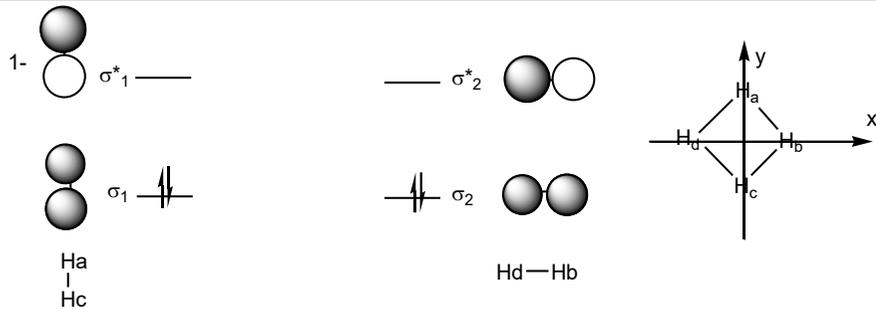


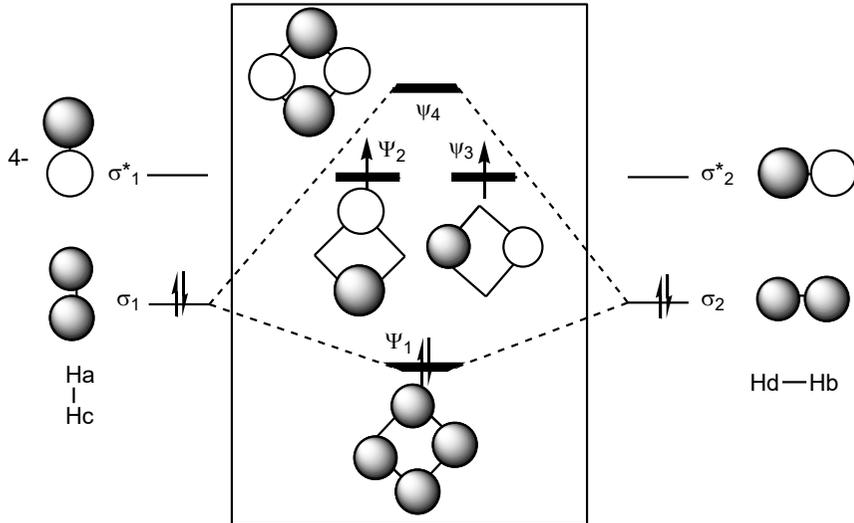
Ex 2 :



2-

	σ_1	σ_1^*	σ_2	σ_2^*
xOz	S	A	S	S
yOz	S	S	S	A

3- il y a interaction uniquement entre σ_1 et σ_2 . Les antilientes n'interagissent pas et restent donc invariables.



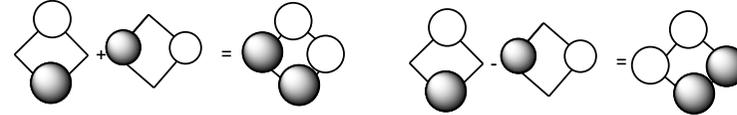
5-

OM	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
caractère	L, σ	nl	nl	Al, σ

6- H₄ est paramagnétique, car elle possède 2 e- célibataires.

Configuration électronique : $\Psi_1^2 \Psi_2^1 \Psi_3^1$

7- les 2 diagrammes sont équivalents Ψ_1 et Ψ_4 sont identiques (rotation à 45°). Ψ_2 et Ψ_3 correspondent aux combinaisons linéaires $k(\Psi_2 + \Psi_3)$ et $k'(\Psi_2 - \Psi_3)$. Comme les OM $\Psi_2 + \Psi_3$ sont dégénérées, leurs CL $\Psi_2 + \Psi_3$ restent dégénérées.



