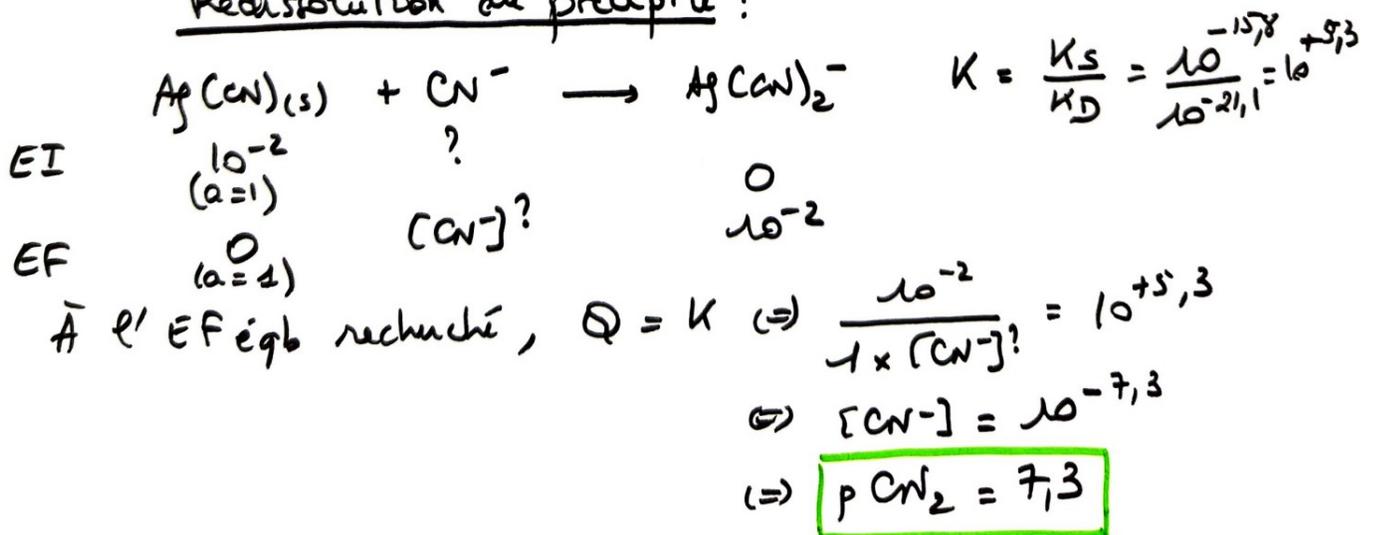
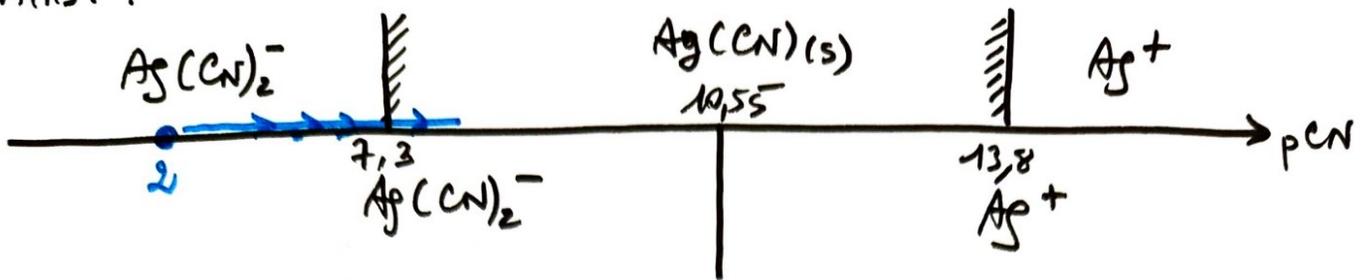


Redissolution du précipité :



Ainsi :



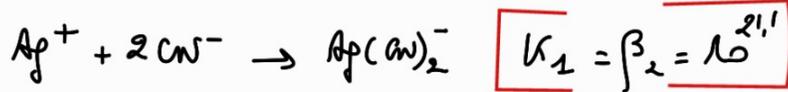
Q9 Dans le bœcher on introduit une solution d'ions cyanure à la concentration de $[\text{CN}^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$\Rightarrow p\text{CN} = 2 \rightarrow$ point \bullet sur l'axe de prédominance de la question 8 \Rightarrow par ajout de Ag^+ , on fabriquera l'espèce $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

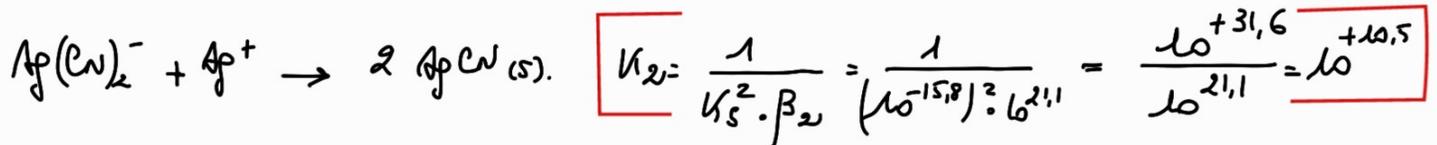
$\Rightarrow [\text{CN}^-] \downarrow \Rightarrow p\text{CN} \uparrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$ déplacement en pCN sur l'axe de prédominance de la question 8 \Rightarrow par ajout de Ag^+ , à terme, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ apparaîtra, au delà de $[\text{CN}^-] < 10^{-7,3}$, soit la "disparition" de CN^- .

Q10

1. Réaction de complexation :



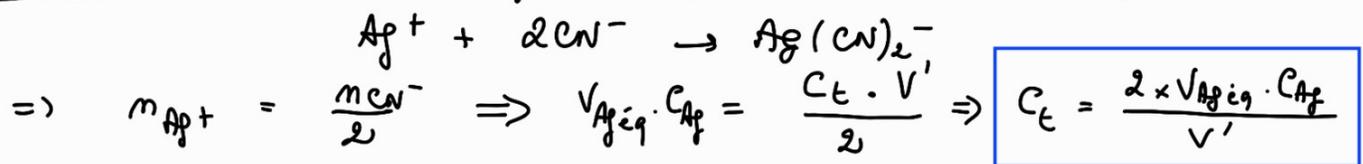
2. Réaction de précipitation :



Ces 2 réactions sont a priori totales, tel qu'il est nécessaire \rightarrow dosage.

Q11

a) Relation à l'équivalence pour le (R) de dosage 1 :

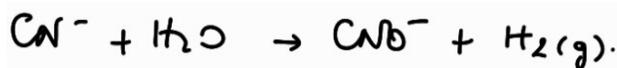


$$\text{AN : } C_t = \frac{2 \times 4,81 \times 10^{-2}}{10} = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{b) } \ln C_t = -4,64 \quad \leftrightarrow \quad t \approx 40 \text{ h}$$

Q12

La réaction dont on étudie la cinétique est :



$$v = - \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_1 [\text{CN}^-]^a \Rightarrow \frac{d[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]^a} = -k_1 \cdot dt$$

↑
déf

↑
propriété
fournie
par le sujet

$$\text{Si } a = 1 \Rightarrow \frac{d[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]} = -k_1 \cdot dt \Rightarrow \left[\ln[\text{CN}^-] \right]_{t=0}^{t} = -k_1 [t]_0^t$$

-intégration
entre $t=0$ et t

$$\Rightarrow \ln [C_N]_t = \ln [C_N]_0 - k_1 t \quad \text{soit une fonction affine de } t.$$

Le tracé de $\ln C_t$ est lieu affine \Rightarrow $\boxed{a = 1}$

$$\text{pente} = -k_1 \Rightarrow \boxed{k_1 = 8.10^{-4} \text{ h}^{-1}} \quad \text{à } 50^\circ\text{C}$$

$\boxed{Q13}$ Loi d'Arrhenius : $k_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.

$$\Rightarrow \ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \Rightarrow \text{Tracons } \ln k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

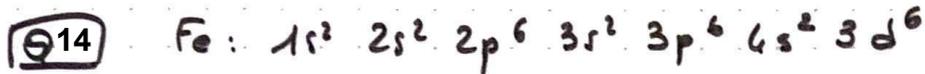
\nwarrow en k.

$$\Rightarrow \text{pente} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -\text{pente} \times R$$

AN : tracé à la machine : pente = -11985 ($r^2 = 0,9958$,
et le tracé montre des points aléatoirement répartis).

