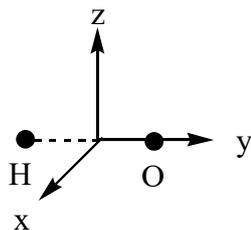
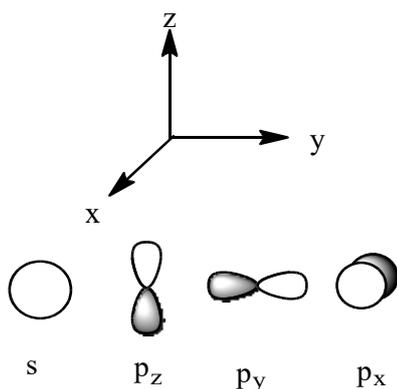


DS n°7 – CORRECTION

Correction Problème n°1 : Autour du radical hydroxyle (CCINP PC 2016)**Q1.**H (Z=1) $1s^1$ O (Z = 8) $1s^2 2s^2 2p^4$ Pour H, il y a **une** orbitale de valence : $1s$ ($n = 1, \ell = 0, m_\ell = 0$).Pour O, il y a **quatre** orbitales de valence :une $2s$ ($n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0$)trois $2p$ ($n = 2, \ell = 1, m_\ell = -1, 0$ et $+1$).**Q2.**

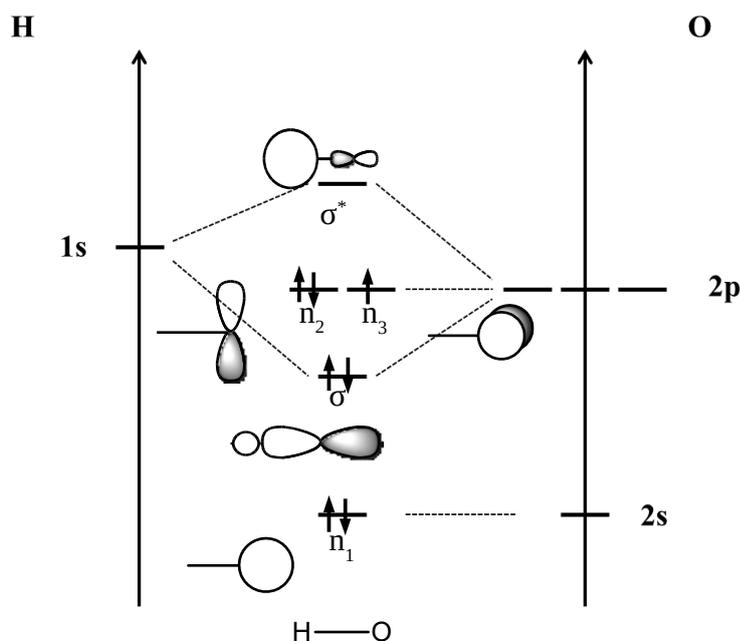
Représentation schématique :



plan	xy	yz
1s	S	S
2s	S	S
$2p_x$	S	A
$2p_y$	S	S
$2p_z$	A	S

D'après les symétries, $2p_x$ et $2p_z$ de O n'interagissent pas avec l'OA 1s de H.**Les OA 2s et $2p_y$ de O se recouvrent avec la 1s de H.**Cependant, l'énergie de l'OA 2s de O est très éloignée de celle de la 1s de H (contrairement à la $2p_y$) donc on peut négliger l'interaction entre la 2s de O et la 1s de H.**Il faut donc combiner l'OA 1s de H avec l'OA $2p_y$ de O.**

Q3.

**n₁ est non-liante.****σ est liante et de type σ.****n₂ et n₃ sont non-liantes.****σ* est antiliante et de type σ.**

Nombre d'électrons : 1+6 = 7

configuration électronique : n₁² σ² n₂² n₃¹

Q4.

Les deux électrons responsables de la liaison sont ceux de l'orbitale σ. Cette orbitale est davantage développée sur l'atome O. **La liaison H-O est donc polarisée** ce qui confirme le fort moment dipolaire expérimental.

On peut aussi prévoir **H^{δ+}—O^{δ-}**.L'électron célibataire est dans l'OM n₃ qui est développée sur O.**C'est donc O qui porte l'électron célibataire.**

Q5.

$$I = (n - n^*) / 2 = (2 - 0) / 2 = 1$$

n : nombre d'électrons dans orbitales liantes et n* : nombre d'électrons dans orbitales antiliantes

L'indice de liaison vaut 1.

Il faut comparer E(OH) et E(H)+E(O).

$$E(\text{H}) = E(1s)$$

$$E(\text{O}) = 2.E(2s) + 4.E(2p)$$

$$E(\text{OH}) = 2.E(n_1) + 2.E(\sigma) + 2.E(n_2) + E(n_3)$$

$$E(\text{OH}) - (E(\text{H}) + E(\text{O})) = 2.E(n_1) + 2.E(\sigma) + 2.E(n_2) + E(n_3) - (E(1s) + 2.E(2s) + 4.E(2p))$$

