CCP PC 2016

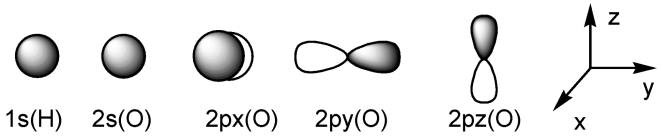
Q1. O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, H : $1s^1$

OA de valence : triplet (n, l, m_l)

H : 1 OA de type 1s : (1, 0, 0)

O :1 OA de type 2s : (2,0,0) ; 3 OA de type 2p (2, 1, 1) ; (2, 1, 0) et (2,1,-1).

Q2. Allure des OA :

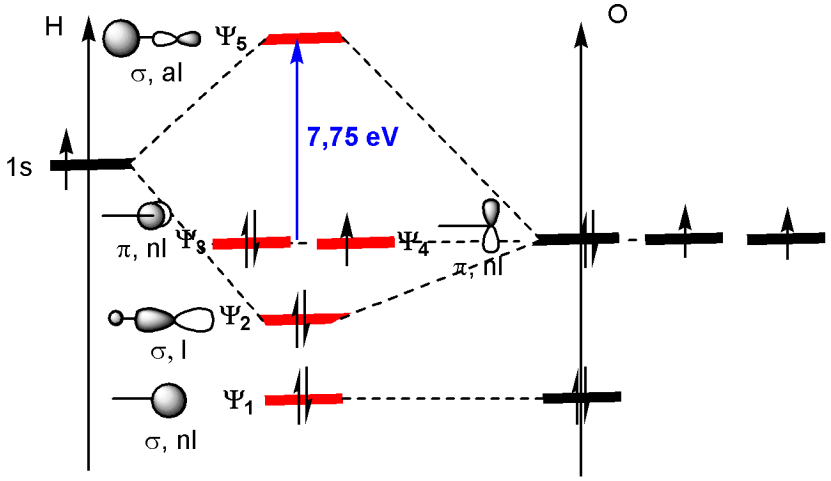


La combinaison des OA n'est possible que si :

- Les OA ont même symétrie
- La différence d'énergie entre les OA est faible.

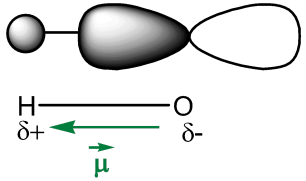
Donc la seule interaction possible entre OA est **la 1s(H) et la 2py(O)**. (l'interaction entre 1s(H) et 2s(O) est négligée car la différence d'énergie est trop important : diagramme décorrelé).

Q3. Configuration : $\Psi_1^2\ \Psi_2^2\ \Psi_3^2\ \Psi_4^1$, avec Ψ_i l'OM n° i



Q4. Les e- de HO• sont localisé essentiellement sur O. En effet les OM Ψ_1, Ψ_3 et Ψ_4 sont purement localisées sur O et Ψ_2 est plus développée sur O puisqu'elle est plus proche en énergie de la 2py(O).

Allure de Ψ_3 :



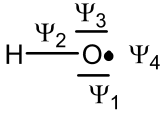
Donc la molécule est bien polarisée avec O δ- et H δ+.

L'e- célibataire est localisé sur les OM non liantes de O.

Q5. $i = \frac{ne^-(liant) - ne^-(anti-liant)}{2} = \frac{2-0}{2} = 1 = i$

Le système lié a une énergie plus basse que celle du système non lié. Donc **le radical est plus stable** que ses atomes constitutifs.

Q6. Le schéma de Lewis est cohérent avec la description quantique : 1 liaison + 2 dnl sur O + 1 e- célibatire sur O



Q7. La transition correspond au passage d'1 e- du niveau $\Psi_{3,4}$ vers Ψ_5 (cf. graphe).

$\Delta E(J) = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E(J)} = \frac{hc}{\Delta E(eV)\times e}$ =1.60 10^{-7} m = **160 nm=λ**

Q8. Les radicaux ont tendance à se dimériser pour obtenir une molécule non radicalaire plus stable. Ici : 2 OH• □ H_2O_2.

