

Exercice 1A:

1. D'après les règles de l'Aufbau (+ erreurs des règles), on a:
 $[Ag^+]^{46} : [Ar]^{36} 5s^2 4d^8$

En tenant en compte la remarque de l'exercice 1, on a au bilan:

$$[Ag^+]^{46} : [Ar]^{36} 4d^{10} 5s^0$$

2. On cherche les coordonnées du point complexe associé à la dissolution de Ag_2O en Ag^+ et Ag_2O_3 . Avec Nernst:

$$2Ag^+ + 3H_2O = Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \quad E_1 = E^0(Ag_2O_3/Ag^+) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[Ag^+]^2}{[H^+]^6} \right)$$

$$= E^0(Ag_2O_3/Ag^+) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[Ag^+]^2}{[H^+]^6} \right)$$

$$Ag^+ + H_2O = Ag_2O + 2H^+ + 2e^- \quad E_2 = E^0(Ag_2O/Ag^+) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Ag^+]}{[H^+]^2} \right)$$

$$2Ag_2O + H_2O = Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \quad E_3 = E^0(Ag_2O_3/Ag_2O) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]}{[Ag_2O]} \right)$$

Au vu des données E_2 et E_3 sont directement déductibles de A:

$$E_2(A) = E_3(A)$$

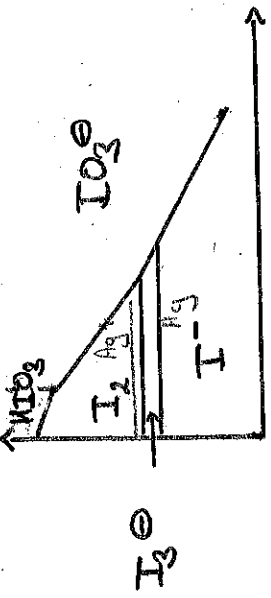
$$E^0(Ag_2O/Ag^+) - 2\alpha pH_A + \alpha PC = E^0(Ag_2O_3/Ag_2O) - \alpha pH_A$$

$$pH_A = \frac{E^0(Ag_2O/Ag^+) - E^0(Ag_2O_3/Ag_2O) + PC}{\alpha}$$

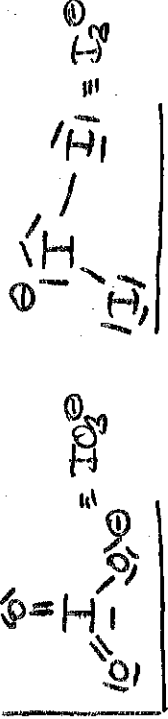
$$AN: pH_A = \frac{1.77 - 1.57}{0.06} + 2 = 5.3$$

$$E(A) = 1.57 - 0.06 \times 5.3 = 1.25 \text{ V/ESH}$$

3. On classe les espèces par: $\uparrow pH$
 $\downarrow [Ag^+]$

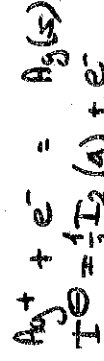


4. Formule de Lewis:



5. On ajoute Ag^+ en présence de I_2 . Les données de l'eau, Ag^+ et I_2 se supposent, on a donc comme réaction dans le milieu à $pH=3$:

6. Il y a une réaction redox possible entre Ag^+ et I_2 avec



$$\frac{Ag^+ + I_2 = \frac{1}{2} I_2 + Ag(s)}{K^0 = 10^{\frac{E^0(Ag/Ag^+) - E^0(I_2/I^-)}{0.06}}} = 10^3 \gg 1$$

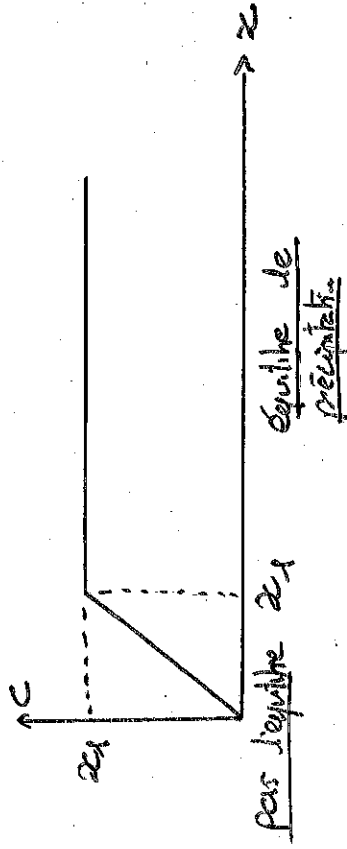
Or on a $\frac{1}{K^0} = 10^{-16.1} \gg K^0$. La précipitation est donc la réaction qui prédomine

Pour cette solution considérée idéale, la condition précipitation $K^0 < \frac{a_{I_2} a_{Ag^+}}{a_{I_2}^2}$

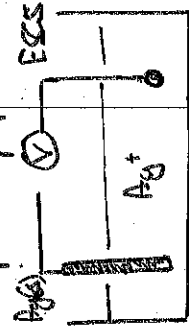
$$\text{On a } x > \frac{K^0 C O_2}{a} = 10^{-14.1} \text{ mol.l}^{-1} = 2.4$$