$$\text{or } E(n_1) = E(2s) ; E(n_2) = E(n_3) = E(2p)$$

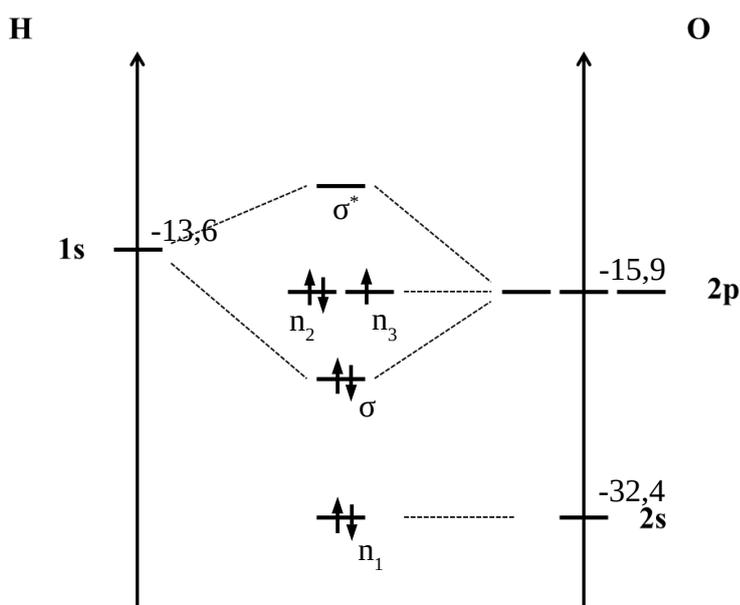
$$E(\text{OH}) - (E(\text{H}) + E(\text{O})) = 2.E(\sigma) - (E(1s) + E(2p)) < 0$$

On a donc **E(H) + E(O) > E(OH)**.Le système OH est donc plus stable que le système O+H, **OH est stable vis à vis de la dissociation des noyaux.**

Q6.Formule de Lewis : $\text{H} \text{---} \overline{\text{O}} \cdot$

Il y a une parfaite adéquation entre la formule de Lewis et la théorie des OM :

- **liaison simple**, indice de liaison de 1, le doublet liant correspond à l'OM σ ;
- **deux doublets non liants sur O**, qui correspondent aux OM n_1 et n_2 ;
- **l'électron célibataire sur O** qui correspond à l'OM n_3 .

Q7.transition avec $\Delta E = 7,75 \text{ eV} = 7,75 \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 1,24 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ soit $E_{\text{photon}} = hc/\lambda = \Delta E$ soit $\lambda = 1,60 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ **longueur d'onde d'absorption : $\lambda = 160 \text{ nm}$** A priori **on peut envisager deux transitions** cohérentes avec $\Delta E = 7,75 \text{ eV}$: $\sigma \rightarrow n_3$ et n_2 ou $n_3 \rightarrow \sigma^*$.Comme l'énoncé précise que l'électron est excité vers la plus basse OM non occupée, cela correspond à la transition **n_2 ou $n_3 \rightarrow \sigma^*$** .**Q8.**L'observation d'une espèce radicalaire est difficile car elle a une **durée de vie courte**. En effet, les radicaux sont **très réactifs** et peuvent se **dimériser** selon $\text{HO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO-OH}$ afin de former une liaison covalente stable.En phase aqueuse, il faut tenir compte de la **solvatation**.**L'interaction entre OH et le solvant affecte les niveaux d'énergie des OM** et donc modifie légèrement les longueurs d'onde absorbées.Dans le cas de HO, λ augmente ce qui signifie que ΔE diminue, conséquence d'une possible déstabilisation de n_2/n_3 et/ou stabilisation de σ^* .

Q9.

La RPE est adaptée aux espèces **paramagnétiques** d'après le document 3.

Les espèces paramagnétiques sont des espèces qui possèdent un (ou plusieurs) électrons célibataires ce qui est le cas des **radicaux**.

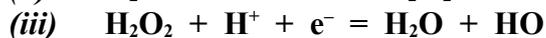
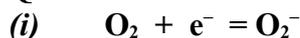
Il faut travailler à basse température pour **diminuer les vitesses de réaction** des radicaux et ainsi **augmenter leur durée de vie**.

Q10.

S ($Z=16$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ est dans **la même colonne** que O ($2s^2 2p^4$).

HS et HO ont donc **des diagrammes d'OM semblables**, il en résulte **des propriétés spectroscopiques similaires**.

Un mode de vibration à 3570 cm^{-1} est détectable en **spectroscopie infrarouge**.

Q11.**Q12.**

E° traduit le pouvoir oxydant (ou réducteur).

Plus E° est élevé et plus l'oxydant est fort, c'est à dire qu'il capte plus facilement les électrons.

E° est une grandeur **intensive** car elle **ne dépend pas de la taille du système** contrairement à une grandeur extensive.

Q13.

On a (v) = (i) + (ii) + (iii) + (iv)

soit $\Delta_r G_v^\circ = \Delta_r G_i^\circ + \Delta_r G_{ii}^\circ + \Delta_r G_{iii}^\circ + \Delta_r G_{iv}^\circ$

pour une demi-équation électronique en réducteur $\Delta_r G^\circ = -n.F.E^\circ$

$-4.F.E_v^\circ = -F.E_i^\circ - F.E_{ii}^\circ - F.E_{iii}^\circ - F.E_{iv}^\circ$