Le décalage de λ est dû à la solvatation de HO• en solution aqueuse et donc, en particulier, aux liaisons hydrogène.

Q9. La RPE permet de détecter et de caractériser des systèmes paramagnétiques, ce qui est le cas du radical HO•. Cette technique est bien adaptée à la détection des espèces radicalaires car celles-ci présentent un électron célibataire, ce qui rend de facto l'espèce paramagnétique. De plus travailler à basse température permet de faire une trempe et ralentit donc la réactivité des radicaux.

Q10. HO• et HS• sont isoélectroniques puisque O et S sont dans la même famille. Leurs propriétés électroniques sont semblables. On peut les identifier par spectroscopie IR où la liaison O-H a une vibration d'élongation à un nombre d'onde de 3570 cm^{-1}.

Q11.

(i) $O_2 + 1\ e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$
(ii) $O_2^{\bullet -} + 2\ H^+ + 1\ e^- \rightarrow H_2O_2$
(iii) $H_2O_2 + H^+ + 1\ e^- \rightarrow H_2O + HO^\bullet$
(iv) $HO^\bullet + H^+ + 1\ e^- \rightarrow H_2O$
(v) $O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

Q12. E° permet de caractériser le pouvoir oxydant d'un couple dans les conditions standard. C'est une grandeur intensive (indépendante de la quantité de matière) alors qu'une grandeur extensive est dépendante de la quantité de matière constitutive du système.

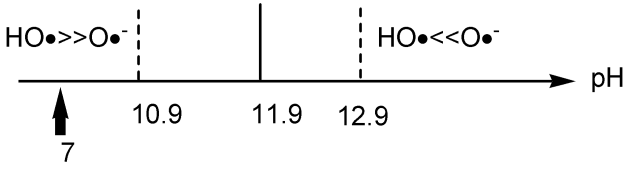
Q13. $\Delta_{½}G(i) = -1\ FE_i$, $\Delta_{½}G(ii) = -1\ FE_{ii}$, $\Delta_{½}G(iii) = -1\ FE_{iii}$, $\Delta_{½}G(iv) = -1\ FE_{iv}$
$\Delta_{½}G(v) = -4\ FE_v$
Et $\Delta_{½}G(v) = \Delta_{½}G(i) + \Delta_{½}G(ii) + \Delta_{½}G(iii) + \Delta_{½}G(iv)$
$E_v = (E_i + E_{ii} + E_{iii} + E_{iv})/4$
Or pour les couples étudiés excepté ii) $E°' = E° - 0.06\ pH$
D'où **$E°'_v = (E°'_i + E°'_{ii} + E°'_{iii} + E°'_{iv})/4 = 0.81$ V**

Q14. $2\ HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$ (1)=(iv) – (iii)
$\Delta rG°(1) = -RT\ln K° = -FE°_{iv} + FE°_{iii} = F(E°_{iii} – E°_{iv}) = F(E°'_{iii} – E°'_{iv})$

$\ln K = \frac{F}{RT}\left(E°_{iv} - E°_{iii}\right)$ soit $LogK° = \frac{1}{0.06}\left(E°_{iv} - E°_{iii}\right)$
AN Log K = 34 ⇒ **$K=10^{34} >> 10^4$ ⇒ réaction quantitative**
Dans H_2O_2, les H vérifient la règle du duet et les O celle de l'octet. Dans HO•, O ne vérifie pas la règle de l'octet. La molécule de peroxyde d'hydrogène est relativement stable. La dismutation est donc quasi-totale.

