

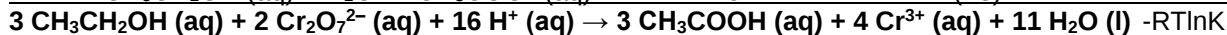
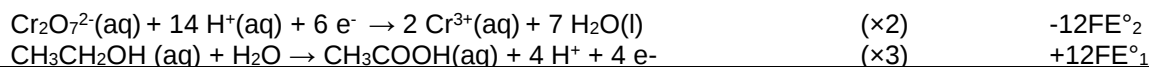
Partie I et II : E3a PC 2025

1. Configuration électronique de l'atome de chrome à l'état fondamental :

Pour l'atome Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$: [Ar] $4s^2 3d^4$

En réalité, Cr : [Ar] $4s^1 3d^5$, car une sous-couche d à demi remplie est très stable.

2.

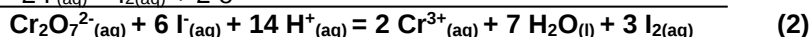
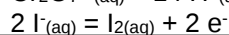
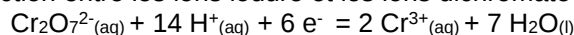


$$\Rightarrow -RT \ln K = 12F(E^\circ_1 - E^\circ_2) \text{ soit } \frac{0.06}{12} \log K = (E^\circ_2 - E^\circ_1) \Rightarrow \log K = \frac{12}{0.06}(E^\circ_2 - E^\circ_1) = \frac{2}{0.01} \times 1.29 = 200 \times 1.29 = 258$$

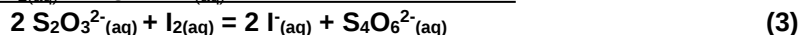
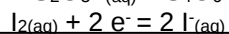
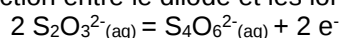
$K_1 = 10^{258} \gg 10^4$ la réaction est bien quantitative !!!

3.

La réaction entre les ions iodure et les ions dichromate restants :



La réaction entre le diiode et les ions thiosulfate :



4.

$$\text{D'après (1)} : \frac{n(\text{ol})}{3} \Big|_{\text{distillat}} = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \Big|_{\text{ayant réagit par 1}} = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \Big|_0 - \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \Big|_{\text{restant}}$$

$$\text{D'après (2)} : \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{1} \Big|_{\text{restant}} = \frac{n(\text{I}_2)}{3} \Big|_{\text{formé par 2}}$$

$$\text{D'après (3)} : \frac{n(\text{I}_2)}{1} \Big|_{\text{formé par 2}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \Big|_{\text{eq}}$$

$$\text{D'où } \frac{n(\text{ol})}{3} \Big|_{\text{distillat}} = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \Big|_0 - \frac{n(\text{I}_2)}{6} \Big|_{\text{formé par 2}} = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \Big|_0 - \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{12} \Big|_{\text{eq}}$$

$$\text{Soit } C_{\text{distillat}} V_1 = 3 \times \left(\frac{C_2 V_2}{2} - \frac{C V_{\text{eq}}}{12} \right) \text{ et enfin } C_{\text{distillat}} = \frac{6 C_2 V_2 - C V_{\text{eq}}}{4 V_1}$$

5. Et on a eu un facteur de dilution car les V_{sang} ont formé les $V_{\text{distillat}}$, donc $C_{\text{sang}} V_{\text{sang}} = V_{\text{distillat}} C_{\text{distillat}}$

$$\Rightarrow C_{\text{sang}} = \frac{V_{\text{distillat}}}{V_{\text{sang}}} \frac{6 C_2 V_2 - C V_{\text{eq}}}{4 V_1} = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

On calcule la concentration massique : $M_{\text{éthOH}} = 12.0 \times 2 + 1.0 \times 6 + 16.0 \times 1 = 46.0 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\Rightarrow C_{\text{sang, mass}} = 0.812 \text{ g/L}$$

$\Rightarrow$ Impossible de conduire, on dépasse la dose légale !

6. Formule brute de la monensine sous la forme : $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

$$\% \text{ C} = \frac{12x}{M} \cdot 100 \text{ soit } 0,6447 = \frac{12x}{670,8} \text{ donc } x = 36$$

$$\% \text{ H} = \frac{y}{M} \cdot 100 \text{ soit } 0,0927 = \frac{y}{670,8} \text{ donc } y = 62$$

$$\% \text{ O} = \frac{16z}{M} \cdot 100 \text{ soit } 0,2626 = \frac{16z}{670,8} \text{ donc } z = 11$$

La formule brute de la monensine est $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$.

Rmq : on peut vérifier partiellement leurs calculs en comptant le nombre d'atomes d'oxygène sur la formule topologique et le nombre d'insaturation $n_i = (2 \times 36 + 2 - 62)/2 = 6$: 5 cycles + 1 liaison π (C=O)

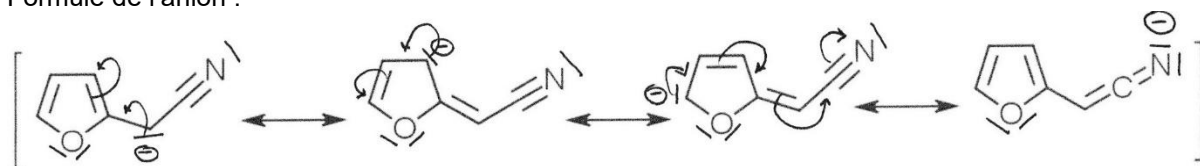
7. groupe 1 : acide carboxylique ; groupe 2 : acétal ; groupe 3 : alcool (I)

8. La monensine est **non superposable à son image** par un miroir plan : en effet, elle possède 17 atomes de carbone asymétriques non identiquement substitués et en conséquence, elle n'a pas d'élément de symétrie de type plan de symétrie. Ainsi, la monensine est une molécule **chirale**.

