



⇒ il manque le domaine du réducteur  $V(s)$  du couple.

\* D'autre part :  $E_{V^{3+}/V^{2+}} = E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + \frac{0,06}{-1} \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$

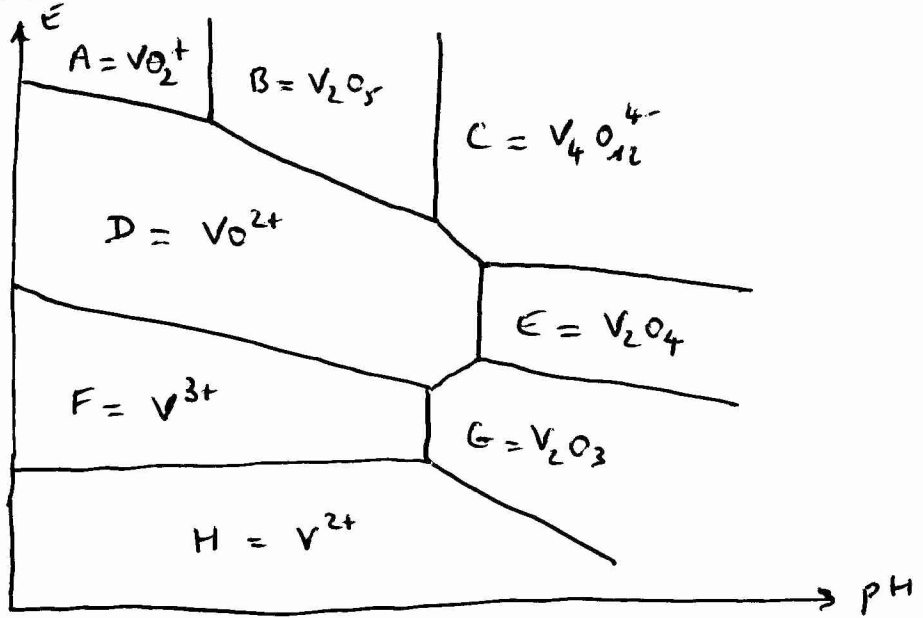
$$= E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 = -0,35 \text{ V}$$

↑  
frontière :  $[V^{3+}] = [V^{2+}]$   
qui correspond bien à celle des domaines F et H

⇒  $H = V^{2+}$

\* Enfin, le domaine de  $VO(s)$  (autre espèce de  $NO + II$ ) n'apparaît pas (pas de frontière verticale avec le domaine de  $V^{2+}$ ) car  $VO(s)$  doit se dissoudre en  $V(s)$  et  $V_2O_3(s)$ .

\* Conclusion: attribution des domaines



Q3) Frontière D/G =  $VO^{2+}/V_2O_3$  :

$$2\bar{e} + 2VO^{2+} + H_2O = V_2O_3(s) + 2H^+$$

$$E = E_{VO^{2+}/V_2O_3}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[VO^{2+}]^2 a_{H_2O}}{a_{V_2O_3(s)} h^2}$$

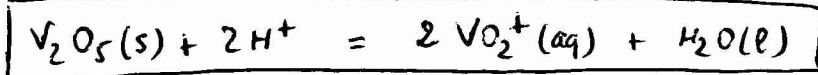
$$= E_{VO^{2+}/V_2O_3}^0 + 0,03 \log \frac{2}{h^2}$$

$$\Rightarrow E = E_{\text{VO}_2^+/\text{V}_2\text{O}_3}^\circ + 0,06 \log c_{\text{V}_m} + 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{A.N.}_m : E = 0,05 + 0,06 \times (-2) + 0,06 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \boxed{E = -0,07 + 0,06 \text{ pH} \quad (\text{volt})}$$

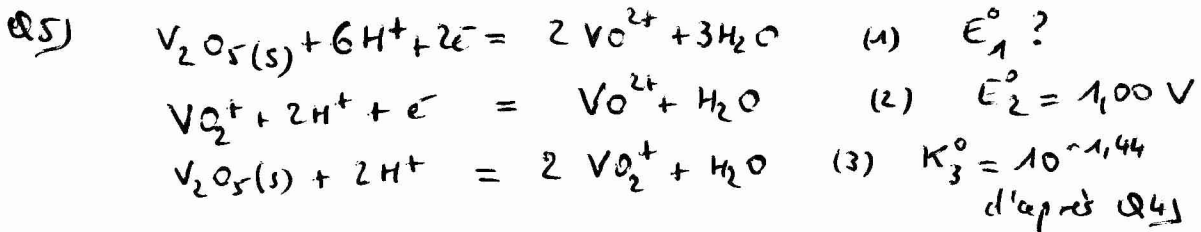
Q4) Réaction de dissolution à pH diminuant (ajout de  $\text{H}^+$ ):



$$K^\circ = \mathcal{Q}_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{VO}_2^+]^2 a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \stackrel{\approx 1}{\approx}}{a_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})} \cdot h^2 \stackrel{\approx 1}{\approx}} \frac{c_{\text{V}_m}^2}{h^2}$$

$\uparrow$  si  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$  présent à l'équilibre (chimique)       $\uparrow$  à la frontière  $[\text{VO}_2^+] \approx c_{\text{V}_m}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$  présent (1 grain)

$$\Rightarrow \text{A.N.}_m : \boxed{K^\circ = \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-1,28})^2} = 10^{-1,44} = 3,6 \cdot 10^{-2}}$$



on  $\boxed{(1) = (3) + 2 \cdot (2)}$  - donc d'après la loi de Hess appliquée à  $\Delta_r G^\circ$ :  $\Delta_{1/2} G_1^\circ = \Delta_r G_3^\circ + 2 \Delta_{1/2} G_2^\circ$

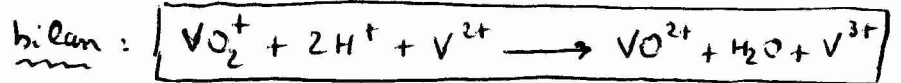
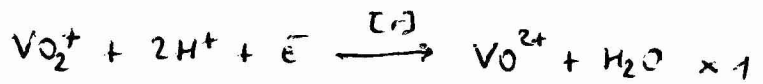
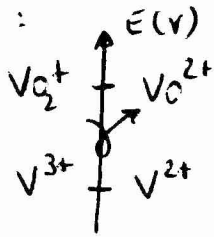
$$\Rightarrow -2F E_1^\circ = -RT \ln K_3^\circ + 2(-1F E_2^\circ)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_1^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_3^\circ + E_2^\circ = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log K_3^\circ}$$

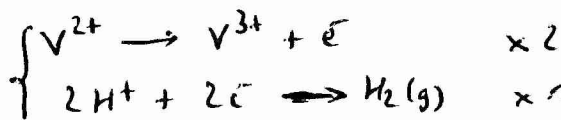
$$\text{A.N.}_m : \boxed{E_{\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}_2^+}^\circ = 1,00 + 0,03 \times (-1,44) = 1,00 - 0,0432 \approx 0,96 \text{ V}}$$

Q6) \* le milieu étant fortement acide, on supposea donc que  $\text{V}(+\text{V})/\text{V}(+\text{IV})$  correspond au couple  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  et que  $\text{V}(+\text{III})/\text{V}(+\text{II})$  correspond au couple  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  (vrai pour  $\text{pH} < -1,28$ ).