Or on sait que $x > 2.4 \Rightarrow$ précipitation immédiate

7. On a le diagramme suivant



8. Au vu des données fournies, on peut plutôt proposer un montage potentiométrique

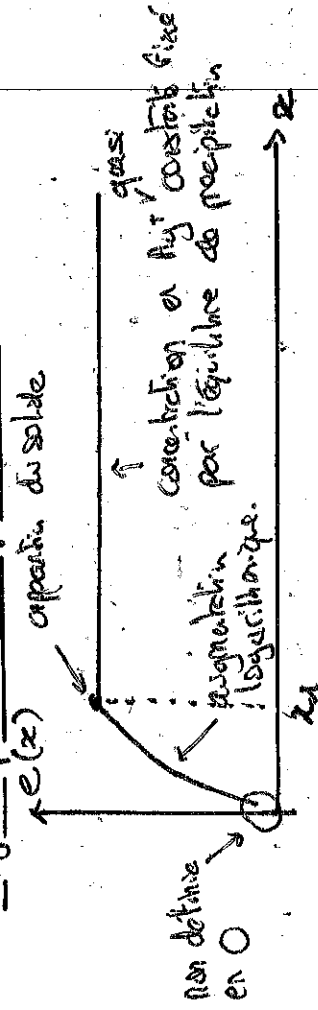


$$E = E - E_{ECS}$$

$$= E^0(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]}{c^0} \right)$$

$$E = E^0(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \alpha \ln \left(\frac{[Ag^+]}{c^0} \right)$$

9. Signal potentiométrique en fonction de z



Le point angulaire donne accès à la concentration en I^- dans le milieu.

Rq: On a tracé selon $z \ll [I^-]$

10. On a pour $z < z_1$:

$$E = E^0(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \alpha \log \left(\frac{z}{c^0} \right)$$

* $z = z_1$:

$$E = E^0(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \alpha \log \left(\frac{z_1}{c^0} \right)$$

$$= E^0(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \alpha \log \left(\frac{K_S}{c^0 - z_1} \right)$$

A.N.:

$$z = 0.99 z_1$$

$$E = 0.8 - 0.25 + 0.06 \times \log \left(\frac{0.99 \times 10^{-14.1}}{1} \right)$$

$$= -0.2962 \text{ V / ECS}$$

$z = z_1$:

$$E = 0.8 - 0.25 + 0.06 \times \log \left(\frac{10^{-14.1}}{1} \right) = -0.2959 \text{ V / ECS}$$

$z > z_1$

$$E = 0.8 - 0.25 + 0.06 \times \log \left(\frac{10^{-16.1}}{10^{-2} - 1.01 \times 10^{-14.1}} \right)$$

$$= -0.2959 \text{ V / ECS}$$

Le dosage est peu visible sur des plages de concentration assez faibles.

11. $\frac{1}{K_S(AgBr)} = 10^{-12.3}$, soit un écart de $10^{3.8}$ des constantes de réaction. On s'attend à avoir deux sauts successifs

12. Calcul distance $\text{Ag}-\text{I}^-$:

$$\rho = \frac{4 (M(\text{Ag}) + M(\text{I}))}{N_A a^3}$$

$$\Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 (M(\text{Ag}) + M(\text{I}))}{N_A \rho}}$$

$$a = 6.5 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 650 \text{ pm}$$

Or avec la condition de contact $\hat{=}$ la grande diagonale, on a:

$$r(\text{Ag}) + r(\text{I}) = \frac{\sqrt{3}a}{4} \quad \text{AN} = \frac{281 \text{ pm}}{4}$$

Or on a en contact

$$r(\text{Ag}) + r(\text{I}) = 284 \text{ pm}$$

- en unique

$$r(\text{Ag}^+) + r(\text{I}^-) = 366 \text{ pm}$$

La structure est donc plutôt covariante

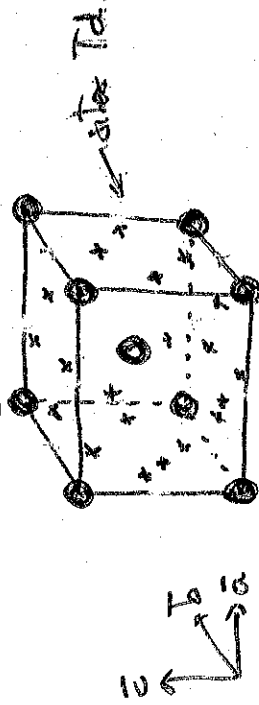
13. Condition de contact de la variété \propto diam.

$$4r(\text{I}^-) = \sqrt{3}a$$

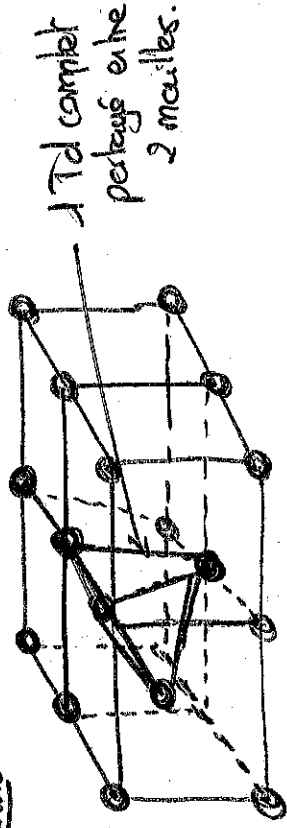
$$\Rightarrow r(\text{I}^-) = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\text{AN}}{4} = \frac{288 \text{ pm}}{4}$$

La structure est donc plutôt ionique

14. Structure de $\text{AgI}(\alpha)$:



Dessin attendu



Distance $\text{Ag}-\text{I}^-$:

$$|r(\text{Ag}) + r(\text{I})| = \sqrt{\left(\frac{1}{4}a\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a\right)^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$\text{AN: } r(\text{Ag}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 504 = 220 \text{ pm}$$

Ceci est la plus grande distance moyenne entre Ag^+ et I^- est donc beaucoup plus grande que sur une structure rigide.