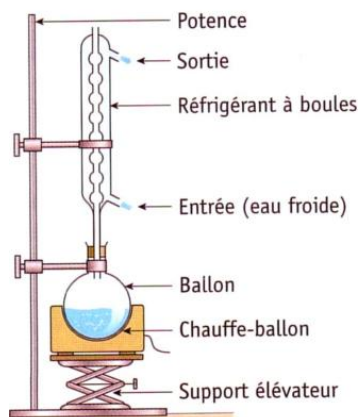
La monensine possède $2^{17} - 1$ stéréoisomères de configuration soit **131071** stéréoisomères de configuration.

9. L'anion est obtenu par déprotonation sur l'atome de carbone en α du groupe CN.

Formule de l'anion :

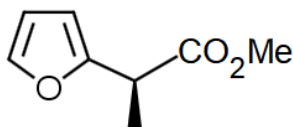
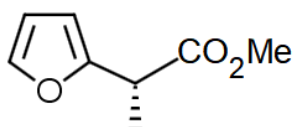


10. Il s'agit de représenter un montage à reflux comportant un réfrigérant à eau :



Un tel dispositif permet de condenser les vapeurs afin d'éviter toute perte de **matière** au cours de la transformation, tout en chauffant à une température proche de la température d'ébullition du solvant, ce chauffage permettant d'augmenter la **vitesse** et de favoriser les **réactions endothermiques** de la réaction.

11. La transformation mène à deux énantiomères et le but de la résolution chirale est de les séparer afin d'isoler le produit **A** d'intérêt.



A : produit d'intérêt (à isoler) Énantiomère de **A** non souhaité

La résolution chirale consiste en la **réaction renversible** du mélange racémique **avec un composé énantiomériquement pur**. On forme alors des **diastéréoisomères séparables** puisqu'ayant des propriétés physiques différentes. Une fois séparés, on renverse la réaction pour régénérer les énantiomères séparés.

12. Pour obtenir le produit **B** à partir du produit **A**, il faut réduire la fonction ester $-CO_2Me$ en fonction aldéhyde $-CHO$. Pour cela, on propose la séquence suivante :

- **réduction** de la fonction $-CO_2Me$ en fonction alcool primaire $-CH_2OH$ dans les conditions opératoires suivantes :

- 1) $LiAlH_4$ dans un solvant aprotique
- 2) Hydrolyse acide : H_3O^+ , H_2O

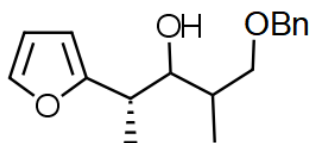
- **oxydation ménagée** de la fonction alcool $-CH_2OH$ en aldéhyde $-CHO$ à l'aide du réactif de Sarett : CrO_3 dans la pyridine (conditions opératoires indiquées dans le Document 3).

Rmq : alternativement, on peut proposer une réduction ménagée à l'aide du DIBALH à basse température.

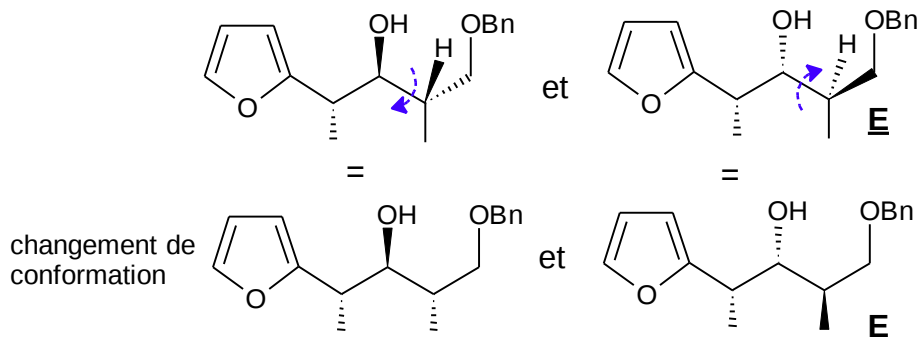
13. $NaBH_4$ est un hydruure **doux** permettant la réduction **sélective** des cétones et des aldéhydes : il **ne peut pas être employé** pour réduire un ester.

14. L'hydroboration est sous **contrôle stérique** : l'atome de bore qui est volumineux se fixe sur l'atome de carbone de la $C=C$ le moins encombré lors de l'hydroboration. Après l'hydrolyse oxydante, le groupe hydroxyle se trouve ainsi positionné sur l'atome de carbone de la $C=C$ le moins substitué.

Formule plane du composé **E** :



La réaction étant diastéréospécifique : syn-addition de H et OH, on n'obtient que les 2 diastéréoisomères suivants :

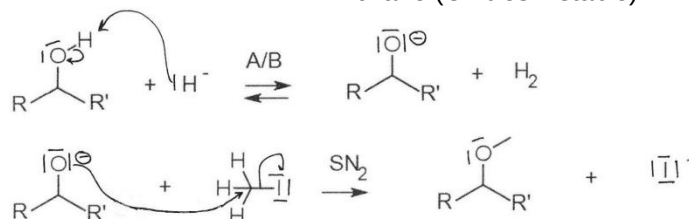


Rmq : on retrouve la structure de **E** grâce à la structure de **E**.

DS6 CCINP Correction

15. La transformation $\underline{\text{E}} \rightarrow \underline{\text{F}}$ est une synthèse de Williamson. Le mécanisme est une $\text{S}_{\text{N}}2$, l'atome de carbone fonctionnel de l'iodoalcane Mel étant nul (C+ très instable).