\* Dans le sens producteur d'énergie (pile), phénomène naturel :



\* D'après le diagramme E-pH, V<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O ont des domaines disjoints et V<sup>2+</sup> devrait être oxydé par l'eau en V<sup>3+</sup> du point de vue thermodynamique :

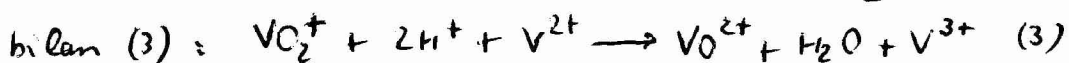
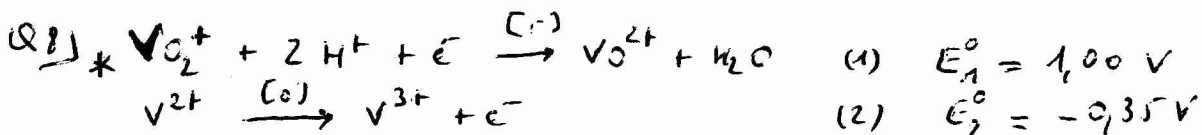


$$\begin{aligned} \text{Q7) } * \Delta E &= E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} - E_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} \\ &= \left( E^\circ_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} \right) - \left( E^\circ_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E = (E^\circ_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} - E^\circ_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}}) - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{V}^{2+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{3+}]}}$$

\* amélioration de ΔE de la pile :

- travailler à pH faible (très acide)
- travailler à concentrations des réactifs VO<sub>2</sub><sup>+</sup> et V<sup>3+</sup> élevés et à concentrations de produits faibles VO<sup>2+</sup> et V<sup>2+</sup> ⇒ le système à flux redox permet de renouveler constamment les réactifs tout en évacuant les produits, et répond ainsi à ces objectifs.



$$\text{on a : } (3) = (1) + (2)$$

$$\text{Hess} \Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \Delta_{1/2} G_1^\circ + \Delta_{1/2} G_2^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = -1FE_1^\circ + 1FE_2^\circ = F(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

Conclusion:  $\Delta_r G^\circ = F(E_{V^{3+}/V^{2+}}^\circ - E_{VO_2^+/VO^{2+}}^\circ) = -F\Delta E^\circ$

A.N.:  $\Delta_r G^\circ = 10^5 \times (-0,35 - 1,00) \approx 298\text{K}$   
 $= -1,35 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $(-135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

\*  $S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r G^\circ = +F\left(\frac{d\Delta E^\circ}{dT}\right)$

A.N.:  $\Delta_r S^\circ = 10^5 \times 10^{-3} = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

\*  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ$

A.N.:  $\Delta_r H^\circ = -1,35 \cdot 10^5 + 300 \times 100$   
 $\uparrow$   
 $T \approx 300\text{K}$

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -1,05 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= -105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q9) A l'équilibre:

$$\begin{cases} 10^{0,3} = K_1 = Q_{r1} = \frac{[VO^{2+}][HSO_4^-]}{[VOSO_4]h} = \frac{[VO^{2+}]}{[VOSO_4]} \text{ pour } h = [HSO_4^-] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ 10^{1,1} = K_2 = Q_{r2} = \frac{[VO_2^+][HSO_4^-]}{[VO_2SO_4^-]h} = \frac{[VO_2^+]}{[VO_2SO_4^-]} \end{cases}$$

$\Rightarrow \begin{cases} 2 = \frac{[VO^{2+}]}{[VOSO_4]} \Rightarrow V(+IV): \frac{2}{3} \text{ de } VO^{2+} \text{ et } \frac{1}{3} \text{ de } VOSO_4(aq) \\ \frac{[VO_2^+]}{[VO_2SO_4^-]} = 10^{1,1} > 10 \Rightarrow V(+V): VO_2^+ \text{ prédomine} \end{cases}$

Q10) \* La solubilité de  $VOSO_4(s)$  diminue si  $CH_2SO_4$  augmente:

normal car  $VOSO_4(s)$  peut se solubiliser en  $VOSO_4(aq)$  mais  $\oplus$  majoritairement en  $VO^{2+} + SO_4^{2-}$  d'après Q9); l'apport d'ions  $SO_4^{2-}$  provenant de  $H_2SO_4$  conduit donc à défavoriser la solubilisation de  $VOSO_4(s)$ .

\*  $S_{VOSO_4(s)}$  augmente avec la température  $\Rightarrow$  solubilisation endothermique.

\* pour  $V(+\overline{V}) = [V(+\overline{V})]$  est cinétiquement stable à des températures pas trop élevées (20°C ou 30°C); en revanche  $[V(+\overline{V})]$  diminue rapidement à 50°C et à  $[V(+\overline{V})]_{initiale}$  élevée.

\* Conditions optimales de fonctionnement d'une RFB:

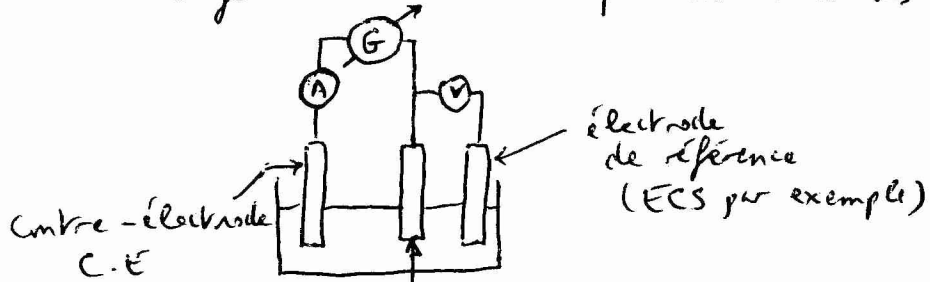
o d'après Q7): intérêt à avoir  $[V(+\overline{V})]$  élevée  $\Rightarrow$  travailler à température de 20 à 30°C

o intérêt à avoir  $[V(+\overline{V})]$  dessous faible  $\Rightarrow$  travailler à température faible et concentration  $CH_2SO_4$  élevée de manière à diminuer  $S_{VOSO_4(s)}$  et donc limiter  $V(+\overline{V})$  en soluhm.

em: travailler à 30°C plutôt qu'à 20°C permet aussi d'augmenter  $\Delta E^\circ$  de  $\frac{d\Delta E^\circ}{dT} \times 10 = 0,01 V$

Conclusion:  $T = 30^\circ C$  avec  $[V(+\overline{V})] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $CH_2SO_4 = 9 \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $[V(+\overline{IV})] \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   
 et  $\Delta E^\circ_{30^\circ C} = \Delta E^\circ_{20^\circ C} + 0,01 \text{ Volt}$

Q11) Montage à 3 électrodes pour le tracé des courbes  $i-E$ :



- Ⓐ ampèremètre (mesure  $i_{CE} \approx i_{E.T}$ )
- Ⓥ voltmètre (mesure  $\Delta E = V_{E.T} - E_{ref}$ )
- Ⓒ générateur de courant continu (dont la tension peut être réglée afin de modifier  $V_{E.T}$  pour le tracé de  $i = f(V_{E.T})$ ).

Q12) \* pôle ⊕ (à plus haut potentiel):

espèces présentes:  $C(s), H_2O, H^+, VO_2^+, VO^{2+}$

oxydations possibles:  $H_2O \rightarrow O_2$  sans palin car  $H_2O$  est le solvant

$VO^{2+} \rightarrow VO_2^+$  avec palin car le réactif  $VO^{2+}$  se diffuse.

réductions possibles:  $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$  palin car le réactif  $VO_2^+$  diffuse

$H^+ \rightarrow H_2$  pas de palin car réduction du solvant (pas représentée ici)

\* pôle ⊖ (à plus bas potentiel):

espèces présentes:  $C(s), H_2O, H^+, V^{3+}, V^{2+}$

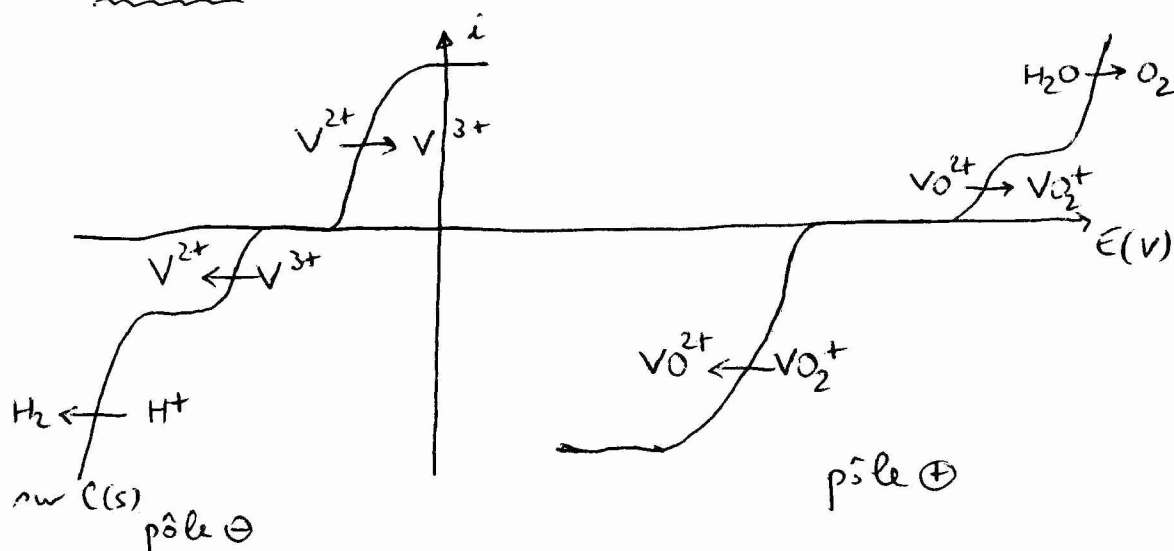
oxydations possibles:  $H_2O \rightarrow O_2$  pas de palin (pas représentée ici)

