

X-ENS PC 2018 - Chimie B

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet

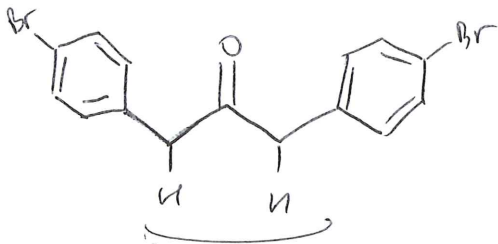


Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

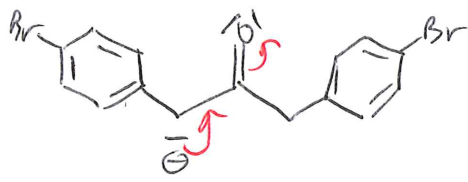
Ulm 2018

Partie 1

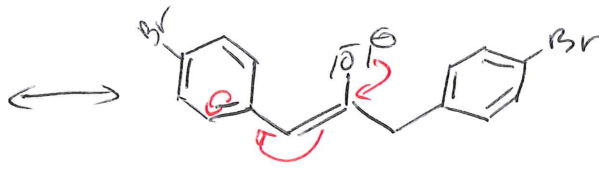
Q1)



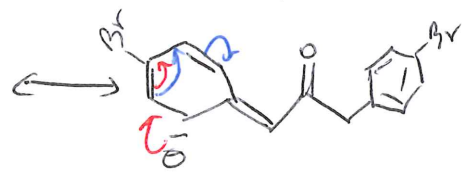
Acides. car la base est stabilisée par mésomerie



Carbanion.



enolate.



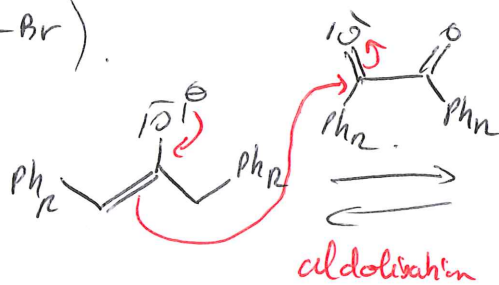
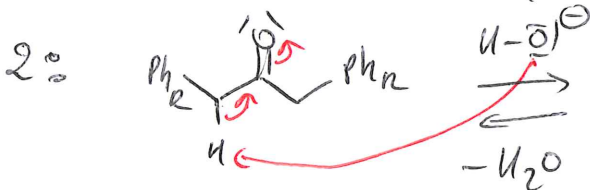
↑

la charge négative est aussi stabilisée par le cycle benzyle.

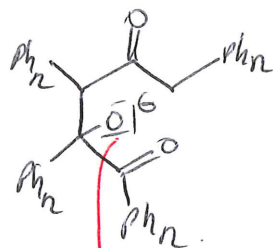
La base est alors très stabilisée donc son pK_a est particulièrement bas : la sonde suffit pour déprotomer ces hydrogènes.

Q2) Double condensation aldolique.

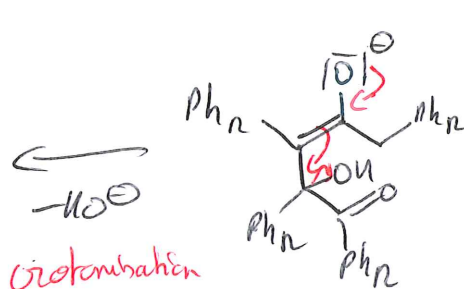
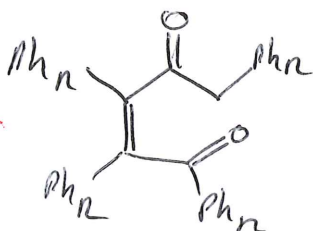
On note Ph_2 le groupe $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})$.



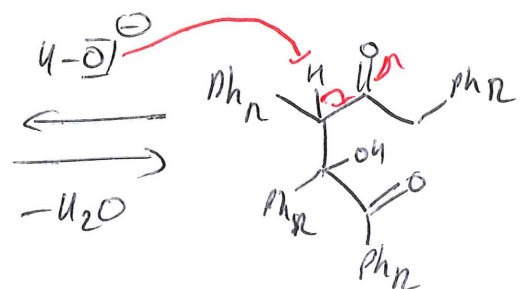
aldolisation



X2



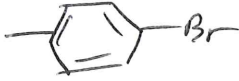
oxydation



Q3) On a a priori besoin que d'une quantité catalytique de HO^- car cette base est régénérée.

On aurait pu utiliser une autre base telle que l'éthanoate de sodium EtONa .

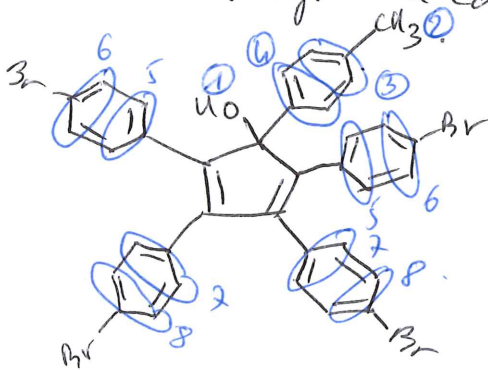
Q4) $1703 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ liaison C=O du composé 4 (par les données)
 $1463 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ liaison C=C aromatique de 4 (par les données).

Q5) réactifs  et Ph_3Si .

Montage $\rightarrow$ montage de la synthèse magnésienne $\rightarrow$ cours.

Q6) IR: 3500 cm^{-1} : présence d'un alcool.

$\Rightarrow$ on peut supposer que l'attaque de l'organomagnésien se fait sur la cétone et remplir la concordance avec la RMN.



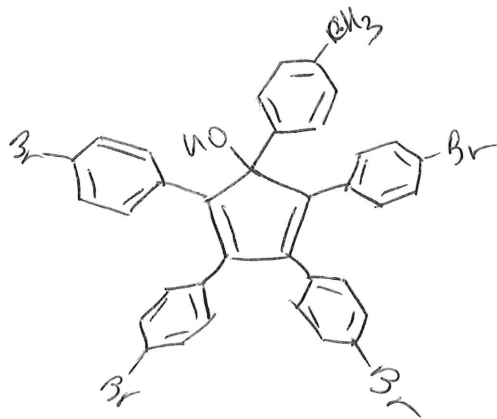
5: suppr.

RMN:

Numérotation	Intégration	δ chimique	Multiplicité	J	Attribution
1	1	1-5.5	s.	$\emptyset$	$\delta = 2.33 \text{ ppm}$
2	3	2-3	s.	$\emptyset$	$\delta = 2.59 \text{ ppm}$
3	2	6.5-9	avec 4: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 7.15 \text{ ppm}$
4	2		avec 3: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 7.45 \text{ ppm} > \delta_3$
5	4		avec 6: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	car $\oplus$ proche de C=O
6	4		avec 5: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 6.94 > \delta_7$
7	4		avec 8: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 7.22$
8	4		avec 7: d	$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 6.90$
				$\left[\begin{smallmatrix} m \\ J \end{smallmatrix} \right]$	$\delta = 7.36 > \delta_7$