\Rightarrow $\boxed{E_a = 99,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$ valeur relativement forte cohérente avec la réaction assez lente.

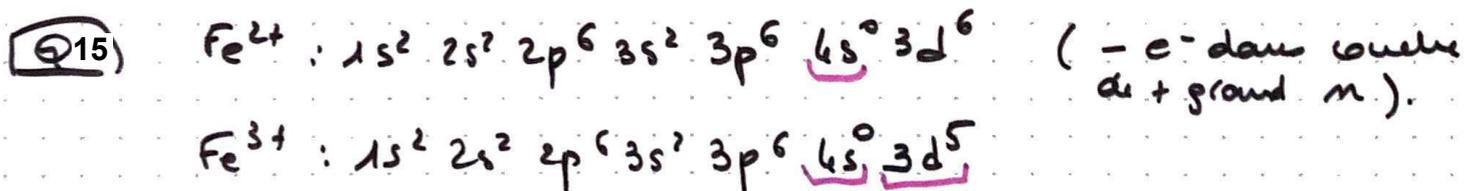
II - HÉMOGLOBINE et COMPLEXES du FER



Règles de Pauli : les orbitales quantiques \neq pour $2e^-$
 \Rightarrow pas + de $2e^-$ dans chaque OA.

de Hundt : e^- célibataires au maximum avant d'apparier

de Klechkowsky : remplissage par NRT croissant
- ie $(m+l)$ croissant, mais si $m+l$ identique.



Q16) Pour chacune des réactions (a) et (b), 2 liaisons de coordination $Fe-O$ sont détruites et 2 liaisons de coordination $Fe-N$ sont formées
 $\Rightarrow \Delta_r H^\circ(a) = \Delta_r H^\circ(b)$

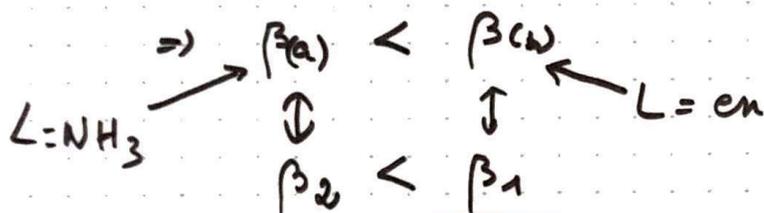
Q17) $\Delta_r S^\circ(a) = 2S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{\text{complexe a}} - 2S^\circ_{NH_3(aq)} - S^\circ_{\text{complexe thio}}$
 $\Delta_r S^\circ(b) = 2S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{\text{complexe b}} - S^\circ_{\text{eau}} - S^\circ_{\text{complexe thio}}$
 $\Rightarrow \Delta_r S^\circ(a) - \Delta_r S^\circ(b) \approx -S^\circ_{NH_3(aq)} < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ(a) < \Delta_r S^\circ(b)$

Q18) $\beta = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \Rightarrow \Delta_r G^\circ$ le + faible $\rightarrow \beta$ le + grand.
 $\Delta_r G^\circ(a) = \Delta_r H^\circ(a) - T \Delta_r S^\circ(a)$ $\Delta_r G^\circ(b) = \Delta_r H^\circ(b) - T \Delta_r S^\circ(b)$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(a) - \Delta_r G^\circ(b) = \cancel{\Delta_r H^\circ(a)} - \cancel{\Delta_r H^\circ(b)} - T \underbrace{(\Delta_r S^\circ(a) - \Delta_r S^\circ(b))}_{< 0}$$

> 0

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(a) > \Delta_r G^\circ(b)$$

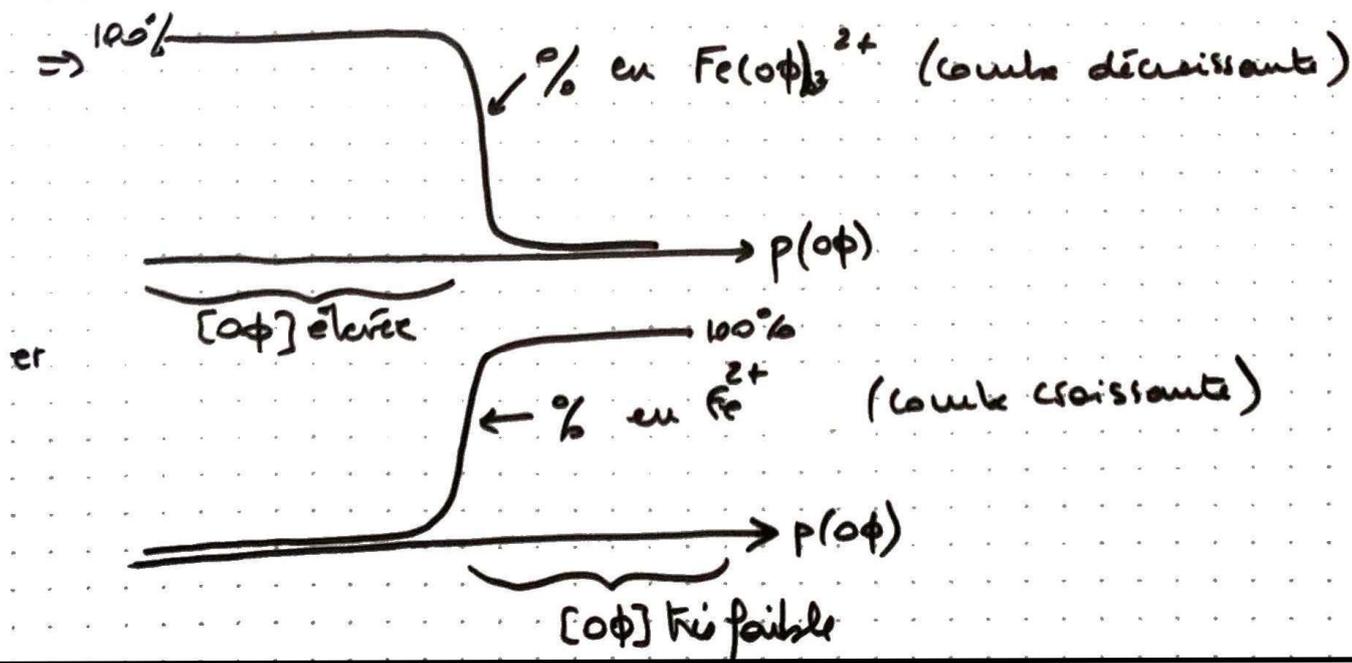


soit $\log \beta_2 < \log \beta_1$

pour de raisons entropiques
 \equiv effet CHÉLATE.

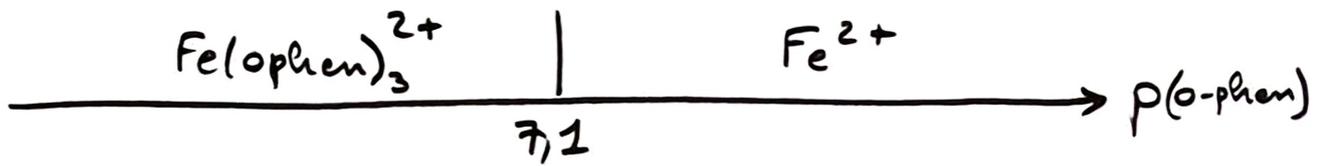
Q19 Application : la complexation par le porphyrine cyclique tétradentate est PLUS FAVORABLE que par 4 ligands indépendants monodentates, par effet chélate.