$V^{2+} \rightarrow V^{3+}$  palin car  $V^{2+}$  diffuse.

réductions possibles:  $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$  palin car  $V^{3+}$  diffuse

$H^+ \rightarrow H_2$  pas de palin

\* Conclusion: attribution des courbes  $i-E$

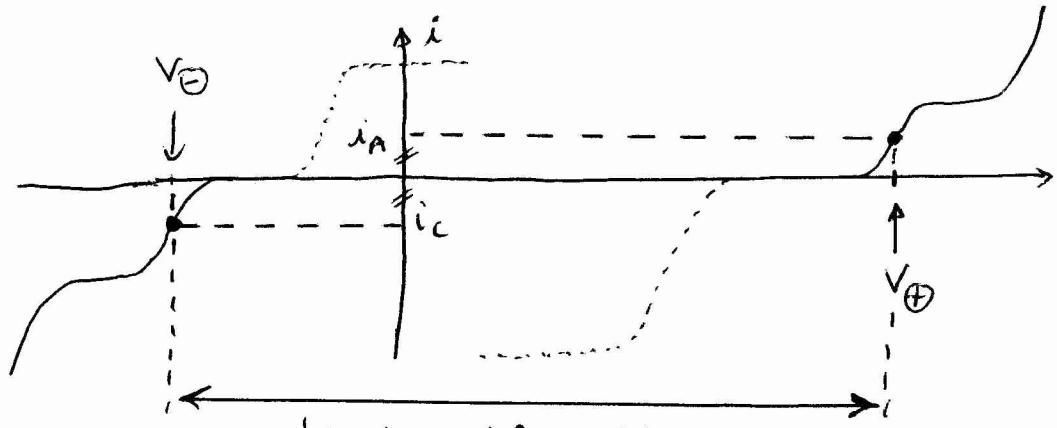


\* en mode pile: la borne ⊖ fournit les  $e^-$ , donc siège d'une oxydation, donc anode.  $\mathcal{D}'où$ :

anode	=	borne ⊖	et	$V^{2+} \rightarrow V^{3+}$
cathode	=	borne ⊕	et	$VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$

Q13) Les couples  $V^{3+}/V^{2+}$  et  $VO_2^+/VO^{2+}$  sont des couples lents sur carbone car 1 surpotentiel est nécessaire pour observer 1 courant i non négligeable.

Q14) \* En mode charge (opposé à la pile, décharge), il faut que  $V_{\oplus} > V_{\oplus, \text{seuil}}$  et  $V_{\ominus} < V_{\ominus, \text{seuil}}$ :

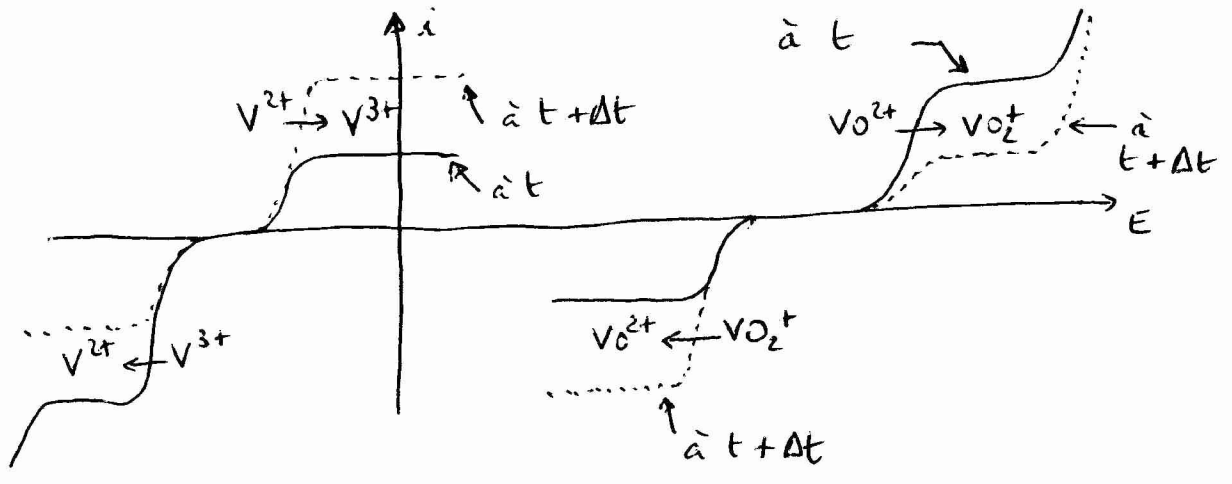


tension utile :  $U_{\text{utile}} = U_{\text{réel}} - \frac{Ri}{\text{chute ohmique}}$

et  $i = i_A = -i_c = \text{courant}$

\* mode charge : à la borne  $\oplus$  :  $VO^{2+} \rightarrow VO_2^+$   
 $\Rightarrow [VO^{2+}] \downarrow \Rightarrow i_{\text{lim}} VO^{2+} \rightarrow VO_2^+ \oplus$  faible (car proportionnel à la concentration)  
 $[VO_2^+] \uparrow \Rightarrow i_{\text{lim}} VO_2^+ \rightarrow VO^{2+} \oplus$  fort

à la borne  $\ominus$  :  $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$   
 $\Rightarrow [V^{3+}] \downarrow \Rightarrow i_{\text{lim}} V^{3+} \rightarrow V^{2+} \ominus$  faible  
 $[V^{2+}] \uparrow \Rightarrow i_{\text{lim}} V^{2+} \rightarrow V^{3+} \ominus$  fort



Q15) \* Lors de la décharge pour le pôle ⊕ par exemple, le transfert massélectrochimique est:  $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$

•  $\frac{dn_{VO_2^+ \text{ produit}}}{dt} = \left| \frac{dn_{e^-}}{dt} \right| \text{échangés} = \frac{d}{dt} \left( \frac{Q}{F} \right) = \frac{I}{F} = cte > 0$

intégration  $\Rightarrow$   $n_{VO_2^+}(t) = n_{VO_2^+ \text{ initial}} + \frac{I}{F} \cdot t = 0 + \frac{I \cdot t}{F}$   
à  $I = cte$

$\Rightarrow$   $[VO_2^+]_t = \frac{I \cdot t}{F V_{\text{compartiment}}}$  ↑  
produit absent à  $t_i$

• de même:  $\frac{dn_{VO_2^+ \text{ réactif}}}{dt} = - \left| \frac{dn_{e^-}}{dt} \right| \text{échange} = -\frac{I}{F} < 0$

intégration  $\Rightarrow$   $n_{VO_2^+}(t) = n_{VO_2^+ i} - \frac{I}{F} t$   
à  $I = cte$

$\Rightarrow$   $[VO_2^+]_t = C_0 - \frac{I}{F V_{\text{compartiment}}} t$

\* de m décharge (pôle ⊖):  $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$