(*) $4.E_v^\circ = E_i^\circ + E_{ii}^\circ + E_{iii}^\circ + E_{iv}^\circ$

Pour chaque couple, on exprime E par la loi de Nernst en fixant une activité nulle pour les espèces autres que H^+ :

$$E_i = E_i^\circ$$

$$E_{ii} = E_{ii}^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+]^2$$

$$E_{iii} = E_{iii}^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+]$$

$$E_{iv} = E_{iv}^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+]$$

$$E_v = E_v^\circ + 0,06/4 \cdot \log[\text{H}^+]^4$$

On ajoute $0,06 \cdot \log[\text{H}^+]^4$ à (*) de part et d'autre et on réécrit l'expression pour avoir :

$$4.E_v^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+]^4 = E_i^\circ + E_{ii}^\circ + 0,0 \cdot \log[\text{H}^+]^2 + E_{iii}^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+] + E_{iv}^\circ + 0,06 \cdot \log[\text{H}^+]$$

Cette expression à pH = 7 donne :

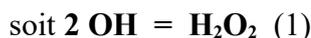
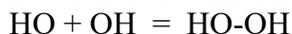
$$4.E_v^\circ = E_i^\circ + E_{ii}^\circ + E_{iii}^\circ + E_{iv}^\circ$$

$$E_v^\circ = 1/4.(E_i^\circ + E_{ii}^\circ + E_{iii}^\circ + E_{iv}^\circ)$$

$$E_v^\circ = +0,81 \text{ V}$$

Q14.

Le bilan de la dimérisation est :



$$(1) = (\text{iv}) - (\text{iii})$$

$$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_{\text{iv}} - \Delta_r G^\circ_{\text{iii}}$$

$$-R.T.\ln K'^\circ = -1.F.E'^\circ_{\text{iv}} - (-1).F.E'^\circ_{\text{iii}}$$

$$RT/F.\ln K'^\circ = E'^\circ_{\text{iv}} - E'^\circ_{\text{iii}}$$

$$0,06.\log K'^\circ = E'^\circ_{\text{iv}} - E'^\circ_{\text{iii}}$$

$$\log K'^\circ = (E'^\circ_{\text{iv}} - E'^\circ_{\text{iii}})/0,06$$

$$\log K'^\circ = (2,34 - 0,30)/0,06 = 34$$

$$K'^\circ = 10^{+34}$$

 $K'^\circ > 10^{+3}$ cette réaction est donc **quantitative**.**L'élément moteur de cette réaction est la formation de la liaison covalente par mise en commun de deux électrons célibataires :****Q15.**

$$E_{\text{iv}} = E^\circ_{\text{iv}} + 0,06/1.\log([\text{HO}].[\text{H}^+]) \quad a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$E_{\text{iv}} = E^\circ_{\text{iv}} + 0,06.\log[\text{H}^+] + 0,06.\log[\text{OH}]$$

$$E_{\text{iv}} = E^\circ_{\text{iv}} - 0,06.\text{pH} + 0,06.\log[\text{OH}]$$

$$\text{En prenant } [\text{OH}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} : E_{\text{iv}} = E'^\circ_{\text{iv,pH}}$$

$$E'^\circ_{\text{iv,pH}} = E^\circ_{\text{iv}} - 0,06.\text{pH}$$

$$E^\circ_{\text{iv}} = E'^\circ_{\text{iv,pH}} + 0,06.\text{pH}$$

$$\text{à pH} = 7, E'^\circ_{\text{iv}} = 2,34 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{iv}} = 2,76 \text{ V}$$

Q16.

Bilan de la dissociation de l'acide :



$$K_a = [\text{O}^-].[\text{H}^+]/[\text{HO}]$$

$$[\text{O}^-]/[\text{HO}] = K_a/[\text{H}^+] = 10^{-11,9} / 10^{-7} = 10^{-4,9}$$

$$[\text{O}^-]/[\text{HO}] = 10^{-4,9}$$

$$[\text{HO}]_0 = [\text{HO}] + [\text{O}^-]$$

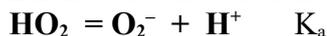
$$[\text{HO}]_0 = [\text{O}^-]/10^{-4,9} + [\text{O}^-] = [\text{O}^-].(10^{+4,9} + 1) \approx [\text{O}^-].10^{+4,9}$$

$$[\text{O}^-]/[\text{HO}]_0 = 10^{-4,9}$$

Il est raisonnable de négliger la formation de O^- par dissociation de HO.

Q17.

Bilan de la dissociation de l'acide :



Par la loi de Hess :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{H}^+) + \Delta_r G^\circ(\text{O}_2^-) - \Delta_r G^\circ(\text{HO}_2)$$

$$\Delta_r G^\circ = 0 + 31,77 - 5,02$$

$$\Delta_r G^\circ = \mathbf{26,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R.T.\ln K_a$$

$$K_a = \exp(\Delta_r G^\circ / (RT)) = \exp(26,75 \cdot 10^3 / (8,31 \times 298))$$

$$K_a = 4,91 \cdot 10^4$$

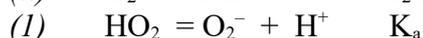
$$\mathbf{pK_a = 4,7}$$

On retrouve la valeur présente dans les données.**Q18.**

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (454,20 \cdot 10^3 - 26,75 \cdot 10^3) / 298$$

$$\Delta_r S^\circ = \mathbf{1,43 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