Q15. $E_{iv} = E°_{iv} + 0.06 \times log\left(\frac{[HO^\bullet][H^+]}{C°^2}\right)$
$E_{iv} = E°_{iv} - 0.06pH + 0.06 \times log\left(\frac{[HO^\bullet]}{C°}\right)$
⇒ $E°'_{iv} = E°_{iv} - 0.06pH$
⇒ $E°_{iv} = E°'_{iv} + 0.06\ pH$ ⇒ **$E°_{iv} = 2.76$ V**

Q16. $HO^\bullet \rightarrow H^+ + O^{\bullet -}$ pKa=11.9
Diagramme de prédominance :



Pour pH = 7 < pKa – 1, HO• est majoritaire
En effet, $pH=pKa + log\left(\frac{[O^{\bullet -}]}{[HO^\bullet]}\right)$ ⇒ $\frac{[O^{\bullet -}]}{[HO^\bullet]} = 10^{pH-pKa} = 10^{-4.9}$ **à pH=7**

Q17. $HO_2^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$

$\Delta rG° = \sum_i \nu_i \Delta_f G°_i$ **= 26.75 kJ.mol^{-1}**

$\Delta rG° = -RT\ln Ka$ ⇒ $Ka = \exp(-\Delta rG°/RT)) = 2.04\ 10^{-5}$
Or pKa = -logKa = 4.7, ce qui correspond bien à la valeur tabulée

Q18. $\Delta rG° = \Delta rH° - T\ \Delta rS°$ ⇒ **$\Delta rS° = (\Delta rH° - \Delta rG°)/T = 1434$ J.K^{-1}.mol^{-1}**
$\Delta rS° > 0$ ⇒ le désordre augmente, ce qui est le cas puisque l'on part d'1 molécule en solution pour en obtenir 2.

Q19. $HO_2\bullet + H^+ + 1\ e^- \rightarrow H_2O_2$ $\Delta_{½}G° = -FE°_{vi}$

$HO_2\bullet \rightarrow O_2\bullet^- + H^+$ $\Delta rG° = -RT\ln Ka$

$O_2\bullet^- + 2\ H^+ + 1\ e^- \rightarrow H_2O_2$ $\Delta_{½}G° = -FE°_{ii}$

D'où $E°_{vi} = E°_{ii} + RT/F \times \ln Ka = E°_{vi} = E°_{ii} + 0.06 \times \ln Ka$

$E°_{vi} = E°_{ii} - 0.06 \times pKa = 1.49$ V

Q20. $E_{vi} = E°_{vi} + 0.06 \times log\left(\frac{h[HO_2\bullet]}{[H_2O_2]}\right) = E°_{vi} - 0.06pH + 0.06 \times log\left(\frac{[HO_2\bullet]}{[H_2O_2]}\right)$

$\Rightarrow E°'_{vi} = E°_{vi} - 0.06pH$

A pH=7, **$E°'_{vi} = 1.07$ V**

$E°'_{iv} > E°'_{ii}$, $E°'_{vi} \Rightarrow$ HO• est le meilleur oxydant.

Q21. ^{60}Co possède 1 neutron supplémentaire par rapport à ^{59}Co.

Cinétique d'ordre 1 : $v = -\frac{dC}{dt} = kC$, avec C=[^{60}Co]

Par intégration en prenant en compte les CI, on obtient :

$C = C_0 exp(-kt)$

Par ailleurs le temps de demi vie est défini pour :

$C(T)=C_0/2 \Rightarrow T=\ln 2/k \Rightarrow$ **$k=\ln 2/T = 0.132$ an^{-1}**

Q22. Rupture homolytique :

$H_2O \rightarrow H\bullet + HO\bullet$

Dimérisation et recombinaison de radicaux

$2\ H\bullet \rightarrow H_2$

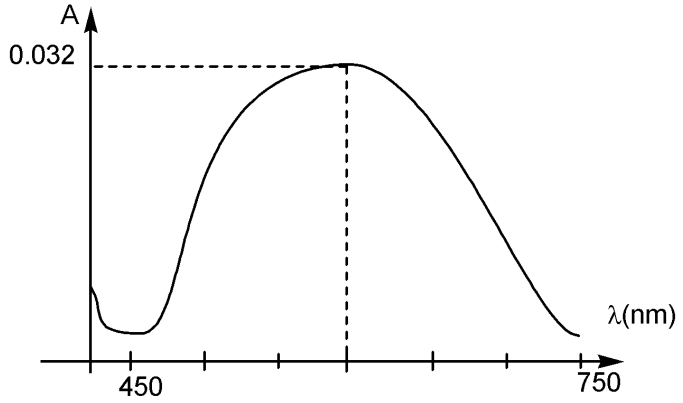
$2\ HO\bullet \rightarrow H_2O_2$

$O_2 + H\bullet \rightarrow HO_2\bullet$

Q23. HO• absorbe à 234nm ce qui est hors du domaine spectral de la Streak-Camera.