pour $J^3 \sim 7 \text{ à } 8 \text{ Hz}$ car $\oplus$ proche de Br

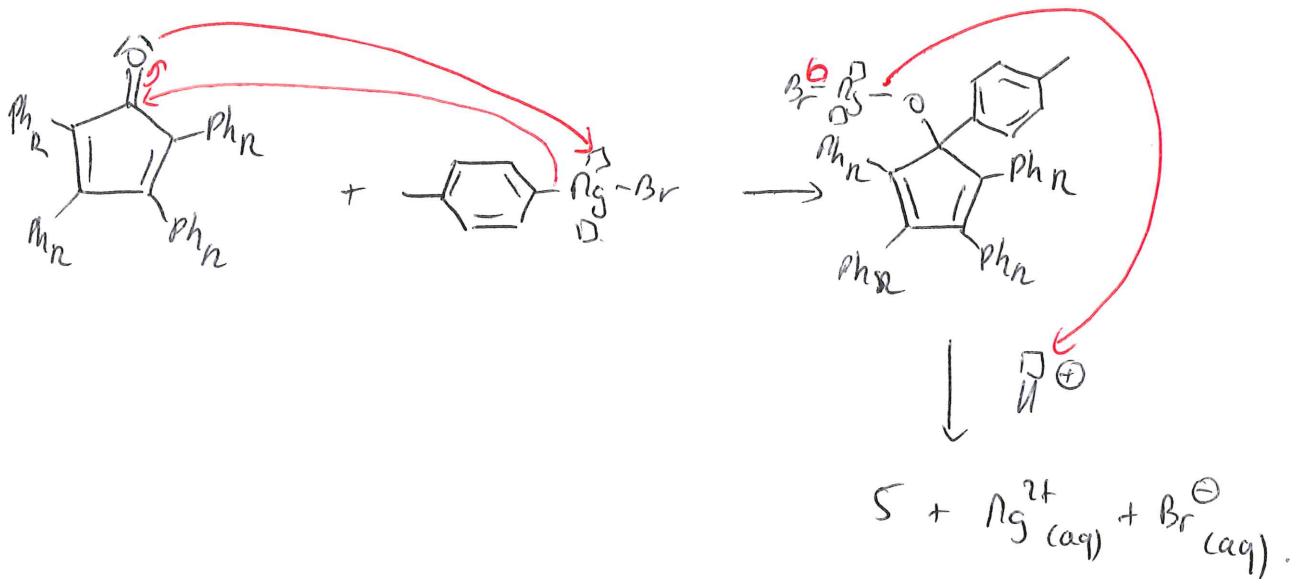
suite Q6. Les résultats en RMN sont cohérents. Ainsi 5 est



Remarque : les autres possibilités d'attaque étaient les carbones des α -énones, mais, par la gêne stérique, cela ne se fait pas.
 • On éventuellement un couplage de Wurtz mais on aurait pas eu d'alcool.

Q7]

Q8]



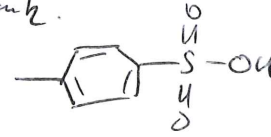
Q9] Le composé 5 possède un alcool qui peut faire des liaisons H avec la solv, donc son rapport frontal sera plus faible que celui de 4.

Q10

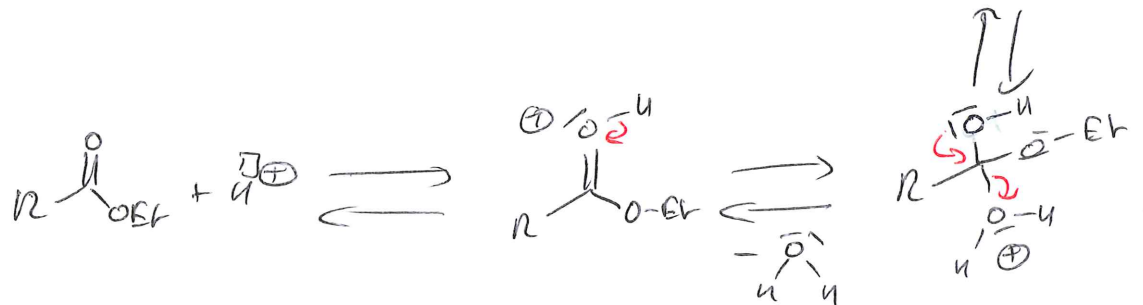
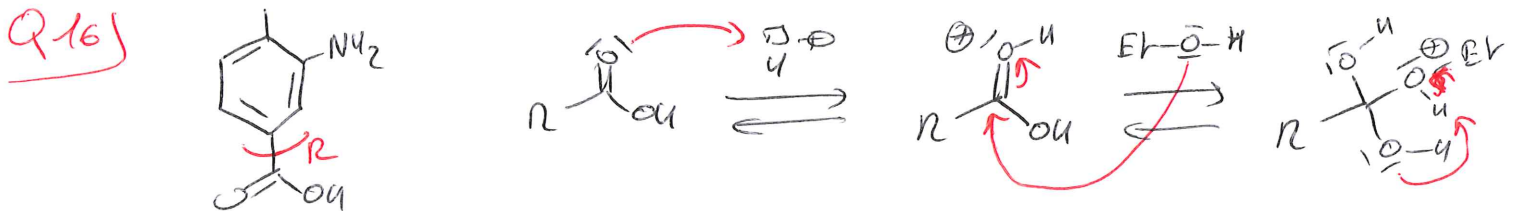
1.2 Synthèse du stator.

Q15) On effectue une estérification :

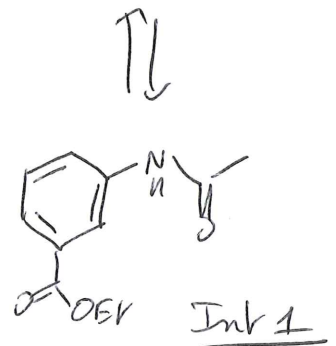
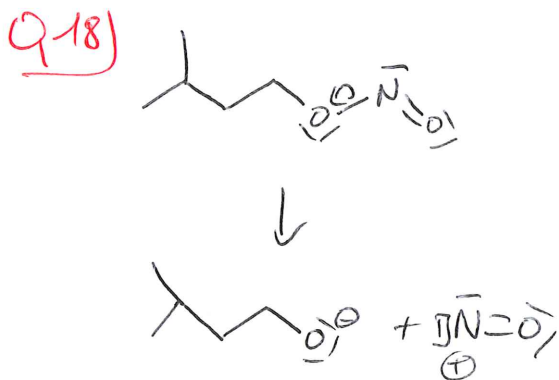
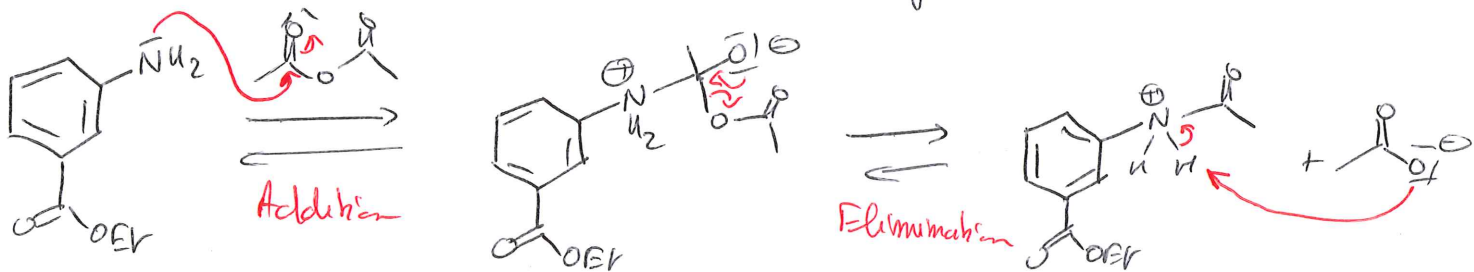
- montage de Dean-Stark.

- catalyseur : APTS : 

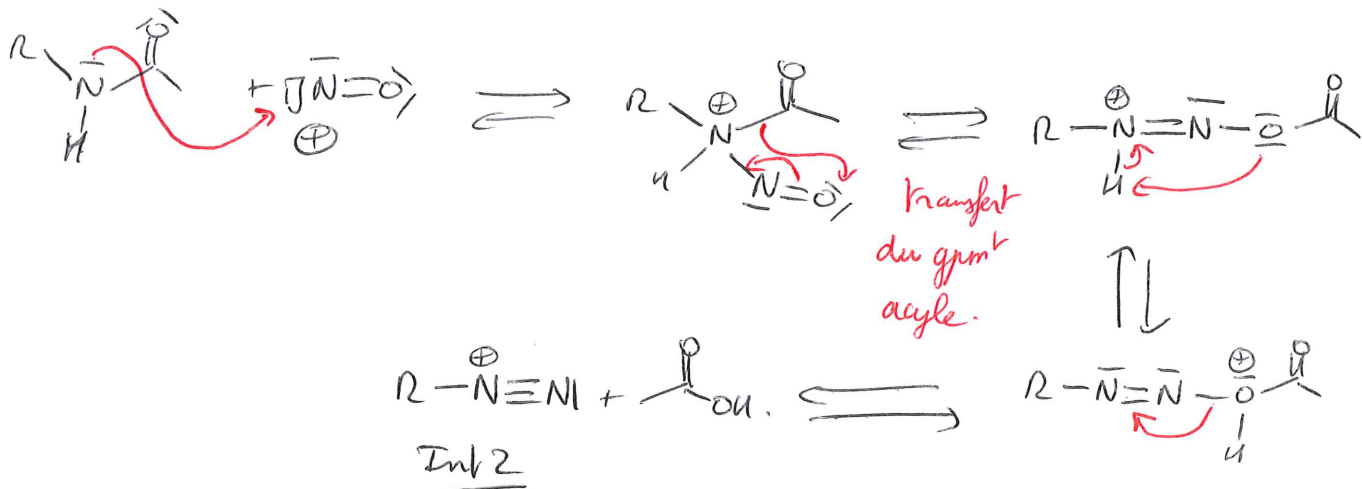
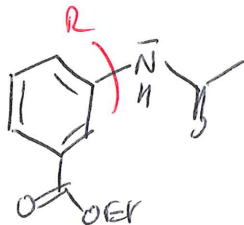
- réactifs : 8 et EtOH (éthanol).



