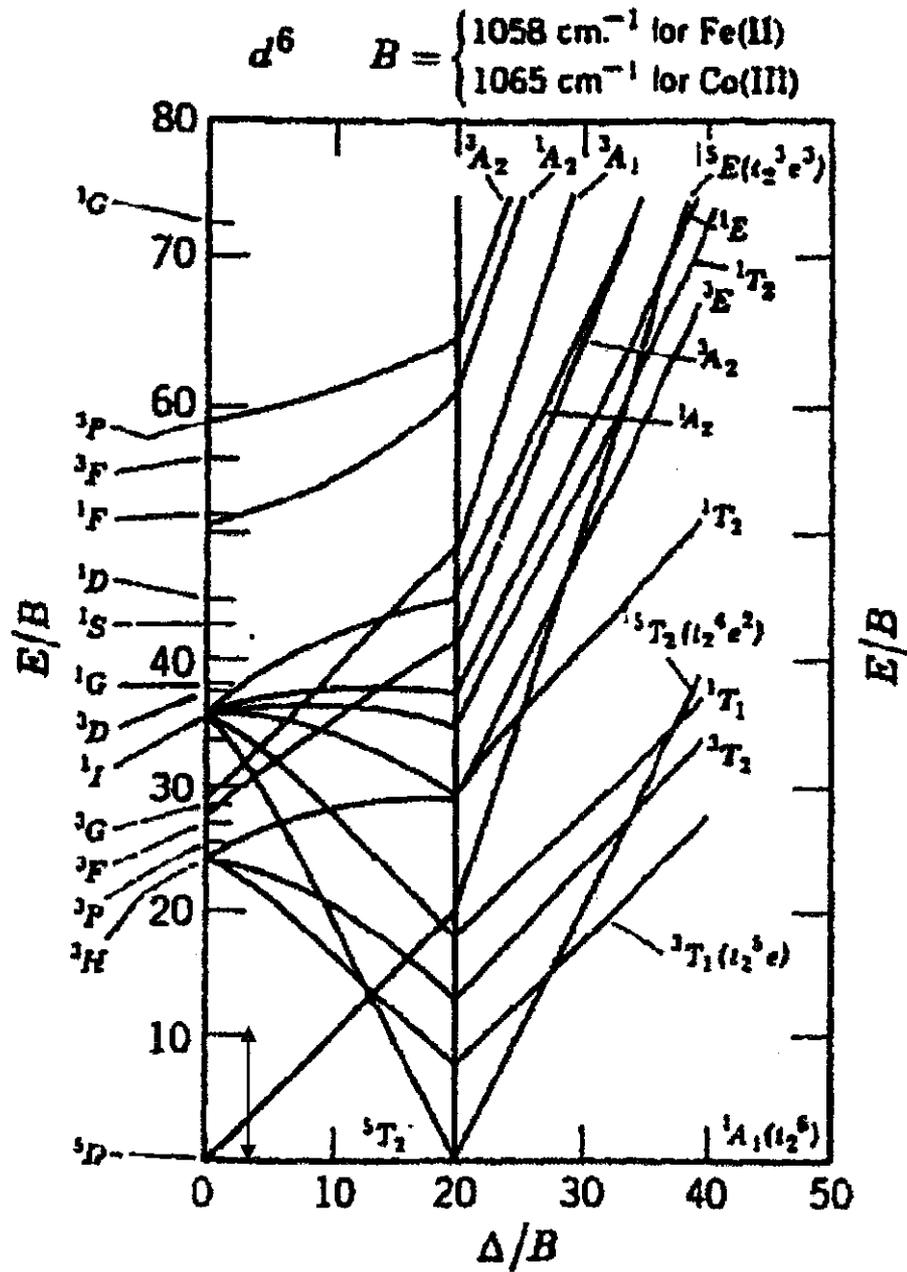
**Propriétés optiques**

6) Les bandes d'absorption obtenues à partir des spectres de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et de  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  sont données dans le tableau ci-dessous

| Bandes d'absorption $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | Bandes d'absorption $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ |
|--|---|
| 8000 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon < 1$                         | 17613 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon = 0,1$               |
| 13000 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon < 1$                        | 25000 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon = 6,5$               |
| 16800 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon > 1$                        |   |
| 25600 $\text{cm}^{-1}$ $\epsilon > 1$                        |   |

