

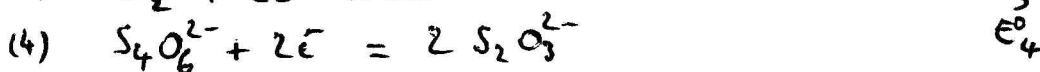
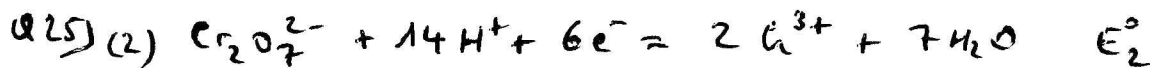
Q23) * d'après les règles de remplissage de Klechkovski, Pauli (et Hund) : $\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

rem : en réalité le chrome est une exception à la règle de Klechkovski, car une sous-couche 3d à moitié remplie est stabilisante $\Rightarrow \text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

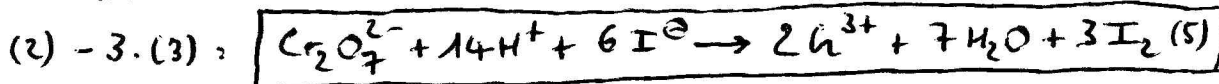
* e^- de valence : $6e^-$ (e^- des sous-couches 4s et 3d)

Q24) L'éthanol étant le réactif limitant : $f = \frac{m_{\text{éth}}}{3}$ car la réaction est totale

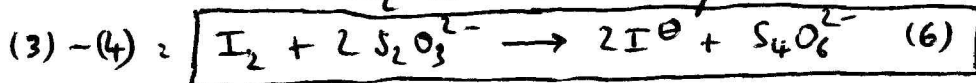
$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{dich qui a réagi}} = 2f = \frac{2}{3} m_{\text{éth}}}$$



* Réaction entre les ions iodeure et dichromate restants :



* Réaction entre I_2 et le tiosulfate :



Q26) (6) = (3) - (4) $\Rightarrow \Delta_r G_6^0 = \Delta_{112} G_3^0 - \Delta_{112} G_4^0$
 $= -2FE_3^0 + 2FE_4^0 = 2F(E_4^0 - E_3^0)$

$$\Rightarrow K_6^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_6^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2F(E_3^0 - E_4^0)}{RT}\right)$$

A.N. : $T = 298\text{K}$ $K_6^0 = 10^{\frac{2}{0,0257} (E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0)}$

$$\boxed{K_6^0 = 10^{17,6}}$$

$(K_6^0)^{1/12} > 10^4$ pour $1e^-$ échangé \Rightarrow réaction quasi-totale

Q27) * Les dichromate restant étant réactifs limitant pour la réaction (5) (I² introduit en excès), on a :

$$S_r = n_{dich,r} \quad \text{et} \quad n_{I_2 \text{ formé par (5)}} = 3 S_r = 3 n_{dich,r}$$

* A l'équivalence : $n_{I_2 \text{ dox}'} = \frac{n_{K_2O}}{2}$

$$\Rightarrow \boxed{n_{dich,r} = \frac{n_{I_2}}{3} = \frac{n_{K_2O}}{6}}$$

Q28) * Or $n_{dich,r} = n_{dich \text{ initial}} - n_{dich \text{ qui a réagi}}$

$$= n_{dich \text{ i}} - \frac{2}{3} n_{éth}$$

$$\Rightarrow n_{éth} = \frac{3}{2} (n_{dich \text{ i}} - n_{dich,r})$$

* d'après Q27) : $n_{éth} = \frac{3}{2} n_{dich \text{ i}} - \frac{n_{K_2O}}{4}$

$$= \frac{6 c_2 V_2 - c V_{éq}}{4}$$

$$\Rightarrow \boxed{c_{distillat} = \frac{6 c_2 V_2 - c V_{éq}}{4 V_1}} \quad \text{C.A.F.}$$

$$Q29) * \boxed{c_{sang} = 5 c_{distillat} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

* ce qui fait $c_{sang} \cdot M_{EtOH} = 0,81 \text{ g} \cdot L^{-1}$, valeur supérieure à la limite autorisée \Rightarrow test d'alcoolémie positif.

Q30) * hyp $\alpha = 0$ $\Rightarrow v = - \frac{d[EtOH]}{dt} = k_{app} [EtOH]^0$

intégration $\Rightarrow [EtOH] = [EtOH]_0 - k_{app} t$

$$\Rightarrow \boxed{c_{EtOH \text{ en masse}} = M_{EtOH} [EtOH]_0 - k_{app} M_{EtOH} t}$$

* or la courbe expérimentale $c_{EtOH \text{ en masse}} = f(t)$ est bien une droite \Rightarrow ordre $\alpha = 0$ valide.