15. Calcul du V_m :

$$C_m \alpha = \frac{\rho(\alpha)}{M(\text{Ag}) + M(\text{I})} = \frac{24.297 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{24.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$C_m \alpha = \frac{2}{N_A a^3} = \frac{\text{AN}}{25.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_m \alpha = 0.0446 \text{ mol}^{-1} \\ V_m \alpha = 0.039 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

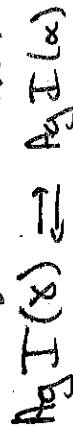
16. À l'équilibre

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}(T, P) &= \mu_{\beta}(T, P) \\ d\mu_{\alpha}(T, P) &= d\mu_{\beta}(T, P) \end{aligned}$$

$$\text{or } d\mu = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p}_{-S_{\alpha}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T}_{V_{m\alpha}} dp$$

$$\text{d'où } V_{m\alpha} dp - S_{m\alpha} dT = V_{m\alpha} dp - S_{m\alpha} dT$$

16. On considère l'équilibre suivant:



À l'équilibre, $\Delta G = 0 \Leftrightarrow \Delta H = T \Delta S$

$$\Leftrightarrow |K_{m\gamma} - K_{m\alpha}| = T (S_{m\gamma} - S_{m\alpha})$$

17. On a

$$dP = \frac{S_{m\gamma} - S_{m\alpha}}{V_{m\gamma} - V_{m\alpha}} dT$$

$$dP = \frac{K_{m\gamma} - K_{m\alpha}}{V_{m\gamma} - V_{m\alpha}} \frac{dT}{T}$$

$$\text{Or pour mole } K_{m\alpha} - K_{m\gamma} = Q$$

$$V_{m\gamma} - V_{m\alpha} = \Delta V$$

que l'on considère indépendant de T

$$\text{d'où } \int_{P_0}^{P(\infty)} dP = \frac{Q}{\Delta V} \int_{T_0}^{\infty} \frac{dT}{T}$$

$$P(\infty) - P^0 = \frac{Q}{\Delta V} \ln\left(\frac{\infty}{T_0}\right)$$

$$\text{A.N.: } P(\infty = 10^5 \text{C}) = 10^5 + \frac{6700}{(39.91) \times 10^{-6}} \ln\left(\frac{25+273}{147+273}\right)$$

$$= 10^5 + 14925.9 \cdot 10^5$$

$$\approx 14927 \text{ bar} \approx 0.1 \text{ Mbar}$$

II) Fait donc monter à haute pression pour avoir la phase α .

18. La recristallisation de α en phase plus stable est inhibée car inhibée par

$$19. E_{\text{surf}} = 0.9 \pi r^2 \text{ par une molécule}$$

$$20. \text{On a } \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) + \underbrace{4\pi r^2 E_{\text{surf}}}_{\text{Niveau}} - \underbrace{4\pi r^3 \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T)}_{\text{Terme de l'enthalpie}}$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) = \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) + E_{\text{surf}}$$

$$= \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) + \frac{4\pi r^3 \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T)}{3 V_{m\alpha}}$$

$$|\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T)| = \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) + \frac{3 \sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}}$$

$$21. \Delta \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) = \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) - \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) + 3 \left(\frac{\sigma_{\gamma} V_{m\gamma}}{r_{\gamma}} - \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}} \right)$$

$$\text{On veut } \Delta \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T) > 0$$

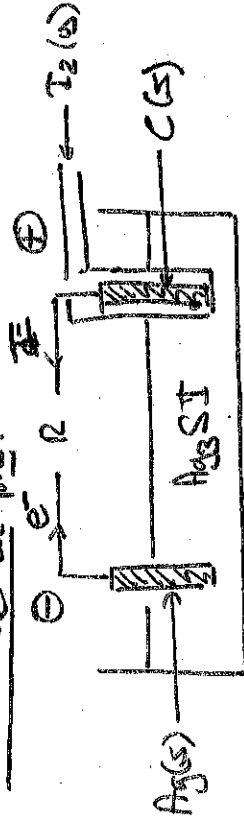
(γ plus désolidarisé et α plus stable)

$$\text{d'où } \frac{\sigma_{\gamma} V_{m\gamma}}{r_{\gamma}} > \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}}$$

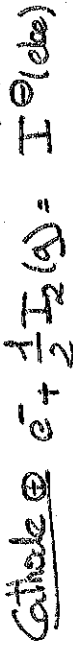
$$\text{or } \left\{ \begin{array}{l} V_{m\gamma} = (1.5) V_{m\alpha} \\ r_{\gamma} = (1.5)^{1/3} r_{\alpha} \end{array} \right.$$

d'où $\sigma_x (1+\epsilon)^{2/3} > \sigma_x$
 $\Rightarrow \sigma_x (1 + \frac{2}{3}\epsilon) - \sigma_x > 0 \quad (\epsilon \ll 1)$

22. Schéma de la pile:



elec = Ag_3SI



$|\text{Ag}(s) + \frac{1}{2} \text{I}_2(a) = \text{AgI}(s)|$

23. $E^{\circ}_{\text{pile}} = E^{\circ}_a - E^{\circ}_c$
 $= -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{F}$

D'après la loi de Hess, on a:

$\Delta_r K^{\circ} \approx \Delta_r K^{\circ}(\text{AgI}, \text{elec}) - \frac{1}{2} \Delta_r K^{\circ}(\text{I}_2, a) - \frac{\Delta_r K^{\circ}(\text{AgI}, a)}{2} = 0$

A.N.: $|\Delta_r K^{\circ}| = -61.8 - \frac{62}{2} = -92.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^{\circ} \approx \Delta_r S^{\circ}(\text{AgI}, \text{elec}) - \frac{1}{2} \Delta_r S^{\circ}(\text{I}_2, a) - \frac{\Delta_r S^{\circ}(\text{AgI}, a)}{2}$

A.N.: $|\Delta_r S^{\circ}| = 115 - \frac{261}{2} - \frac{92}{2} = -57.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

donc $E^{\circ} = -\frac{1}{96500} (-92800 + 298 \times 57.5)$
 $= 0.78 \text{ V}$

24. On fait varier la température et on mesure σ
 Si $\sigma \uparrow$ qd $T \uparrow \Rightarrow$ conductivité ionique domine
 $\sigma \downarrow$ qd $T \uparrow \Rightarrow$ conductivité électrique domine.