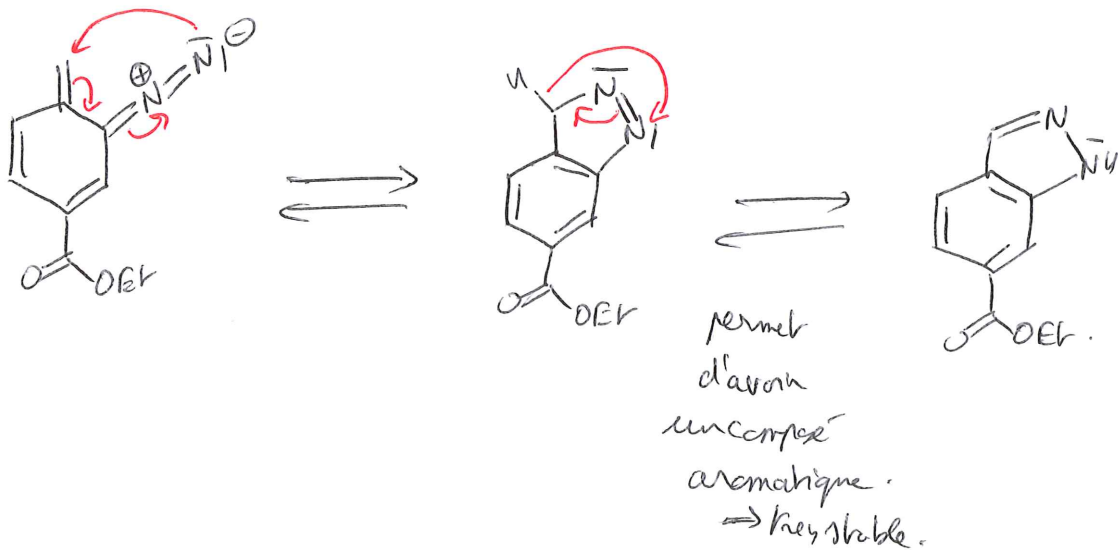
Q17) amine + anhydride d'acide $\Rightarrow$ amidification.



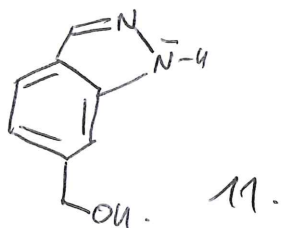
Q19)



Q20)



Q21) On réduit l'estre en alcool.



Q22) théoriquement il faut 1/2

équivalent de $LiAlH_4$.

car deux H sont utilisés.

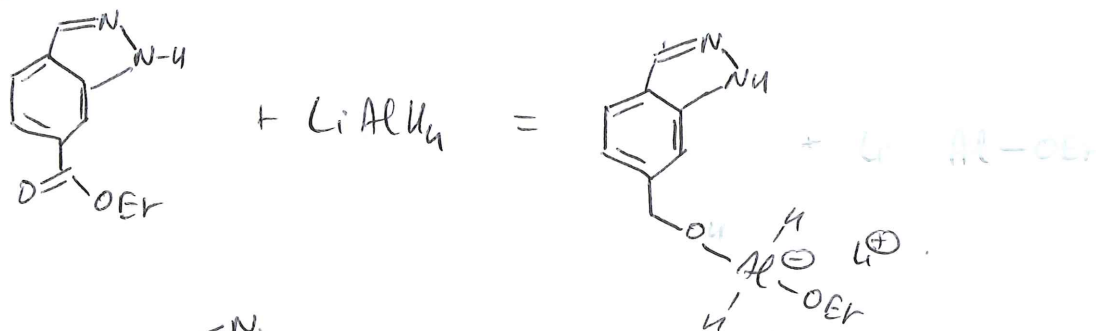
• On y met en excès pour déplacer l'équilibre
et car il peut y avoir des réactions
acide-base entre $LiAlH_4$ et le H de l'azote?

Q23) y'a pas de risque d'élimination (déshydratation) donc on est pas obligé de
mettre de l'acide dilué.

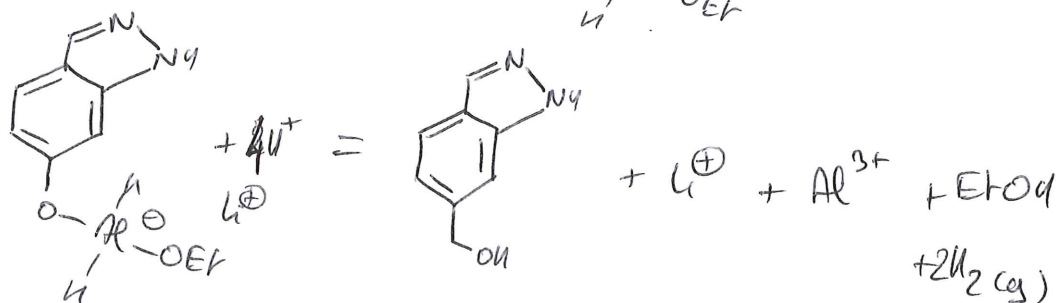
Ici H_2SO_4 dilué fera l'affaire.



suite Q23) étape de réduction

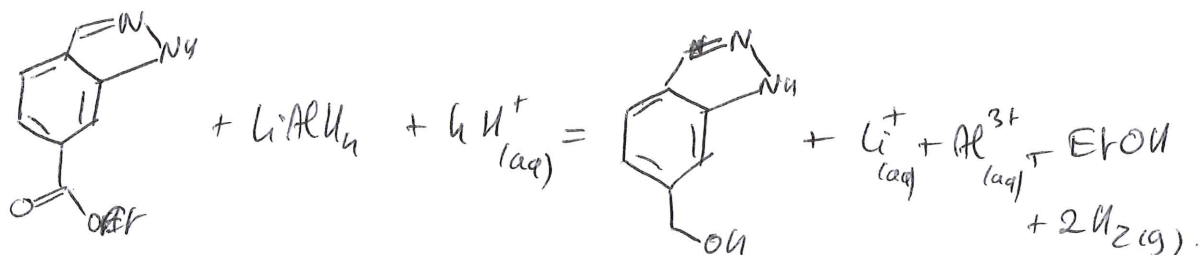


by encluse.

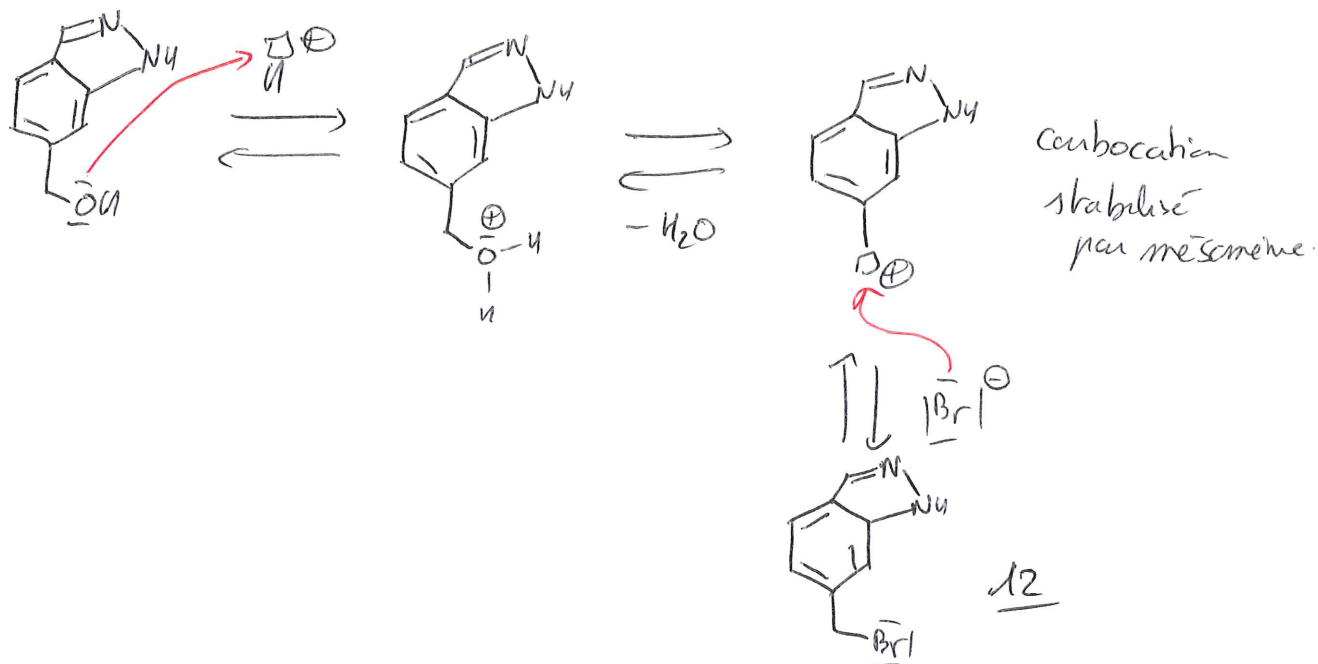


les $\text{H}^\ominus$ réagissent avec H^+ pour former H_2

Aer global:

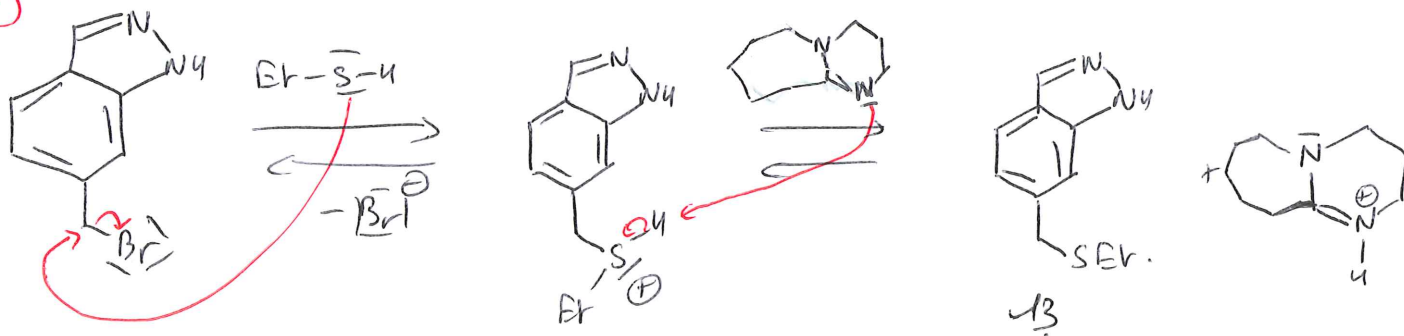


Q24)

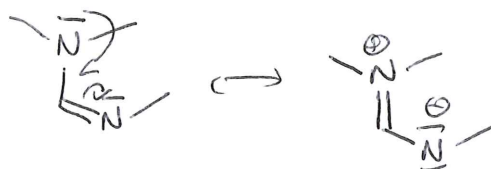


12

Q25)

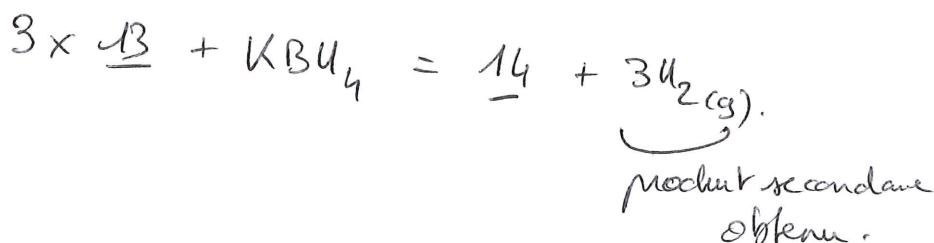


on trouve facilement l'atome d'azote basique.



le DBU joue le rôle de base (non nucléophile car encombrée).

Q26)

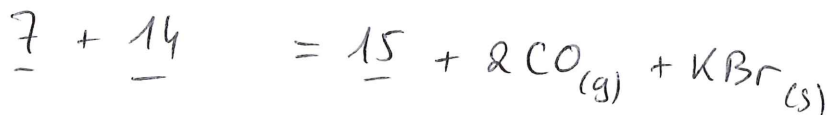


Q27)

en mesurant le volume de gaz formé.

1.3) Synthèse du motif.

Q28)



↳ acétonitrile a priori peu dissociant.

Q29)

On forme un gaz donc le désordre augmente : $\Delta_r S^\circ > 0$.

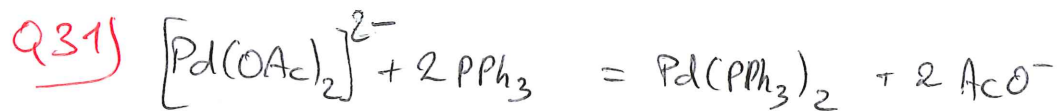
$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right) \quad \text{pour que } K^\circ \text{ soit le plus grand, il faut que } \Delta_r S^\circ \text{ soit le plus négatif possible. Ici la r}^n \text{ n'est pas favorisée thermodynamiquement.}$$

Q30)

Dans 7 : CO : ligand neutre
cyde : ligand chargé $\ominus$
Br : _____
} n.o (Ru) = +II.

Dans 15 : cyde : ligand chargé $\ominus$
Ru-N : ligand neutre
} n.o (Ru) = +I.

$\Rightarrow$ le nombre d'oxydation a diminué de 1.



Q32) Argon : on beaucoup de réactions parasites possibles avec le dioxygène

- O_2 est un bon ligand $\rightarrow$ destruction du cycle
- O_2 réagit avec le métal pour former un oxyde.

Agitation vigoureuse : on a des solides donc ça a du mal à réagir sans agitation.

Q33) Etape 1 : addition oxydante

Etape 2 : Substitution de ligand

Etape 3 : Substitution de ligand intermoléculaire (transmétallation).

Etape 4 : Elimination réductrice.

Q34) 15 : 20 μmol

16 : 400 μmol .

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$: 10 μmol

PPh_3 : 30 μmol .

NaOH : $n = C \times V = 800 \mu\text{mol}$.

• entre 15 et 16 : il faut 4 équivalents de 16 pour 1 équivalent de 15. On a bien plus de 4 fois plus.

16 est en excès pour déplacer l'équilibre.

• $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: qte catalytique. • PPh_3 : plus que 2 équivalents de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$
 $\rightarrow$ ok.

• NaOH : normalement en m qte que 16 $\rightarrow$ ici en excès.

Q35] Ici on a de beaux pics, signe que la molécule n'a pas tourné.

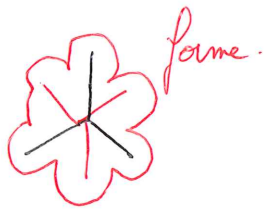
Si non les signaux auraient changé de déplacement, vu que l'environnement chimique aurait été changé par la rotation.

Ainsi la période de rotation est grande devant 1s.

ou alors à l'inverse, cela tourne tellement vite que ~~tout~~ les pics sont moyennés par la rotation.

A basse température, on a peu d'énergie donc pas de rotation donc on aura de beaux pics, bien propres.

Q36] à 4 K on voit beaucoup plus les pics.



rotor ou stator.

alors qu'à 77 K, tout est moyenné donc on a bien une rotation
on a un beau cercle.

la barrière de rotation du rotor est supérieure à $R \cdot T_{4K} \approx 325 \text{ J/mol}$.

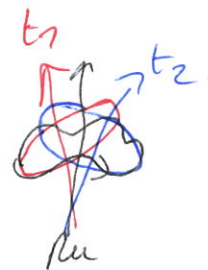
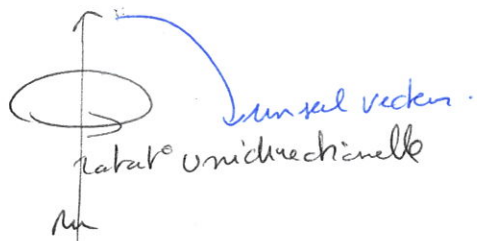
Q37] Pour 4 on a un seul minimum. $\rightarrow$ la molécule est symétrique, on a alors
celui avec 5 protons
un seul minimum.

Pour 1: Vu qu'il y a un groupement sans ferrocène, la gêne stérique est fortement réduite avec le stator composé d'ozide.