- a - Déterminez le domaine spectral des bandes d'absorption et leur nature.
- b- Utiliser le diagramme de Tanabe Sugano, afin de déterminer :
  - la nature des états électroniques impliqués pour chacune des bandes d'absorption
  - les valeurs de  $\Delta\theta h$ . (  $B = 720 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $B = 737 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{NO}_2]^-$  avec Co(III) )
- c- Ces complexes sont-ils à spin fort ou à spin faible?
- d- Les transitions obtenues respectent-elles les règles de sélection de symétrie, de spin et de Laporte. Ceci est-il en accord avec les valeurs des coefficients d'absorption. La valeur du  $\Delta\theta h$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtenue avec  $[\text{NO}_2]^-$  est-elle en accord avec la série spectrochimique qui place pour le Co(III) le ligand  $[\text{NO}_2]^-$  entre le ligand en (éthylène diamine)  $\Delta\theta h$  ( $23300 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{CN}^-$   $\Delta\theta h$  ( $34000 \text{ cm}^{-1}$ )

7) A l'aide du diagramme énergétique du complexe que vous établirez dans la théorie des orbitales moléculaires : identifiez qualitativement les fonctions d'ondes mises en jeu lors des transitions électroniques. Placer  $\Delta_0$  sur ce diagramme.





# Université de Picardie - Jules Verne

Faculté des Sciences

Licence - Mention Chimie – S6

Module Chimie des Solides

Mai 2022 – session 1

**Calculatrice autorisée – Sans documents**

**Toute réponse sera justifiée de manière claire et concise**

**Des annexes (tableau périodique, facteurs de conversion et constantes)  
sont fournies en fin d'énoncé**

## A – PROCESSUS d'OBTENTION des CERAMIQUES

- 1. Décrire les trois étapes qui interviennent lors du processus de **frittage**.
- 2. Indiquer les paramètres qu'il faut ajuster afin d'obtenir **le meilleur frittage** d'une céramique ?
- 3. A la suite du **frittage** d'une céramique, quelles sont les **caractéristiques physico-chimiques** que l'on doit considérer au niveau de la pastille afin de vérifier qu'il a été efficace ? Expliciter la réponse.

## B - MATERIAUX CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

### 1. Définitions générales / Semi-conducteurs intrinsèques

- 1.1 Les largeurs de **bande interdite**  $E_g$  à 300K de trois composés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

| Matériau   | ZnS  | InP  | ZnSb |
|------------|------|------|------|
| $E_g$ (eV) | 3,60 | 1,27 | 0,56 |

- ❑ **1.1a)** A partir des valeurs de gap de ces matériaux, indiquer la nature de leurs propriétés de conduction électrique (**métal, isolant, ou semi-conducteur**). Représenter sur des trois schémas distincts la **structure de bande** de chacun de ces matériaux.
- ❑ **1.1b)** Déterminer la **longueur d'onde maximale** que doit présenter une radiation électromagnétique pour exciter, dans chacun de ces matériaux les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. On rappelle les longueurs d'onde associées à la lumière visible sont comprises entre **400 et 750 nm**. Préciser ceux qui, parmi eux, sont **photoconducteurs sur l'ensemble du spectre visible** ou **non photoconducteurs**. Donner le **seuil de photoconduction** pour les autres.
- ❑ **1.2** On souhaite savoir si un matériau est un **métal** ou un **semi-conducteur**. Donnez un test simple que l'on peut effectuer pour obtenir cette indication en faisant varier un paramètre physique donné.