Ex 2 : CCP PC 2016

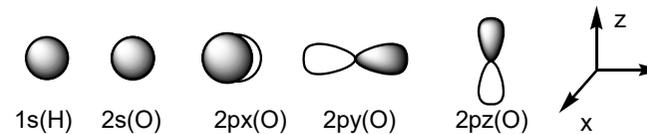
8. O : $1s^2 2s^2 2p^4$, H : $1s^1$

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

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

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

9. Allure des OA :



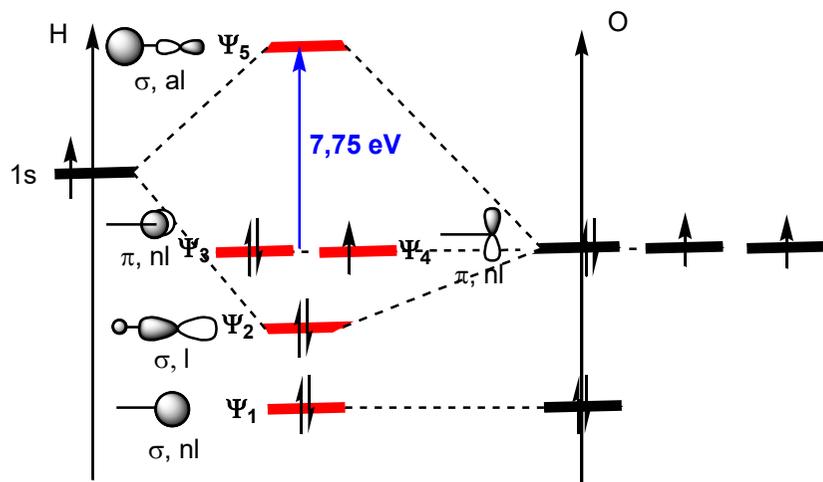
La combinaison des OA n'est possible que si :

- 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 décorrélé).

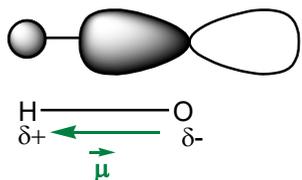
☛☛☛ L'énoncé impose que l'axe internucléaire soit y (et non comme d'habitude z...)

10. Configuration : $\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2 \Psi_4^1$, avec Ψ_1 l'OM n° i



11. 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 $2p_y(O)$.

Allure de Ψ_2 :



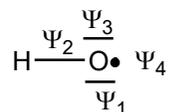
Donc la molécule est bien polarisée avec O δ^- (plus grande probabilité de trouver l'e- sur le O) et H δ^+ .

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

$$12. i = \frac{ne^-(\text{liant}) - ne^-(\text{anti-liant})}{2} = \frac{2-0}{2} = 1 = i$$

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

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



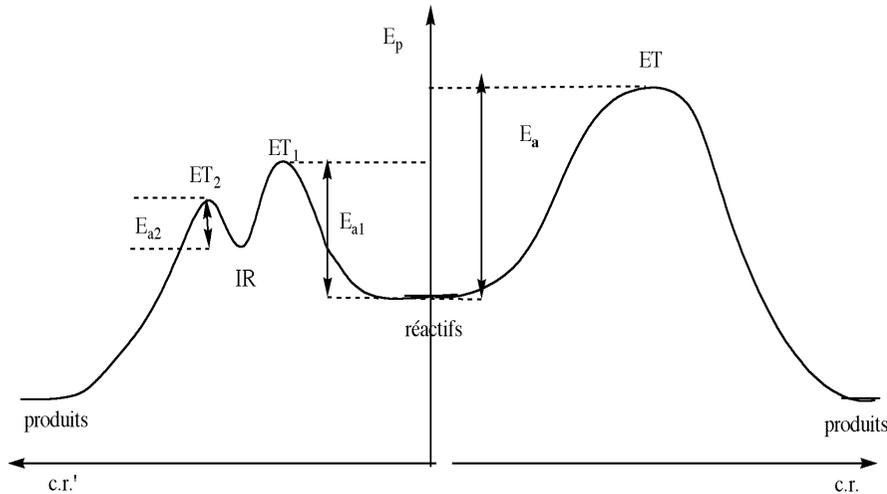
14. La transition correspond au passage d'1 e- du niveau $\Psi_{3,4}$ vers Ψ_5 (cf. graphe).

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

15. Les radicaux ont tendance à se dimériser pour obtenir une molécule non radicalaire plus stable. Ici : $2 \text{ OH} \bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.
Le décalage de λ est dû à la solvation de HO• en solution aqueuse et donc, en particulier, aux liaisons hydrogène.

16. 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.
17. 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} .

Ex 4 : Centrale PC 2016



Profil réactionnel d'une réaction

23. Sur ce profil, apparaît clairement **l'énergie d'activation** de la réaction à T. La transformation se déroule en une seule étape (un seul état de transition) et ne présente pas d'intermédiaire réactionnel.

L'état énergétique des produits est plus bas que l'état énergétique des réactifs. La réaction est donc favorisée thermodynamiquement.

24. Lorsque la réaction est catalysée, un intermédiaire réactionnel (au moins) apparaît. Le chemin réactionnel est modifié. **Les énergies d'activation de chacune des étapes créées sont inférieures à l'énergie d'activation initiale.** Cependant la thermodynamique donc les énergies des réactifs et produits restent inchangées.