$\rightarrow$ selon les agencements, il y a ici 5 minimums.

faudrait faire un beau schéma mais flemme.

Q38)



rotation pas unidirectionnelle.

pho de gêne stérique n'est pas unidirectionnel.

B Étude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse redox

B.I Étude du médiateur seul

Q.39. Comment procéder expérimentalement pour tracer des courbes courant-potential stationnaires ? Donner une explication précise mais concise (environ 5 lignes) et un schéma du montage utilisé.

Solution : Schéma du cours sur le montage à trois électrodes.

Q.40. Justifier la forme de la courbe et décrire ses différentes parties. *On expliquera pourquoi le courant ne devient significatif qu'au voisinage du potentiel standard du couple M_{ox}/M_{red} . On précisera l'origine du palier observé aux potentiels les plus élevés.*

Solution : Pour $E < 0.65$ V, le transfert de charge à l'électrode est limitant. Avant 0.5 V, l'électrode n'a pas le potentiel suffisant pour oxyder M_{red} . Ensuite, l'oxydation se fait, mais la concentration à la surface de l'électrode est suffisante : il n'y a pour l'instant pas de limitation par le transport de matière, c'est uniquement le fait que l'électrode applique un certain potentiel, qui pour l'instant, n'oxyde pas tout M_{red} présent sur l'électrode.

Pour $E > 0.65$ V, le transfert de charge à l'électrode n'est plus limitant, mais c'est le transport de matière jusqu'à l'électrode qui est limitant. La réaction se fait alors tellement vite à l'électrode que la diffusion n'a pas le temps d'amener le soluté jusqu'à l'électrode.

On atteint une limite lorsque la concentration en réducteur devient nulle à l'électrode (car on fait directement la réaction). On parle alors de palier de diffusion.

Q.41. Reproduire la Figure 15 et tracer en veillant à bien la distinguer la courbe courant-potential de la même solution avec une deuxième électrode sur laquelle le système M_{ox}/M_{red} est lent.

Solution : Il y a alors une surtension anodique (forcément positive) donc la courbe est décalée vers la droite.

Q.42. Citer les différents modes de transport de la matière à prendre en compte dans une expérience d'électrochimie. Préciser l'utilité de KNO_3 , aussi appelé électrolyte support.

Solution : Loin de l'électrode, vu que la solution est très souvent agitée, c'est la convection qui prédomine. Proche de l'électrode (entre 0 et 300 μm), c'est la diffusion qui prédomine.

Ici, le nitrate d'argent sert à :

- rendre plus conductrice la solution donc à diminuer la résistance de la solution (qui pose des problèmes dans la mesure)
 - A favoriser la présence d'ions dans la solution.
-

Q.43. Expliquer en quelques lignes et à l'aide d'un schéma le fonctionnement de l'électrode standard à hydrogène (ESH). Citer une autre électrode de référence couramment utilisée en électrochimie.

Solution : Cf internet. C'est juste un équilibre entre $H_2(g)$ à P° et une solution aqueuse à $pH = 0$.

On utilise aussi souvent l'électrode au calomel saturé.

Q.44. Justifier que dans le modèle de Nernst les profils de concentration selon la distance à l'électrode sont des portions de droites.

Solution : Pour $0 \leq x \leq \delta_{diff}$, la diffusion domine.

L'équation de la diffusion avec les flux donnent : $\frac{\partial[X]}{\partial t} = -\frac{\partial J_X}{\partial x}$. Comme on est en stationnaire, alors la dérivée temporelle est nulle, donc le flux est constant, donc la concentration suit une fonction affine.

Pour $x \geq \delta_{\text{diff}}$, la convection domine, la solution est homogène, donc la concentration est constante (donc c'est une portion de droite).

Q.45. Tracer les profils de concentration de M_{ox} et M_{red} en fonction de x lorsque le potentiel est de 0,80 V, en distinguant clairement les deux espèces.

Solution : Lorsque $E = 0.80$ V, on a atteint le palier de diffusion, donc cela veut dire que la concentration en $x = 0$ est nulle (cf cours). Ainsi, on a la courbe du cours.

Q.46. Indiquer quelle relation est vérifiée entre les flux de M_{red} et de M_{ox} en justifiant son origine. En déduire une relation entre $[M_{\text{red}}]_S$, $[M_{\text{red}}]_{el}$ et $[M_{\text{ox}}]_{el}$.

Solution : Par la conservation de la matière, on a $J_{M_{\text{red}}} = -J_{M_{\text{ox}}}$, le signe - venant du fait que si l'on fait la réaction $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox}$ alors le flux est négatif pour Red car sa concentration augmente entre l'électrode et la solution, alors que pour Ox c'est l'inverse, sa concentration est grande à l'électrode (là où il est produit), mais faible en solution, donc J est positif (car dérivée de la concentration négative).

On a alors, en prenant la dérivée comme une différence entre la solution et l'électrode :

$$\begin{aligned}
 -D_{\text{red}} \frac{[M_{\text{red}}]_S - [M_{\text{red}}]_{el}}{\delta_{\text{diff}}} &= D_{\text{ox}} \frac{[M_{\text{ox}}]_S - [M_{\text{ox}}]_{el}}{\delta_{\text{diff}}} \\
 [M_{\text{red}}]_S - [M_{\text{red}}]_{el} &= \frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}} [M_{\text{ox}}]_{el} && \text{car } [M_{\text{ox}}]_S = 0 \\
 \text{Souvent : } [M_{\text{red}}]_S &= [M_{\text{red}}]_{el} + [M_{\text{ox}}]_{el} && \text{quand } D_{\text{red}} = D_{\text{ox}}
 \end{aligned}$$

On retrouve encore une fois la conservation de la matière.

Q.47. Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation pour une couche de diffusion d'épaisseur $\delta_{\text{diff}} = 5 \mu\text{m}$. Déterminer le courant limite de réduction $I^{l,\text{red}}$ dans ces mêmes conditions.

Solution : $I^{l,\text{ox}} = \frac{96485 \times 1.10^{-6} \times 10^{-9} \times 2.0 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-6}} = 3.9 \times 10^{-9} \text{ A} = 3.9 \text{ nA}$.

On a $I^{l,\text{red}} = \frac{\mathcal{F} S D_{M_{\text{ox}}} [M_{\text{ox}}]_S}{\delta_{\text{diff}}} = 0$ car on a pas d'oxydant.

Remarque : L'énoncé était assez flou là dessus. Que veut dire « dans les mêmes conditions » ? Est-ce que c'est dans les conditions de l'expérience, donc où on a que M_{red} ? Ou c'est si on avait mis autant de M_{ox} qu'on avait mis de M_{red} ?

Q.48. Calculer la valeur du rapport $[M_{\text{ox}}]_{el}/[M_{\text{red}}]_{el}$ à $E = 0.67$ V. En déduire les valeurs des concentrations $[M_{\text{ox}}]_{el}$ et $[M_{\text{red}}]_{el}$ à ce potentiel.

Solution : On peut appliquer la relation de Nernst, en sachant qu'il n'y a qu'un seul électron échangé et que l'on pose $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$:

$$E = E^\circ + \varepsilon \log([M_{\text{ox}}]_{\text{el}}/[M_{\text{red}}]_{\text{el}})$$

$$[M_{\text{ox}}]_{\text{el}}/[M_{\text{red}}]_{\text{el}} = 10^{\frac{E-E^\circ}{\varepsilon}}$$

$$= 7.0$$

Par la relation : $[M_{\text{red}}]_S = [M_{\text{red}}]_{\text{el}} + [M_{\text{ox}}]_{\text{el}}$, on obtient alors : $[M_{\text{red}}]_{\text{el}} = \frac{[M_{\text{red}}]_S}{8} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ et $[M_{\text{ox}}]_{\text{el}} = \frac{7 \times [M_{\text{red}}]_S}{8} = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Q.49. Calculer le courant au potentiel $E = 0.67 \text{ V}$.

Solution : D'après la relation donnée, on a :

$$I = -\mathcal{F}S J_{M_{\text{red}}}(x=0)$$

$$= \mathcal{F}S D_{\text{ox}} \frac{[M_{\text{red}}]_S - [M_{\text{red}}]_{\text{el}}}{\delta_{\text{diff}}}$$

$$= 3.4 \text{ nA}$$

Ce qui est cohérent avec la figure 15.

B.II Étude de la catalyse redox

Q.50. Attribuer à chaque courbe de la Figure 17 l'espèce chimique correspondante.

