

Correction

Devoir surveillé de chimie 2

artie 1



Problème 1

Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique

Agrégation externe de physique, option physique, écrit, 2022



- $Q 1 Xe : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}$
- ${\bf Q}$ 2 Régulier : OA 4f peuplée avant OA 5d. Donc les irréguliers sont : La, Ce, Gd.
- Q 3 • Oxydant : espèce chimique dont l'entité est susceptible de capter un ou des électrons.
- Réducteur : espèce chimique dont l'entité est susceptible de céder un ou des électrons.
- Q 4 • « Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation +III sont toutes très courantes » : le réducteur Ln^{3+} a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^\circ_{\mathsf{Ln}^{4+}(\mathsf{aq})/\mathsf{Ln}^{3+}(\mathsf{aq})}$ est « élevé ».
- « Il existe aussi des espèces assez stables du cérium [...] à l'état d'oxydation +IV » : l'oxydant Ce^{4+} a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^\circ_{\mathsf{Ce}^{4+}(\mathsf{aq})/\mathsf{Ce}^{3+}(\mathsf{aq})}$ est « faible ».

$$E_{\mathrm{Ce^{4+}(aq)/Ce^{3+}(aq)}}^{\circ} < E_{\mathrm{Ln^{4+}(aq)/Ln^{3+}(aq)}}^{\circ}.$$

• « Il existe aussi des espèces assez stables [...] de l'europium à l'état d'oxydation +II » : le réducteur Eu^{2+} a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^\circ_{\mathsf{Eu}^{3+}(\mathsf{aq})/\mathsf{Eu}^{2+}(\mathsf{aq})}$ est « élevé ».

« Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation +III sont toutes très courantes » : l'oxydant Ln^{3+} a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^\circ_{\mathsf{Ln}^{3+}(\mathsf{aq})/\mathsf{Ln}^{2+}(\mathsf{aq})}$ est « faible ».

$$E_{\rm Ln^{3+}(aq)/Ln^{2+}(aq)}^{\circ} < E_{\rm Eu^{3+}(aq)/Eu^{2+}(aq)}^{\circ}.$$

 ${f Q}$ 5 — Non, il n'y a aucun moyen de prévoir cette « stabilité », l'arrachage de trois électrons ne correspond à rien de spécial.

$$Q6-$$

Ce :
$$[Xe](4f)^1(5d)^1(6s)^2$$
.

Pour l'état +v: il faudrait arracher un électron de cœur, ce qui est coûteux d'un point de vue énergétique.

- Q 7 Voir la correction détaillée.
- ${\bf Q~8-}$ Le niveau f peut être peuplé par 14 électrons ; le bloc f doit donc comporter 14 éléments et non 15.
 - Q9 Voir la correction détaillée.

Correction détaillée et rapport du jury



Thèmes abordés

Chimie générale

- ➤ Tableau périodique, blocs d et f,
- configuration électronique,
- > potentiel standard d'oxydo-réduction,
- évolution des propriétés physiques.

Q1 – configuration électronique de cœur

• La configuration de cœur est donnée par le gaz rare précé-

dant les lanthanides, le xénon, de numéro atomique Z = 54.

...........

 $Xe: (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}$

Extrait du rapport du jury

Le xénon n'a été identifié comme atome dont la configuration constitue la configuration de cœur des lanthanides que dans la moitié des copies. Pourtant, des candidats qui ont commis des erreurs à cette question ont répondu correctement à la question 6, où cette notion de configuration de cœur revenait.