## 2. Semi-conducteurs dopés

- ❑ **2.1a)** Si l'on désire réaliser un dopage de type **p** du **Silicium**, citez un (des) élément(s) que l'on peut utiliser. Justifiez précisément la réponse.
- ❑ **2.1b)** Illustrez le mécanisme de ce dopage à l'aide **d'une vue simplifiée en deux dimensions du réseau cristallin du silicium** dopé par un élément adéquat.
- ❑ **2.1c)** Indiquez l'évolution induite par ce dopage au niveau du **diagramme de bandes** du matériau.  
Comment s'effectue alors la conduction électronique ? Commentez notamment l'introduction d'un **nouveau niveau, l'évolution de la position du niveau de Fermi**, l'incidence d'un apport d'énergie extérieure (thermique ou photonique) comparativement au cas d'un isolant.
- ❑ **2.2** Un échantillon de **Silicium (Si)** dans lequel les mobilités des porteurs de charge négative (électron) et positive (trou) sont respectivement égales à  $\mu_e = 1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\mu_t = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K est **dopé par  $10^{17}$  atomes de Bore/cm<sup>3</sup>**. Lorsque le **Silicium** est **pur**, sa conductivité est égale à 300K, à  $\sigma = 4,392 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .
- ❑ **2.2a)** Quelle est la **concentration (n) des électrons dans le cas du Silicium non dopé (pur)** et du **Silicium dopé à 300K** ?
- ❑ **2.2b)** Donnez la valeur de la **résistivité** et de la **conductivité** du matériau dopé à 300 K.
- ❑ **2.2c)** Si le **Cadmium (Cd)** est utilisé comme **dopant de l'Antimoniure d'Indium (InSb)**, de quel type de dopage s'agit-il ? Justifiez votre réponse. Mêmes questions pour le **Tellure (Te)** puis pour le **Germanium (Ge)**, utilisés comme dopants. On indique : **Sb** (Z=51), **In** (Z=49), **Cd** (Z=48), **Te** (Z=52), **Ge** (Z=32).

## C- MATERIAUX CONDUCTEURS IONIQUES ou CONDUCTEURS MIXTES

### 1. Modèle de la liaison ionique

- ❑ **1.1** Indiquez sur un même graphe l'allure de l'évolution de l'énergie de répulsion entre deux ions premiers voisins,  $E_r$ , de l'énergie potentielle électrostatique,  $E_p$ , et de l'énergie interne  $U$  des atomes d'un solide en fonction de la distance d'équilibre  $d$  entre ces atomes.