Q20 Pour $p(\text{o}\phi)$ faible, $[\text{o}\phi]$ est élevée $\Rightarrow \% \text{Fe}(\text{o}\phi)_3^{2+}$ max



Q21 Les espèces $\text{Fe}(\text{o}\phi)_2^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{o}\phi)_2^{2+}$ ne sont jamais répertoriées en solution \Rightarrow n'apparaissent pas.

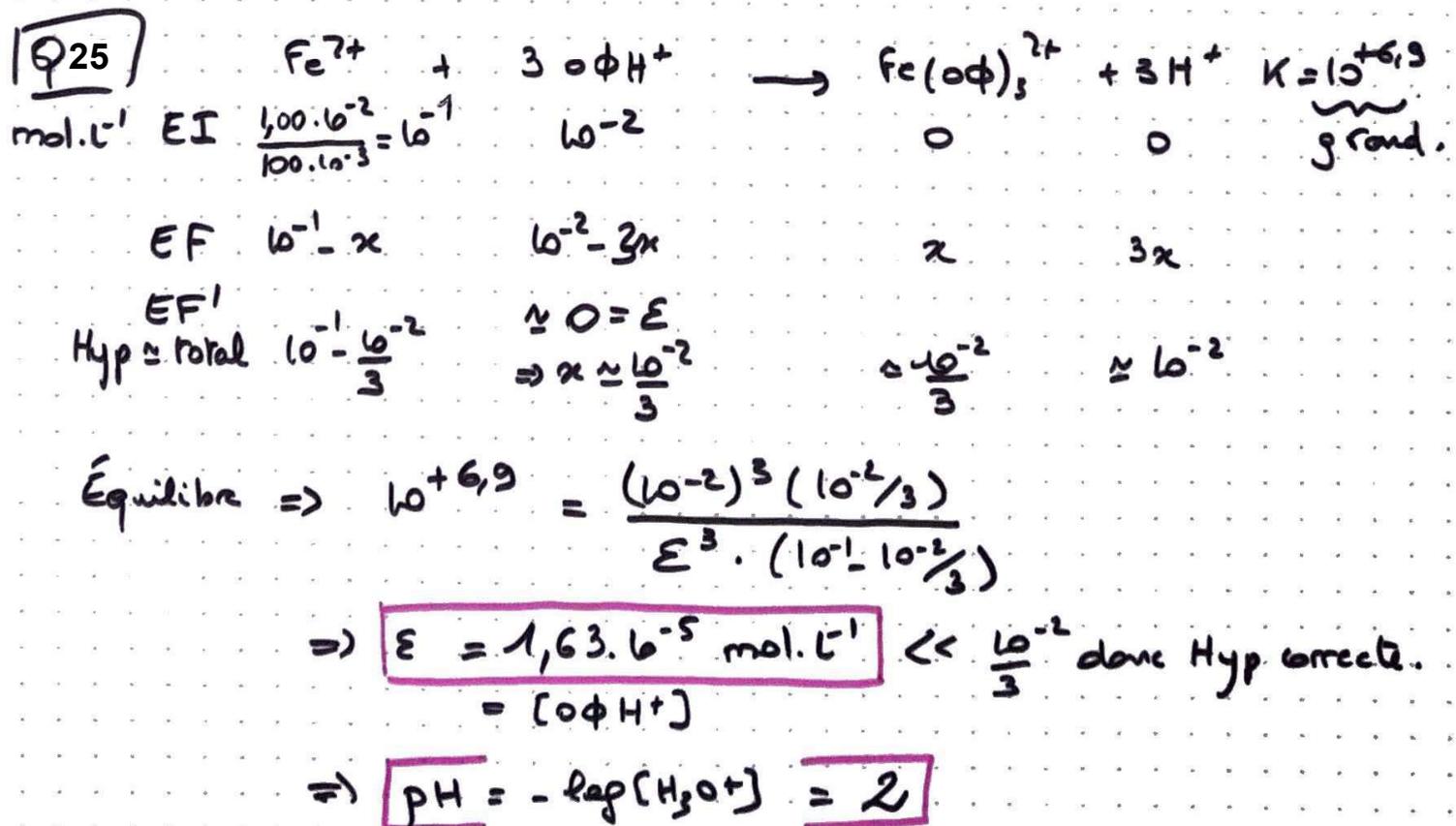
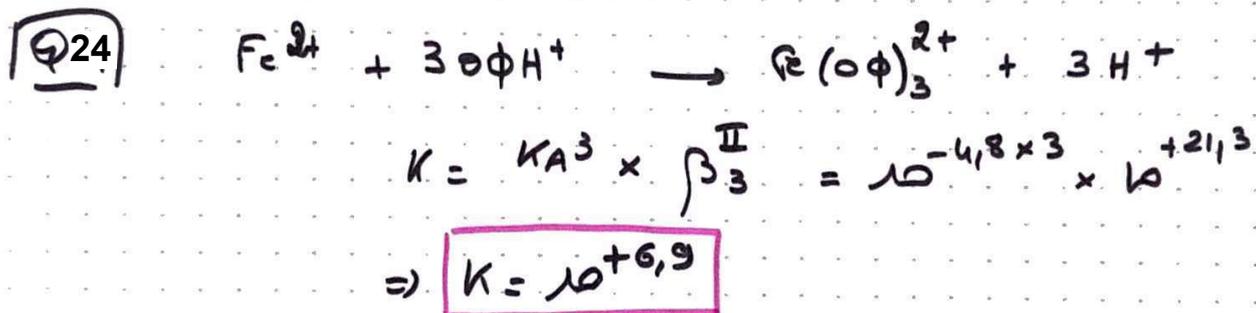
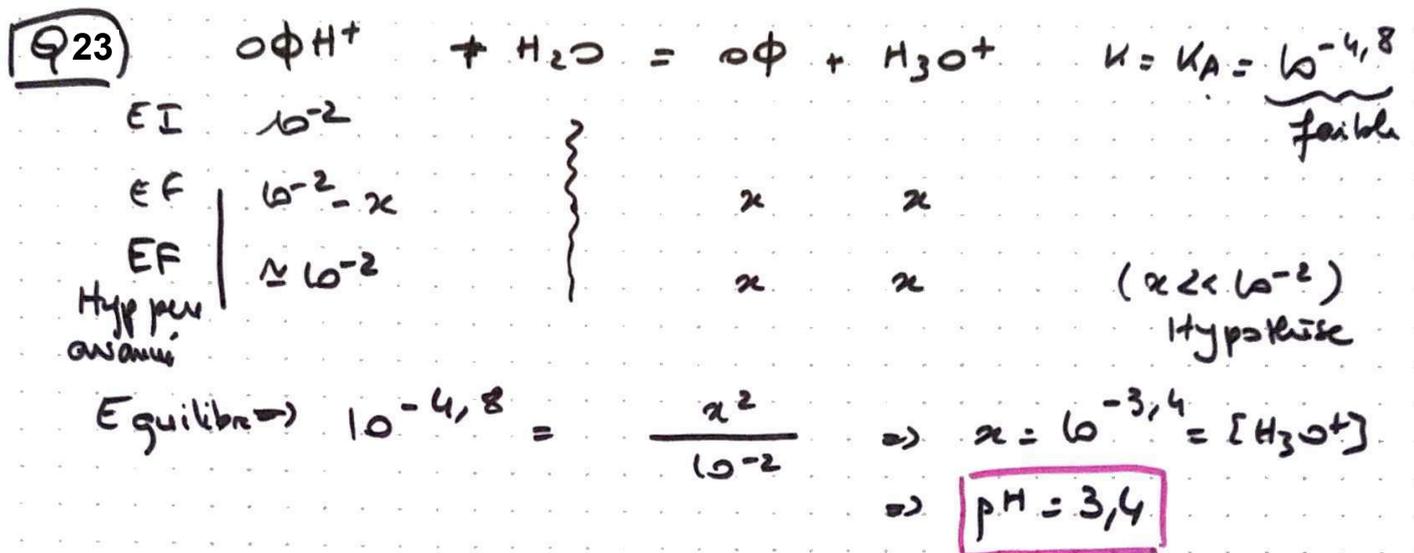
donc