Q31)
$$\text{pente} = \frac{0,27 - 0,64}{150 - 0} = -2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$= -2,47 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

or
$$k_{\text{app}} = \frac{-\text{pente}}{M_{\text{ETOH}}} = 5,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Q32) Comme $C_{\text{ETOH en max}} = C_{\text{ETOH en masse initiale}} - k_{\text{app}} \cdot t$, la quantité d'ETOH éliminé par litre de sang en 1 h correspond à : $k_{\text{app}} M_{\text{ETOH}} \times t = 0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur proche des $0,17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ par heure du texte introductif.

Q33) L'enzyme est plus efficace lors du maximum de sa vitesse, donc pour $T \approx 310 \text{ K} = 37^\circ \text{C}$, température du corps humain au repos.

Q34)
$$\left. \begin{aligned} Z_{\text{O}^{2-}} &= \underbrace{4 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} + \underbrace{2 \times 1}_{\text{à l'intérieur}} = 4 \\ Z_{\text{Sn}^{4+}} &= \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{1 \times 1}_{\text{centre}} = 2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ motifs } \text{SnO}_2 \\ \text{par maille} \end{array}$$

\Rightarrow maille cohérente avec la formule SnO_2 car il y a bien 2 fois plus de O^{2-} que de Sn^{4+}

Q35) Si on considère l'ion Sn^{4+} au centre de la maille, il est au centre d'un octaèdre d'anions O^{2-} (les 4 anions sur les faces et les 2 anions à l'intérieur)

\Rightarrow $\boxed{\text{coordination} = 6 \text{ O}^{2-} \text{ entourent } \text{Sn}^{4+}}$

Q36)
$$\rho_{\text{maille}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z_{\text{O}^{2-}} M_{\text{O}^{2-}} + Z_{\text{Sn}^{4+}} M_{\text{Sn}^{4+}}}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c}$$

\Rightarrow $\boxed{\rho = \frac{2 M_{\text{SnO}_2}}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c} = 7000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$

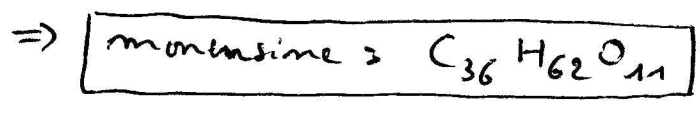
Q37) La monensine a une formule brute de type $C_xH_yO_z$ car elle n'est constituée que des éléments C, H et O.

$$Or : \%C = \frac{m_C}{m_{tot}} = \frac{M_C \cdot x}{M} \quad (\text{rapport pour 1 mol})$$

$$\Rightarrow x = \frac{\%C \cdot M}{M_C} = \frac{0,6447 \cdot 670,8}{12} = 36,04 \approx 36$$

$$\text{de même : } y = \frac{\%H \cdot M}{M_H} = \frac{0,0927 \cdot 670,8}{1} = 62,18 \approx 62$$

$$z = \frac{\%O \cdot M}{M_O} = \frac{0,2626 \cdot 670,8}{16} = 11,01 \approx 11$$

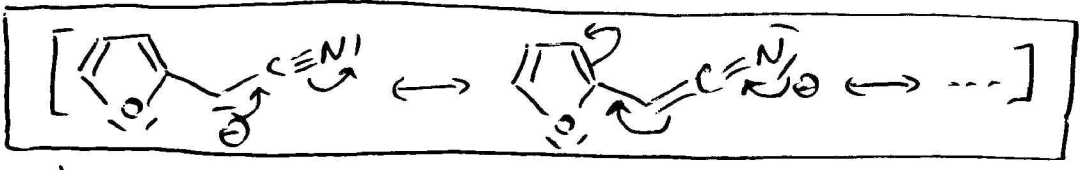


- Q38) groupe 1 : acide carboxylique
- groupe 2 : cétal
- groupe 3 : alcool (primaire)

Q39) * la monensine n'est pas superposable à son image par rapport à 1 miroir plan \Rightarrow la monensine est chirale