Q 2 – Configurations irrégulières

Selon la méthode de Klechkowski, le peuplement s'effectue à valeurs de $n+\ell$ croissant puis à valeurs de n croissant pour $n+\ell$ constant. Par conséquent, le niveau 4f $(n=4,\,\ell=3)$

doit être intégralement peuplé avant que le niveau 5d (n=5, $\ell=2$) ne comporte des électrons. Soit :

 $La : [Xe](4f)^1(6s)^2$

puis remplissage de 4f jusqu'à :

 $Yb : [Xe](4f)^{14}(6s)^2$

puis remplissage de 5d à partir de :

Lu:
$$[Xe](4f)^{14}(5d)^{1}(6s)^{2}$$

Les configurations électroniques irrégulières sont donc, dans le cadre de l'application de cette méthode, en raison du peuplement partiel de 5d alors que 4f n'est pas complète :

Extrait du rapport du jury

Si la plupart des candidats ont bien identifié les trois atomes dont les configurations sont « irrégulières au sens de la méthode de KLECHKOWSKI » (La, Ce, Gd), les explications n'ont pas toujours été très claires. Il fallait brièvement expliciter l'irrégularité : cette méthode prévoit que la sous-couche 4f est intégralement remplie avant la sous-couche 5d.

Q 3 – Définitions

- Oxydant : espèce chimique dont l'entité est susceptible de capter un ou des électrons.
- Réducteur : espèce chimique dont l'entité est susceptible de céder un ou des électrons.

Extrait du rapport du jury Question de connaissance pure bien traitée dans 89 % des copies.

Q 4 – Potentiels standard d'oxydoréduction

- « Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation $+ \rm III$ sont toutes très courantes. »

Cette phrase signifie que si on considère le couple $\mathsf{Ln^{4+}(aq)/Ln^{3+}(aq)}$, alors le réducteur $\mathsf{Ln^{3+}}$ a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^{\circ}_{\mathsf{Ln^{4+}(aq)/Ln^{3+}(aq)}}$ est « élevé ».

« Il existe aussi des espèces assez stables du cérium [...] à l'état d'oxydation +IV. »

Cette phrase signifie que si on considère le couple $Ce^{4+}(aq)/Ce^{3+}(aq)$, alors l'oxydant Ce^{4+} a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^{\circ}_{Ce^{4+}(aq)/Ce^{3+}(aq)}$ est « faible ».

$$\boxed{E_{\operatorname{Ce}^{4+}(\operatorname{aq})/\operatorname{Ce}^{3+}(\operatorname{aq})}^{\circ} < E_{\operatorname{Ln}^{4+}(\operatorname{aq})/\operatorname{Ln}^{3+}(\operatorname{aq})}^{\circ}}.$$

• « Il existe aussi des espèces assez stables [...] de l'europium à l'état d'oxydation + II. »

Cette phrase signifie que si on considère le couple $\mathrm{Eu^{3+}(aq)/Eu^{2+}(aq)}$, alors le réducteur $\mathrm{Eu^{2+}}$ a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^{\circ}_{\mathrm{Eu^{3+}(aq)/Eu^{2+}(aq)}}$ est « élevé ».

 \ll Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation + III sont toutes très courantes. » Cette phrase signifie que si on considère le couple $\mathsf{Ln^{3+}(aq)/Ln^{2+}(aq)}$, alors l'oxydant $\mathsf{Ln^{3+}}$ a un vaste domaine de prédominance en fonction du potentiel : $E^\circ_{\mathsf{Ln^{3+}(aq)/Ln^{2+}(aq)}}$ est « faible ».

$$E_{\rm Ln^{3+}(aq)/Ln^{2+}(aq)}^{\circ} < E_{\rm Eu^{3+}(aq)/Eu^{2+}(aq)}^{\circ}.$$

Extrait du rapport du jury Premier exemple de question qualitative nécessitant une argumentation simple mais rigoureuse, cette question n'a été bien traitée que dans 23 % des copies. De nombreux candidats affirment de façon péremptoire une inégalité entre $E_{\text{Ce}^{4+(aq)/\text{Ce}^{3+(aq)}}}^{\circ}$ et $E_{\text{Ln}^{4+(aq)/\text{Ln}^{3+(aq)}}}^{\circ}$, le jury soupçonnant qu'ils s'en remettent au hasard sur son sens, d'autres se lancent dans des explications alambiquées sur le remplissage des niveaux électroniques ne répondant pas à la question. La justification à partir « des seules informations » précédant l'énoncé de la question (donc sans faire appel à des notions de couches vides ou pleines) fait appel à la facilité de formation de Ce^{4+} à partir de Ce^{3+} , donc au plus faible pouvoir oxydant du premier et/ou au plus fort pouvoir réducteur du second.