Q24. $HO\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3\bullet^-$

Q25. Les radicaux $CO_3\bullet^-$ ne sont pas généré instantanément, leur vitesse de production dépend de la cinétique de la réaction précédente.



Q26. Elargir la réponse spectrale est intéressante pour des raisons économiques : les rayonnements visibles sont beaucoup moins couteux que les rayonnements UV.

Q27. No(Ce)=+IV dans CeO_2.

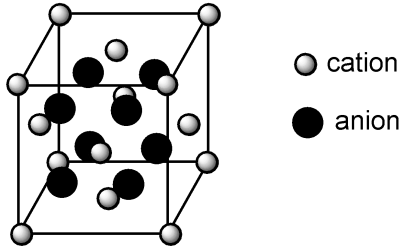
Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 4p^6 6s^2 4f^2$

(en réalité : $[Xe]6s^2 4f^1 5d^1$)

Ce est dans le **bloc f**

Ce(+IV) est iso-électronique du xénon, gaz rare qui le précède, d'où sa stabilité particulière.

Q28.



Coordinence des anions : 4 (au centre d'un site tétraédrique de cation).
Coordinence des cations : 8

Q29. Nombre de motif par maille = 4

$\rho = \frac{4M(CeO_2)}{a^3 \times Na}$ **=7.22 10^3 kg.m^{-3}**

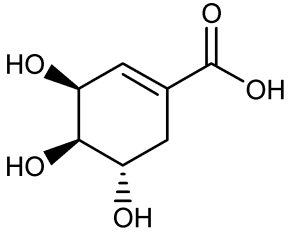
Q30. Tangence : ¼ de grande diagonale du cube

$\Rightarrow r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ **⇒ r⁺ = 0.0943 nm**

$C = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi(r^+)^3 + 8\times\frac{4}{3}\pi(r^-)^3}{a^3}$ **=0.669**

Q31. L'acide shikimique est non identique à son image dans 1 miroir (3 C* et aucun plan ou centre de symétrie), il est donc chiral.

énantiomère

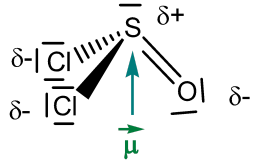


Q32. L'acide shikimique possède 3 fonctions alcools, 1 fonction alcène conjuguée avec une fonction acide carboxylique.

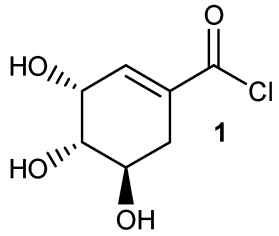
Q33. Les 2 bandes sont autours de 1600-1700 cm^1, elles correspondent à la vibration d'élongation de liaisons doubles conjuguées : C=O pour 1, et C=C pour 2.

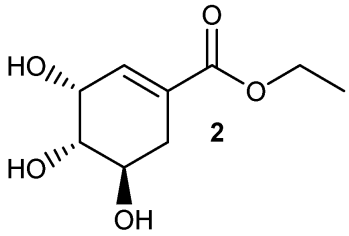
Q34. $SOCl_2$: Nv=6+6+7×2 = 26 ⇒ 13 doublets à placer.
Le S est de type AX_3E_1 ⇒ géométrie de type pyramide à base triangulaire selon la VSEPR. L'angle de base est 109°4. Il est en réalité plus faible que cette valeur parce que la répulsion dnl/dl est plus forte que dl/dl.

$SOCl_2$ est polaire car le barycentre des charges négatives n'est pas superposé au barycentre des charges positives.



Q35.