Soit $\underline{\text{E}} = \text{R-CHOH-R}'$



16. LiAlH_4 est un hydrure, la transformation $\underline{\text{H}} \rightarrow \underline{\text{I}}$ est donc une **réduction**. On peut le confirmer en déterminant la variation du nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel concerné par la transformation dans les composés $\underline{\text{H}}$ (équivalent HCOOH) et $\underline{\text{I}}$ (équivalent à CH_3OH):

n.o(C) dans $\underline{\text{H}} = + \text{II}$; n.o(C) dans $\underline{\text{I}} = - \text{II} \Rightarrow \Delta \text{n.o(C)} = -\text{IV}$, le n.o(C) $\searrow \Rightarrow$ **réduction**

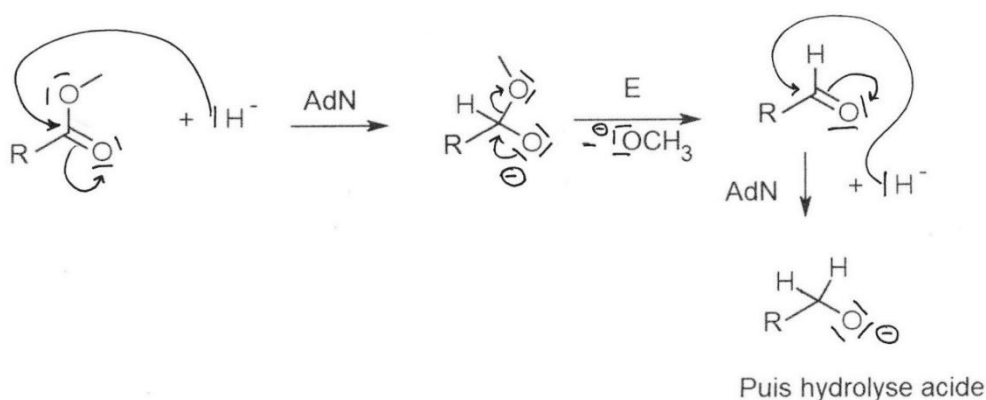
Ou

En écrivant la $\frac{1}{2}$ équation :

$\text{RCOOMe} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{MeOH} \Rightarrow$ **réduction**

17. Soit $\underline{\text{H}} = \text{R-CO}_2\text{Me}$.

Mécanisme simplifié en assimilant LiAlH_4 à un ion hydrure H^- :



18. Les deux fonctions alcools n'ont pas la même classe.

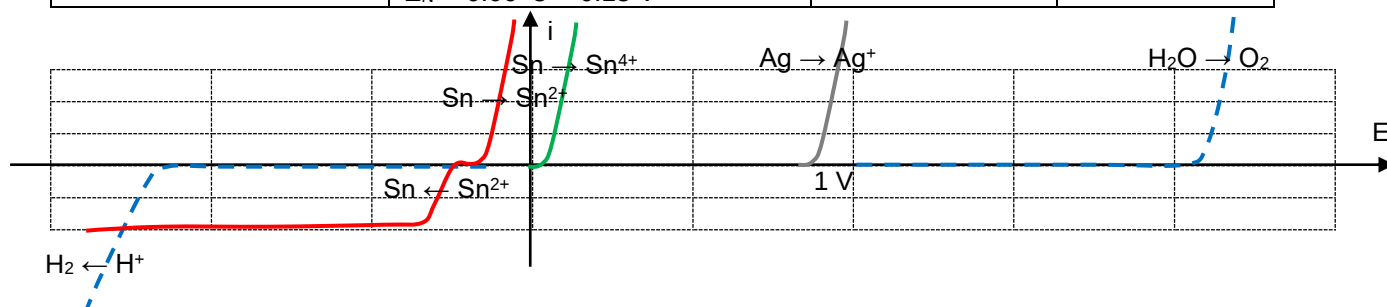
L'alcool primaire situé en bout de chaîne est **plus dégagé stériquement** donc plus **nucléophile** : c'est celui-ci qui est protégé en premier lieu lors de l'étape 1. par action de MOMBr où la S_{N} n'est pas précédée d'une activation nucléophile.

L'autre alcool est secondaire est protégé en second lieu lors de l'étape 2. par action de BnBr après activation nucléophile.

Partie III : ESI remanié

19. Pour tracer les courbes i-E, il faut connaître E_{N} , si le couple est rapide ou lent donc les η^0 et s'il y a un palier de saturation.

A l'anode Sn/Ag	E_{N}	Rapide/lent η^0	Palier de diffusion
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{e}^-$	$E_{\text{N}} = 0.80 + 0.06 \log[\text{Ag}^+] < 0.80 \text{V}$	Rapide	NON
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E_{\text{N}} = -0.14 + 0.03 \times 2 = -0.20 \text{V}$	Rapide	NON
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4 \text{e}^-$	$E_{\text{N}} = 0.005 + 0.015 \log[\text{Sn}^{4+}] < 0.005 \text{V}$	A priori rapide	NON
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_{\text{N}} = 1.23 - 0.06 \times 3 = 1.05 \text{V}$	Lent +1V	NON
A la cathode Sn pur			
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	$E_{\text{N}} = -0.14 + 0.03 \times 2 = -0.20 \text{V}$	rapide	OUI
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E_{\text{N}} = -0.06 \times 3 = -0.18 \text{V}$	Lent -1V	NON



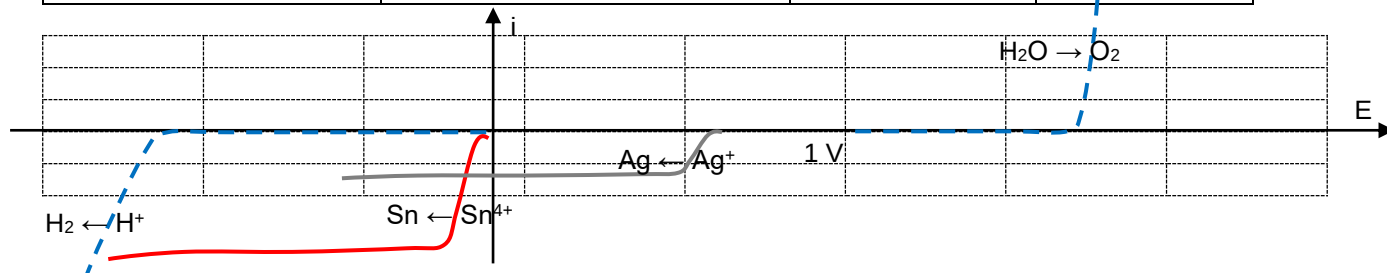
L'électrolyse la plus simple est celle d'oxydation de Sn et de réduction de Sn^{2+} :

$\text{Sn}_{\text{impur}} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Sn}_{\text{pur}}$. La tension **minimale à appliquer est donc 0V**, le couple étant rapide, si on néglige la chute ohmique.