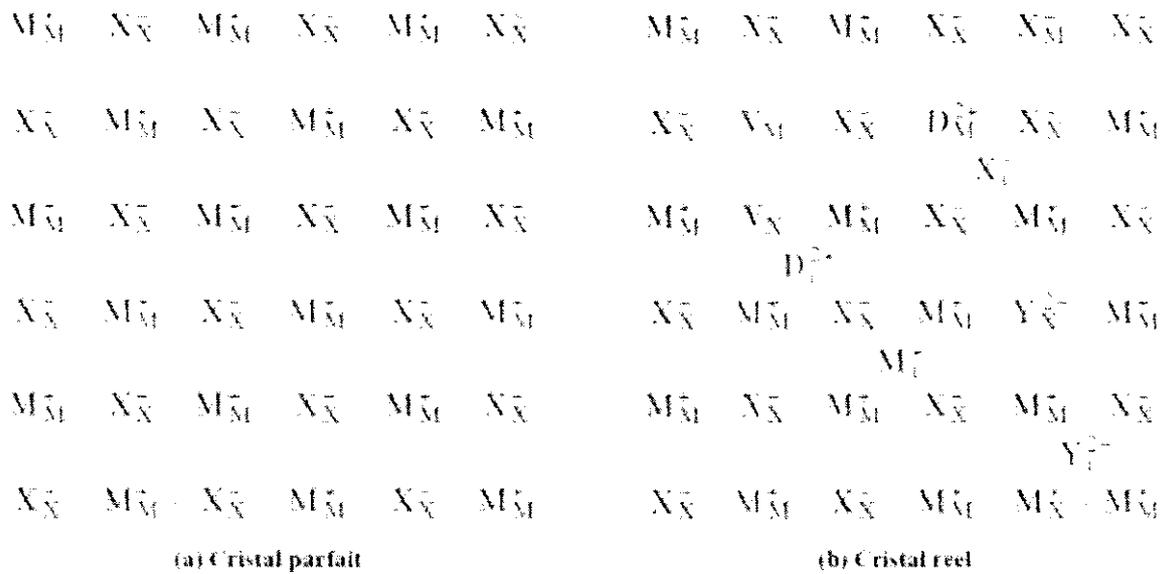
- 1.2 Donner la relation de **Born-Landé**. Que représente cette énergie ? Comment évalue-t-on la valeur de **n** présente dans cette relation ?
- 1.3 Dans la série de cristaux **LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl**, quelle évolution peut-on attendre au niveau de la valeur d'**enthalpie réticulaire** ?

## 2. Notation des défauts ponctuels / défauts intrinsèques à la stœchiométrie / non-stœchiométrie dans les oxydes

- 2.1 Ecrire les équations de formation des défauts de **Schottky** et des défauts de **Frenkel** dans la zircone **ZrO<sub>2</sub>** et l'alumine **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Ecrire les conditions d'électroneutralité ainsi que les constantes d'équilibre correspondant aux réactions de formation des défauts.
- 2.2 L'oxyde de nickel, **NiO** (de structure type NaCl) est de **coloration verte** lorsqu'il est **stœchiométrique**. Il peut prendre une **coloration noire**, par chauffage à l'air. Le composé, qui peut alors être mentionné avec la formule générique **NiO<sub>w</sub>**, présente une **non-stœchiométrie**, qui peut, a priori, résulter aussi bien, **pour l'un ou l'autre des deux ions, de la création de lacunes ou d'une insertion**.
- 2.2a) Etablir les quatre équations des réactions formation de défauts globales envisageables (potentiellement possibles) pour cet oxyde non-stœchiométrique, **NiO<sub>w</sub>**.
- 2.2b) En laboratoire, on a considéré un cas précis d'oxyde **NiO<sub>w</sub>**, dont la formule est : **NiO<sub>1,1</sub>**. Sa caractérisation par pycnométrie indique que sa masse volumique est supérieure à celle de **NiO**. De quel type d'oxyde s'agit-il : est-ce un oxyde **sur-stœchiométrique** ou **sous-stœchiométrique** ? Quel type de défaut ponctuel implique-t-il ? Justifier la réponse.

## 3. Dopage, propriétés des matériaux dopés et applications

- 3.1a) Deux mécanismes sont possibles pour la formation de la solution solide de **CaO dans CeO<sub>2</sub>** : un **mécanisme de substitution**, et **un mécanisme d'insertion**. Ecrire en notation de Kröger-Vinck les **équations des réactions chimiques** correspondant aux deux mécanismes, et les **formules chimiques** qui en résultent, dans chaque cas.
- 3.1b) Comment pourrait-on examiner au plan expérimental si l'un des deux mécanismes est prédominant ? Justifier la réponse.
- 3.2 Les zircons stabilisés (*i.e.* dopés et de structure fluorine) sont-elles des **conducteurs ioniques** ou des **conducteurs mixtes** ? Peut-on les utiliser pour des matériaux d'**électrode** ou d'**électrolyte solide**. Quels sont les aspects qui les différencient de matrices de cérites dopés ? Justifier vos réponses.
- 3.3 Indiquer succinctement le dispositif et les réactions impliquées dans le cas d'une pile **SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)**. Quels sont les avantages de cette technologie comparativement à d'autres dispositifs ?
- 3.4 On considère la **Figure 1**, qui permet de prendre en compte la comparaison entre un cristal parfait **MX (Figure 1a)** et le cristal réel correspondant (**Figure 1b**), qui comporte divers défauts ponctuels. Sur cette **Figure 1**, toutes les charges sont des **charges réelles**.