Solution : On a 5 fois plus de protéine que de médiateur en solution, donc la courbe 2 est la courbe de Prot et la courbe 3 est la courbe de M_{red} . Par conservation de la matière, il ne peut pas y avoir plus de M_{ox} que de M_{red} , donc M_{ox} est la courbe 4, tandis que la courbe 1 est Prot^+ .

Q.51. Justifier l'évolution des profils de concentration de Prot^+ et Prot.

Solution :

- Courbe 1 : En solution, donc pour $x \geq \delta_{\text{diff}}$, on a pas de Prot^+ . Prot^+ est produit par réaction de M_{ox} avec Prot, donc, vu que M_{ox} est produit à l'électrode, alors la concentration de Prot^+ est égale à celle de Prot : cela justifie la partie $0 \leq x \leq \delta_R$. Ensuite, cela diffuse jusqu'à δ_{diff} .
- Courbe 2 : Il y a beaucoup de Prot en solution. Prot réagit totalement avec M_{ox} produit à l'électrode, donc il n'y en a pas pour $0 \leq x \leq \delta_R$. Entre les deux, il y a simplement de la diffusion.
- Courbe 3 : Il y a du M_{red} en solution. Il est consommé à l'électrode. Comme tout le M_{ox} est consommé pour $x \geq \delta_R$, alors la concentration de M_{red} est celle en solution.
- Courbe 4 : M_{ox} est produit à l'électrode, mais il réagit avec Prot, donc il n'y en a plus au delà de la couche de réaction.

Q.52. Relier les flux de M_{red} et M_{ox} lorsque x tend vers δ_R par valeurs inférieures à ceux de Prot et Prot^+ lorsque x tend vers δ_R par valeurs supérieures. Justifier les relations trouvées.

Solution : Je sais pas pourquoi c'est ça, mais ça semble fonctionner.

On aurait, par la réaction qui est faite :

$$J_{M_{\text{ox}}} + J_{\text{Prot}} = J_{M_{\text{red}}} + J_{\text{Prot}^+}$$

En fait comme c'est pas pour le même x , c'est peu intuitif.

Q.53. En déduire une relation permettant de déterminer la position de δ_R par rapport à δ_{diff} .

Solution : On a :

$$\begin{aligned}
 J_{\text{M}_{\text{ox}}} &= -D_{\text{M}_{\text{ox}}} \frac{[\text{M}_{\text{ox}}](\delta_R) - [\text{M}_{\text{ox}}]_{\text{el}}}{\delta_R} \\
 &= D_{\text{M}_{\text{ox}}} \frac{[\text{M}_{\text{ox}}]_{\text{el}}}{\delta_R} && \text{car } [\text{M}_{\text{ox}}](\delta_R) = 0 \\
 &= D_{\text{M}_{\text{ox}}} \frac{[\text{M}_{\text{red}}]_S}{\delta_R} && \text{car on est au palier d'oxydation} \\
 J_{\text{M}_{\text{red}}} &= -D_{\text{M}_{\text{red}}} \frac{[\text{M}_{\text{red}}]_S}{\delta_R} \\
 J_{\text{Prot}} &= -D_{\text{Prot}} \frac{[\text{Prot}]_S - [\text{Prot}](\delta_R)}{\delta_{\text{diff}} - \delta_R} \\
 &= -D_{\text{Prot}} \frac{[\text{Prot}]_S}{\delta_{\text{diff}} - \delta_R} && \text{car } [\text{Prot}](\delta_R) = 0 \\
 J_{\text{Prot}^+} &= D_{\text{Prot}^+} \frac{[\text{Prot}]_S}{\delta_{\text{diff}} - \delta_R}
 \end{aligned}$$

Remarque : On peut utiliser les deux techniques : soit faire le calcul pour les deux, soit utiliser que pour tout x où la concentration est dérivable, on a $J_{\text{M}_{\text{ox}}} = -J_{\text{M}_{\text{red}}}$ (de même pour Prot et Prot⁺) par la conservation de la matière.

Ainsi, par la question suivante :

$$\begin{aligned}
 J_{\text{M}_{\text{ox}}} + J_{\text{Prot}} &= J_{\text{M}_{\text{red}}} + J_{\text{Prot}^+} \\
 \frac{[\text{M}_{\text{red}}]_S}{\delta_R} &= \frac{[\text{Prot}]_S}{\delta_{\text{diff}} - \delta_R} && \text{car les coefficients de diffusion sont tous égaux} \\
 \delta_R &= \frac{[\text{M}_{\text{red}}]_S}{[\text{Prot}]_S + [\text{M}_{\text{red}}]_S} \delta_{\text{diff}}
 \end{aligned}$$

Q.54. Comparer le courant limite d'oxydation dans le système avec médiateur et protéine à celui déterminé à la question 47 en présence du médiateur seul (Cette question peut être traitée qualitativement sans avoir abordé la question 53).

Solution : Notre nouveau δ_{diff} de la question 47 est notre δ_R de maintenant. Ainsi, comme $\delta_R < \delta_{\text{diff}}$, on a donc un courant limite qui est plus grand.

Q.55. Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$ lorsque $\delta_{\text{diff}} = 5 \mu\text{m}$. Justifier le terme de « catalyse redox » qui qualifie de tels processus.

Solution : On a alors $\delta_R = \frac{2.0 \times 10^{-4}}{2.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-3}} \times 5.0 \times 10^{-6} = 8.3 \times 10^{-7} \text{ m}$.

Ainsi par la formule : $I^{l,ox} = \frac{96485 \times 1 \cdot 10^{-6} \times 10^{-9} \times 2 \cdot 10^{-4}}{8.3 \times 10^{-7}} = 23 \text{ nA}$

On a un courant qui est environ 5 fois supérieur à précédemment. On a une intensité qui a augmenté, donc une vitesse qui a augmenté, d'où le nom de catalyse redox.

Q.56. En pratique, le coefficient de diffusion des protéines est beaucoup plus faible que celui du médiateur redox. Justifier cette différence dans le cas de la centrine humaine et du complexe Os(bipy)₃²⁺.

Solution : La protéine étant beaucoup plus grande que le médiateur, le coefficient de diffusion est alors beaucoup plus petit.

Q.57. Préciser comment seront modifiés la position de δ_R et le courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$. Déterminer les valeurs numériques de δ_R et $I^{l,ox}$ et tracer les profils de concentration dans le cas où $D_{Prot} = D_{Prot^+} = 0.1D_{M_{red}} = 0.1D_{M_{ox}}$.

Solution :

$$\begin{aligned}
 J_{M_{ox}} + J_{Prot} &= J_{M_{red}} + J_{Prot^+} \\
 D_{M_{red}} \frac{[M_{red}]_S}{\delta_R} &= D_{Prot} \frac{[Prot]_S}{\delta_{diff} - \delta_R} && \text{égalité des D pour } M_{ox}/M_{red} \text{ et } Prot/Prot^+ \\
 \delta_R &= \frac{D_{M_{red}} [M_{red}]_S}{D_{M_{red}} [M_{red}]_S + D_{Prot} [Prot]_S} \delta_{diff} \\
 &= \frac{10 [M_{red}]_S}{10 [M_{red}]_S + [Prot]_S} \delta_{diff} && \text{avec les valeurs}
 \end{aligned}$$

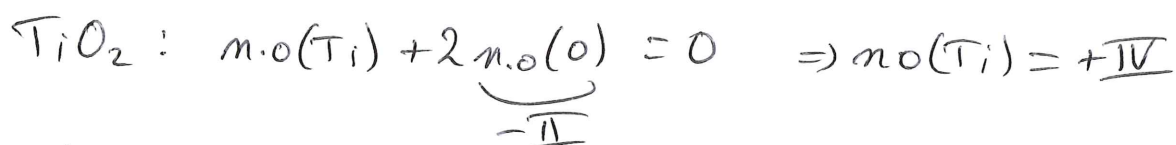
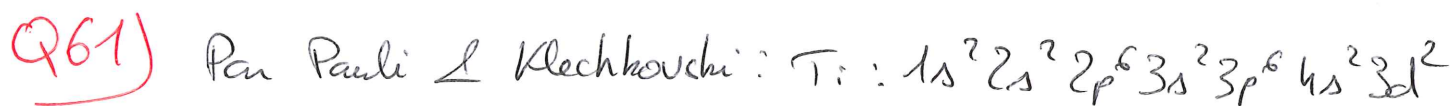
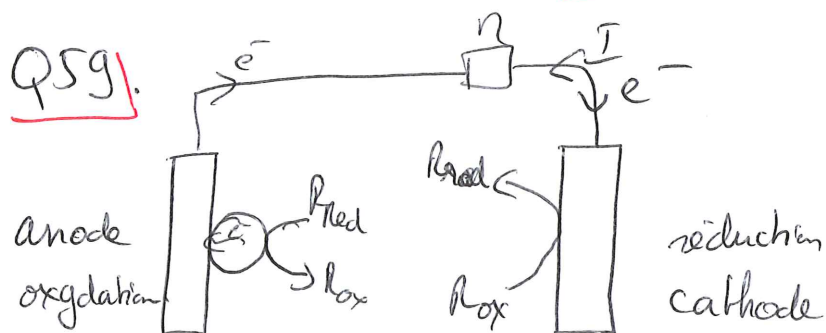
δ_R est alors plus grand et donc plus proche de δ_{diff} . Alors le courant limite va diminuer.