25. Les auteurs ont tracé les courbes $i-E$ de la pile (sa caractéristique).

À grand courant, on a apparition d'un palier de diffusion anodique, beaucoup plus faible que sur la cathode. La polarisation à l'anode est donc cinétiquement limitée et qui semble l'oxygène puisque Ag^+ doit diffuser dans un électrolyte solide (fixation un déficit de Ag^+ à la surface de l'électrode).

26. La chute de potentiel est due à la disparition des espèces Ag^+ qui impliquent:

- une diminution de la conductivité or $\sigma \propto [\text{Ag}^+]_{\text{sol}} \Rightarrow$ diminution linéaire de $\text{Ag}^+ \Rightarrow \sigma \propto [\text{Ag}^+] \downarrow$ linéairement
- augmentation de la résistance or $R \propto \frac{l}{\sigma} \propto \frac{1}{\sigma}$ (diminution hypobolique avec le temps, plutôt rapide)
- de plus $R \propto T \Rightarrow$ chute ohmique / effet Jahnke augmenté \Rightarrow g.e.m. de la pile s'accroît

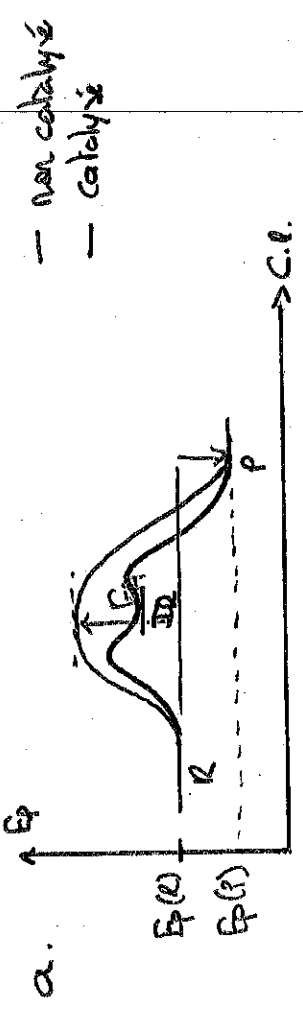
27. En passant du AgI dans Ag_2SI , on s'attendrait à voir diminuer la conductivité unique de la solution. La chute est moins forte qu'attendue car AgI ne se comporte pas comme un composé ionique vis-à-vis des Ag^+ mais comme un solide miscible dans l'électrolyte solide.

Exercice 1B:

I / Autour des biopiles enzymatiques

1. Cinétique d'Ox du Glu. catalysé par la glucose oxydase

a. Rôle d'un catalyseur



On peut en tirer:

- une information cinétique: énergie d'activation de la réaction noté E_a
- une information thermodynamique: savoir si la réaction est exo ou endo énergétique. (i.e. $E_p(P) - E_p(R)$ < 0 ou > 0)

b. cf audeux

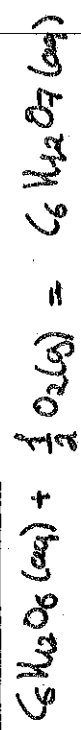
c. Un catalyseur ne change pas la thermodynamique du système, elle ne fait qu'abaisser la barrière d'activation en:

- générant de nouveaux intermédiaires réactionnels (pas états en.)
 - en facilitant l'étape élémentaire (celle plus facile).
- La catalyse V ne se distingue pas des autres formes de catalyse.

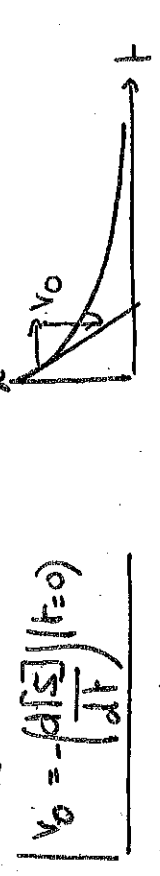
2. Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de H.H.

* Résultats expérimentaux:

a. Equation de réaction.



b. On peut expérimentalement obtenir la même initiale en regardant la tangente initiale de la courbe de S



$$v_0 = -\left(\frac{d[S]}{dt}\right)_{(t=0)}$$

c. Pour des concentrations élevées en substrat, toute les enzymes sont saturées en substrat (c-à-d $[ES] = [E_0]$)

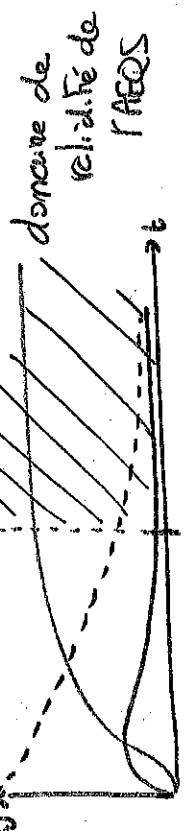
$$\text{Soit } v_{\max} = k_b [ES]_{\max} = k_b [E_0]$$

À propos du modèle:

d. A l'aide du profil, on peut déterminer le temps d'induction \approx tel que

$$\left| \frac{d[ES]}{dt} (t > \tau) \right| \approx 0$$

On place τ sur le graphique.



$$e. \forall t, [E_0] = [ES](t) + [E](t)$$

f. On peut dire que

$$\frac{[E]_0}{[E]_0} = \frac{[P](t) + [S](t) + [ES](t)}{[ES](t)} \gg \frac{[ES](t)}{[ES](t)}$$

$$\approx \frac{[P](t) + [S](t)}{[ES](t)} \approx \frac{[S](t)}{[ES](t)} \approx \frac{[S](t)}{[ES](t)}$$

g. AEQS sur ES:

$$\frac{k_a [E][S]}{v_a} = \frac{k_a' [ES]}{v_b}$$

$$[ES] = \frac{k_a}{k_a + k_b} [E][S]$$

On pose donc $[E]_0 - [ES] = [E]$

$$\text{d'où } [ES] = \frac{k_a [E]_0 [S]}{k_a + k_b} \frac{1}{1 + \frac{k_a}{k_b} \frac{[S]}{[E]_0}}$$

doit de vite: $v = \frac{d[P]}{dt} = k_b [ES]$

$$= \frac{k_b [E]_0 [S]}{\frac{k_a}{k_b} + 1 + [S]}$$

On pose $k_m = \frac{k_a + k_b}{k_b}$ (d'après dire constant)

d'où $v = \frac{v_{max} [S]}{[S] + k_m}$

* Confirmation des résultats expérimentaux et du modèle

h. On voit que si:

- $[S] \gg k_m$ alors $v \approx \frac{v_{max}}{1} \quad (\text{pseudo-ordre 0})$
 - $[S] \ll k_m$ alors $v \approx \frac{v_{max}}{k_m} [S] \quad (\text{pseudo-ordre 1})$

Dans le premier cas, on dit que la cinétique est limitée par l'activation alors que dans le second cas, elle est limitée par la diffusion.

Rq: Ceci est valable pour $t \gg \tau$

\therefore à partir de la figure 9, on a:

$$v_{max} \approx 3.72 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

j. On a $\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{max}} \left(1 + \frac{1}{[S]_0} \right)$

avec l'ordonnée à l'origine: $\frac{1}{v_{max}} = 0.1863 \text{ L} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$

d'où: $v_{max} \approx 5.36 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

On obtient me valeurs très différentes de celle estimée avec la figure 9

- le régime stationnaire n'est pas complètement atteint

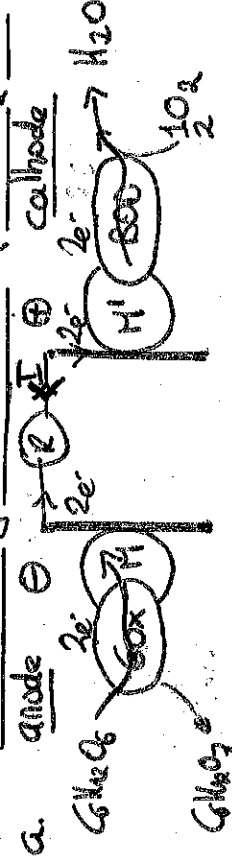
Sur la figure 9

- le tracé en $1/v$ fait apparaître les incertitudes, la méthode est donc peu précise

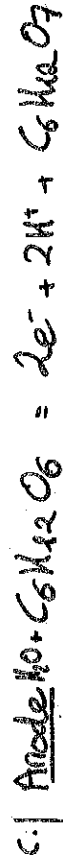
la dispersion des résidus et le r^2 valide le modèle de H-H aux concentrations initiales

2. Biopile glucose / dioxygène : conversion Esclairie en énergie e-

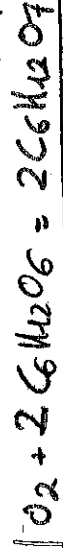
1. Fonctionnement général de la biopile et P.E.M.



b. cf au-dessus



d. On a $\Delta K^0 = -2510.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ par



3. Bipile glucose-insée à pH: un dispositif à réaction médicale:

1. Gradient de pH et évolution des e. d'électrode:

a. Anode = pH ↓. formation d'acide (pH ~ 5)
Cathode = pH ↑. formation d'ammoniac (pH ~ 8)

b. Demi-équation



D'après Nernst, à l'équilibre,

$$E(Q/QH_2) = E^0(Q/QH_2) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Q]}{[QH_2]} \cdot \frac{h^2}{[e^-]^2} \right)$$

$$= E^0(Q/QH_2) + \frac{\alpha}{2} \log \left(\frac{[Q]}{[QH_2]} \right)$$

$$\Delta E^0 = E^0 - \alpha pH \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln(10)$$

c. On a le potentiel le plus bas dans le compartiment de l'insée \Rightarrow Cathode
 - le potentiel le plus haut dans le compartiment de l'acide \Rightarrow anode

d. En mesurant des potentiels avec la même quantité de QH_2 et Q , on a:

$$\Delta E = E - E_{ref}$$

$$= \alpha (pH_{ref} - pH)$$

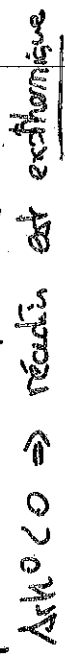
$$\Delta E = -\alpha \Delta pH \quad \text{avec} \quad a: \text{l'électrode de travail} \quad c: \text{la référence}$$

g. On ne peut accéder au potentiel standard car on n'a accès qu'à la différence de tension entre deux électrodes de même nature, dans les mêmes conditions physiques (même température).

Or on sait que $\Delta G^0 = -4F E^0_{pile}$

$$\Rightarrow \Delta N: E_{pile} = \frac{2.5 \times 10^5 \times 10^5}{4 \times 96500} = 0.650V$$

En supposant $AsH_4^+ \gg HAsO_2$, on a



Une élévation de température aura pour effet de décaler la réaction dans le sens direct.

2. Applications:

a. La puissance délivrée diminue de 22% à cause de la diminution de la concentration en glucose dans le tissu.

bg: On peut considérer qu'O₂ venant peu car il peut diffuser depuis l'atmosphère jusqu'aux mitochondries.

b. Les végétaux peuvent réaliser la photosynthèse permettant de produire les cycles de l'insée de glucose selon l'équation de réaction:



Or on sait que $i \propto [C_6H_{12}O_6] \Rightarrow$ le courant augmente donc les cycles d'illumination.

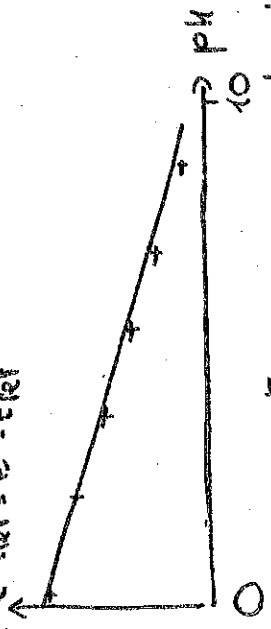
c. Les cycles permettent:

- à l'insécable de calculer la vitesse de disparition d'O₂ est d'en tirer une information sur la respiration cellulaire.