 $\Delta_r S^\circ > 0$ ce qui signifie que la réaction de dissociation s'accompagne d'une **augmentation du désordre**.**Q19.**

$$(vi) = (ii) + (I)$$

$$\Delta_r G^\circ_{vi} = \Delta_r G^\circ_{ii} + \Delta_r G^\circ_I$$

$$-1.F.E^\circ_{vi} = -1.F.E^\circ_{ii} - R.T.\ln K_a$$

$$E^\circ_{vi} = E^\circ_{ii} + R.T/F.\ln K_a$$

$$E^\circ_{vi} = E^\circ_{ii} + 0,06.\log K_a$$

$$\mathbf{E^\circ_{vi} = E^\circ_{ii} - 0,06.pK_a}$$

$$\text{avec } E^\circ_{ii} = 1,77 \text{ V et } pK_a = 4,7$$

$$\mathbf{E^\circ_{vi} = 1,49 \text{ V}}$$

Q20.

$$E_{vi} = E^\circ_{vi} + 0,06/1.\log([\text{HO}_2].[\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{O}_2])$$

$$\text{avec } [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{HO}_2] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\mathbf{E'^{\circ}_{vi,pH} = E^\circ_{vi} - 0,06.pH}$$

$$\text{à } \text{pH} = 7 \text{ et } E^\circ_{vi} = 1,49 \text{ V} :$$

$$\mathbf{E'^{\circ}_{vi} = 1,07 \text{ V}}$$

$$\text{à } \text{pH} = 7 :$$

$$\mathbf{E'^{\circ}(\text{HO}/\text{H}_2\text{O}) > E'^{\circ}(\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2) > E'^{\circ}(\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$2,34 \text{ V} \quad 1,07 \text{ V} \quad 0,93 \text{ V}$$

donc **HO est plus oxydant que HO₂ et O₂⁻** dans les conditions standard apparentes à pH = 7.

Q21.

^{59}Co et ^{60}Co sont des isotopes, **ils ont même nombre de protons (27)** mais diffèrent par leur nombre de neutrons. ^{59}Co en a $59 - 27 = 32$; ^{60}Co en a $60 - 27 = 33$.

^{60}Co a un neutron de plus que ^{59}Co .

$^{60}\text{Co} \rightarrow \dots$ constante de vitesse k

cinétique d'ordre 1 :

$$v = -d[\text{Co}]/dt = k \cdot [\text{Co}]^1$$

$$d[\text{Co}]/[\text{Co}] = -k \cdot dt$$

$$\ln([\text{Co}]/[\text{Co}]_0) = -k \cdot t$$

à $t = T$, $[\text{Co}] = [\text{Co}]_0/2$

$$\ln(1/2) = -k \cdot T$$

$$k = \ln(2)/T$$

$$k = \mathbf{0,132 \text{ an}^{-1}} = \mathbf{4,17 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}}$$

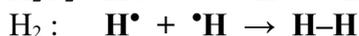
Q22.

D'après le document 1, sous l'action d'un rayonnement ionisant, on peut casser de manière homolytique des liaisons simples.

On explique la formation de H^\bullet et $\bullet\text{OH}$:



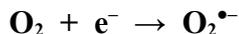
Par recombinaison de radicaux on peut former plusieurs espèces :



H_2O_2 pourrait aussi subir une coupure selon $\text{H-O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}^\bullet + \bullet\text{O}_2\text{H}$

Mais l'énoncé précise que cela est valable dans un milieu aéré.

Avec les électrons produits par l'ionisation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$) :

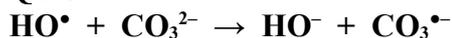


puis avec H^+ issu de l'autoprotolyse de l'eau : $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$

Q23.

HO^\bullet absorbe à 234 nm, or d'après le document 6, la caméra peut **détecter des espèces qui absorbent dans la gamme 250 nm à 850 nm**.

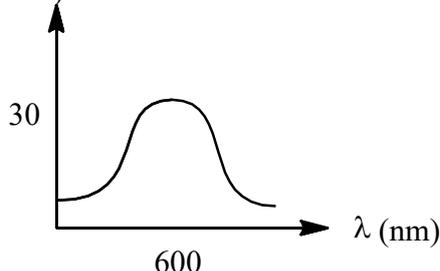
Il n'est donc pas possible de détecter HO^\bullet .

Q24.

Q25.

$\text{CO}_3^{\bullet-}$ n'est pas détecté instantanément après le pulse car **il faut le temps de les former** par la réaction précédente (Q24).

Spectre à 2 μs : $A (*10^{-3})$

**Q26.**

Si on pouvait **abaisser l'énergie des photons** qui permettent l'activation du catalyseur et donc **augmenter leur longueur d'onde**, on pourrait utiliser de la **lumière visible** ce qui est plus pratique que de la lumière UV.

Q27.

$\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$

donc $\text{no}(\text{Ce}) + 2 \times (-2) = 0$

$\text{no}(\text{Ce}) = +\text{IV}$

Ce $Z = 58$

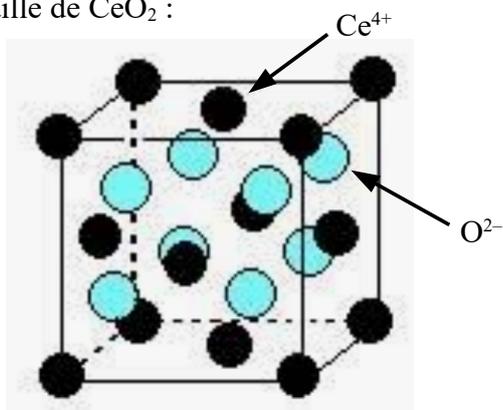
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$

En perdant les 4 électrons de valence, Ce^{4+} a la **configuration électronique d'un gaz noble qui est très stable**.