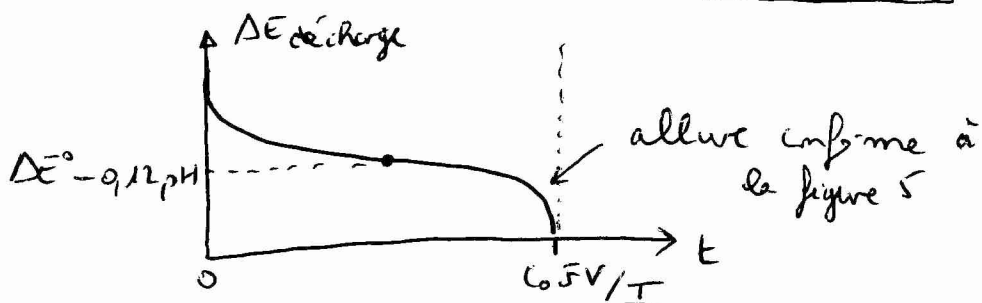
réactif:  $[V^{2+}]_t = C_0 - \frac{I}{F V_{\text{compartiment}}} t$

produit:  $[V^{3+}]_t = \frac{I}{F V_{\text{compartiment}}} \cdot t$

Q16) \* décharge: en reprenant l'expression de  $\Delta E$  de la question Q7) et en remplaçant les concentrations en espèces de vanadium par leurs expressions obtenues en question Q15), il vient:

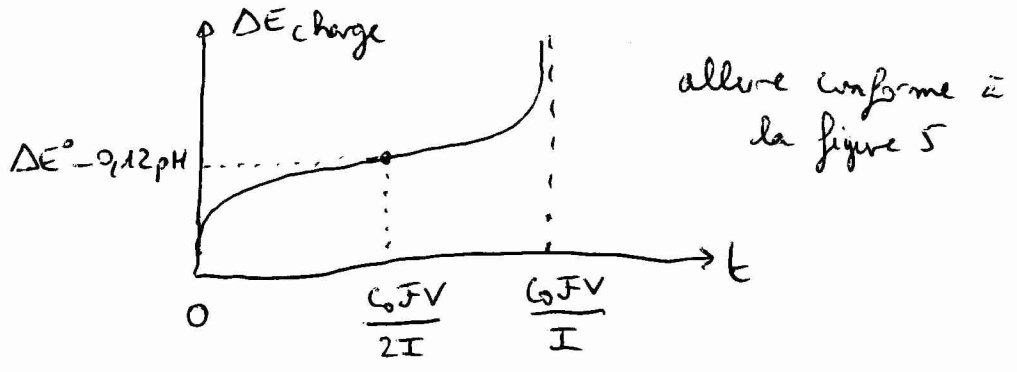
$\Delta E_{\text{décharge}} = E^\circ_{VO_2^+/VO^+} - E^\circ_{V^{3+}/V^{2+}} - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \frac{(C_0 - \frac{I t}{F V})^2}{(\frac{I t}{F V})^2}$

$\Rightarrow$   $\Delta E_{\text{décharge}} = \Delta E^\circ - 0,12 \text{ pH} + 0,12 \log \left( \frac{C_0 F V}{I t} - 1 \right)$



\* charge : de même, mais les rôles des réactifs et produits sont inversés

$$\Rightarrow \Delta E_{charge} = \Delta E^{\circ} - 0,12 \text{ pH} - 0,12 \log\left(\frac{C_0 F V}{I t} - 1\right)$$



- \* rem : en réalité ΔE\_charge doit être ⊕ élevée que celle prévue par la thermodynamique (pour avoir i observable, et pour tenir compte de la chute ohmique)
- de m, en réalité ΔE\_décharge est ⊕ faible que celle prévue par la thermodynamique.

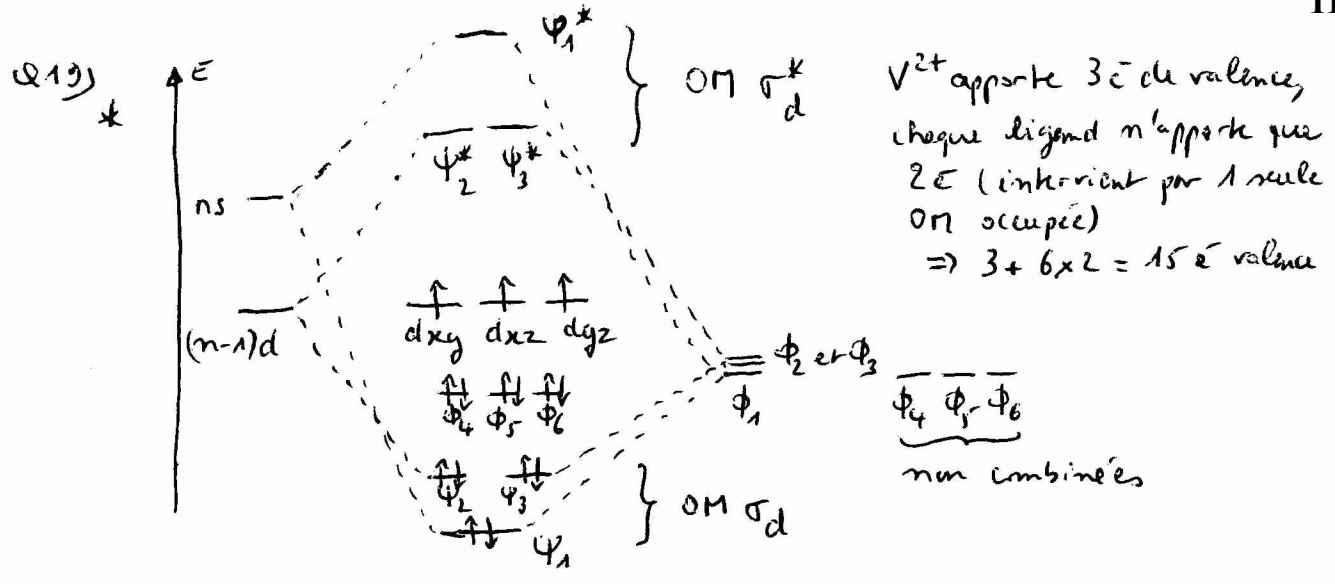
Q17) \* configuration électronique de V, d'après les règles de Klechkovski, Pauli (et Hund):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$  (Z=23)

\* => pour  $V^{2+}$ , on enlève en priorité les e les ⊕ externes:

$$V^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$$

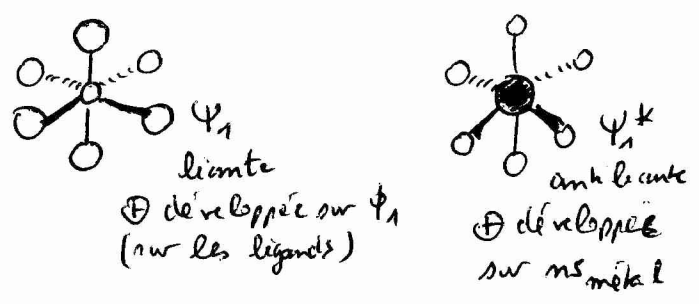
Q18) Il y a combinaison (interaction) lorsque le recouvrement est non nul, sachant que les orbitales sont toutes suffisamment proches en énergie ( $\Delta E = 2 \text{ eV}$  ou  $8 \text{ eV} < 12 \text{ eV}$ ). D'où:

	dxy	dxz	dyz	$dx^2-y^2$	$d_{z^2}$	s
$\Phi_1$						oui
$\Phi_2$					oui	
$\Phi_3$				oui		
$\Phi_4$						
$\Phi_5$						
$\Phi_6$						

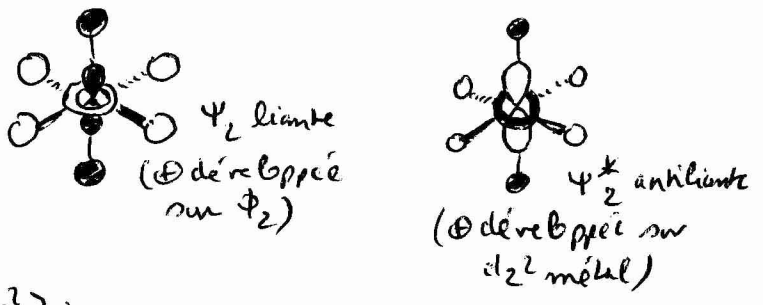


\* Représentation des OM et justification du caractère  $\sigma$ -donneur du ligand :