$\delta_R = 3.3 \times 10^{-6}$ m et $I^{l,ox} = 5.8$ nA, ce qui reste supérieur que dans la sous-partie précédente mais beaucoup moins bien.

Q.58. On souhaite construire un biocapteur électrochimique permettant de détecter la centrine humaine dans le milieu cellulaire, en présence de nombreuses autres espèces redox. Identifier les problèmes auxquels va se heurter le système proposé ci-dessus, et proposer des solutions pour les résoudre (une réponse d'une dizaine de lignes est attendue).

Solution : Flemme.

Ulm 2018
Partie 3



cohérent car Ti^{4+} a la configuration électronique d'un gaz rare.

Q62) le colorant élargit la raie d'absorption de TiO_2 , ce qui lui permet d'absorber plus de lumière, donc de faire plus de réactions.

le colorant idéal doit permettre à TiO_2 d'absorber toutes les longueurs d'onde émises par le Soleil.

Q63) Ce sont les acides carboxyliques.

Entre le COOH du colorant et les oxygènes de TiO_2 : liaison H

Entre les COO^- du colorant et les Ti^{4+} de TiO_2 : interaction électrostatique.

32.

Q64) $\Delta^\ddagger G^\circ = -RT \ln(K^\ddagger)$

Q65) $v = + \frac{d[\text{Produits}]}{dt} = \nu^\ddagger [(AB)^\ddagger]^\ddagger$

$$K^\ddagger = \frac{[(AB)^\ddagger](c^\circ)}{[A][B]} \rightarrow = \frac{\nu^\ddagger K^\ddagger [A][B]}{c^\circ}$$

Par identification $k = \frac{\nu^\ddagger}{c^\circ} K^\ddagger = \frac{\nu^\ddagger}{c^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$

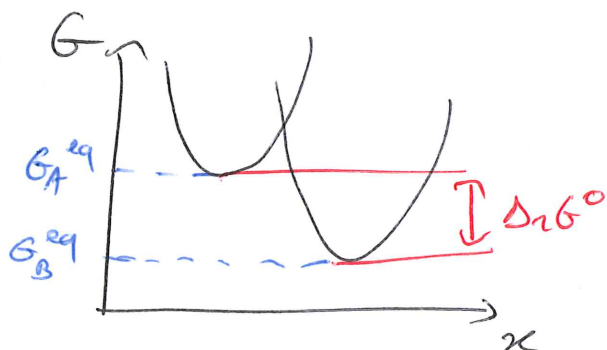
Q66) le système A a un équilibre en $x=0$.
Dvp de Taylor à l'ordre 2

$$G_A(x) = G_A(0) + \underbrace{\frac{dG_A}{dx}(0)}_{\text{les réactifs}} x(x-0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 G_A}{dx^2}(0) x^2$$

les réactifs
sont ds 1 puit qui
est forcément une
position d'équilibre

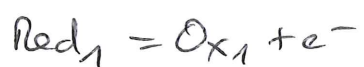
$\Rightarrow$ modèle ext^o harmonique.

Q67)



$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = G_B^{\text{eq}} - G_A^{\text{eq}}$$

Q68)



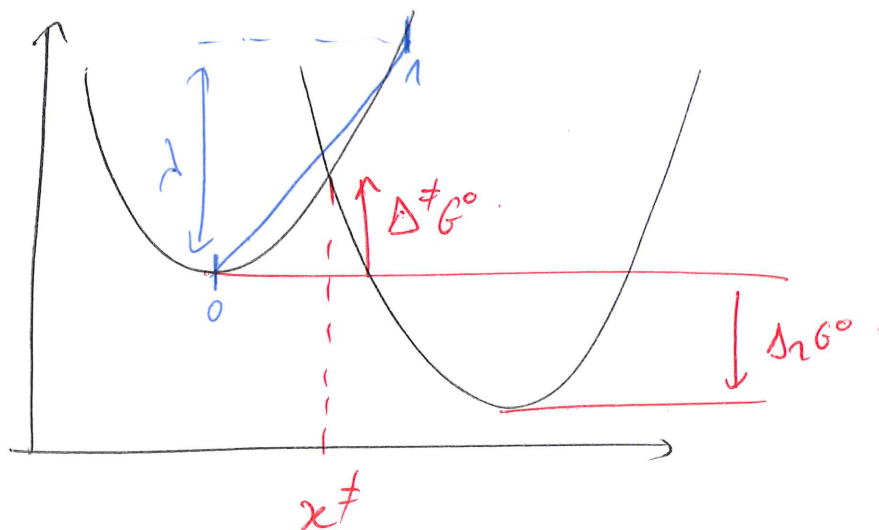
$$\Delta_r G^\circ_1 = F E^\circ_1$$



$$\Delta_r G^\circ_2 = -F E^\circ_2$$

$$\begin{aligned} \text{Red}_1 + \text{Ox}_2 &= \text{Red}_2 + \text{Ox}_1 & \Delta_r G^\circ &= \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2 \\ & & &= F(E^\circ_1 - E^\circ_2) \end{aligned}$$

Q69)



$$G_A(1) - G_A(0) = \lambda.$$

Q70)

Par définition de $x^\ddagger$: $G_A(x^\ddagger) = G_B(x^\ddagger)$

$$G_A^{eq} + \lambda x^{\ddagger 2} = G_B^{eq} + \lambda (x^\ddagger - 1)^2$$

$$\Leftrightarrow x^{\ddagger 2} - (x^\ddagger - 1)^2 = \frac{\Delta_r G^\circ}{\lambda}$$

$$\Leftrightarrow 2x^\ddagger - 1 = \frac{\Delta_r G^\circ}{\lambda} \quad \Leftrightarrow x^\ddagger = \frac{\Delta_r G^\circ + \lambda}{2\lambda}$$

$$\Delta^\ddagger G^\circ = G_A(x^\ddagger) - G_A^{eq}$$

$$= G_A^{eq} + \lambda \left(\frac{\Delta_r G^\circ + \lambda}{2\lambda} \right)^2 - G_A^{eq}$$

$$= \frac{(\Delta_r G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda}$$

Q71)

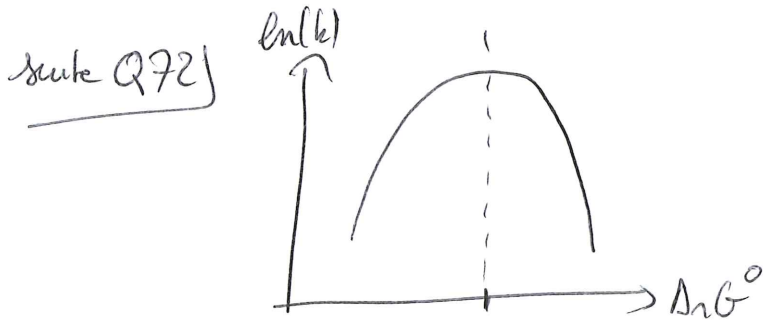
$$\frac{d\Delta^\ddagger G^\circ}{d\Delta_r G^\circ} = \frac{1}{4\lambda} \times 2(\Delta_r G^\circ + \lambda) = \frac{\Delta_r G^\circ + \lambda}{2\lambda} (= x^\ddagger).$$

Q72)

On a montré question 65 que $k = \frac{\nu^\ddagger}{c^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$.

$$\Rightarrow \ln(k) = \ln\left(\frac{\nu^\ddagger}{c^\circ}\right) - \frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT} = \ln\left(\frac{\nu^\ddagger}{c^\circ}\right) - \frac{(\Delta_r G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda RT}.$$

$\Rightarrow$ parabole tournée vers le bas.



(c'est pas sensé être symétrique).