Le cérium appartient au bloc f.

Q28.

Maille de CeO_2 :



Coordinance de O^{2-} :

O^{2-} est dans un site tétraédrique du réseau cfc de Ce^{4+} donc la **coordinance $\text{O}^{2-} / \text{Ce}^{4+}$ vaut 4**.

Coordinance de Ce^{4+} :

En prenant l'ion Ce^{4+} marqué sur la maille ci-dessus, il y a 4 voisins O^{2-} dans les 4 sites tétraédriques juste en dessous et 4 voisins O^{2-} dans les 4 sites tétraédriques juste au dessus (dans la maille juste en dessous non représentée).

La coordinance $\text{Ce}^{4+} / \text{O}^{2-}$ vaut 8.

Q29.Population en Ce^{4+} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ Population en O^{2-} : $8 \times 1 = 8$

$$\rho = (4.M(\text{Ce}) + 8.M(\text{O})) / (N_A.a^3)$$

avec $M(\text{Ce}) = 140,1.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0.10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$; $a = 0,541.10^{-9} \text{ m}$

$$\rho = 7,22.10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 7,22 \text{ g.cm}^{-3}$$

Q30.Il y a contact $\text{Ce}^{4+}/\text{O}^{2-}$ selon la demi-diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$:

$$r^+ + r^- = 1/2 \times (a\sqrt{3}/2)$$

$$r^+ = a\sqrt{3}/4 - r^-$$

$$r^+ = 0,094 \text{ nm}$$

$$c = (4 \times 4/3.\pi.(r^+)^3 + 8 \times 4/3.\pi.(r^-)^3) / a^3$$

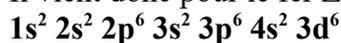
$$c = 0,67$$

Correction Problème n°2 : E3A PC 2023**Q1.**

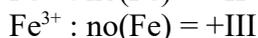
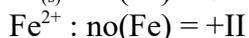
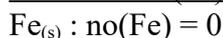
Pour obtenir une configuration électronique, on suit le **principe de stabilité**, c'est à dire que l'on remplit les sous-couches électroniques par énergie croissante. On utilise pour cela la **règle de Klechkowski** qui indique que l'énergie des sous-couches est une fonction croissante de $n+l$ et à même $n+l$ une fonction croissante de n .

On utilise de **principe de Pauli** qui indique que deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre même nombres quantiques, la conséquence est qu'une orbitale atomique ne peut contenir que deux électrons.

Il vient donc pour le fer $Z = 26$:

**Q2.**

Calcul de no(Fe) pour les différentes espèces :



Pour placer les espèces :

Quand E augmente, no(Fe) augmente ;

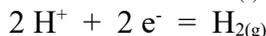
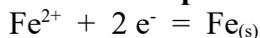
Quand pH augmente, les espèces perdent des OH⁻.

Il vient :

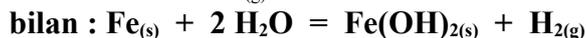
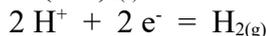
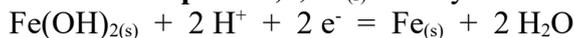
**Q3.**

Fe_(s) et H₂O ont des domaines disjoints, ils ne peuvent pas coexister.

- **Pour pH < 7,5**, Fe_(s) est oxydé en Fe²⁺ tandis que H₂O est réduit en H_{2(g)}.

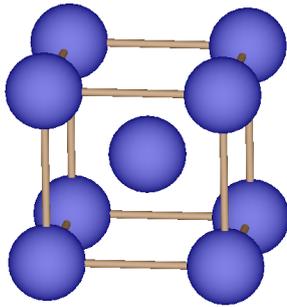


- **Pour pH > 7,5**, Fe_(s) est oxydé en Fe(OH)_{2(s)} tandis que H₂O est réduit en H_{2(g)}.



Q4.

Maille du fer :

population en fer : $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ **Il y a 2 atomes de fer par maille.****Q5.**

La condition de contact a lieu sur la grande diagonale du cube :

$$4.R(\text{Fe}) = a.\sqrt{3}$$

$$\text{soit } a = 4.R(\text{Fe})/\sqrt{3}$$

$$a = \mathbf{0,286 \text{ nm}}$$

Q6.

$$\rho = (4 \times M(\text{Fe})) / (N_A \cdot a^3)$$

$$\rho = (4 \times 56 \cdot 10^{-3}) / (6,02 \cdot 10^{23} \times (0,286 \cdot 10^{-9})^3)$$

$$\rho = \mathbf{7,95 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 7,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

Q7.

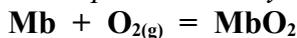
$$c = (4 \times 4/3 \cdot \pi \cdot R(\text{Fe})^3) / a^3$$

$$\text{avec } R(\text{Fe}) = 0,124 \text{ nm et } a = 0,286 \text{ nm}$$

$$c = \mathbf{0,68}$$

Q8.