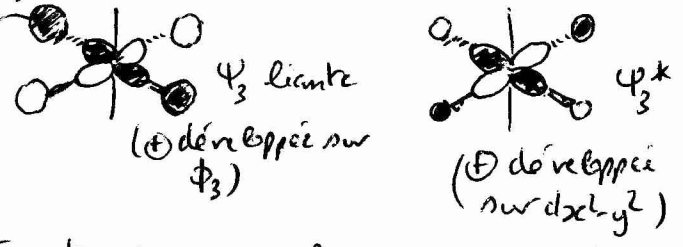
Combinaison  $\langle \phi_1 | ns \rangle$  :



Combinaison  $\langle \phi_2 | dz^2 \rangle$  :

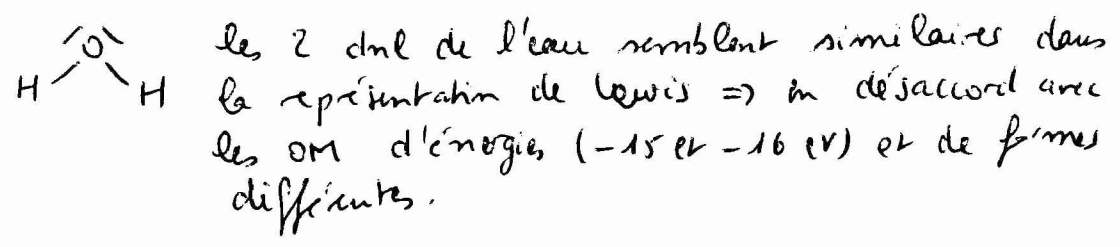


Combinaison  $\langle \phi_3 | dx^2-y^2 \rangle$  :

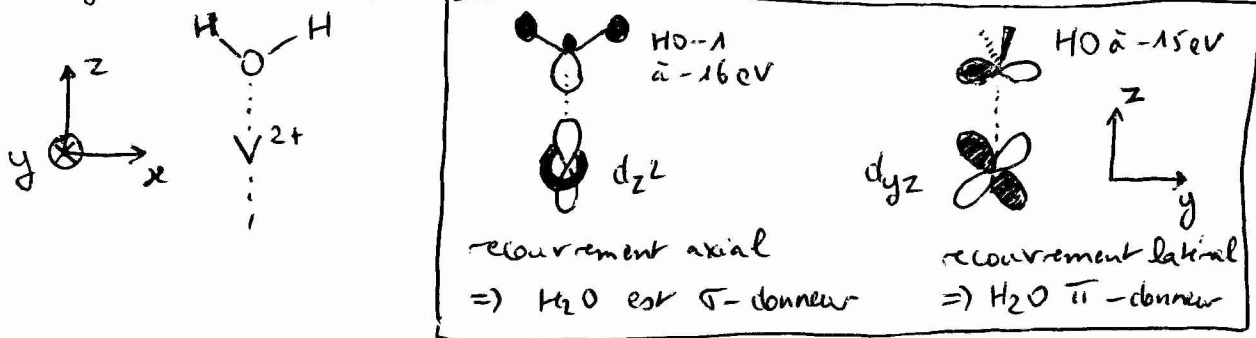


$H_2O$  est 1 ligand  $\sigma$ -donneur car le recouvrement de ses HO (OM occupées) avec les OA  $dz^2, dx^2-y^2$  et  $ns$  du métal est de symétrie axiale, donnant lieu à des OM de type  $\sigma$  pour le complexe.

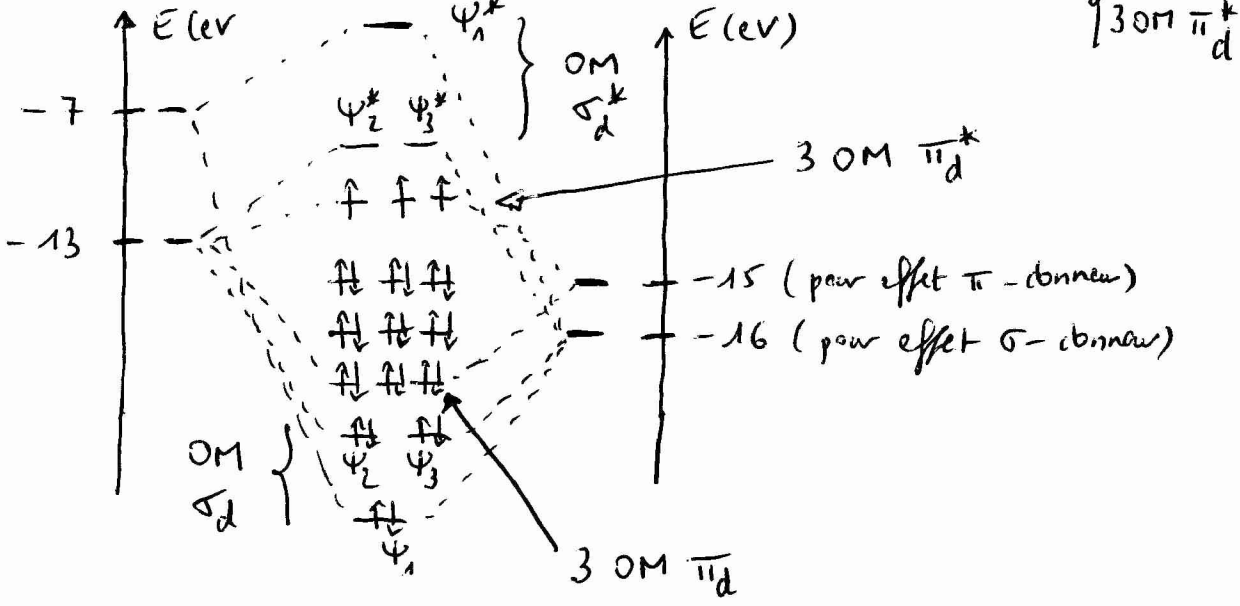
Q20)



Q21) \* L'énnoncé semble vouloir suggérer que H<sub>2</sub>O est 1 ligand  $\sigma$ -donneur à effet  $\pi$ . On considère alors une géométrie susceptible de le montrer (selon l'axe Oz)



\* Modifications à apporter : 6 nouvelles orbitales de fragment pour les 6 ligands pour montrer l'effet  $\pi$ , avec combinaison des 3 OA  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ⇒ 3 OM  $\pi_d$



$V^{2+}$  apporte toujours 3e valence, chaque ligand apporte cette fois-ci  $2 \times 2 = 4e$  (interagit avec 2 orbitales occupées)  
⇒  $3 + 4 \times 6 = 27e$  valence

Q22) \*  $V(H_2O)_6^{2+}$  possède 2 absorptions à  $\lambda_{max(1)} \approx 570 \text{ nm}$  et  $\lambda_{max(2)} \approx 850 \text{ nm}$ , correspondant à 1 énergie de photm :

$$E_{\text{photm}} = h \nu_{\text{photm}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{photm}}}$$

A.N :

$$E_{\text{photm}(1)} = 6,6 \cdot 10^{-34} \times \frac{3 \cdot 10^8}{570 \cdot 10^{-9}}$$

$$\approx \frac{6,6 \times 3 \times 10^{-26}}{600 \cdot 10^{-9}} \approx 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

soit  $E_{\text{photon} \textcircled{1}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-15}}{1,6 \cdot 10^{-15}} \approx 2,0 \text{ eV}$

et  $E_{\text{photon} \textcircled{2}} = 6,6 \cdot 10^{-34} \times \frac{3 \cdot 10^8}{850 \cdot 10^{-9}} \approx \frac{6,6 \times 3 \times 10^{-26}}{900 \cdot 10^{-9}}$   
 $= 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

soit  $E_{\text{photon} \textcircled{2}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 1,4 \text{ eV}$

- \* conclusion :
- $\lambda_{\text{max} \textcircled{1}}$  correspond à 1 transition d'1  $e^- \downarrow$  d'une OM nm limite à  $-15 \text{ eV}$  vers 1 OM  $\pi^*_d$  (état énergétique proche de  $2 \text{ eV}$ )
  - $\lambda_{\text{max} \textcircled{2}}$  correspondrait à 1 transition d'1  $e^- \uparrow$  d'une OM  $\pi^*_d$  vers l'OM  $\psi^*_2$  ou  $\psi^*_3$ .