La réaction de fonctionnement montre que l'étain impur de l'anode va s'oxyder pour former de l'étain pur sur la cathode, **l'anode va alors se désagréger**, tout en laissant la quantité d'étain constante d'où le nom d'anode soluble. L'argent n'est pas oxydé tant que la tension reste assez faible. Lorsque l'anode se désagrége **les grains d'argent intacts** vont se disloquer de la matrice d'étain et **tomber au fond de l'électrolyseur**.

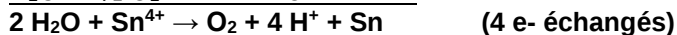
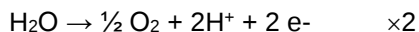
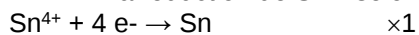
20. Idem

A l'anode aluminium	E_N	Rapide/lent η°	Palier de diffusion
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_N = 1.23 - 0.06 \times 3 = 1.05 \text{ V}$	Lent +0.70V	NON
A la cathode Pb pur			
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	$E_N = 0.005 + 0.015 \times -1 = -0.010 \text{ V}$	rapide	OUI
$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	$E_N = 0.80 + 0.06 \times -3 = 0.62 \text{ V}$	rapide	OUI
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E_N = -0.06 \times 3 = -0.18 \text{ V}$	Lent -1V	NON



L'électrolyse la plus simple est celle de **réduction de Ag^+ et d'oxydation de H_2O** , et non celle voulue, cad la réduction de Sn^{4+} , il est donc nécessaire d'éliminer Ag^+ au préalable. Par exemple en faisant une cémentation. Pour réussir cette cémentation, il faut utiliser un métal dont le potentiel est plus faible que Ag^+ par exemple Sn.

21. Si on élimine les Ag^+ par cémentation, alors l'électrolyse la plus simple devient l'oxydation de H_2O et la réduction de Sn^{4+} selon :



$$U_{\text{min}} = E_{\text{NA}} - E_{\text{NC}} + \eta^\circ_{\text{A}} - \eta^\circ_{\text{C}} + Ri = 1.05 - (-0.010) + 0.70 - 0 + 1.10 = 2.86 \text{ V}$$

On utilise la loi de faraday, $i = 4F d\xi/dt = 4F \Delta m(\text{Sn}) / (M(\text{Sn}) \Delta t) = jS$

$$\Rightarrow m(\text{Sn}) = j \times S \times M(\text{Sn}) \times \Delta t / (4F) = \frac{400 \times 10^{-4} \times 120 \times 10 \times 60}{4 \times 96500} = 100 \times 10^{-4} \times 120 \times 10 \times 60 \times 10^{-5} = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

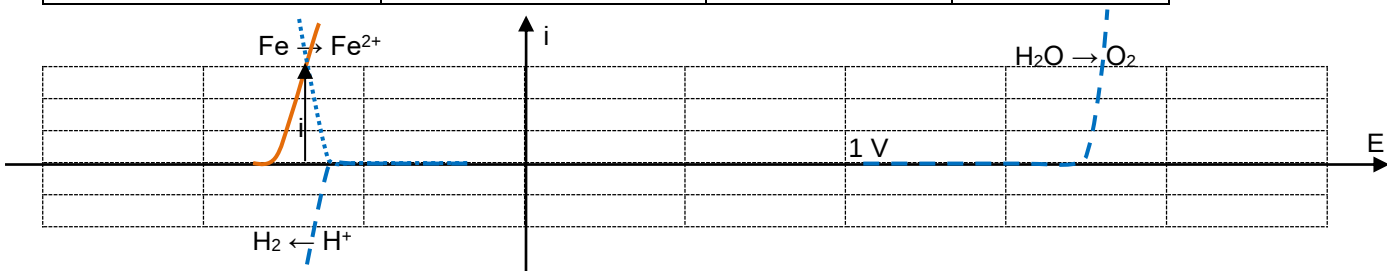
22. On peut étamer une pièce en fer faisant une électrodéposition, cad par électrolyse :

a. soit avec la méthode de l'anode soluble avec une anode en Sn plongeant dans une solution de Sn^{2+} mais en prenant comme cathode la pièce en fer.

b. Soit avec une anode en Al et une cathode en fer plongeant dans une solution de Sn^{4+}

23. On est dans le cas d'une micropile : la boîte de conserve est à la fois le siège de l'oxydation et de la réduction. (on trace $-i_c$ pour trouver le point de fonctionnement tel que $i_a = -i_c$ et $E_a = E_c$)

A l'anode Fer	E_N	Rapide/lent η°	Palier de diffusion
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E_N < -0.44 \text{ V}$	A priori rapide	NON
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_N = 1.23 - 0.06 \times 3 = 1.05 \text{ V}$	Lent pas d'info	NON
A la cathode Fer			
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E_N = -0.06 \times 3 = -0.18 \text{ V}$	Lent -0.4V	NON

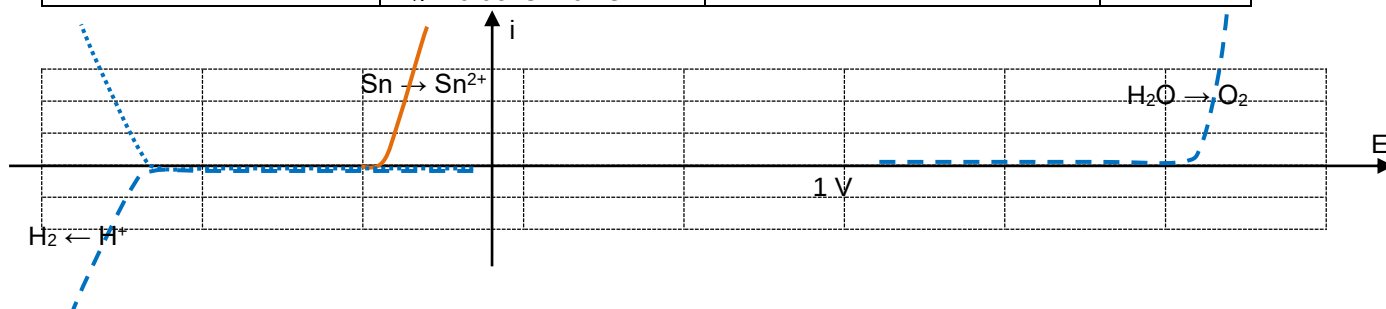


On a donc la réaction $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, il y a formation de H_2 et donc gonflement de la boîte ($i \neq 0 \text{ A}$).