Q 5 – État d'oxydation +III prévisible?

Non, il n'y a aucun moyen de prévoir cette « stabilité » : sauf pour les trois éléments dont la configuration est en $(6s)^2$ $(5d)^1$, l'arrachage de trois électrons ne correspond à rien de spécial.

Extrait du rapport du jury

Devant l'absence de particularité commune de l'état d'oxydation +III pour tous les lanthanides, quelques candidats ont « nié » l'information fournie par l'énoncé (« non, l'état d'oxydation +III n'est pas courant ») et seulement 27 % ont osé la réponse « non, cette prévision est impossible ».

\mathbf{Q} 6 – Cas du cérium

Ce :
$$[Xe](4f)^1(5d)^1(6s)^2$$
.

- $\bullet\,$ Pour l'état $+ \mbox{\sc iv}$: possibilité d'arrachage de quatre électrons de valence.
- Pour l'état +v: il faudrait arracher un électron de cœur, ce qui est coûteux d'un point de vue énergétique.

Extrait du rapport du jury Paradoxalement, cette question a été mieux traitée que la question 1, la plupart des candidats identifiant l'état +IV comme correspondant à la perte des électrons de valence du cérium et la difficulté à arracher un électron de cœur.

Q7 - L'étudiant curieux

- Du point de vue de la mécanique quantique, cette comparaison de stabilité n'a pas de sens car le nombre d'électrons est différent dans les deux entités.
- Il n'y a pas de principe de mécanique quantique sur cette « stabilité intrinsèque » des atomes à sous-couche à moitié remplie. Il pourrait être évoquée le fait qu'il n'y a pas d'énergie d'appariement qui entre en compte pour un niveau à moitié rempli, mais là aussi, cet argument n'a de sens que pour comparer deux entités de même peuplement des orbitales atomiques.
- Interprétation de l'étudiant : alors que N (configuration $[He](2s)^2(2p)^3$) a un niveau 2p à moitié peuplé, son enthalpie de formation est plus élevée que celle de O (configuration

 $[He](2s)^2(2p)^4)$, qui n'a pas cette caractéristique, ce qui suggère que N est moins stable que O, d'où la contradiction. En fait, les références ne sont pas les mêmes : $N_2(g)$ pour N et $O_2(g)$ pour O. Ces deux valeurs montrent juste que la liaison est plus forte pour le diazote que pours le dioxygène.

Extrait du rapport du jury Cette question a montré l'attachement des candidats à des « règles » sans réfléchir à leur signification et à leurs hypothèses, travail de réflexion essentiel pour de futurs enseignants. Les stabilités de deux entités ne peuvent être comparées que si elles contiennent les mêmes particules, ce qui est impossible avec Eu^{2+} et Eu^{3+} qui ne comptent pas autant d'électrons. De même, si la « règle de Hund » stipule la stabilité d'une configuration où tous les spins sont parallèles, elle ne le fait que par rapport à une configuration où autant d'électrons n'ont pas tous le même spin : une couche à moitié remplie ne peut donc pas être « plus stable » qu'une couche avec un nombre d'électrons différent. L'affirmation de l'étudiant fictif cité par l'énoncé est un exemple d'application erronée de ce faux critère de stabilité des couches à moitié remplies : l'enthalpie de formation de l'atome d'azote (à sous-couche 2p à moitié remplie) est supérieure à celle de l'atome d'oxygène, l'atome N « paraît » donc paradoxalement moins stable que l'atome O. Cette comparaison n'a en fait pas de sens puisque la référence d'énergie ($\frac{1}{2}N_2(g)$ et $\frac{1}{2}O_2(g)$, états standard de référence des deux éléments) de ces deux enthalpies n'est pas la même : ces données (exactes) ne traduisent que les différences d'enthalpies de dissociation entre N_2 et O_2 .