« Une protéine de myoglobine peut fixer une seule molécule de dioxygène. »



$$\beta_{\text{Mb}} = ([\text{MbO}_2]/c^\circ) / ([\text{Mb}]/c^\circ \times P(\text{O}_2)/P^\circ)$$

$$\mathbf{\beta_{\text{Mb}} = ([\text{MbO}_2] \cdot P^\circ) / ([\text{Mb}] \cdot P(\text{O}_2))}$$

Q9.Par définition de Y : il s'agit du rapport entre les sites contenant du dioxygène fixé et tous les sites de fixation de O₂ possibles.

$$Y = [\text{MbO}_2] / [\text{Mb}]_0 \text{ avec } [\text{Mb}]_0 = [\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]$$

$$Y = \mathbf{[\text{MbO}_2] / ([\text{Mb}] + [\text{MbO}_2])}$$

$$\text{or } [\text{Mb}] = ([\text{MbO}_2] \cdot P^\circ) / (P(\text{O}_2) \cdot \beta_{\text{Mb}})$$

en reportant dans l'expression de Y et après simplification :

$$Y = \mathbf{1 / (P^\circ / (P(\text{O}_2) \cdot \beta_{\text{Mb}}) + 1) = (P(\text{O}_2) \cdot \beta_{\text{Mb}}) / (P^\circ + (P(\text{O}_2) \cdot \beta_{\text{Mb}}))}$$

Q10.

Par lecture graphique pour $Y = 0,5$: $P_{50} = 0,15 \text{ kPa}$.

$$Y = 1/2 = 1 / (P^\circ / (P_{50} \cdot \beta_{Mb}) + 1)$$

$$\text{soit } P^\circ / (P_{50} \cdot \beta_{Mb}) = 1$$

$$\beta_{Mb} = P^\circ / P_{50}$$

$$P^\circ = 10^5 \text{ Pa et } P_{50} = 0,15 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

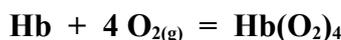
$$\beta_{Mb} = 667 = 10^{2,8}$$

Cette valeur est assez élevée, **la réaction est quantitative pour de « faibles » valeurs de $P(O_2)$.**

Q11.

« Une protéine d'hémoglobine peut fixer quatre molécules de dioxygène. »

Pour l'hémoglobine, $n = 4$.



$$\beta_{Hb} = ([\text{Hb}(\text{O}_2)_4] / c^\circ) / ([\text{Hb}] / c^\circ \times (P(\text{O}_2) / P^\circ)^4)$$

$$\beta_{Hb} = ([\text{Hb}(\text{O}_2)_4] \cdot P^{\circ 4}) / ([\text{Hb}] \cdot P(\text{O}_2)^4)$$

Q12.

Par lecture graphique pour $Y = 0,5$: $P_{50} = 4,5 \text{ kPa}$.

$$\text{L'énoncé donne } Y_{Hb} = P(\text{O}_2)^4 / (P(\text{O}_2)^4 + P^{\circ 4} / \beta_{Hb}) = 1 / (1 + P^{\circ 4} / (P(\text{O}_2)^4 \cdot \beta_{Hb}))$$

$$Y = 1/2 = 1 / (1 + P^{\circ 4} / (P_{50}^4 \cdot \beta_{Hb}))$$

$$\text{soit } P^{\circ 4} / (P_{50}^4 \cdot \beta_{Hb}) = 1$$

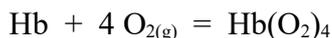
$$\beta_{Hb} = (P^\circ / P_{50})^4$$

$$P^\circ = 10^5 \text{ Pa et } P_{50} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

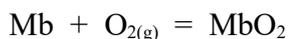
$$\beta_{Hb} = 2,4 \cdot 10^5 = 10^{5,4}$$

Cette valeur est assez élevée, **la réaction est quantitative pour de « faibles » valeurs de $P(O_2)$.**

Pour comparer deux constantes thermodynamiques, il faut la même stœchiométrie pour l'espèce commune :



$$\beta_{Hb} = 2,4 \cdot 10^5 = 10^{5,4}$$



$$\beta_{Mb} = 667 = 10^{2,8}$$



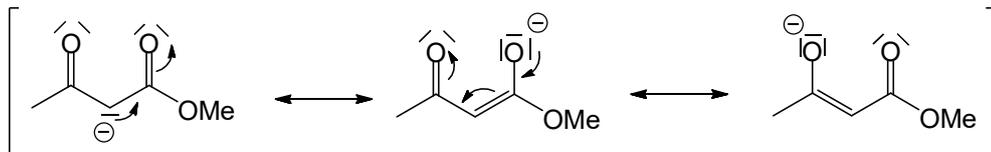
$$(\beta_{Mb})^4 = (10^{2,8})^4 = 10^{11,2}$$

$(\beta_{Mb})^4 \gg \beta_{Hb}$ donc pour une même pression en O_2 , la myoglobine Mb fixe beaucoup mieux O_2 que l'hémoglobine, ce qui est cohérent avec $P_{50}(\text{Mb}) < P_{50}(\text{Hb})$.

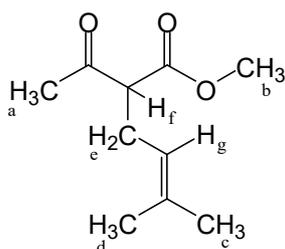
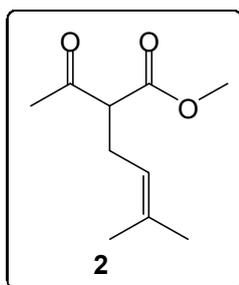
Q13.

1 possède 2 types de H en α de C=O mais ceux en α des deux C=O sont beaucoup plus acides.