DS6 CCINP Correction

24. Le fer n'est plus en contact avec la solution car il est protégé par une couche d'étain. C'est l'étain qui est en contact avec la solution.

A l'anode	E_N	Rapide/lent η°	Palier de diffusion
$S_N \rightarrow Sn^{2+} + 2 e^-$	$E_N < -0.14 V$	Rapide	NON
$S_N \rightarrow Sn^{4+} + 4 e^-$	$E_N < 0.005 V$	A priori rapide	NON
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$E_N = 1.23 - 0.06 \times 3 = 1.05 V$	Lent 1 V sur Sn Pas d'info sur Fe	NON
A la cathode			
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	$E_N = -0.06 \times 3 = -0.18 V$	Très lent -1 V sur Sn	NON



La corrosion de Sn est bloquée cinétiquement ($i=0A$) car la réduction de H^+ est très lente cinétiquement.

25. De plus l'étain est passivé, car recouvert d'une couche d'oxyde qui le protège.

Partie IV : CCP 2010

26. Hg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$. [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

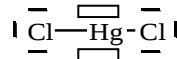
Le mercure possède donc deux électrons de valence : les deux électrons 6s, car toutes les sous-couches de n inférieures sont saturées.

27. Le mercure peut perdre un électron de valence pour former Hg^+ ou les deux électrons de valence pour former Hg^{2+} . $Hg^+ : [Xe] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$. $Hg^{2+} : [Xe] 6s^0 4f^{14} 5d^{10}$.

On enlève d'abord les e- ns en 1^{er} : ceux de n le plus grand (les e- de valence...).

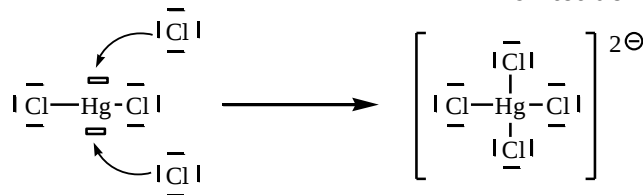
28. Par analogie avec l'atome d'hydrogène qui ne possède qu'un électron de type s, l'ion mercure (I) peut se dimériser en Hg_2^{2+} , de façon à avoir une structure stable, par formation d'une liaison covalente.

29. La molécule possède 16 électrons de valence :



Autour de l'atome central, la géométrie est de type AX_2 . La molécule est linéaire.

30. L'atome de mercure possède deux lacunes électroniques, et peuvent participer à la formation d'orbitales moléculaires. Avec deux ions chlorure on forme l'ion tétrachloromercurate (II) :



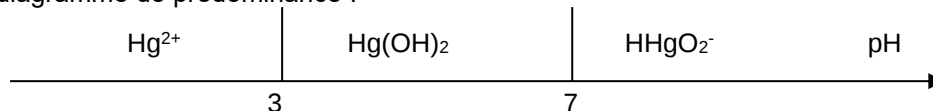
31. L'ion Hg^{2+} prédomine sur $Hg(OH)_2$ si :

$$\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(OH)_2]} > 1 \Rightarrow \frac{K_1}{[HO^-]^2} > 1 \Rightarrow [H_3O^+]^2 > \frac{K_2^2}{K_1} \Rightarrow pH < pK_e - \frac{pK_1}{2} = 3$$

L'ion $HHgO_2^-$ prédomine sur $Hg(OH)_2$ si :

$$\frac{[HHgO_2^-]}{[Hg(OH)_2]} > 1 \Rightarrow \frac{K_2}{[H_3O^+]} > 1 \Rightarrow [H_3O^+] < K_2 \Rightarrow pH > pK_2 = 7$$

D'où le diagramme de prédominance :



32. Il faut prendre en compte toutes les espèces dissoutes du mercure :

$$s = [Hg^{2+}] + [Hg(OH)_2] + [HHgO_2^-]$$

En effet il existe 3 équilibres de dissolution :

- | | |
|--|-----------------------|
| (1) $HgO(s) + 2H_3O^+ \rightarrow Hg^{2+} + 3H_2O$ | $K = 1/K_3$ |
| (2) $HgO(s) + 2H_2O \rightarrow Hg(OH)_2(aq)$ | $K' = K_e^2/K_1K_3$ |
| (3) $HgO(s) + HO^- \rightarrow HHgO_2^-(aq)$ | $K'' = K_eK_2/K_1K_3$ |

DS6 CCINP Correction

33. On pose $h = [H_3O^+]$ et $w = [HO^-]$

- A pH faible, l'espèce prédominante est Hg^{2+} . Alors $s \approx [Hg^{2+}] = Kh^2 = \frac{h^2}{K_3}$ (que l'eq (1))

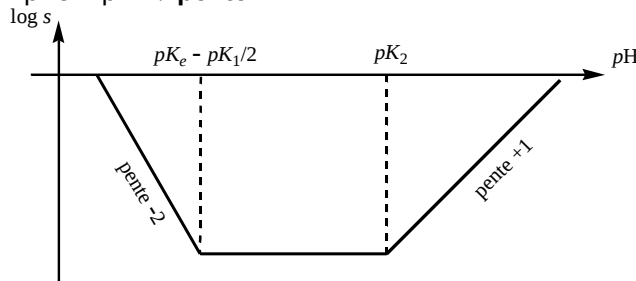
$\Rightarrow \log s = pK_3 - 2pH = 2,3 - 2pH \Rightarrow$ **pente : - 2.**