- en phase d'analyse, d'en tirer la vitesse de production d'O₂ relative entre la photosynthèse et la respiration cellulaire.

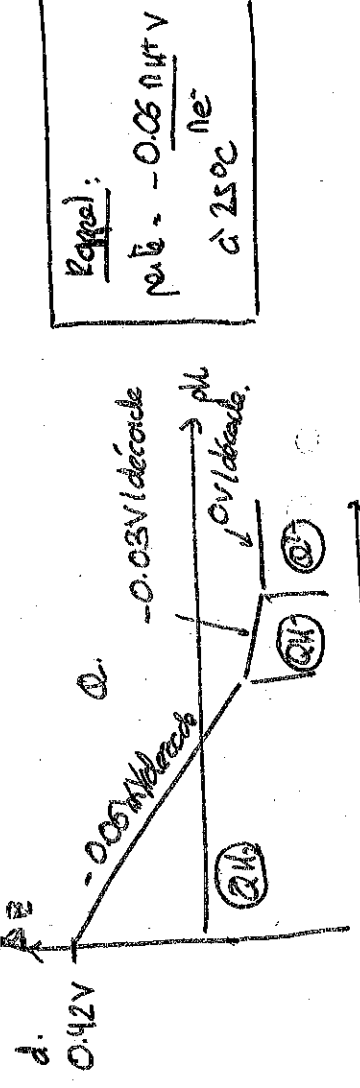
9. On prépare une solution mère (S0) d'acide sulfurique de concentration en proton $[H^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, équivalente en Q_{th}/Q .
 On réalise la solution fille (S1) $Q_1, 1, \dots, 10$ pour obtenir une solution d'acide pH entier entre 0 et 10.
 On prépare deux montages potentiométriques :
 - électrode de verre + ECS préconditionnée étalonisée pour obtenir une estimation du pH de chaque solution
 - électrode de carbone (graph) + ECS pour obtenir le potentiel de la solution.

On trace alors $E - E_{ref} = f(pH)$
 $E - E_{ref} = E_0 - E_{ref}$



On obtient une droite affine qui extrapolée en 0 permet d'obtenir E_0

Rq: On n'obtient jamais solution à pH=0 \Rightarrow il faut donc extrapoler à l'origine d'axe de l'ordonnée
 • les solutions doivent être thermalisées.



Exemple:
 $pH = -0.05 \frac{pH}{V}$
 à 25°C n_e^-

espèce de plus en plus basique

2. Fonctionnement de la bipolaire glucose/lac et sem

a. On peut faire l'attribution suivante

- i \rightarrow (1)
 - ii \rightarrow (2)
 - iii \rightarrow (3)
 - iv \rightarrow (4)
- Carde i-f Électrode

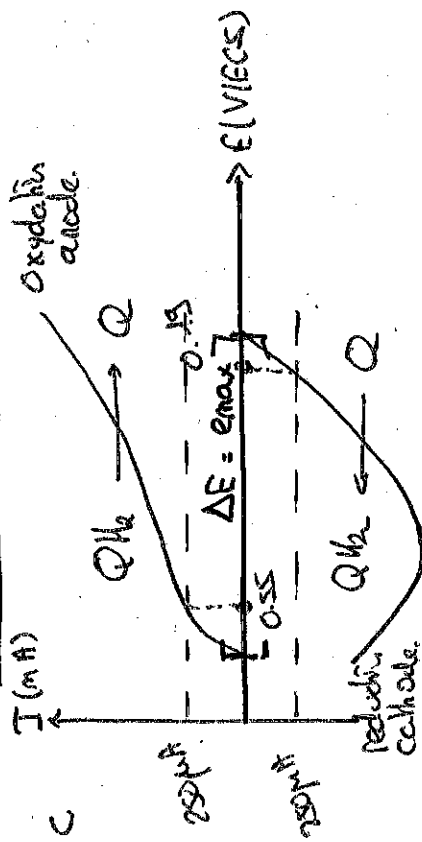
- i: Gox + glucose forment une solution à pH acide dont l'acidité augmente dans le temps, lentement, puisque cela dépend du temps de conversion de Gox
- iii: HCl est une solution déjà en milieu acide, l'électrode de la bipolaire acide est extrême
- ii: On crée une solution à pH basique dont le potentiel cathodique va varier avec le pH interne.

iv. Même chose que ici: seul potentiel cathodique est inférieur au potentiel anodique.

Rq: En utilisant la Figure 17, on trouve que l'écart entre le potentiel à pH=3.45 et celui à 7.6 est identique à celui obtenu après 1h (courbes iii et iv), ce qui valide l'attribution.

b) La biopile semble mettre environ 8 h pour se charger. La tension est extrêmement altérée est :

$$E_{\max} = 0.18 \text{ V}$$



d. On lit la donnée thermodynamique à $T = 25^\circ \text{C}$ (—)
On trouve $E_{\max} \approx 0.20 \text{ V}$ ce qui est en accord avec b.

$$e. \text{ On trouve } |E(i = 250 \mu\text{A})| = 0.135 \text{ V}$$

f. Les performances obtenues sont bien moindre que celles attendues en terme de Δp , de tension et de puissance délivrée.