Q8 – Difficulté pédagogique

Le niveau f peut être peuplé par 14 électrons; le bloc f doit donc comporter 14 éléments et non 15.

Extrait du rapport du jury Seulement 12 % des candidats ont détecté le problème de placer quinze éléments sur la même ligne alors que le bloc f ne devrait en compter que quatorze.

Q9 - Argumentation

- Analyse des configurations électroniques
- Proposition A (Sc et Y à gauche)

Avantage – « Respect » de la configuration expérimentale en d^1 pour La et Ac, ce qui signifie que ces deux éléments appartiennent au bloc d (le niveau d commence juste à se remplir avant le niveau f). Ensuite, le niveau f se remplit pour les 14 éléments suivants (de Ce à Lu) et le bloc d continue de se remplir après (à partir de d^2 pour Hf).

Inconvénients – • Le bloc d est coupé en deux.

- Il y a rupture de la construction du tableau par la méthode de Klechkowski.
- Ce remplissage en d¹ en premier peut être une irrégularité.
- **Proposition B** (Sc et Y à droite)

 $\label{eq:avantage-une} \textbf{Avantage} - \textbf{Une} \ \text{stricte application} \ de \ la \ méthode \ de \ \textbf{Klech-kowski} \ en \ parcourant \ le \ bloc \ f \ de \ \textbf{La} \ \grave{a} \ \textbf{Yb} \ indépendamment \ des \ irrégularités \ de \ configuration \ électronique.$

 ${f Inconvénient}$ — D'après leur configuration électronique, La et Ac seraient des éléments du bloc d.

• Analyse des propriétés

Dans un premier temps, le tableau présenté permet de montrer que dans une colonne du bloc d (les colonnes de $\mathsf{Ti},\,\mathsf{V}$ et

Cr) :

- $ightharpoonup T_{
 m fus}$ augmente régulièrement,
- \triangleright $E_{i1} + E_{i2} + E_{i3}$ diminue puis augmente,
- $\triangleright \chi_{AR}$ diminue puis augmente.
- Proposition A (Sc et Y à gauche)

Inconvénients – La première colonne du bloc d est Sc-Y-La, qui ne respecte aucun de ces ordres de propriétés expérimentales.

• **Proposition B** (Sc et Y à droite)

Avantage — La première colonne du bloc d est Sc-Y-Lu, qui respecte bien ces ordres (à part pour T_{fus} de Sc et Y, mais ces deux-là sont forcément l'un sous l'autre).

Conclusion

L'argument de la configuration expérimentale d^1 de La, qui incite à le placer dans le bloc d (proposition A), n'est pas si fort : dans le groupe des actinides, Th ne comporte aucun électron dans une sous-couche f, et pourtant il est toujours classé dans le bloc f.

Il est beaucoup plus simple de considérer que les configurations de La et Ac sont des irrégularités comme il y en a d'autres dans cette zone, de les interpréter comme les premiers éléments du bloc f et de placer Lu comme le premier élément du bloc d, qui correspond bien mieux aux propriétés expérimentales, c'est la proposition B.

Entre l'argument favorable à A qui est assez faible et l'argument expérimental favorable à B, la proposition B semble nettement plus satisfaisante.

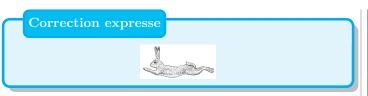
Quelle signification attribue-t-on au tableau périodique : respect des configurations électroniques (A), application de la méthode de Klechkowski (B), respect des propriétés expérimentales (B)? Selon la réponse à cette question, la proposition la plus satisfaisante n'est pas la même.