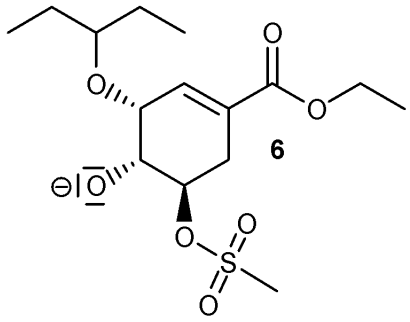


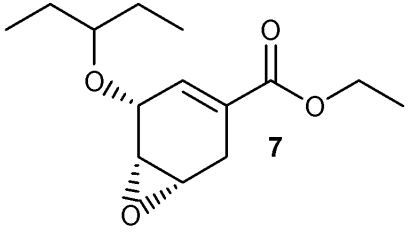


Q36. La fonction créée est une fonction acétale.
COP : H^+ (APTS), propanone, Δ, montage Dean Stark

Q37. **3** + CH_3SO_2Cl + Et_3N □ **4** + Cl^- + Et_3NH^+
Et_3N joue le rôle de solvant et de base pour éviter la formation de HCl.
Remarque : Elle joue aussi le rôle de catalyseur de la réaction car en réalité la triéthylamine réagit sur le chlorure de mésyle pour former un ammonium qui est meilleur nucléofuge que l'ion chlorure.

Q38. Il faut une base de pKa supérieur à celui d'un alcool ≈ 15-16 ⇒ $(CH_3CH_2)_2N^-$ est bien adaptée.

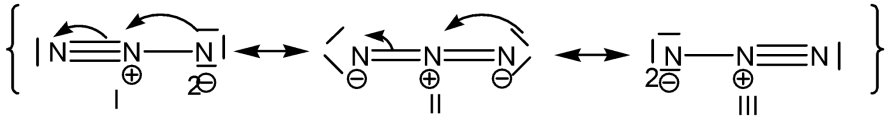




Q39. Il faut activer la nucléofugacité de l'alcool car OH^- est un très mauvais groupe partant (pKa=14).
On aurait pu en théorie utiliser tous chlorures de sulfonyle pour former un sulfonate bon GP, ou HCl (HBr) pour obtenir un halogénoalcane pour former un halogénure bon GP. Cependant les halogénures d'hydrogène risque d'hydrolyser la fonction ester, et les autres sulfonates sont beaucoup plus labiles, ce qui pourrait conduire à la perte de la stéréochimie.

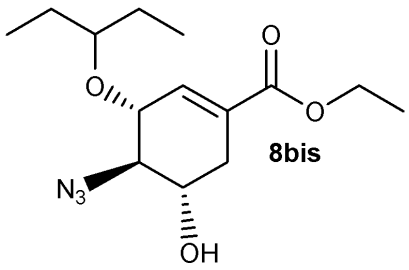
Q40. Cf. ci-dessus
La stéréochimie de 7 est imposée par le mécanisme de type S_N2 : énantiospécifique qui impose une inversion de Walden.

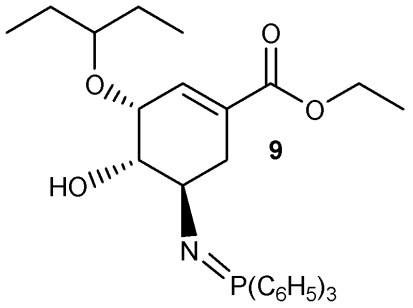
Q41. Nv=5×3+1=16 ⇒ 8 doublets à placer



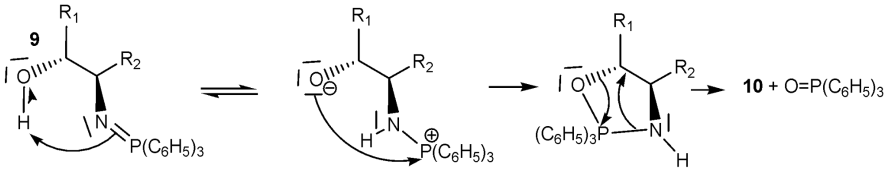
Toutes les formes ont la même séparation de charge et vérifie l'octet.
Cependant les charges sont mieux délocalisées sur la forme II qui représente donc un plus fort poids statistique sur l'hybride de résonance.

42. 43.