Q 22 or $p_{\text{lim}} = \frac{pK_{d3 \rightarrow 1}}{3} = 7,1$

$\Rightarrow pK_{d3 \rightarrow 1} = 21,3 = \log \beta_3$

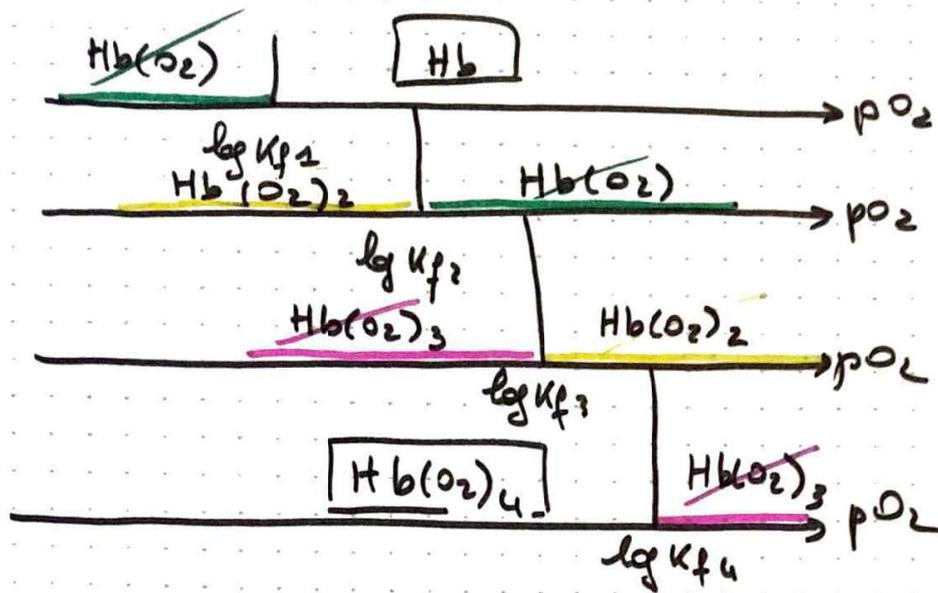
où β_3 est la constante de formation globale du complexe entre Fe^{2+} et o-phen, à 3 ligands.



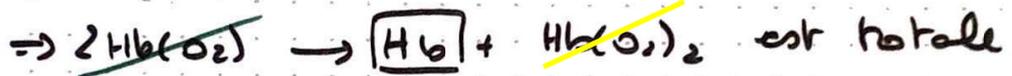
Le pH est inférieur à la valeur trouvée en Q 23 car la complexation de la base par l'ion fer stabilise cette base, rendant l'acide plus fort. Dans ce cas l'acide est même devenu infiniment fort (totalement déprotoné)

Q26 Les acides PH_2 et PH sont rendus plus forts par complexation de la base conjuguée P^{2-} par les ions Fe^{2+} . Ainsi Fe^{2+} est capable d'exalter l'acidité des acides PH_2 et PH par complexation de leur base.

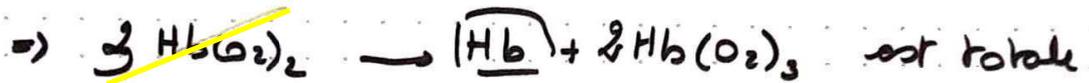
Q27



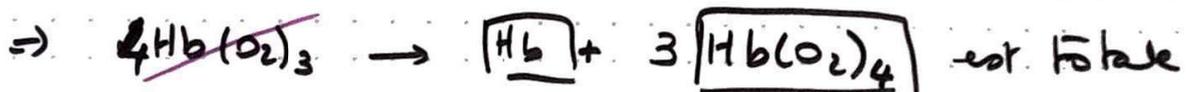
Q28) les axes précédent montrent que Hb(O₂) N'a PAS de domaine commun avec lui-même



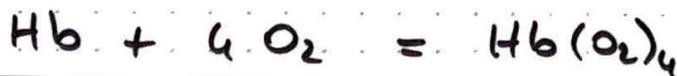
mais Hb(O₂)₂ N'a PAS de domaine commun avec lui-même



mais Hb(O₂)₃ N'a PAS de domaine commun avec lui-même



les seules espèces stables sont donc Hb et Hb(O₂)₄.
Seul complexe fermé



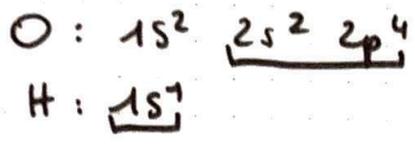
Q29



est donc le (R) de transfert.

III - LE RADICAL HYDROXYLE

Q30



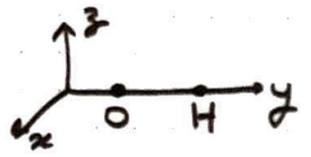
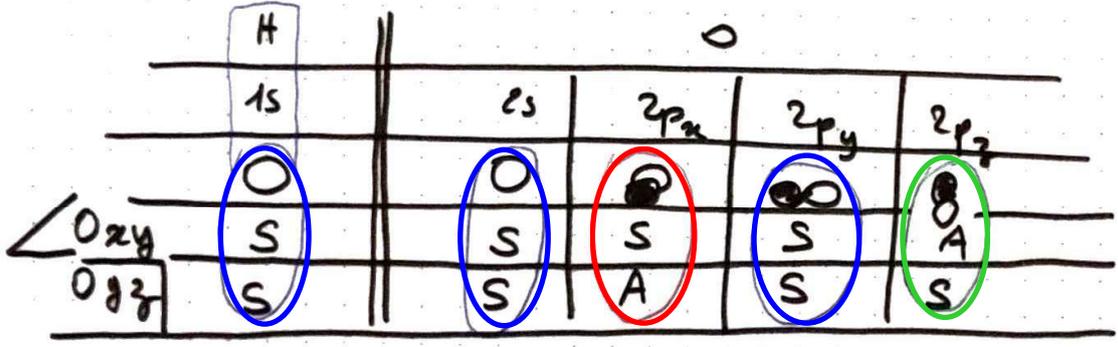
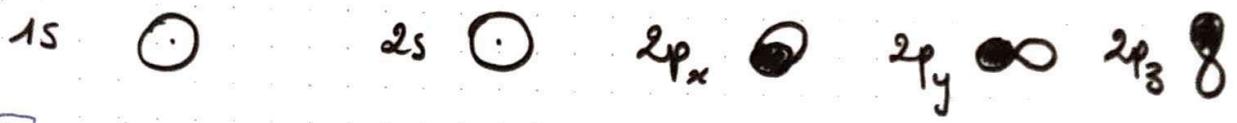
→ valence

$2s : m=2 \quad l=0$

$2p : m=2 \quad l=1 \Rightarrow m=1 \text{ ou } m=0 \text{ ou } m=-1$
 3 OA de même nom $2p$

$1s : m=1 \quad l=0$

Q31



- $1s(H)$, $2s(O)$ et $2p_y(O)$ forment 1 groupe de symétrie (SS)
- $2p_x(O)$ n'interagit pas avec H ⇒ non liant
- $2p_z(O)$ n'interagit pas avec H. ⇒ non liant