On peut proposer divers origines :

- efficacité des alymes dépend du pH, la cinétique doit être ralentie et le temps d'établissement est plus long qu'attendu
- pour d'augmenter la puissance on a besoin d'un léger flux de protons du au potentiel de jonction et au gradient de concentration

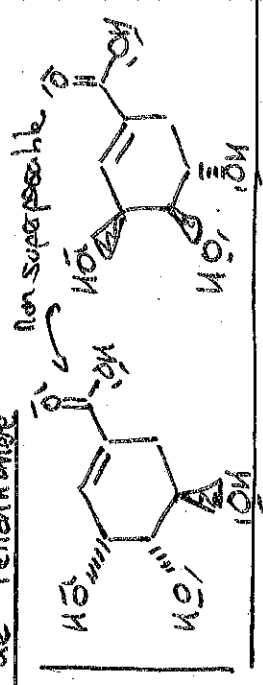
- ...

Exercice 1C:

II Synthèse industrielle du phosphate d'acétalamin

1. l'acide skimpie est chiral car il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Formule de l'énantiomère



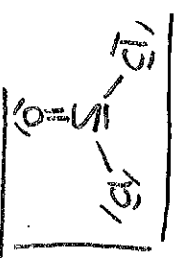
acide skimpie énantiomère

2. Fonctions:

- acide carboxylique
- alcools

3. Bande 1: Mode de vibration de l'oxygène C=O
- Bande 2: Mode de vibration de l'oxygène C=C

4. Schéma de Lewis:

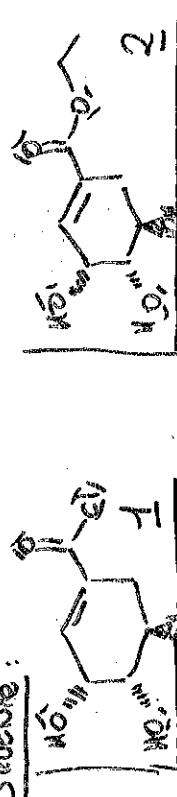


En notation de Gillespie, le sulfate est AX₃E soit de géométrie en VSEPR: pyramide trigonale.

Angle tétraédrique attendu est de 107,24°.

Cette molécule est plane car X(1) et X(2) > X(3)

5. Structure:

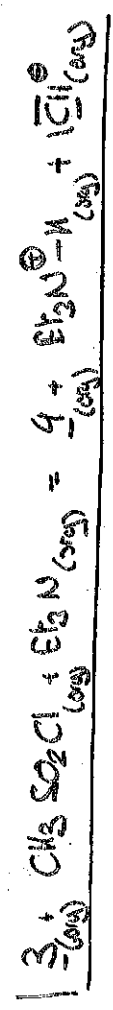


6. On forme une fonction acétyle



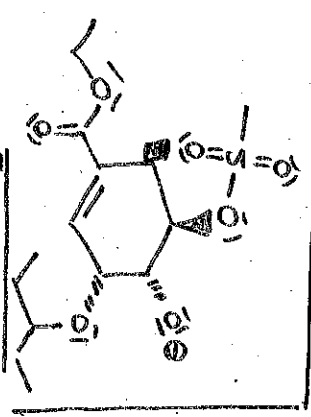
Il faut travailler en solvant cyclohexane dans un Dean-Stark en excès de cétone (acétone).

7. Equation de réaction:

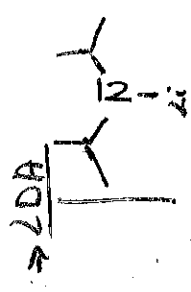


La triéthylamine est une base faible en contre permittent de piéger "HCl".

8. Structure de 6:

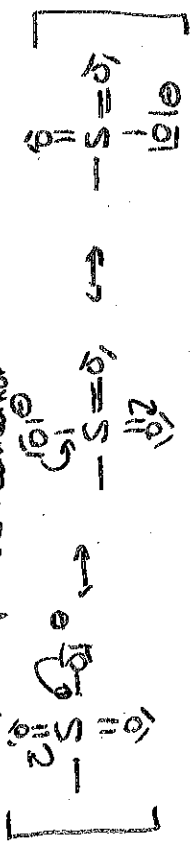


On peut proposer comme base:

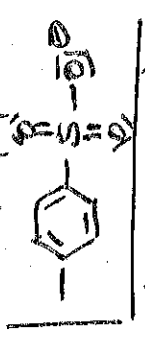


- Les autres ont un pKa trop proche de celui de l'alcool pour être efficaces.
- Le but-1 a un pKa trop fort, on déprotonne seulement en 2.

9. Le groupement mésyle est un excellent groupe partant car stabilisé par des électrons.



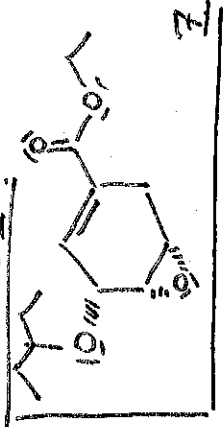
On aurait pu proposer un chlorure de benzyle



Le carbone est secondaire et lié à un cycle, l'alcool est

soins d'un fait encombrant stérique. Il faut donc employer un groupe nésyl plus petit.

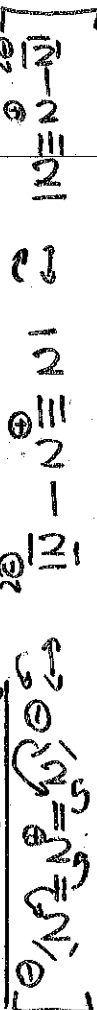
10. Structure de 7:



La réaction peut se faire selon une S_N2 car l'alcadiène est en conformation e du groupe partant.