- \* pour  $V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  : on enlève 1  $e^-$  d'une OM  $\pi^*_d$  par rapport à  $V(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Cela ne change rien qualitativement aux transitions.

Cependant, l'énergie des DA ns et  $(n-1)d$  de  $V^{3+}$  sera  $\oplus$  faible car les  $e^-$  de valence sont  $\oplus$  écartés  $\Rightarrow$  meilleure combinaison des orbitales du métal avec celles du ligand.  
 $\Rightarrow$  les OM  $\pi^*_d$ ,  $\psi^*_2$  et  $\psi^*_3$  sont davantage déstabilisés

- $\Rightarrow$  la transition  $\lambda_{\text{max} \textcircled{1}}$  nécessite 1 énergie  $\oplus$  grande, donc  $\lambda_{\text{max} \textcircled{1}}$   $\oplus$  faible, ce que l'on observe bien sur les spectres ( $\lambda_{\text{max} \textcircled{1}} = 400 \text{ nm}$  pour  $V^{3+}$ )
- pour  $\lambda_{\text{max} \textcircled{2}}$  on ne peut pas conclure car à la fois les OM  $\pi^*_d$  et  $\psi^*_2$  (ou  $\psi^*_3$ ) sont affectés.

Q23) \* Beer-Lambert  $\Rightarrow A = \epsilon_{V^{2+}} l [V^{2+}] + \epsilon_{V^{3+}} l [V^{3+}]$

\* si SOC = 0  $\Rightarrow \frac{[V^{2+}]}{[V^{2+}] + [V^{3+}]} = 0 \Rightarrow \begin{cases} [V^{2+}] = 0 \\ [V^{3+}] = c_0 \end{cases}$

$\Rightarrow A_0 = \epsilon_{V^{3+}} l c_0$

\* si SOC = 1  $\Rightarrow [V^{3+}] = 0 \Rightarrow [V^{2+}] = c_0$

$\Rightarrow A_1 = \epsilon_{V^{2+}} l c_0$

Q24) \*  $A = \epsilon_{v^{2+}} l [v^{2+}] + \epsilon_{v^{3+}} l [v^{3+}]$  à 1 état de charge

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{A_1}{c_0} [v^{2+}] + \frac{A_0}{c_0} [v^{3+}]} \quad \text{d'après Q23) (*)}$$

$$* \text{ on } SOC = \frac{[v^{2+}]}{[v^{2+}] + [v^{3+}]} = \frac{[v^{2+}]}{c_0}$$

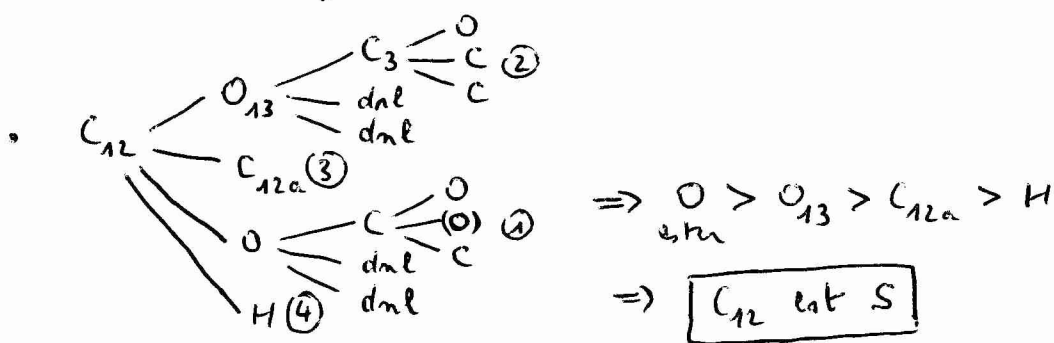
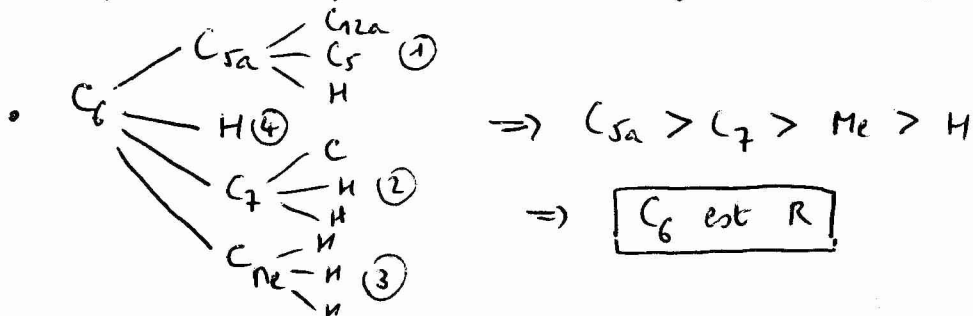
$$\text{et } [v^{3+}] = c_0 - [v^{2+}] = c_0 - c_0 \cdot SOC \\ = (1 - SOC) c_0$$

$$\text{d'où (*) } \Rightarrow A = A_1 \cdot SOC + \frac{A_0}{c_0} \times (1 - SOC) c_0$$

$$\Rightarrow \boxed{A = SOC \cdot (A_1 - A_0) + A_0}$$

Q25) Centres stéréogènes : uniquement des carbones asymétriques  
 ici : C<sub>3</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>12a</sub>  
 ⇒ 7 centres stéréogènes

Q26) D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

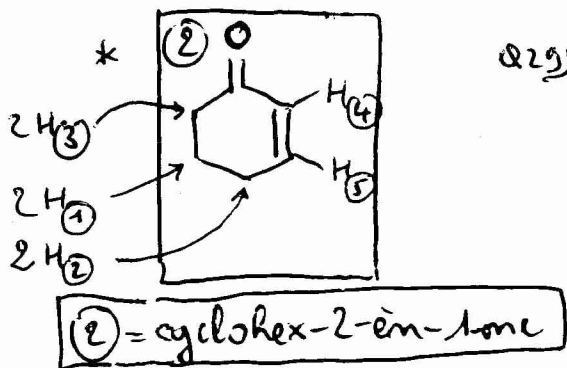


Q27) (+) signifie dextrogyre, qui fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane dans le sens horaire. La mesure est effectuée avec un polarimètre de Laurent qui permet de mesurer le pouvoir rotatoire, qui suit la loi de Biot :  $\alpha = \sum_i [\alpha]_i \cdot l \cdot c_i$

Q28) \* C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O ⇒ NI<sub>(2)</sub> =  $\frac{2 \times 6 + 2 - 8}{2} = 3$

3 insaturations dont 1 C=O, 1 C=C

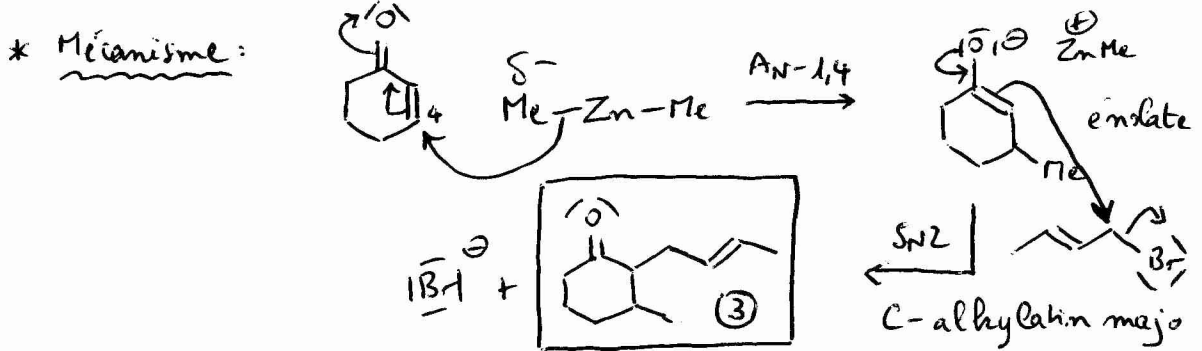
⇒ la dernière insaturation peut être 1 cycle ou une autre double-liaison à priori.