Extrait du rapport du jury Cette question était affichée comme nécessitant des argumentations précises et approfondies, le barème lui attribuait 9 % de la totalité des points de l'épreuve; elle a été abordée par 60 % des candidats. L'énoncé guidait les candidats dans leurs argumentations en distinguant les configurations électroniques et les propriétés expérimentales. Le jury a été bienveillant en récompensant les candidats ayant au moins entrevu les éléments de discussion opportuns : ceux ayant abordé la question ont obtenu en moyenne 40 % des points qui lui étaient attribués; le rapport de son écart-type à sa moyenne valant 0,64, elle a été discriminante. Les deux propositions de tableau périodique à 32 colonnes permettent de constituer un bloc f à quatorze colonnes, mais borné différemment : de Ce à Lu pour la proposition A, considérant La comme un élément du bloc d, en vertu de sa configuration électronique, mais coupant alors le bloc d en deux ; de La à Yb pour la proposition B, appliquant la méthode de Klechkowski et considérant donc la configuration d¹ du lanthane comme une irrégularité. Peu de candidats ont su exploiter les informations du tableau 2, qui donnait les évolutions classiques de propriétés expérimentales au sein de colonnes du bloc d, ce qui permettait de constater qu'une colonne Sc-Y-Lu (proposition B) était beaucoup plus cohérente avec les évolutions dans le bloc d qu'une colonne Sc-Y-La (proposition A). Certains candidats ont vu les évolutions des propriétés expérimentales mais n'ont pas su en tirer les conclusions pour choisir entre les propositions A et B.

Problème 2

Étude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO_2

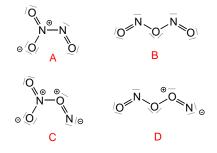
X-ENS-ESPCI, écrit PC, 2018



1. Formation de dioxyde d'azote

- Q 10 • N_2O_3 est liquide alors que N_2O_4 est solide : compatible avec la présentation de l'expérience (méthode a).
- D'autre part N_2O_3 est polaire, ce qui est favorable à sa dissolution dans un solvant polaire.
- Enfin, le dioxygène O_2 est l'espèce limitante dans les deux protocoles; il est donc possible de faire l'hypothèse que la quantité de NO_2 est faible par rapport à celle de NO, ce qui est défavorable à la formation de N_2O_4 .

Q 11 -

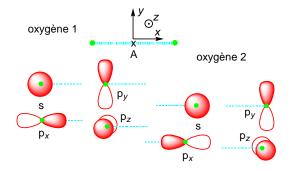


2. Orbitales du fragment O₂

 $\mathbf{Q} \ \mathbf{12} - [\mathsf{O}] : (1\mathrm{s})^2 \ (2\mathrm{s})^2 \ (2\mathrm{p})^4.$

OA de valence : 2s et 2p.

Q 13 -



	xAz	xAy
$s(O^1)$	S	S
$p_x(O^1)$	S	S
$p_y(O^1)$	A	S
$p_z(O^1)$	S	A
$s(O^2)$	S	S
$p_x(O^2)$	S	S
$\frac{p_y(O^2)}{p_z(O^2)}$	A	S
$p_z(O^2)$	S	A

 $\mathbf{Q} \mathbf{14} - \bullet \mathbf{p}_y(\mathsf{O}^1) \text{ avec } \mathbf{p}_y(\mathsf{O}^2);$

- $p_z(O^1)$ avec $p_z(O^2)$;
- $(s(O^1) \text{ et } p_x(O^1)) \text{ avec } (s(O^2) \text{ et } p_x(O^2)).$ Q 15 -

$$\mathcal{E}_{2p} - \mathcal{E}_{2s} = (-13, 6 + 28, 4) \text{ eV}$$

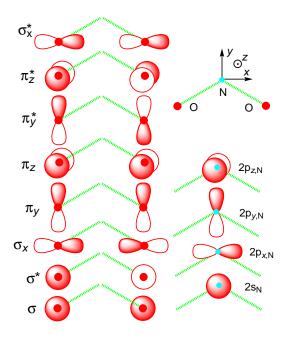
= 14,8 eV.