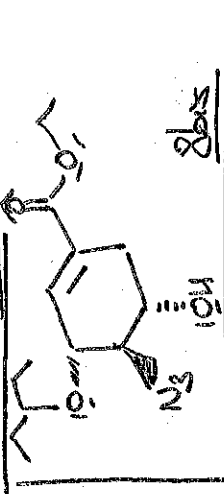
- invasion de Walden rend la réaction stéréosélective

11. Structure de l'acide:

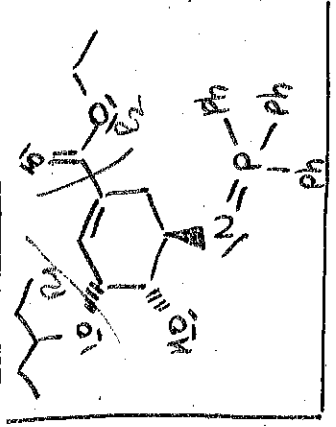


La forme de gauche est la plus stable car elle a la meilleure répartition des charges (boycotte des charges \ominus et \oplus contigus)

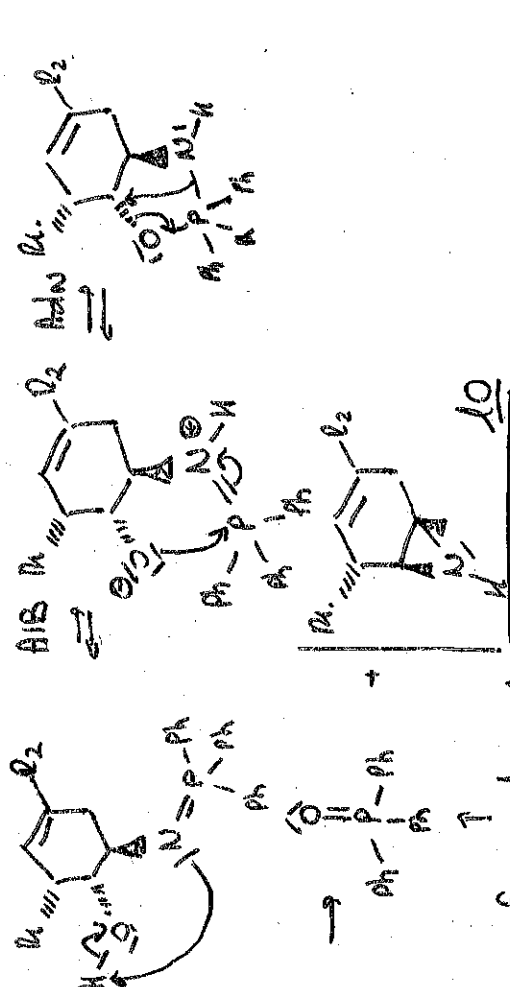
12. Structure de 8 bis:



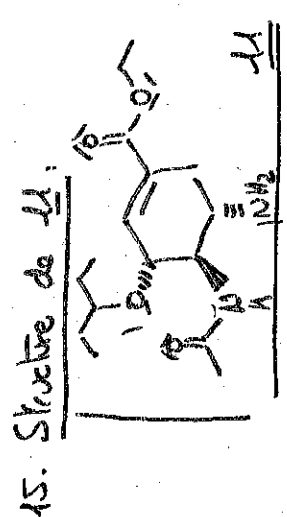
13. Structure de 9:



14. Proposition de mécanisme:



15. Structure de 11:



16. On pourrait polyalkyler la nouvelle fonction introduite car l'amine est un excellent nucléophile. Il faut donc la former in situ

Proposition de séquence:

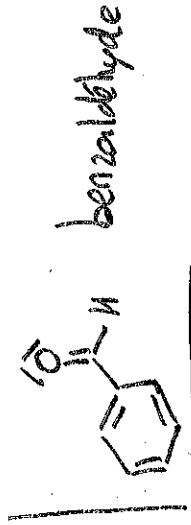


Lg: Il faut bien introduire qu'une seule mole de chlorure d'acyle pour être sélectif de l'amine la plus accessible

17. Il s'agit du proton de l'alcène car il est uniquement au proton α de l'oxygène de l'ester. Le déplacement est plus haut qu'attendu car la fonction ester contribue à déblindier d'avantage ce proton.

2. Modification de Karpf et Trussardi

18. Proposition de réactif 13:



La distillation hétéroazeotrope permet de partir d'un mélange eau/composé organique d'obtenir un entraînement de l'eau à la boîtière et la condensation du rant hétéroazeotrope.

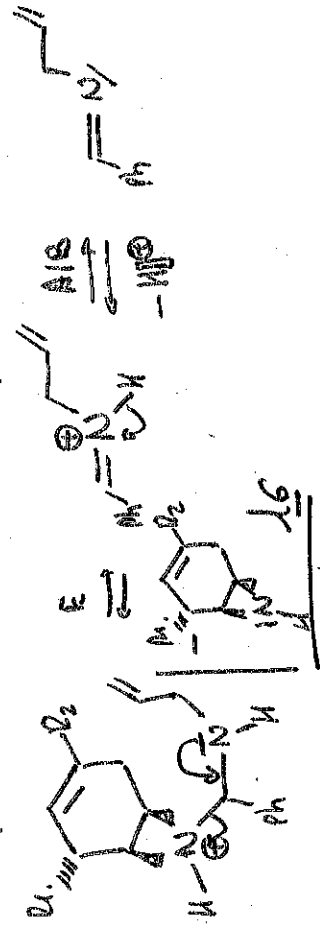
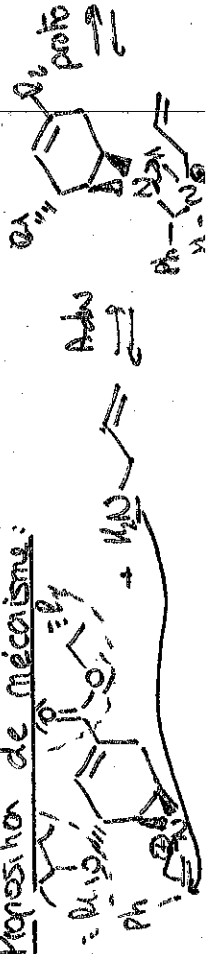
Cette technique permet de déplacer les réactions équilibrées dans le sens direct.

19. La double liaison est de configuration (E) selon les règles CIP. R



Cette configuration permet de minimiser la gêne stérique entre le phényle et le cycle R.

20. Proposition de mécanisme:



21. Structure de 18: Par amidification de 17.