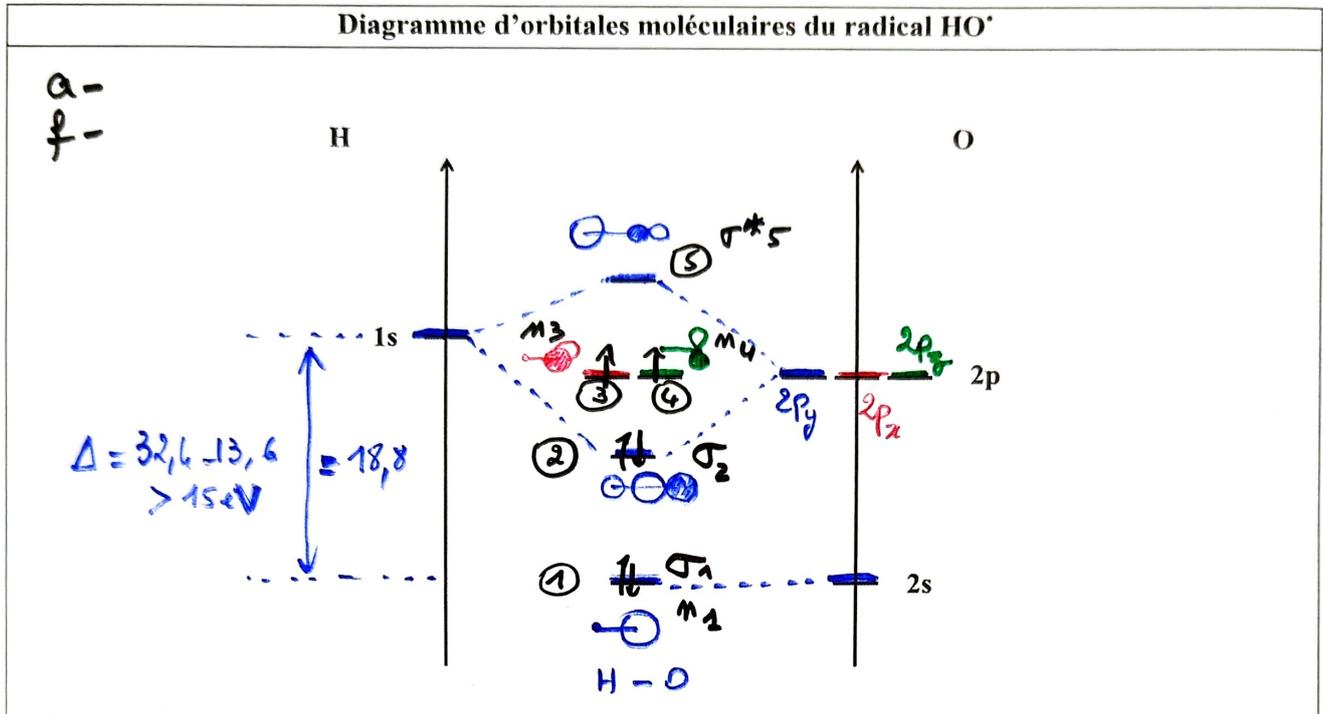
Bien qu'on puisse combiner $1s(H)$, $2s(O)$ et $2p(O)$, $\Delta E_{1s(H)/2s(O)}$ est trop élevée pour que l'interaction soit sensible.

Ainsi, par effet d'écart d'énergie $2s(O)$ restera non liant aussi.

On ne fera donc interagir que $1s(H)$ et $2p_y(O)$

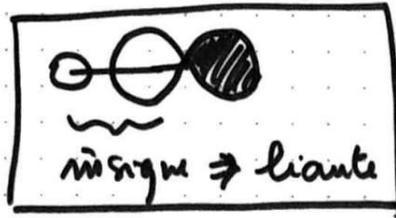
Annexe à rendre avec la copie

Q 32



- b. Dans la mesure où $\Delta(2s(O) \text{ et } 1s(H)) > 15 \text{ eV}$, on néglige l'interaction entre ces 2 orbitales \Rightarrow diagramme NON CORRÉLÉ.
- c. Les OM "bleues" sont σ
Les OM rouge et vertes sont π .
- d. Les OM ①, ③ et ④ sont non liants
d'OM ② est liant, l'OM ⑤ est antiliant
- e. O a 5 e⁻ de valence, H 1 e⁻ de valence \Rightarrow 6 e⁻ à placer
 \Rightarrow OH[•] est paramagnétique.
- g. $m_1^2 \sigma_2^2 m_3^1 m_4^1$ est la configuration.

Q33 σ_2 représente la liaison OH (liante), elle est + proche en énergie de la $2p_y$ de O que de la $1s$ de H, donc elle est plus développée sur O :



Q34 D'après la réponse à la question précédente, l'orbite représentant la liaison O-H est plus développée sur O que sur H ; ainsi la liaison est bien polarisée de H vers O.

δ^+ δ^-
 H O

De même l'orbitale non liante portant l'électron célibataire est totalement localisée sur O : . C'est donc l'atome d'oxygène qui porte l'e- célibataire.

Q35
$$IL = \frac{\text{nbr d'e- dans les orb liantes} - \text{nbr d'e- dans les orb}^*}{2}$$

$$\Rightarrow IL = \frac{2(\sigma_2) - 0(\sigma_5^* \text{ vide})}{2} = 1$$

OH \cdot est donc a priori stable puisque son indice de liaison vaut pour 1 liaison complète.



Q37 Il s'agit de faire passer 1 e⁻ d'une des orbitales π vers l'orbitale antibondante σ^*



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \frac{7,75}{6,24 \cdot 10^{18}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{\lambda}$$

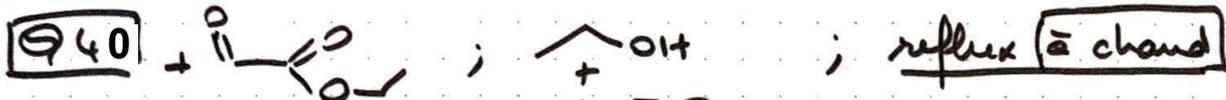
$$\Rightarrow \lambda = 1,60 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda \approx 160 \text{ nm}}$$

Q38 Les e⁻ célibataires confèrent aux espèces un caractère instable. Leur durée de vie est très courte, et donc elles sont difficilement observables.

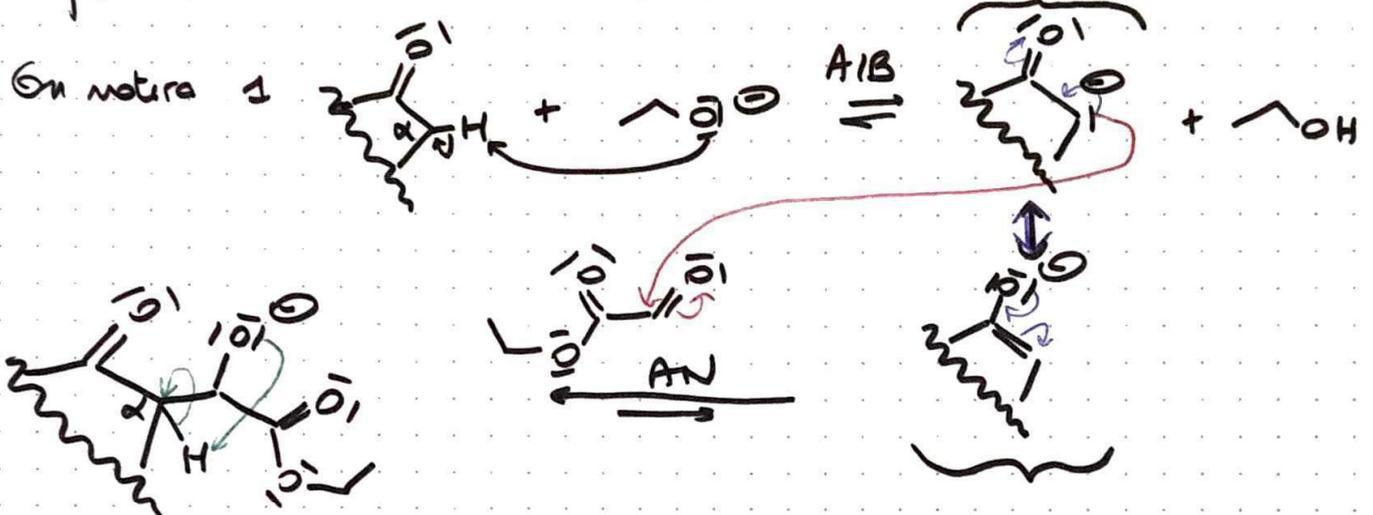
Q39 En solution aqueuse les espèces sont **SOLVATÉES**, les interactions de solvation modifient les énergies du système d'orbitales \Rightarrow transition \neq .