- A pH intermédiaire, $Hg(OH)_2$ prédomine, et $s \approx [Hg(OH)_2] = K' = \frac{Ke^2}{K_1K_3}$ (que l'eq (2))

$\Rightarrow \log s = -2 pKe + pK_1 + pK_3 \Rightarrow$ **pente nulle.**

- A pH grand, l'espèce prédominante est $HHgO_2^-$ et $s \approx [HHgO_2^-] = K'' \times w = \frac{K_2Ke^2}{K_1K_3h}$ (que l'eq (3))

$\Rightarrow \log s = pK_1 + pK_3 - pK_2 - 2pKe + pH \Rightarrow$ **pente : +1.**



D'une façon générale, l'expression de la solubilité en fonction de h est : $s = \frac{h^2}{K_3} + \frac{Ke^2}{K_1K_3} + \frac{K_2Ke^2}{K_1K_3h}$

34.

espèce	HgO	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg
No(Hg)	+II	+II	+I	0
Domaine	B	A	C	D
Existence E/ Prédominance P	E	P	P	E
Corr/pass/imm	passivation	corrosion	corrosion	immunité

35. Le mercure métallique a un domaine largement commun avec celui de l'eau (situé entre les deux courbes pointillées) ; **Hg(l) est donc thermodynamiquement stable dans l'eau désaérée.** En revanche, à aucun pH son domaine d'existence n'a de partie commune avec celui de $O_{2(g)}$; **le mercure métallique n'est donc thermodynamiquement pas stable dans l'eau aérée**, dans laquelle il est oxydé en Hg(+II) donc en Hg^{2+} si $pH < 1.8$ et en HgO si $pH > 1.8$.

36. Convention 2 bis... concentration totale en ions = C_{tra}

- La frontière A/C correspond au couple rédox Hg^{2+} / Hg_2^{2+} de demi-équation rédox :

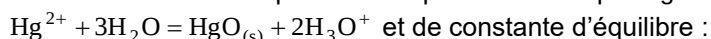
$$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+} \text{ et de potentiel : } E = E_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]} = 0,92 + 0,03 \log \frac{(0,050)^2}{0,050}$$

$$E_{A/C} = 0,92 + 0,03 \log(5,0 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow E_{A/C} = 0,92 + 0,03 \log 5 - 0,06 = 0,92 + 0,03 \times 0,70 - 0,06 = 0,92 + 0,021 - 0,06 = \mathbf{0,88 V = E_{A/C}}$$

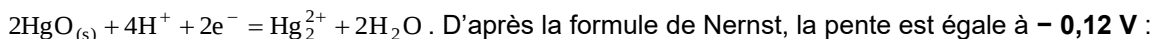
En effet à la frontière $[Hg^{2+}]_{A/C} = [Hg_2^{2+}]_{A/C} = C_{tra}/2 = 0,050 \text{ mol/L}$

- La frontière A/B correspond au couple acido-basique $Hg^{2+} / HgO_{(s)}$ de demi-équation acido-basique :



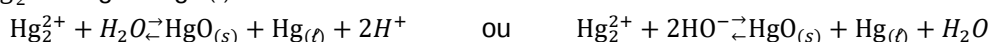
$$K_3 = \frac{[H_3O^+]^2 a_{HgO}}{[Hg^{2+}]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{10^{-1} K_3} = 10^{-1,65} \text{ soit } \mathbf{pH_{A/B} = 1,65}$$

Pour B/C, le couple redox est $HgO_{(s)} / Hg_2^{2+}$ de demi-équation rédox :



$$E = E_{HgO/Hg_2^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{HgO}^2 [H^+]^4}{[Hg_2^{2+}]} = E_{HgO/Hg_2^{2+}}^0 + 0,03 \log \frac{1}{[Hg_2^{2+}]} - 0,12pH$$

37. Au-delà de $pH = 3$, l'ion Hg_2^{2+} n'est plus stable en solution aqueuse, il y a **dismutation** en **HgO** et **Hg²⁺**. L'équation de la réaction s'obtient par combinaison des demi-équations rédox des couples Hg^{2+} / Hg_2^{2+} et $Hg^{2+} / HgO_{(s)}$:

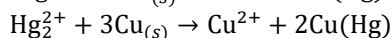
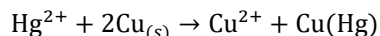


38. On acidifie la solution pour plusieurs raisons : d'une part **éviter la précipitation** de l'oxyde de mercure **HgO_(s)**, d'autre part, les **ions du mercure sont plus oxydants à pH faible**, or dans la réaction, ils oxydent le cuivre.

39. Pour le couple $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$, de demi-équation rédox $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$, et en gardant les conventions de tracé du diagramme, le potentiel est :

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log 0,1 = 0,34 - 0,03 = 0,31 \text{ V}$$

Le domaine d'existence de $\text{Cu}_{(s)}$ se trouve donc en-dessous d'une droite horizontale d'équation $E = 0,31 \text{ V}$. Ce domaine est disjoint de ceux des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} à tout pH. Les réactions d'oxydation du cuivre par **les deux ions du mercure** sont donc thermodynamiquement favorables. En se rappelant qu'il se forme un amalgame, les équations-bilan sont :



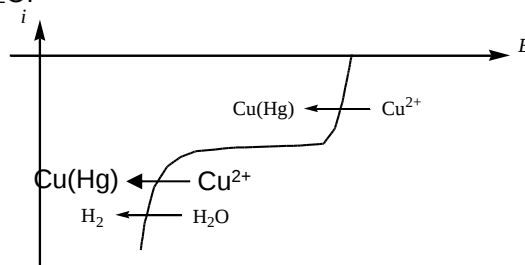
40. Les espèces acido-basiques de l'acide sulfurique étant électro-inactives, la seule espèce oxydable dans le milieu réactionnel est l'eau : $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

La courbe correspondante ne présente pas de palier de diffusion, car l'eau étant le solvant est en quantité illimitée et en permanence présente au contact de l'anode. La diffusion n'est donc jamais l'ECD.