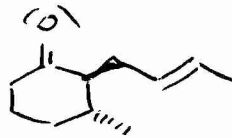
Q29)

signal	δ (ppm)	I	justification
(1)	2-2,04	2H(1)	Couple à 2H(3) et 2H(2) ⇒ m
(2)	2,32-2,38	2H(2)	Couple à 2H(1) et 1H(3) ⇒ m
(3)	2,43	2H(3)	Couple à 2H(1) en <sup>3</sup> J ⇒ t
(4)	6,01	1H(4)	Couple à 1H(5) en <sup>3</sup> J ⇒ d
(5)	7,00	1H(5)	Couple à 1H(4) et 2H(2) ⇒ dt

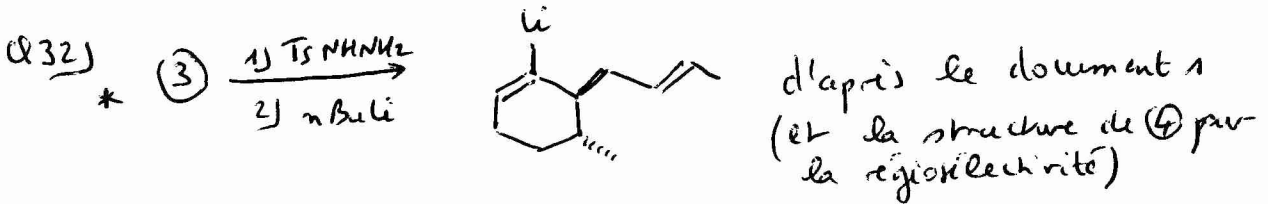
Q30) \* L'α-énone (2) est électrophile ⇒ interagit grâce à sa BV. Sa BV est ⊕ développée sur C<sub>4</sub> (⊕ gros coef = 0,66) ⇒ Me<sub>2</sub>Zn attaque plus rapidement C<sub>4</sub> car le recouvrement entre la HO de Me<sub>2</sub>Zn et la BV (2) sera meilleur ⇒ A<sub>N</sub>-1,4 favorisée!



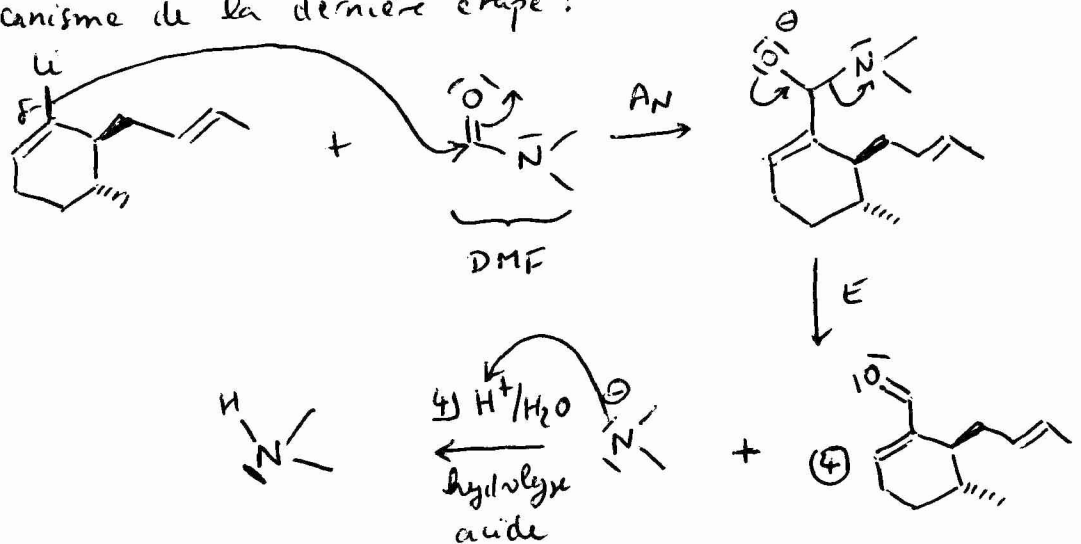
Q31) On obtient majoritairement le stéréoisomère de (3) suivant (d'après la structure de (4)):



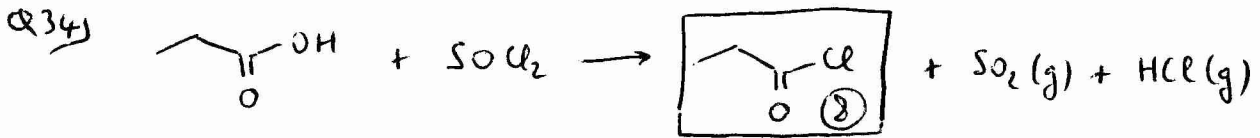
ce qui est dû à l'utilisation d'un complexe entre le Cu<sup>2+</sup> et le ligand L\* chiral ⇒ le complexe catalyse la réaction et favorise la formation d'un stéréoisomère car il est chiral (synthèse asymétrique, stéréosélective et énantiosélective ii).



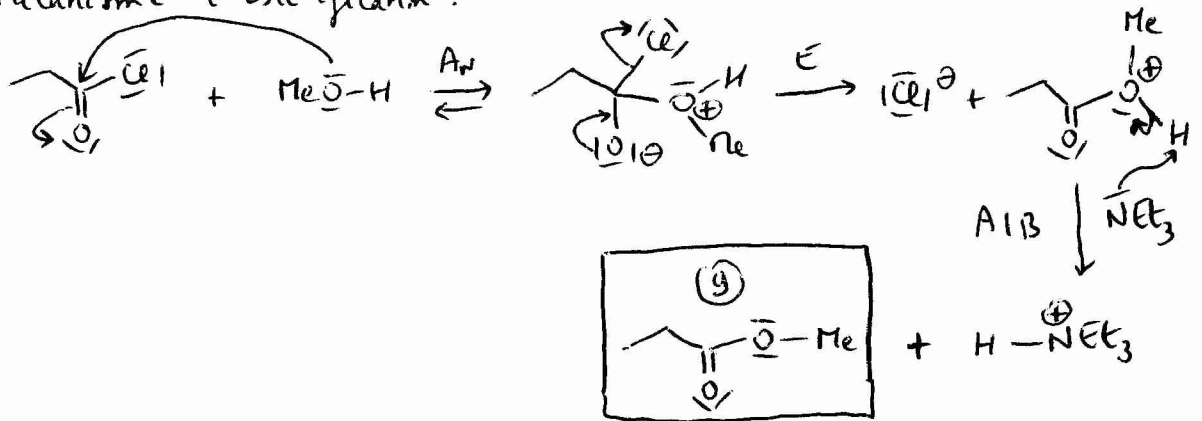
\* Mécanisme de la dernière étape:



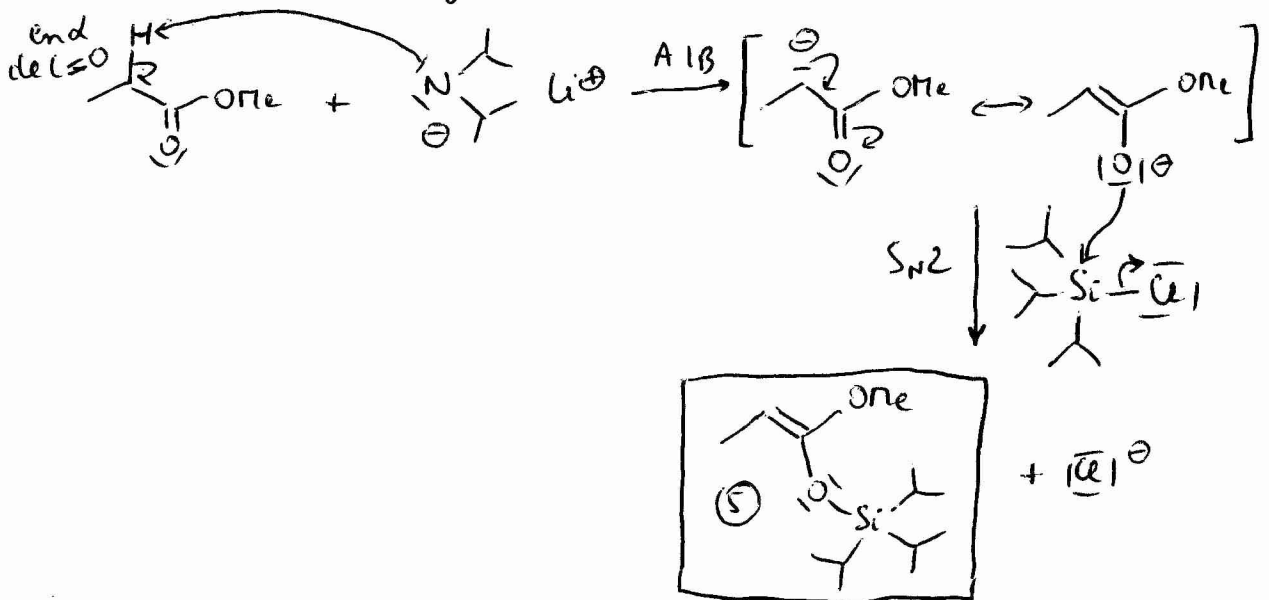
Q33]  $n\text{Bu-Li}$  et l'intermédiaire  $R-\overset{\text{Li}}{\text{C}}=R'$  sont des organolithiens possédant des propriétés de base forte ( $pK_A \approx 50$ ). Un solvant protique (acide) réagit avec ces 2 organolithiens, d'où l'utilisation d'un solvant aprotique dans les 2 dernières étapes de synthèse de ④.



Q35] Mécanisme d'estérification:

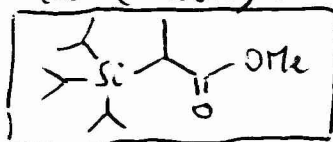


Q36] Mécanisme d'O-alkylation de l'énolate issu de ⑨:



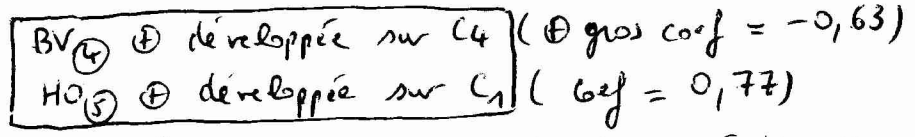
Q37] CCC(=O)OSi alcène (E) a pris le  $\oplus$  stable car le  $\ominus$  encombré

Q38] on aurait aussi pu former le stéréoisomère (Z) de ⑤ et le produit de C-alkylation de l'énolate:

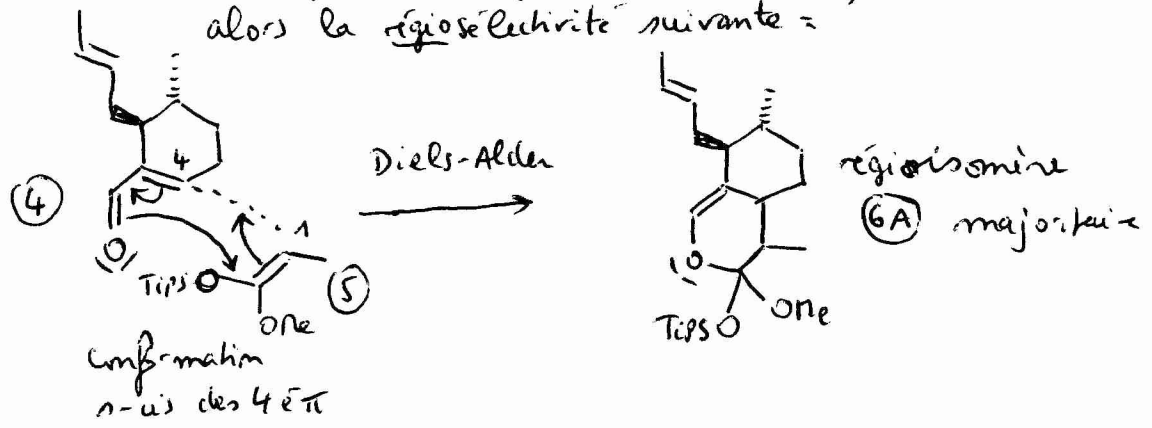


Q35) ⑥ peut être obtenu par réaction de Diels-Alder entre l'd-énone ④, jouant le rôle de diène, et ⑤ (dienophile).

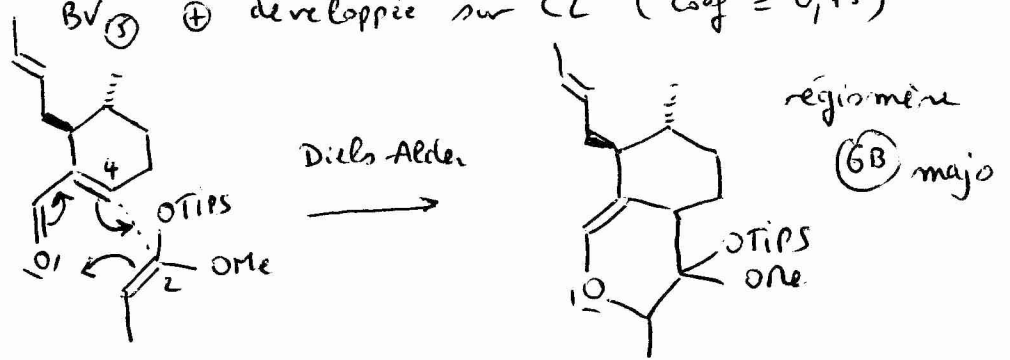
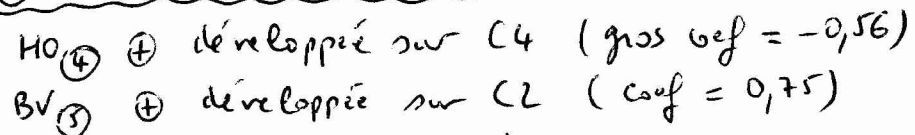
\* si BV④ se combine avec HO⑤ :



⇒ meilleur recouvrement et donc réaction ⊕ rapide si C4 de ④ réagit avec C1 de ⑤ ; on observe alors la régiosélectivité suivante :

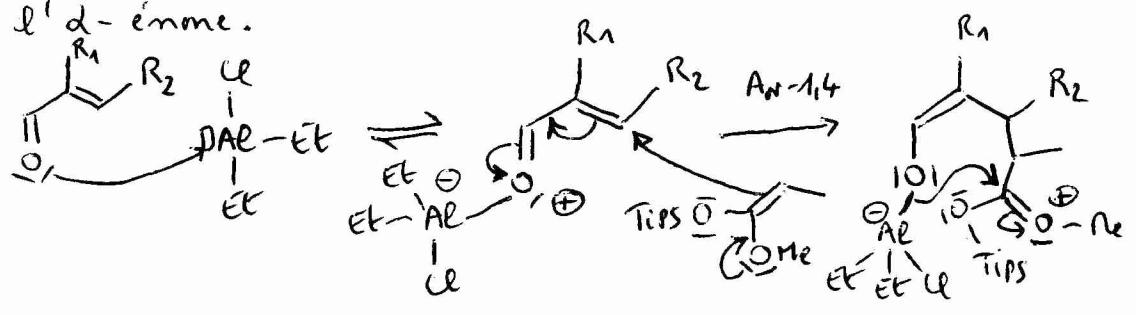


\* si HO④ se combine avec BV⑤ : de même



Q40) Expérimentalement ⑥ = ⑥A obtenu par combinaison entre la BV de l'd-énone ④ et la HO de ⑤. Mécanisme concerté formant ⑥ = ⑥A = cf. question Q39).

Q41) L'acide de Lewis permet d'activer l'électrophilie de l'd-énone.





Q45] Les 2 carbones de l'alcène de ⑥ peuvent a priori être oxydés, d'où l'autre régioisomère possible :