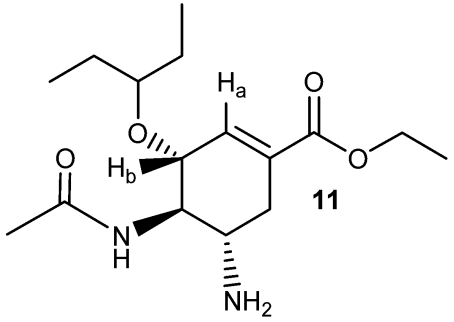




44.

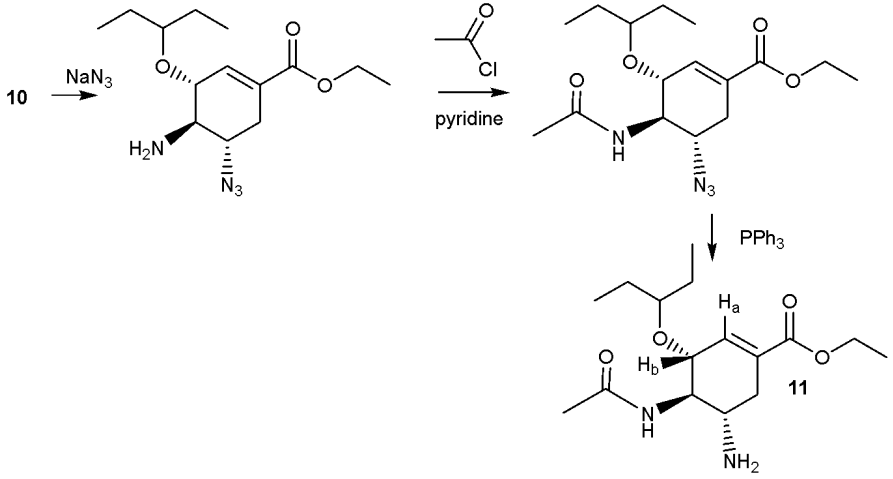


45.

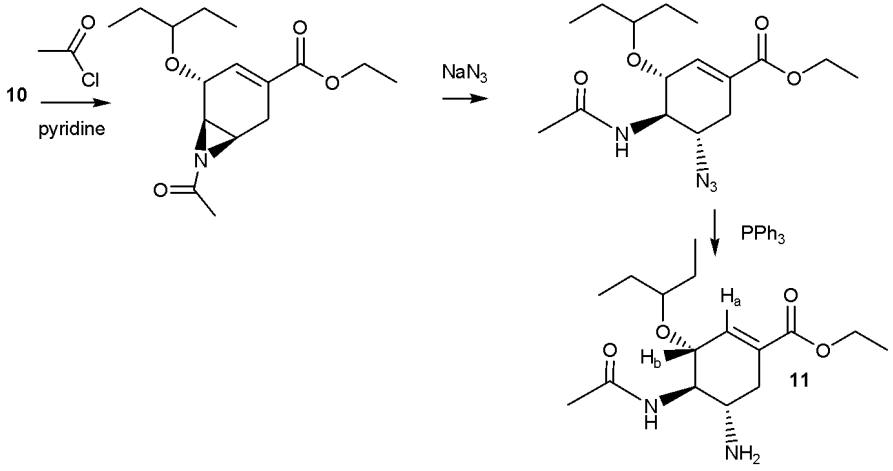


46. Si on utilise NH_3, on aura un mélange issu de polyalkylation : mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire. Ceci nuit au rendement et nécessite un traitement ultérieur pour isoler l'amine primaire.
Les composés **11** et l'oseltamivir possèdent une fonction ester qui peut être réduite par $LiAlH_4$ ou hydrolysée en milieu basique et une fonction

alcène qui peut être réduite par hydrogénation catalytique. On peut choisir les méthodes 3, 4 ou 10.
Mécanisme avec la 3ième méthode pour former l'amine Iaire :