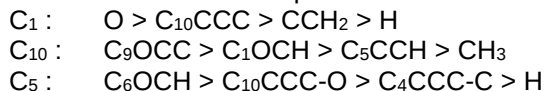
41. De même, la seule espèce réductible est l'eau : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. La courbe **CD** ne présente pas de palier pour la même raison que précédemment, les H^+ étant générés par le solvant (autoprotolyse).

42. En présence d'ions Cu^{2+} , les deux espèces réductibles sont Cu^{2+} et l'eau. L'ion Cu^{2+} est réduit plus facilement car il est meilleur oxydant que l'eau ($E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E_N(\text{H}^+/\text{H}_2)$, de plus la réduction de H^+ est lente sur le mercure). En conséquence, on observe d'abord la réduction de cet ion. Comme c'est un soluté NON issu du solvant, il est en quantité limitée, on observe un palier de diffusion, dû au fait que la réaction (donc les échanges d'électrons) ne peut pas se faire plus vite que les ions n'arrivent à l'électrode ; le **courant est donc limité par le phénomène de diffusion**.

Pour des potentiels plus bas, la réduction de l'eau devient également possible, et on superpose à la courbe de réduction de Cu^{2+} celle de H_2O .

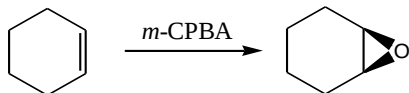


43. La forskoline 1 possède 8 carbones asymétriques.



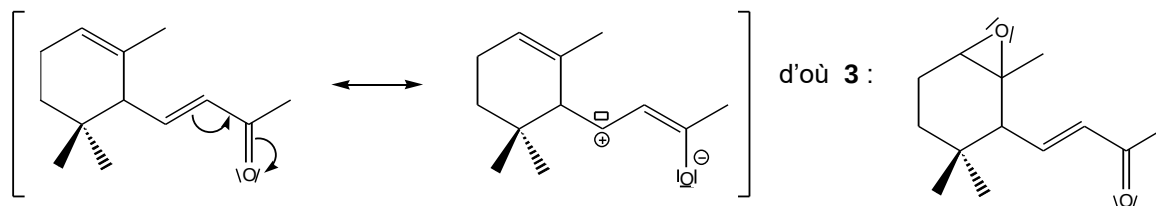
C₁ est S
 C₁₀ est R
 C₅ est S

44.



La fonction formée est un **époxide**.

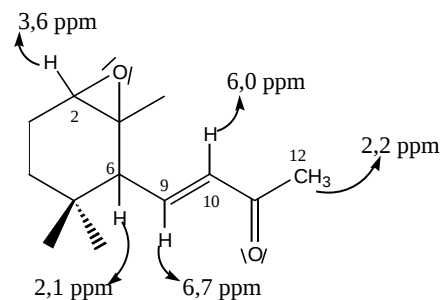
45. En tant qu'électrophile, le m-CPBA agit sur la double liaison la plus nucléophile, c'est à dire sur la double liaison non conjuguée. L'écriture des formes mésomères montre un appauvrissement du caractère nucléophile de la double liaison conjuguée :



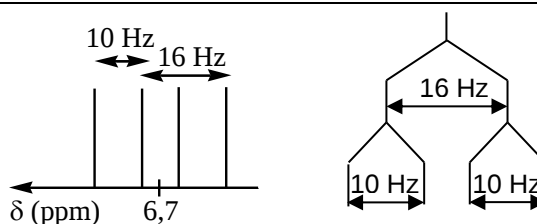
46. Spectre IR : $\sigma = 2960 \text{ cm}^{-1}$: liaisons C-H
 $\sigma = 1680 \text{ cm}^{-1}$: liaison C=O conjuguée
 $\sigma = 1630 \text{ cm}^{-1}$: liaison C=C conjuguée
 $\sigma = 1220 \text{ cm}^{-1}$: liaison C-O-C

Spectre RMN :

- $\delta = 2,1 \text{ ppm}$: 1H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_6$: doublet car $\underline{\text{H}}\text{-C}_6$ est couplé à un H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_9$
 $\delta = 2,2 \text{ ppm}$: 3H : $\text{C}_{12}\underline{\text{H}}_3$: singulet car ces 3H n'ont pas de H voisins
 $\delta = 3,6 \text{ ppm}$: 1H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_2$: triplet car $\underline{\text{H}}\text{-C}_2$ est couplé à 2 H : $\underline{\text{H}}_2\text{-C}_3$
 $\delta = 6,0 \text{ ppm}$: 1H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_{10}$: doublet car $\underline{\text{H}}\text{-C}_{10}$ est couplé à un H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_9$
 $\delta = 6,7 \text{ ppm}$: 1H : $\underline{\text{H}}\text{-C}_9$