Cette différence d'énergie est supérieure à $10\,\mathrm{eV}$: il est possible de négliger l'interaction entre les orbitales atomiques s et p pour des raisons énergétiques.

Q 16 — Le diagramme des orbitales du fragment O_2 est présenté en fin de document.

3. Diagramme d'OM de NO₂

Q 17 -



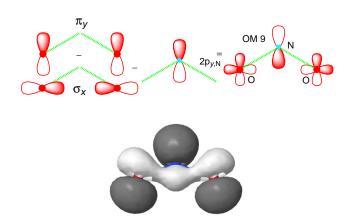
	xN y	yN z
$2\mathrm{s}_{N}$	S	S
$2\mathbf{p}_{x,N}$	S	A
$2\mathrm{p}_{y,N}$	S	S
$2\mathbf{p}_{z,N}$	A	S
σ	S	S
σ^*	S	A
σ_x	S	S
π_y	S	S
π_z	A	S
π_y^*	S	A
π_z^*	A	A
σ_x^*	S	A

Q 18 - • Une interaction de cinq orbitales (SS) : $2s_N$, $2p_{y,N}, \sigma, \sigma_x \text{ et } \pi_y;$

- une interaction de quatre orbitales (SA) : $2p_{x,N}$, σ^* , π_y^* et
- une interactions de deux orbitales (AS) : $2p_{z,N}$ et π_z ;
- une orbitale non liante (AA) : π_z^* .

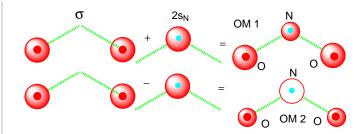
Q 19 - L'OM simplement occupée est l'OM 9 construite avec les orbitales $2p_{y,N}$ et $(\sigma_x$ et $\pi_y)$.

Q 20 -



OM 9

Q 21 -



4. Diagramme d'OM de NO et analyse de N₂O₃

Q 22 - Voir le diagramme en fin de correction Les OM liantes sont davantage centrées sur l'atome d'oxygène et les antiliantes sur l'atome d'azote.

 \mathbb{Q} 23 – L'orbitale SO est l'OM π_y^* ou π_z^* . La densité de probabilité de présence de l'électron est plus grande au voisinage de l'atome d'azote.

Q 24 -

Q 25 – L'isomère A est le seul présentant une liaison $\mathsf{N}{-}\mathsf{N}$: l'observation expérimentale confirme le résultat précédent.

Q 26 -

- La liaison N=0 « de droite » est « purement double » alors que les deux « de gauche » sont intermédiaires entre simple et double. La liaison N=0 de droite est donc plus courte.
- Il est donc plausible qu'elles n'aient pas exactement la même longueur à cause de la position cis ou trans du doublet.

$$\mathbf{Q} \ \mathbf{27} - \rho = \frac{4M_{\mathsf{N}_2\mathsf{O}_3}}{a \times b \times c \times N_{\mathsf{A}}}.$$

 $\begin{array}{l} \mathbf{Q} \ \mathbf{27} - \rho = \frac{4 M_{\mathsf{N_2O_3}}}{a \times b \times c \times N_{\mathsf{A}}}. \\ \\ \mathbf{Q} \ \mathbf{28} \ - \ \mathrm{Cristal} \ \ \mathrm{mol\'eculaire.} \ \ \mathrm{Interactions} \ \ \mathrm{de} \ \ \mathrm{Van} \ \ \mathrm{DER} \end{array}$ Waals (Keesom, Debye et London).

Correction détaillée et rapport du jury



Thèmes abordés

Chimie générale

- ➤ Analyse de protocole (température de fusion, polarité),
- > schéma de Lewis,
- configuration électronique des atomes,
- > orbitales moléculaires des molécules diatomiques,
- > orbitales moléculaire d'une molécule triatomique,
- > méthode des fragments,
- représentation conventionnelle d'une OM,
- ➤ longueur de liaison (avec un schéma de Lewis),
- cristallographie : masse volumique.