25. La catalyse n'influe pas sur la thermodynamique du système mais accélère la transformation en diminuant l'énergie d'activation du processus.

La catalyse enzymatique présente les mêmes caractéristiques que les autres catalyses. On peut signaler toutefois que les catalyseurs enzymatiques sont très souvent **énantiosélectifs**. On fait souvent l'analogie entre le catalyseur enzymatique et une serrure, spécifique d'un seul substrat

considéré comme une clef. Les conditions de travail sont souvent proches de températures et de pH biologiques (autour de 40 °C et de pH = 7). **Ce sont des conditions douces.**



27. La vitesse initiale de la réaction peut s'écrire :

$$v_0 = - \left. \frac{d[\text{S}]}{dt} \right|_{t=0}$$

Graphiquement, on peut l'obtenir en prenant **l'opposé de la tangente à l'origine** à la courbe de l'évolution temporelle de [S].

28. La vitesse initiale augmente avec la concentration initiale en glucose puis tend vers une limite (tangente horizontale) pour de grandes concentrations initiales. On peut penser que tous les sites actifs de l'enzyme sont occupés.

On retrouve la 3^{ème} caractéristique : pour une concentration totale de l'enzyme $[\text{E}]_0$ et une forte concentration initiale de substrat $[\text{S}]_0$, la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de $[\text{S}]_0$ et atteint une valeur maximale v_{max}

29. On peut appliquer l'AEQS au complexe ES qui reste en concentration quasi-constante et faible pour un temps supérieur à t_{max} (temps pour lequel [ES] est maximale). ES est formé lentement et disparaît rapidement.

30. L'enzyme se trouve soit sous la forme enzyme soit sous forme de complexe activé.

On peut donc écrire à l'instant t :

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

31. On a $[\text{E}]_0 \ll [\text{S}]_0$ donc $[\text{ES}] \ll [\text{S}]_0$.

Si on fait un bilan de matière en substrat $[\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{ES}] + [\text{P}]$, on a $[\text{S}]_0 \approx [\text{S}]$ en début de réaction.

32. La vitesse initiale de la réaction vaut : $v_0 = k_B [\text{ES}]$ d'après le mécanisme réactionnel.

Il faut alors exprimer [ES] en fonction des données du problème.

L'AEQS appliqué à ES donne :

$$k_a [\text{E}][\text{S}] - k'_a [\text{ES}] - k_b [\text{ES}] = 0 \quad \text{Or} \quad [\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$$

$$\text{d'où} \quad k_a ([\text{E}]_0 - [\text{ES}]) \times [\text{S}] - k'_a [\text{ES}] - k_b [\text{ES}] = 0$$

Ainsi :

$$[\text{ES}] = \frac{k_a [\text{E}]_0 [\text{S}]}{(k'_a + k_b) + k_a [\text{S}]}$$

Et

$$v = k_b[ES] = \frac{k_b k_a [E]_0 [S]}{(k'_a + k_b) + k_a [S]} = \frac{k_b [E]_0 [S]}{\frac{(k'_a + k_b)}{k_a} + [S]} = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

avec $v_{\max} = k_b [E]_0$ et $K_m = \frac{(k'_a + k_b)}{k_a}$

33. On retrouve alors les trois caractéristiques principales décrites dans les documents :

- Pour une concentration initiale fixée en substrat : $[S] = [S]_0$, et $v_0 = \frac{k_b [E]_0 [S]_0}{K_m + [S]_0} = C \times [E]_0$. La vitesse initiale est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme.
- Pour une concentration initiale fixée en enzyme et pour une concentration $[S]_0$ faible donnée, alors $K_m \gg [S]$ et v_{\max} est fixée. On a alors $v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_m}$.
- Pour une forte concentration $[S]_0$, $K_m \ll [S]$ on trouve que $v_0 = v_{\max}$.

34. Pour estimer v_{\max} , on utilise sur la figure 2, l'asymptote à la courbe $v_0 = f([\text{glucose}]_0)$.

Lorsque $[\text{glucose}]_0$ tend vers l'infini, alors v_0 tend vers v_{\max} .

On trouve $v_{\max} = 3,8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

35. En reprenant l'expression trouvée en g), il vient :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m + [S]_0}{v_{\max} [S]_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max} [S]_0}$$

La courbe $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ est une droite d'ordonnée à l'origine $1/v_{\max}$.

On trouve $v_{\max} = 5,4 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Le carré du coefficient de corrélation linéaire 0,9988 est proche de 1 et valide le modèle.

Ce résultat est sans doute plus fiable que celui obtenu avec la figure 2. Il n'est pas facile sur cette figure d'évaluer l'asymptote.