En présence d'une base forte, **1** donne :

**Q14.**

L'énolate formé réagit par SN sur le composé bromé pour donner **2** :



Attribution RMN :

3,68 ppm

b : 3H singulet déblindé par O

2,31 ppm

a : 3H singulet

1,70 et 1,82 ppm

c et d : 3H doublet (couplage avec 1 H_g)

2,46-2,71 ppm

e : 2H multiplet (couplage avec H_f, H_g)

3,22 ppm

f : 1H triplet (couplage avec 2 H_e)

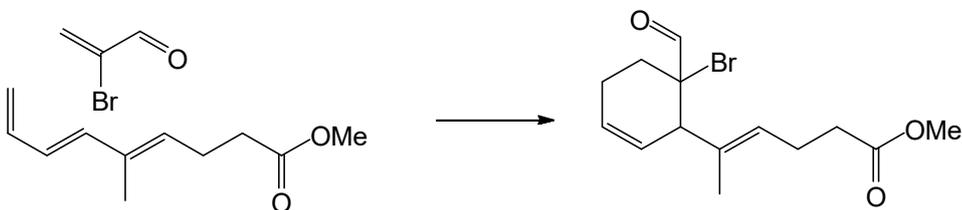
5,20 ppm

g : 1H éthylénique multiplet (couplage avec 2 H_e, 3 H_d et 3 H_c)

Q15.

Le passage de **5** à **6** est une **réaction de Diels et Alder**.

Il y a deux erreurs dans l'énoncé (sur le réactif et le produit) :



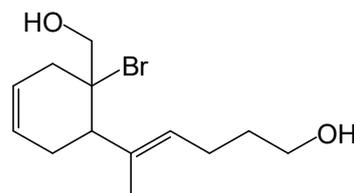
Rapport du jury :

15. Dû à deux erreurs de structures dans cette étape (diénophile et structure du produit), aucun point n'a été attribué à cette question.

Q16.

NaBH₄ permet de réduire la fonction aldéhyde en alcool.

LiAlH₄ n'est pas utilisable ici, car plus réactif il réduit aussi la fonction ester. On obtiendrait :

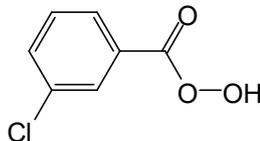


Q17.

Le rôle de cette étape est de **protéger la fonction alcool** vis à vis de l'oxydation de la fonction alcène lors de l'étape **8** → **9**.

Q18.

On réalise une époxydation avec le **mCPBA** :

**Q19.**

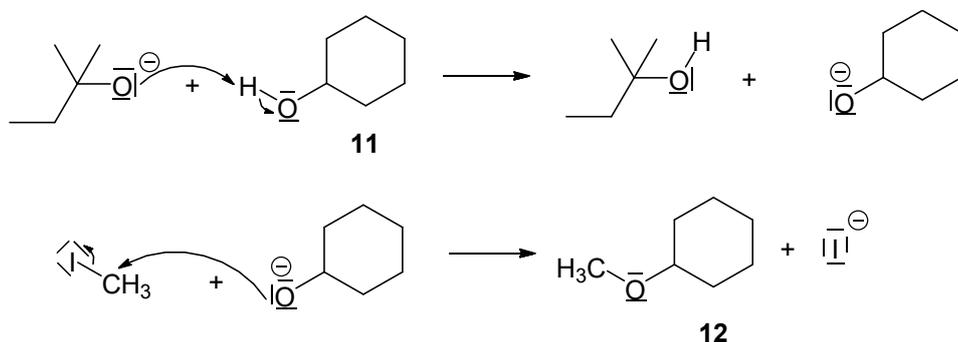
dihydroxylation : on fixe **2 groupe hydroxy (-OH)** sur la double liaison C=C

syn : les deux groupes se fixent **du même côté du plan** de la double liaison C=C

Q20.

On forme un éther oxyde par la **réaction de Williamson**.

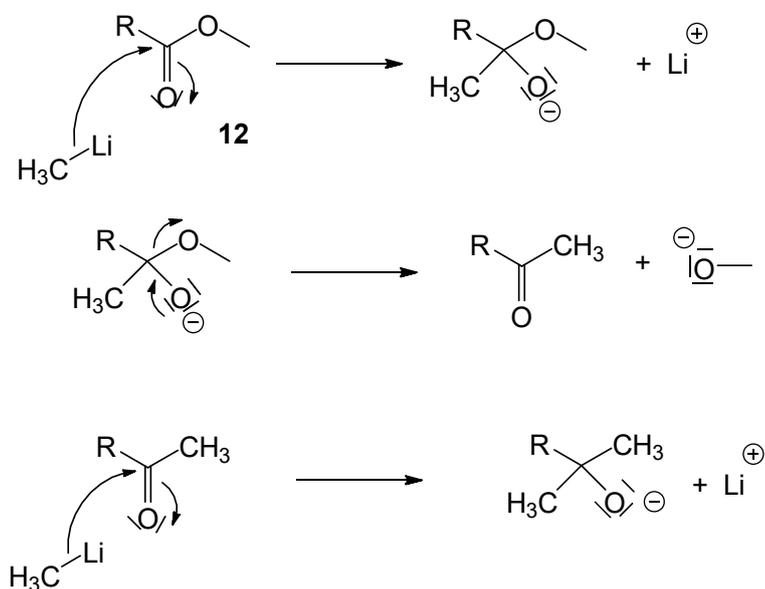
Mécanisme :



La 2^e étape est une **SN₂**. En effet, le C de CH₃I est très peu encombré et le carbocation CH₃⁺ est très peu stable.