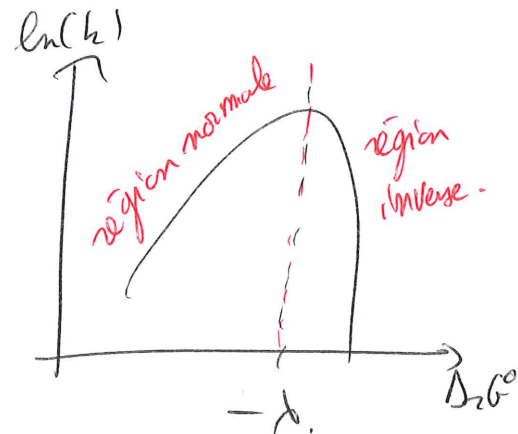
Q73) • Dans la zone normale, plus la $r^\ddagger$ est thermodynamiquement favorisée, plus elle est rapide, ce qui équivaut à $\Delta_r G^\circ \nearrow \Rightarrow k \nearrow$ dc $\ln(k) \nearrow$.

On veut $\frac{d \ln(k)}{d \Delta_r G^\circ} = 0$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{d \Delta_r G^\circ} \left(\ln\left(\frac{\nu^\ddagger}{c^\circ}\right) - \frac{\Delta_r^\ddagger G^\circ}{RT} \right) = 0$$

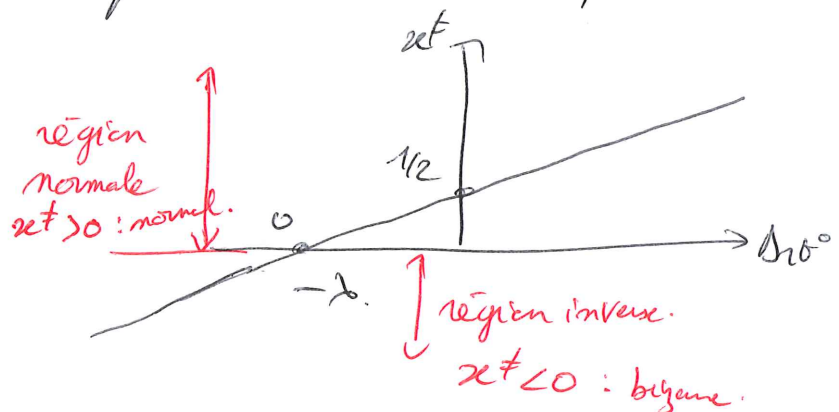
$$\Leftrightarrow -\frac{1}{RT} \frac{d \Delta_r^\ddagger G^\circ}{d \Delta_r G^\circ} = 0$$

Q71 $\Leftrightarrow \frac{\Delta_r G^\circ + \lambda}{2\lambda} = 0 \quad \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ = -\lambda$



Q74) $x^\ddagger = \frac{\Delta_r G^\circ + \lambda}{2\lambda} = \frac{\Delta_r G^\circ}{2\lambda} + \frac{1}{2} \rightarrow$ fonction affine.

Ce qui est intéressant c'est quand $\Delta_r G^\circ \leq 0$.



3.3 Application à la cellule photovoltaïque à colorant.

Q75) $C^+ + e^- = C$ $\Delta_r G^\circ_{(C)} = -F E^\circ(C^+/C).$
 $= -F E^\circ_c$

$R_{red,i} = R_{ox,i} + e^-$ $\Delta_r G^\circ_i = F E^\circ_i$

$C^+ + R_{red,i} = C + R_{ox,i}$ $\Delta_r G^\circ = F(E^\circ_i - E^\circ_c).$

$TiO_2 / TiO_{2,red} : \Delta_r G^\circ = F(E^\circ_T - E^\circ_c) = -150 \times 10^5 \text{ J/mol.}$	$R_{3,ox} / R_{3,red} : \Delta_r G^\circ = -990 \times 10^5 \text{ J/mol.}$ $R_{4,ox} / R_{4,red} : \Delta_r G^\circ = 0$
$R_{1,ox} / R_{1,red} : \Delta_r G^\circ = -1,29 \times 10^5 \text{ J/mol.}$	
$R_{2,ox} / R_{2,red} : \Delta_r G^\circ = -0,99 \times 10^5 \text{ J/mol.}$	

Q76) $k = \frac{U^\ddagger}{\omega} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ et $\Delta_r G^\circ = \frac{(\Delta_r G^\circ + A)^2}{4A}.$

• Pour $k_c : \Delta_r G^\circ = -F E^\circ_c$

A.N. $k_c = 9,98 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

(avec $A = 100 \text{ kJ/mol.}$

$U^\ddagger = 10^{12} \text{ s}^{-1}$)

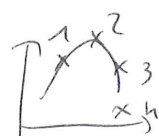
• Pour $k_s : \Delta_r G^\circ \rightarrow$ celui de la quest° précédente.

$k_{s,1} = 4,28 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

$k_{s,2} = 9,99 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

$k_{s,3} = 9,04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

$k_{s,4} = 4,15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

on retrouve le comportement en 

Maximum de courant, maximum de la réaction (5) $\Rightarrow k_s$ le Qgd.

Q77) Pour que k soit le plus grand possible, il faut que l'enthalpie libre d'activation soit la plus petite possible (comme pour l'énergie d'activation).

$\Rightarrow$ il faut donc le sac entre les réactifs et le complexe activé le plus petit possible $\rightarrow$ ici c'est avec R_2 où le sac est quasiment nul.

Q78) efficacité : $\eta = \frac{\text{régénération}}{\text{les deux possibilités}} = \frac{k_5}{k_4 + k_5}$

n°1 : $\eta = 30\%$

n°3 : $\eta = 48\%$

n°2 : $\eta = 50\%$

n°4 : $\eta = 0,0042\%$

Q79) Comme $k_2 \ll k_3$, on peut considérer que pour chaque photon absorbé, on obtient un C^+ .

Alors : $I_{\text{obten}} = \frac{dq}{dt} = \left(\frac{dne^-}{dt} \right) F = F \cdot \frac{dn_{\text{photons qui mène à une } e^-}}{dt}$

qui passent
dans la cellule

nb de électrons qui passent ds le circuit.

on rappelle que e c'est le ratio entre le nb de C^+ qui donne un électron dans le circuit sur le nb total de C^+ crée.

$= \eta F_e \frac{dN_{\text{photons absorbés}}}{dt}$

$e = \frac{n_{C^+ \text{ utile}}}{n_{C^+ \text{ total}}} = \frac{N_{\text{photons utile}}}{N_{\text{photons absorbés}}}$

$= \eta F_e S \phi$

↳ le flux surfacique de photons absorbés.

$\Rightarrow I = \eta e S \phi$

$I_1 = \eta_1 e S \phi = 0,048 \text{ A}$

$I_2 = 0,080 \text{ A}$

$I_3 = 0,077 \text{ A}$

$I_4 = 6,66 \times 10^{-6} \text{ A}$

bigane de ne pas
prendre en compte k_3

$\phi \approx \frac{h\nu}{S}$ ds l'idée

Q80) Comme toutes les espèces sont dans leur état standard, la relation de Nernst donne $E_i = E_i^\circ$

donc la tension aux bornes est : $U_i = E_c^\circ - E_i^\circ$ pour le médiateur i

$U_1 = 1,34 \text{ V}$ $U_3 = 0,93 \text{ V}$

$U_2 = 1,03 \text{ V}$ $U_4 = 0$

Q81) $P_i = U_i \times I_i$

$P_1 = 0,064 \text{ W}$

$P_2 = 0,082 \text{ W}$

$P_3 = 0,072 \text{ W}$

$P_a = 0$

le meilleur médiateur est le deuxième. C'est celui qui a la meilleure intensité à l'aide de sa grande efficacité venant de sa grande cte de vitesse, et venant de sa faible enthalpie libre d'activation.
Il a aussi une bonne tension.

Q82)

Choix du médiateur:

- $\Delta^\ddagger G$ d'activation le $\oplus$ petit, donc ΔG° le plus proche de $-b$.
 $\Rightarrow$ alors efficacité la $\oplus$ grande donc I le $\oplus$ gd.

- E° le plus éloigné possible de E_c° .
 $\Rightarrow$ grande tension.

Cependant, ces deux critères sont liés, donc c'est assez difficile de trouver le parfait médiateur.

Q83) Il faut:

- réduire la désactivation ^(k_2) et la recombinaison de charge (k_4).
- minimiser les résistances et les surpotentails éventuels dans la cellule.