**Figure 1** - Représentation schématique bidimensionnelle : **(a)** du cristal parfait MX ( $M^+$ ,  $X^-$ ) ; **(b)** du cristal réel MX ( $M^+$ ,  $X^-$ ) contenant divers **défauts ponctuels individuels**, proposés sous 10 formes possibles.

- **3.4a) SANS RECOPIER** sur votre copie la représentation schématique bidimensionnelle du cristal réel contenant ces **10 défauts ponctuels individuels**, indiquer **le listing complet de ces 10 défauts**. On les présentera tout d'abord selon leur dénomination telle qu'elle est indiquée dans la **Figure 1b** puis juste à droite de cette première façon de les mentionner, on indiquera le même défaut mais renseigné selon **sa notion Kröger-Vink**. Enfin, une description très brève du type de défaut indiquant **sa nature** et la **valeur de sa charge formelle** sera indiquée, sur la même ligne.

Exemple :

**Défaut 1 :** notation dans la **Figure 1b** ; notation de **Kröger-Vink équivalente** ; **explication**  
**Défaut 2 :** notation dans la **Figure 1b** ; notation de **Kröger-Vink équivalente** ; **explication**  
 etc

- **3.4b)** Parmi ces différents défauts ponctuels, certains, considérés seuls ou à plusieurs (*i.e.* considérés conjointement), pourraient constituer ce que l'on nomme **des défauts ponctuels intrinsèques, présents lorsque le composé est pur et parfaitement stœchiométrique**. Indiquer **lequel ou lesquels**, dans la **Figure 1b**, peuvent appartenir à cette catégorie et **nommer**, dans chaque cas (s'il y en a plusieurs), cette catégorie de défauts.



Partie RMN (1H30)

*Les parties RMN et Spectrométrie de masse doivent être traitées sur des copies séparées.*

*L'attribution se fera directement sur les spectres, joindre les spectres à la copie avec votre N° d'étudiant*

**Documents autorisés : Tables de RMN fournies**

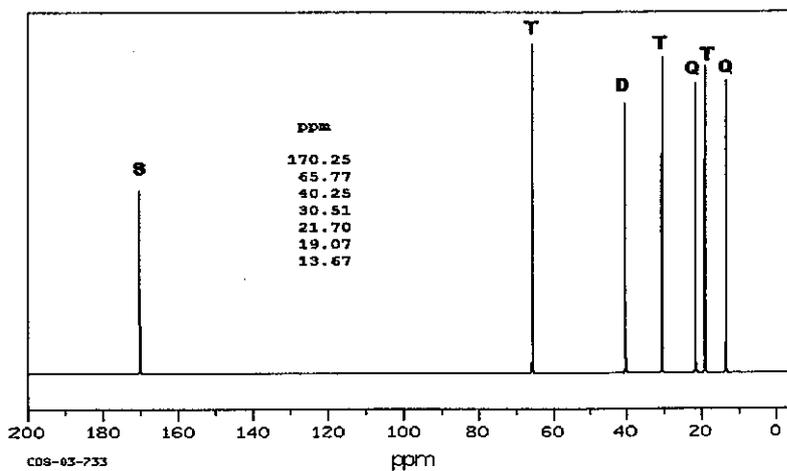
**I°/ Détermination de structure :**

Soit le composé **G** de formule brute  $C_7H_{13}BrO_2$ .