IV QUELQUES ÉTAPES de la SYNTHÈSE d'UN ALCALOÏDE.

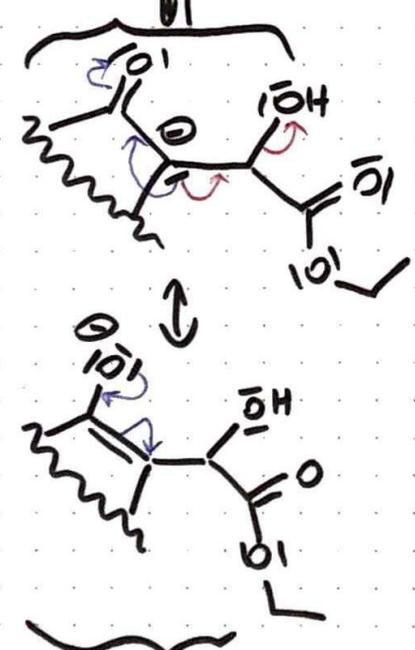


milieu basique

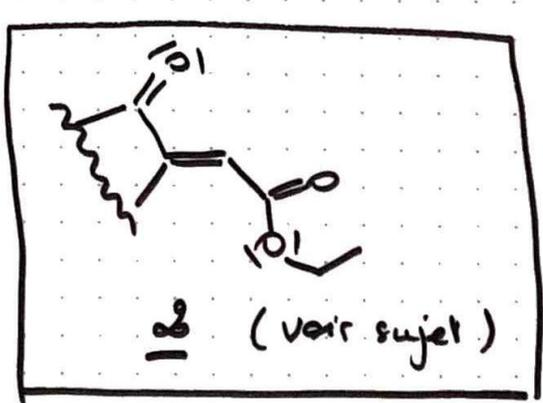
permet de réaliser la condensation aldolique :



A/B intramoléculaire

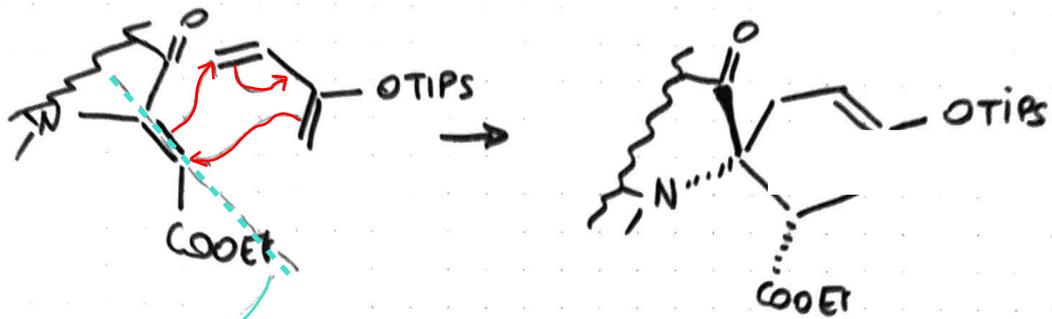


élim
Chaufage



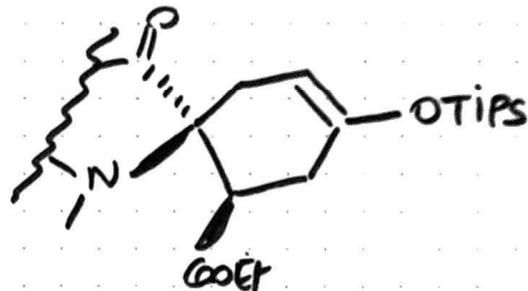
Q41) Il s'agit d'une réaction de **Diels Alder** entre le diéophile 2 et le diène C=C(O-TIPS)C=C fourni.

Représentons $\underline{2}$ par

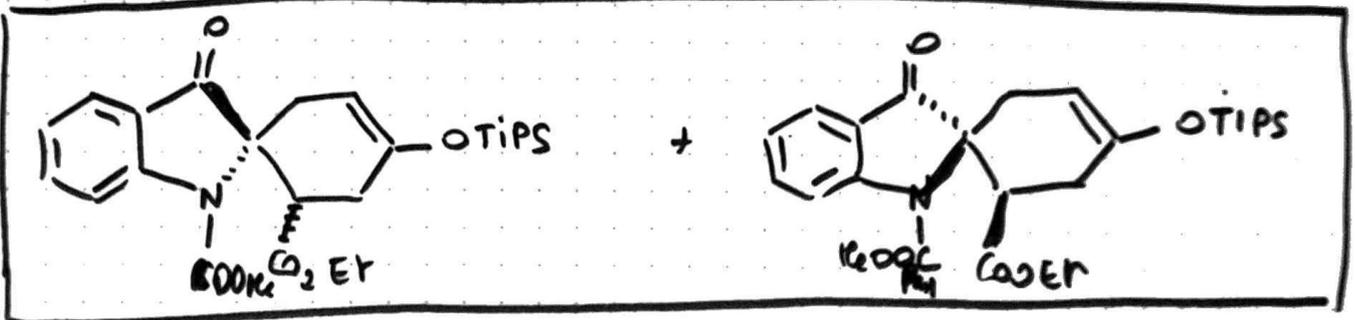


même côté
 \Rightarrow en syn du
 cycle formé

+ son Enantiomère :

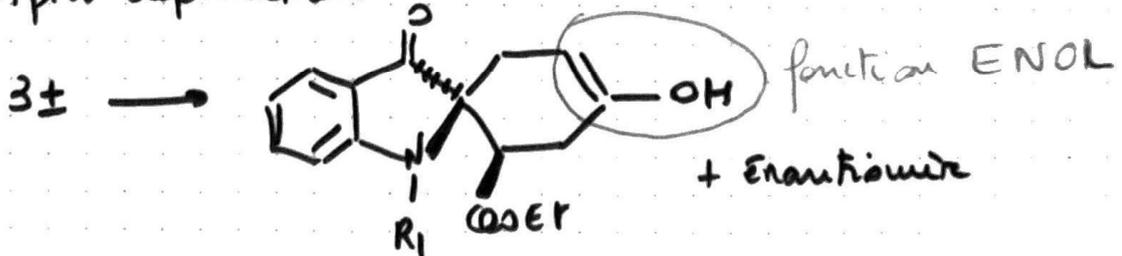


Ainsi $3\pm$ est un mélange de :

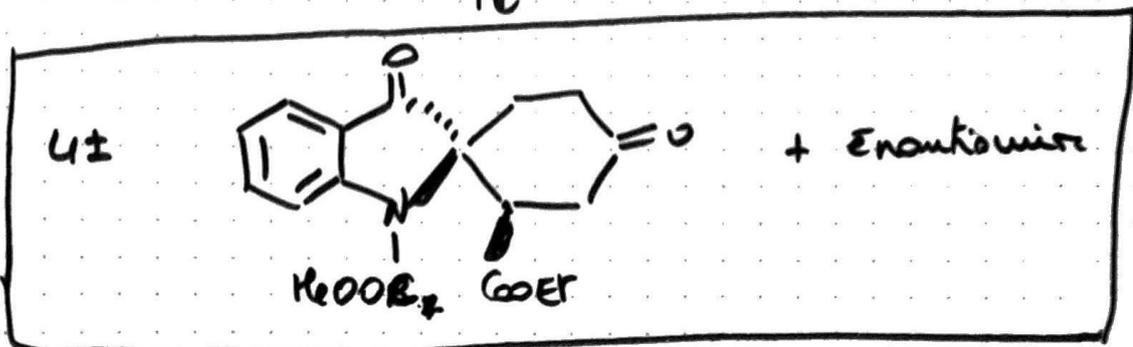


Qu2

Après déprotection



\Downarrow Tautomérie ceto-énolique



Q43

CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O est l'acide para toluène sulfurique ou APTS : c'est un fournisseur d'ions H^+ , catalyseur de la réaction.