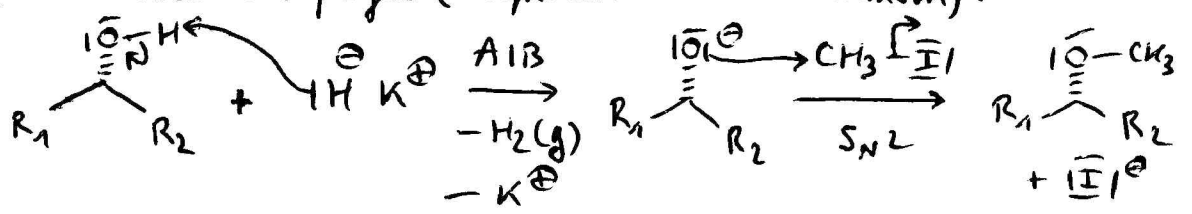
* la monensine possède 17 centres stéréogènes (17 carbones asymétriques, aucune $C=C, \dots$). Comme il n'y a pas de symétrie, ni de carbones asymétriques liés par 1 pont dans 1 cycle, il y aura exactement $2^{17} = 131072$ stéréoisomères.

Q40) $nBuLi$, base forte, réagit avec le H en α de CN , acide:



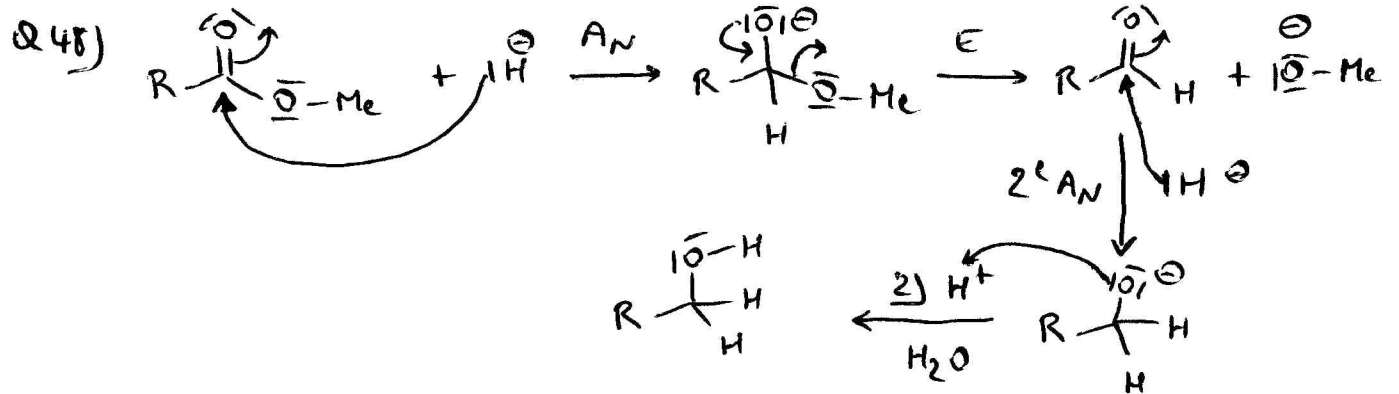
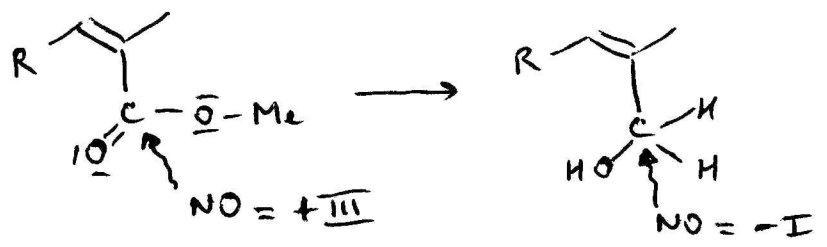
anion = base conjuguée, stabilisée par mésomérie, expliquant l'acidité du H en α .

Q46) * Mécanisme simplifié (synthèse de Williamson):



- * on réalise une S_N2 lors de la 2^e étape car:
- l'alcoolate est 1 bon nucléophile (charge⁻)
 - CH₃-I est peu encombré (et carbocation CH₃⁺ pas du tout stabilisé ⇒ S_N1 impossible)
 - DMF est 1 solvant polaire aprotique

Q47) la transformation de l'ester (H) en alcool primaire (I) est une réduction. En effet le nombre d'oxydation du carbone diminue, de +III à -I:



Q48) L'alcool primaire de (J), encombé, est meilleur nucléophile que l'alcool tertiaire ⇒ l'alcool tertiaire est donc d'abord protégé par MOMBr. L'alcool tertiaire est alors, dans 1 second temps, protégé par Bn-Br.