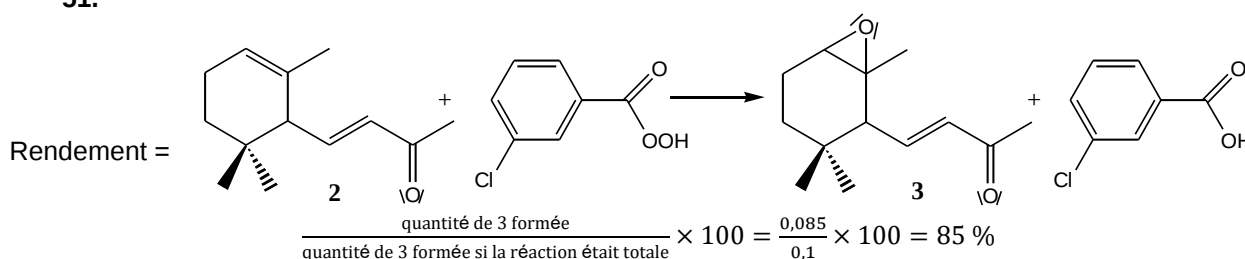


47. Le signal à $\delta = 6,7$ ppm est un doublet de doublet avec $J(H_6-H_9) = 10$ Hz et $J(H_{10}-H_9) = 16$ Hz.



48. La CCM permet la séparation de composés grâce à leurs différences de vitesse de migration sur une couche de silice ou d'alumine, cad grâce à la différence d'affinité des composés avec la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire (plaque adsorbante, polaire protique). Les produits à chromatographier sont déposés à l'aide d'un capillaire sur une plaque de silice sur la ligne des dépôts. La plaque est ensuite déposée dans une cuve saturée en éluant. Après élution, on indique le front de l'éluant. Enfin la plaque est développée à la lumière UV, au diode ou à l'aide d'un oxydant... Chaque produit peut alors être caractérisé par son rapport frontal.
49. Le lavage du solide au dichlorométhane permet de récupérer le composé **3** emprisonné dans le solide.
50. Le lavage des phases organiques avec HCO_3^- permet d'éliminer les restes d'acide *m*-chlorobenzoïque et de *m*-CPBA. Le dioxyde de carbone est susceptible de se former selon :
- $$HCO_3^- + AH = CO_2 + H_2O + A^-$$

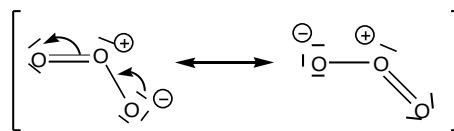
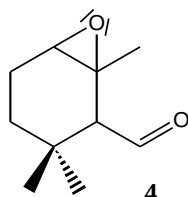
51.



Le réactif limitant est l' α -ionone 2.

52.

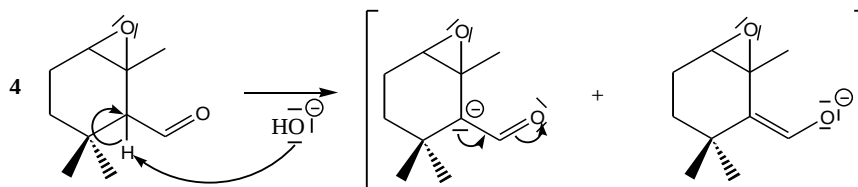
53.



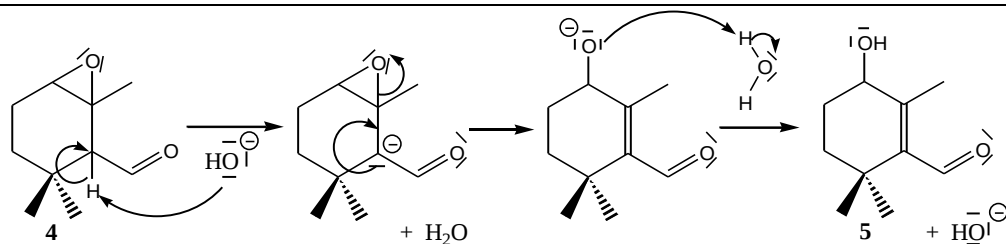
L'ozone est coudée (type AX_2E_1 en VSEPR).

54. D'après le th. de Fukui, l'interaction principale est celle qui s'exerce entre le couple HO-BV le plus proche en énergie, soit entre la BV de **3** et la HO de l'ozone.

55. L'hydrogène le plus acide de **4** est celui qui est porté par le carbone en α de la fonction $-CHO$. La base conjuguée de **4** est stabilisée par délocalisation du doublet non liant selon :



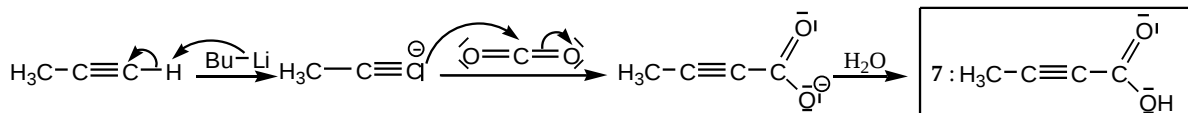
Mécanisme de formation de **5** :



56. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{BuLi} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi} + \text{BuH(g)}$ réaction A/B (utiliser la donnée de pKa)

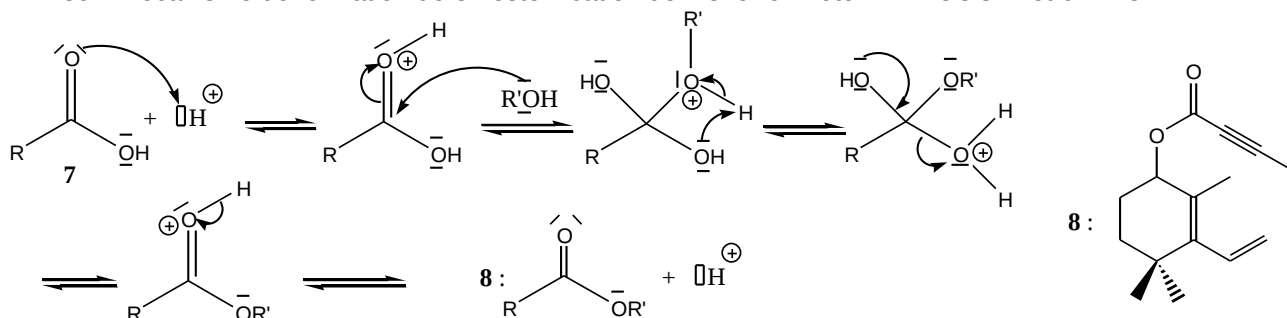
$K \approx 10^{15,35} \Rightarrow$ quantitative

57.



58. La solution de butyllithium doit être manipulée dans des conditions aprotiques donc en particulier anhydres (comme les organomagnésiens)

59. Mécanisme de formation de **8** : estérification de Fisher on note : **7** : RCOOH et **6** : R'OH



60. L'APTS est un **acide fort**. Il apporte les protons nécessaires à l'estérification par activation de l'électrophilie du C de l'AC. Il a l'avantage **d'être solide et soluble en milieu organique**. Ainsi, on l'introduit pur ce qui évite l'introduction d'eau dans le milieu réactionnel, défavorable à l'équilibre.