Q21.

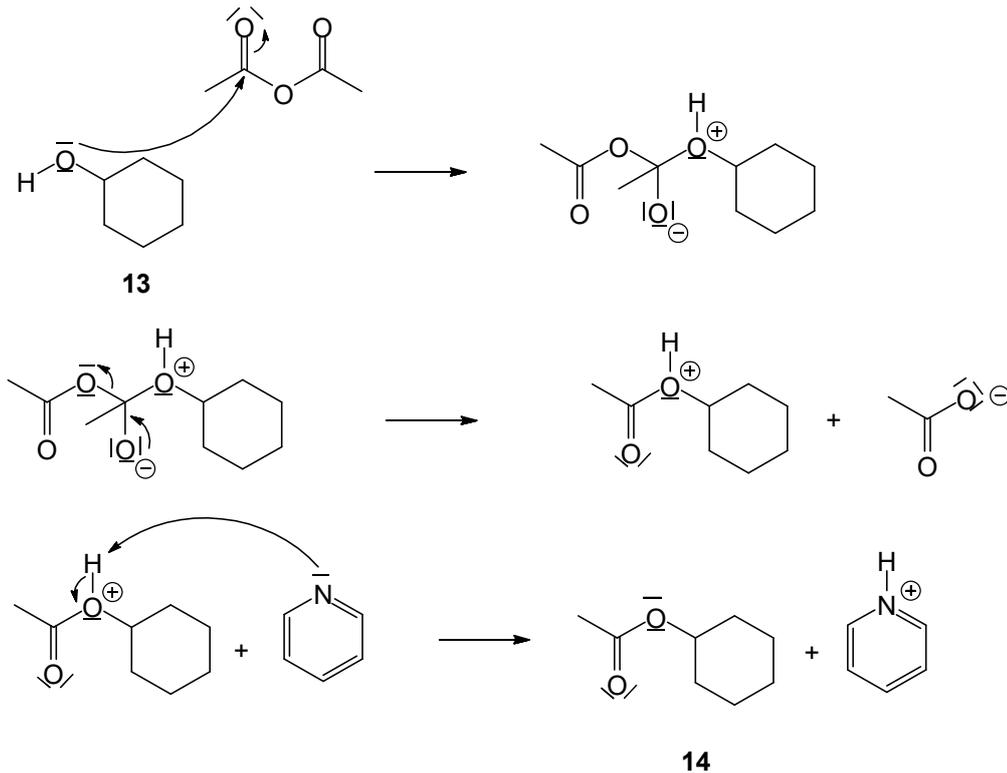
On réalise une double addition de l'organomagnésien sur la fonction ester.



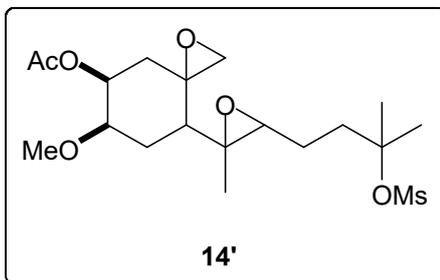
L'alcoolate obtenu est ensuite protoné en milieu acide pour former l'alcool **13**.

Q22.

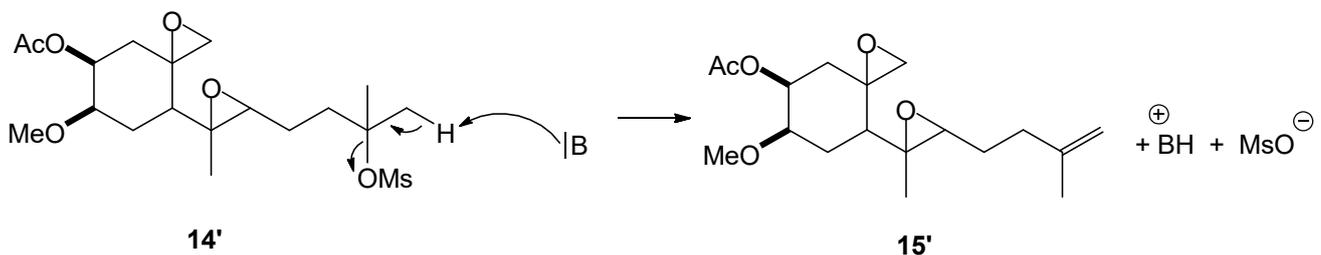
On réalise une estérification :

La pyridine capte H^+ et permet d'éviter l'acidification du milieu.**Q23.**

On forme :

L'intérêt de former 14' est d'activer la nucléofugacité de $-OH$ afin de réaliser une élimination.

Il est possible de réaliser l'élimination concurrente :



On forme majoritairement 15 car d'après la règle de Zaitsev on obtient majoritairement l'alcène le plus stable, ici le plus substitué.

Q24.

Le rendement global s'obtient par produit des rendements :

$$r = 0,23 \times 0,84 \times 0,80 \times 0,98 \times 0,90 \times 0,80 \times 0,99 \times 0,81 \times 0,47 \times 0,75 \times 0,95 \times 0,75 = 0,022$$

Le rendement global est de 2,2 %.