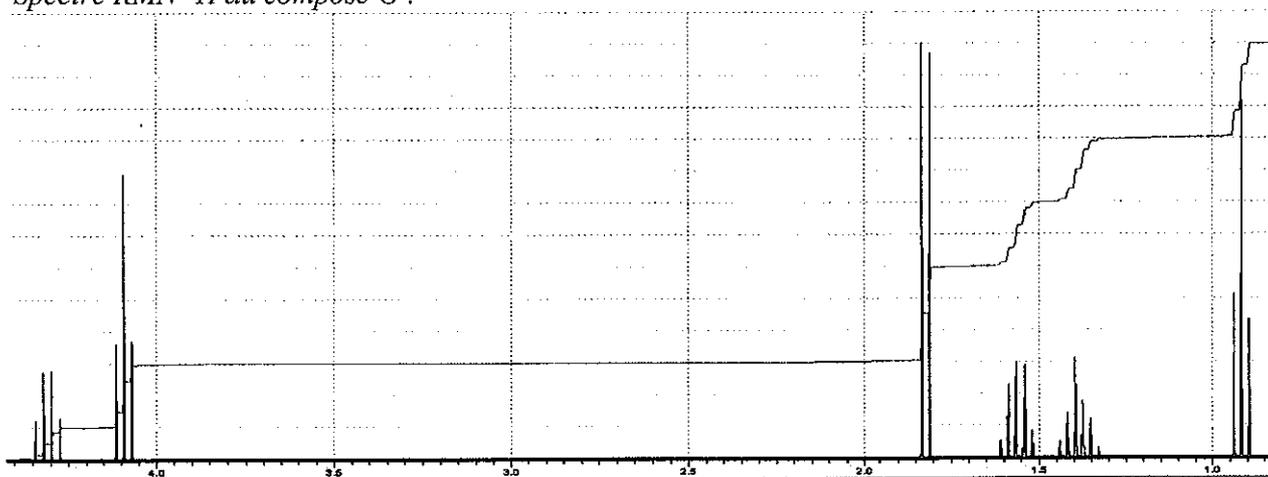
1. Déterminez le degré d'insaturation de la molécule.
2. A partir du spectre  $^{13}C$  découplé proton, quelles informations pouvez-vous en déduire? Indiquez directement ces informations sur le spectre. *Les lettres S, D, T et Q au-dessus des signaux correspondent à la forme qu'aurait les dits signaux si le spectre avait été enregistré sans découplage de spin. (Soit singulet pour « S », doublet pour « D », triplet pour « T » et quadruplet pour « Q »).*
3. Analysez le spectre  $^1H$  en présentant les données sous forme d'un tableau ( $\delta_{ppm}$ , Intégrale, Multiplicité)
4. Carte 2D :
  - a. Quel est le nom de la carte ? Quelles informations doit-on y lire ?
  - b. Attribuer l'ensemble de la carte 2D directement sur la figure correspondante.
5. A l'aide des spectres RMN proton, carbone et de la carte 2D, proposez une structure pour la molécule. Justifiez en explicitant brièvement la forme, l'intensité, le déplacement chimique et la multiplicité des différents signaux.