⚠ Compte-tenu de la suite de la synthèse, dont la transformation de $5\pm$ en $6\pm$, la fonction cétone du cycle à 5 centres n'est visiblement pas impactée par cette réaction, peut-être parce qu'elle est conjuguée avec le benzène \Rightarrow moins électrophile.

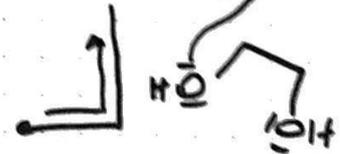
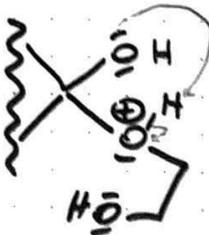
\Rightarrow Il faut introduire H^+ mole à mole, H^+ (APTS) en quantité catalytique, et travailler au reflux dans un appareil de Dean-Stark pour déplacer l'équilibre d'acétalisation, par élimination de l'eau formée

Mécanisme:

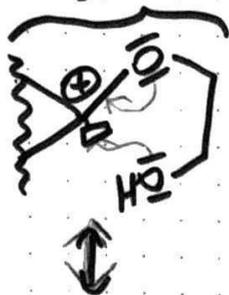
Notons $4\pm$



(A/B) prototypie

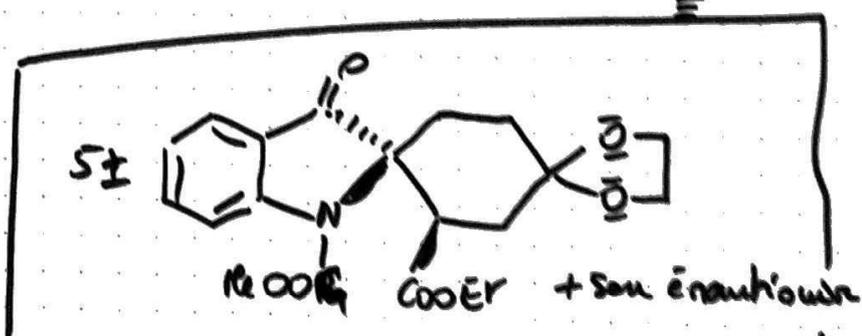
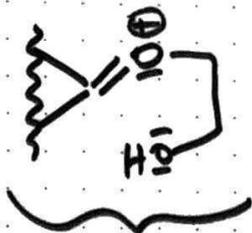
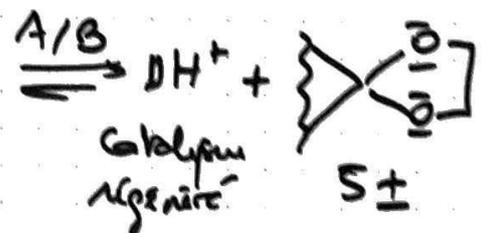
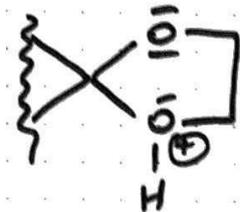


élimination



+ H_2O éliminé par le Dean-Stark

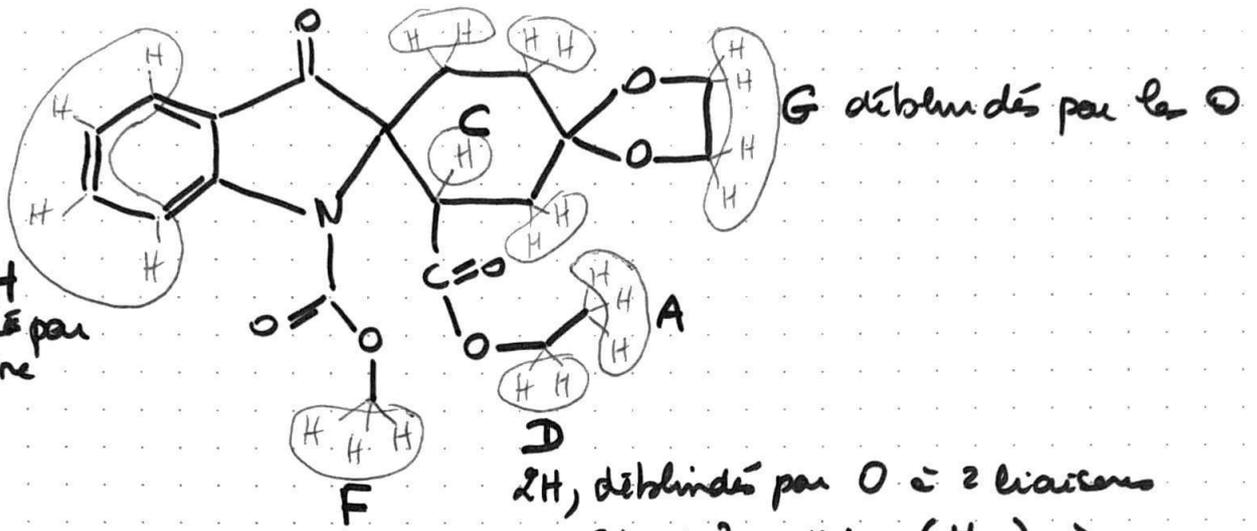
(A/N)



Q44

5+

H déblindés par benzène



2H, déblindés par O = 2 liaisons possédant 3 voisins (H_A) =>

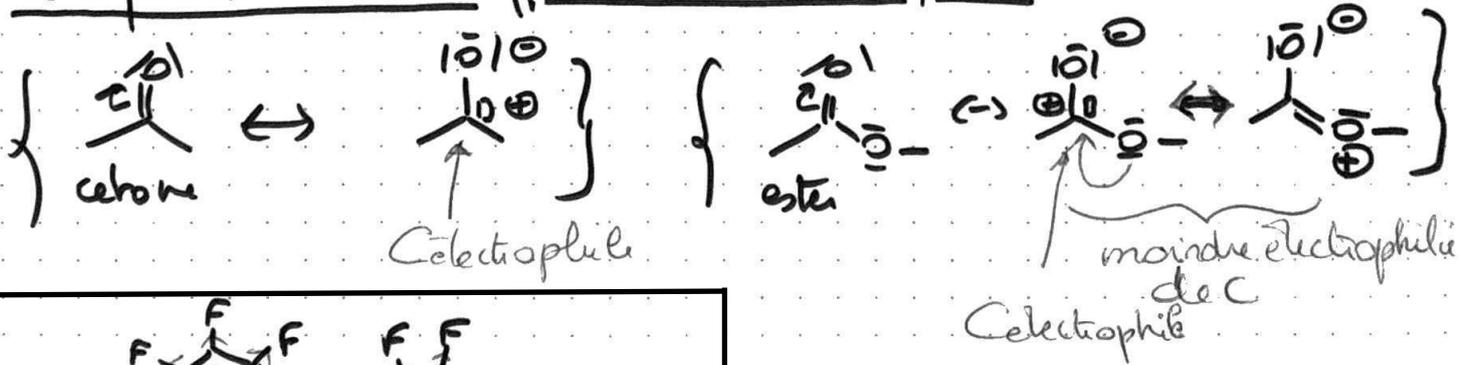
$$m_D = \text{quadruplet}$$

H_C, déblindés par C=O, possédant 2 voisins => triplet

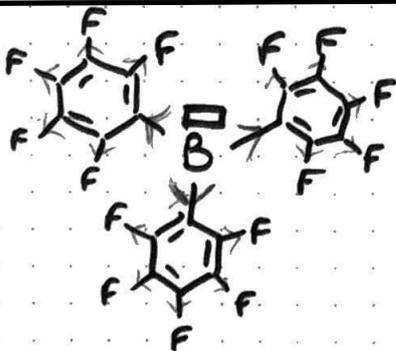
Q45

Un organomagnésien peut aussi s'additionner sur un ester, MAIS l'électrophilie d'un ester est + faible que celle d'une cétone => l'addition est + rapide sur une cétone que sur un ester.