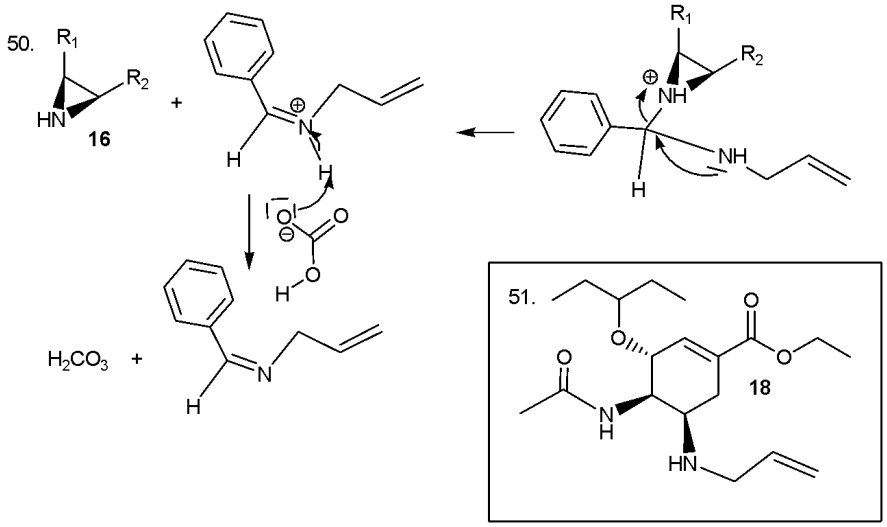
Proposition 2 en inversant les étapes



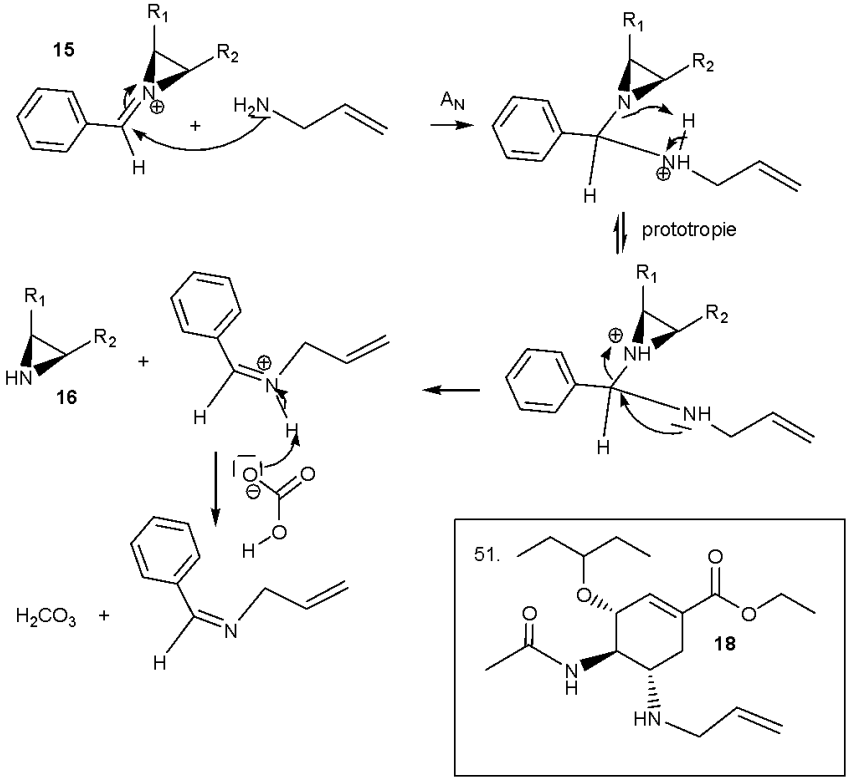
47. Ce signal de RMN correspond au proton H_a inclus dans la double liaison qui résonne bien autour de 5-7ppm. De plus il est couplé à 1 H_b ce qui dédouble son signal.

48. **13** est le benzaldéhyde.
Le mélange hétéroazéotropique (souvent eau/toluène) possède une température d'ébullition inférieure à celles des 2 corps purs. Cette distillation à l'aide d'un montage Dean Stark permet d'extraire plus facilement l'eau sous produit de la réaction de formation de l'imine, et ainsi de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

49. En considérant que le dnl n'est pas prioritaire selon le classement CIP, la double liaison C=N est de type E.



50.



51.