Feuille à fournir avec votre copie N° Etudiant

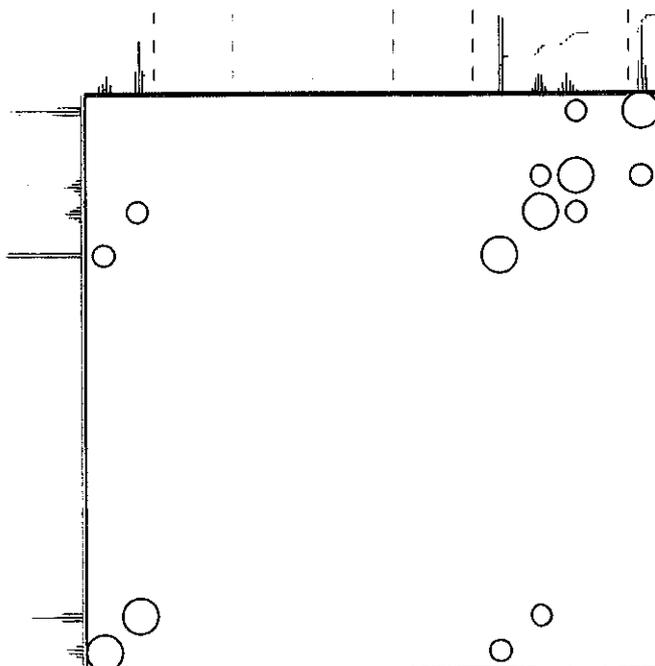
Exercice I Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  du composé G :



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé G :



Spectre 2D  $^1\text{H}/^1\text{H}$  du composé G :



Partie Spectrométrie de masse (durée 30 min)

1°) Calculez les intensités relatives des pics de l'amas isotopique d'un composé dibromé

2°) Une molécule organique A composée uniquement de C, d'H, de Br et/ou Cl et d'O a pour masse moléculaire 320. Son spectre obtenu par ionisation électronique présente pour l'ion moléculaire une amas isotopique constitué des pics suivants :

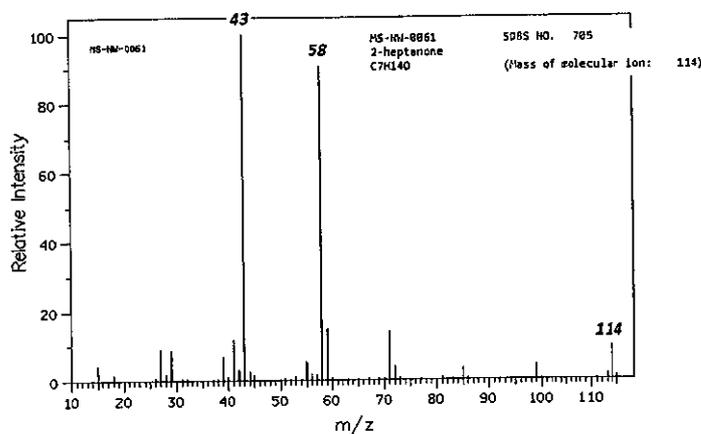
| m/z | Intensité rel. |
|-----|----------------|
| 320 | 51,5           |
| 321 | 5,7            |
| 322 | 100            |
| 323 | 12,7           |
| 324 | 49,3           |
| 325 | 6,2            |

a°) Calculez le nombre de carbone de la molécule A.

b°) Déduisez des intensités des pics de l'amas isotopique de l'ion moléculaire le nombre d'atomes de brome et/ou de chlore présent dans A.

c°) Proposez une formule brute pour la molécule A.

3°) le spectre de masse de l'heptan-2-one (ion moléculaire de masse 114) présente entre autres 2 fragments à : m/z = 43 et m/z = 58



Ecrivez le mécanisme de formations de ces 2 ions

Données : masse et abondance  $^1\text{H}$  (1,007825 ; 99,9855%) ;  $^2\text{H}$  (2,014102 ; 0,0145%) ;  $^{12}\text{C}$  (12,0000 ; 98,888%) ;  $^{13}\text{C}$  (13,003355 ; 1,112%) ;  $^{16}\text{O}$  (15,994914 ; 99,759%) ;  $^{17}\text{O}$  (16,999132 ; 0,0374%) ;  $^{18}\text{O}$  (17,999162 ; 0,2039%) ;  $^{35}\text{Cl}$  (34,968853 ; 75,771%) ;  $^{37}\text{Cl}$  (36,965903 ; 24,229%) ;  $^{79}\text{Br}$  (78,918328 ; 50,537%) ;  $^{81}\text{Br}$  (80,916282 ; 49,463%).