Justification de la différence d'électrophilie :



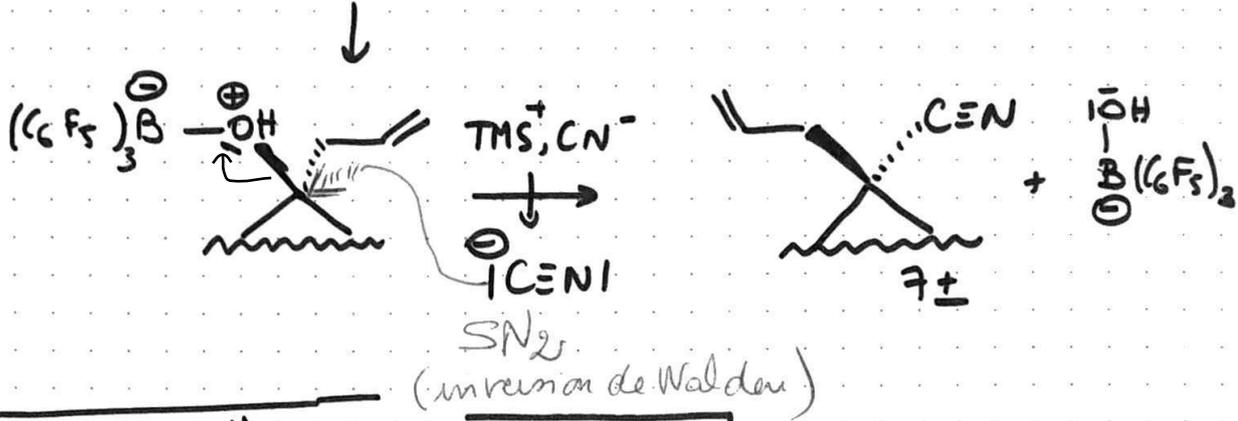
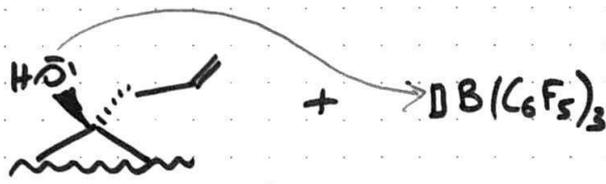
Q46



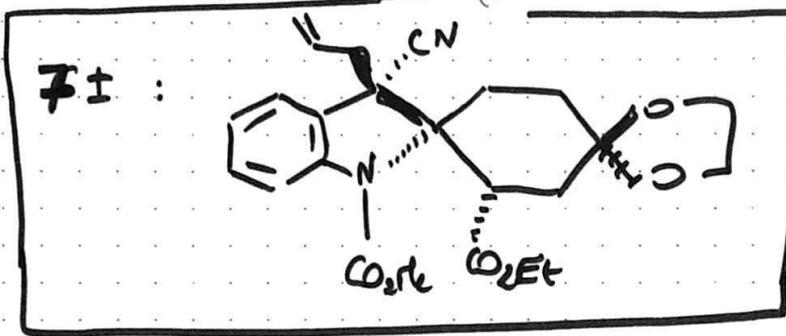
- 1) lacune électronique sur B => aide de Lewis
- 2) les fluoros très inductif-attireurs, appauvrissent encore B qui est en + δ+ de la Lewis.

On fait l'analogie avec H⁺ qui active le gpe portant -OH
 ici : $\delta^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ active le gpe portant -OH

Notans 6±



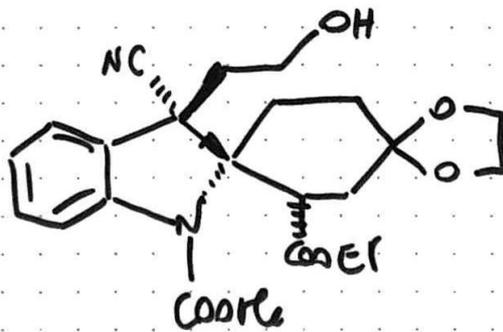
Donc 7± :



Q47

Réduction de la fonction aldéhyde de 8±
NaBH₄ est inerte / esters moins électrophiles.

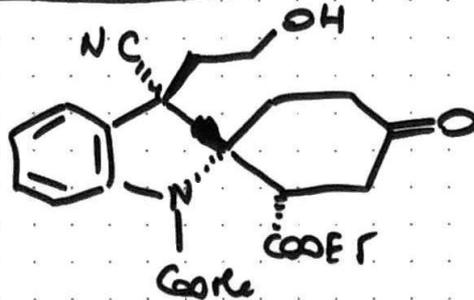
⇒ 9±



Q48

Il s'agit de la réaction de déprotection de >=O,
soit la disacétalisation :

10±



Q49

>=O a été protégée de 4± → 5±

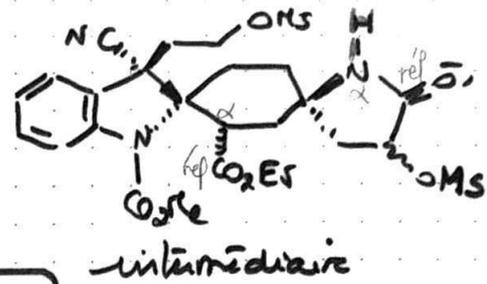
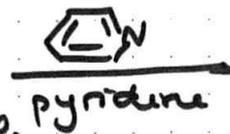
⇒ inerte vis à vis de A₁-rg lors de 5± → 6±

⇒ inerte vis à vis de la réduction 8± → 9±

Q50



chlorure de tétryle



intermédiaire

Cette 1^o étape active le groupe portant OH

2) $\text{C}^{\ominus} \text{O}^-$, $\text{C}^{\ominus} \text{OH}^-$ (milieu basique) pour arracher le H, en α de $\text{C}=\text{O}$, du groupe amide

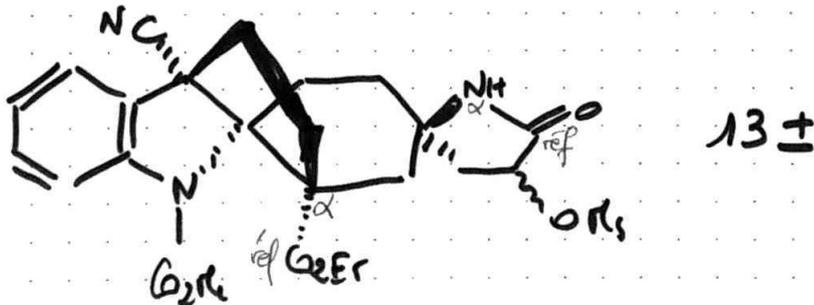


Cette 2^o étape est l'alkylation en milieu basique de l'N de l'amide (intramoléculaire)

Q51

Il existe un H en α de $-\text{C}(=\text{O})\text{OEt}$ dans l'intermédiaire issu de la 1^o étape \Rightarrow on pourrait aussi alkylé en α de $\text{C}=\text{O}$ de l'ester au lieu de $\text{C}=\text{O}$ de l'amide.

\rightarrow



13 \pm

Q52

milieu basique à chaud (NH_2^- , Na^+ , Δ).