Extrait du rapport du jury

La cinétique chimique est
bien maîtrisée par de nombreux candidats, mais les questions
de cette sous-partie ont été traitées de façon clairsemée et opportuniste. Les rares candidats ayant essayé, et souvent réussi,
à enchaîner une suite logique de questions dans cette section,
ont été récompensés.

1. Formation de dioxyde d'azote

Q 10 – Analyse des protocoles

- Les données de l'énoncé montrent qu'à $-78\,^{\circ}\mathrm{C}$, N_2O_3 est liquide alors que N_2O_4 est solide, ce qui est compatible avec la présentation de l'expérience (méthode a). Vu les densités, il faut toutefois espérer que N_2O_4 colle bien aux parois.
- D'autre part N_2O_3 est polaire, ce qui est favorable à sa dissolution dans un solvant polaire. Toutefois, l'énoncé ne dit pas si N_2O_4 est totalement insoluble dans ce solvant....
- Enfin, le dioxygène O_2 est l'espèce limitante dans les deux protocoles; il est donc possible de faire l'hypothèse que la quantité de NO_2 est faible par rapport à celle de NO, ce qui est défavorable à la formation de N_2O_4 .

Extrait du rapport du jury Les candidats ont bien souvent correctement justifié l'obtention de N_2O_3 pur, mais ont fréquemment oublié de discuter comment la production de N_2O_4 était limitée.

Q 11 – Schémas de Lewis

Le nombre total de doublets valence de N_2O_3 est :

$$D_{\rm v} = \frac{1}{2} \times (2 \times 5 + 3 \times 6) = 14.$$

Les schémas de LEWIS respectant la règle de l'octet sont présentés figure 1.

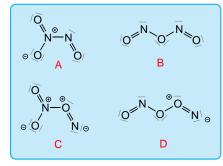


Figure 1 – Schémas de LEWIS des quatre espèces possibles

Extrait du rapport du jury

Pour écrire de tels schémas de Lewis qui n'ont jamais été rencontrés, il est surprenant de constater que peu de candidats calculent le nombre d'électrons de valence, qui permet de connaître le nombre de doublets à placer. Les candidats qui l'ont fait sont en général arrivés au bon résultat, et pour les autres, les erreurs sur les charges formelles, le respect de la règle de l'octet, et le nombre de doublets, sont nombreuses.

2. Orbitales du fragment O₂

Note de votre professeur de chimie préféré : ces questions sur l'oxygène n'étaient pas dans l'énoncé original; elles ont été introduites pour vous aider pour la suite.

Q 12 – Atome d'oxygène

• La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome d'oxygène (de numéro atomique Z=8) est :

$$[O]: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^4.$$

• Les orbitales atomiques de valence sont ici les OA de plus grand nombre quantique principal, donc les OA :

Q 13 – Tableau de parité de symétrie

Les plans de réflexion pertinents à étudier sont les plans xAz et xAy (figure 2).

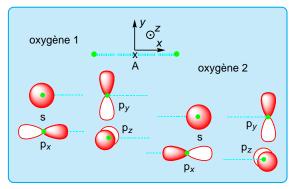


Figure 2 – Orbitales atomiques des atomes d'oxygène

Erreur courante à éviter Le plan yAz n'est pas un plan de symétrie ou d'anti-symétrie des OA.

Le tableau de parité de symétrie des huit OA est :

	xAz	xAy
$s(O^1)$	S	S
$p_x(O^1)$	S	S
$p_y(O^1)$	A	S
$p_z(O^1)$	S	A
$s(O^2)$	S	S
$p_x(O^2)$	S	S
$p_y(O^2)$	A	S
$p_z(O^2)$	S	A

Q 14 - Non interaction pour raison de symétrie

Deux orbitales n'ayant pas la même parité de symétrie n'interagissent pas. Ainsi, pour raisons de symétrie les interactions possibles sont de deux interactions à deux orbitales et une interaction à quatre orbitales :

Q 15 – Non interaction pour raison énergétique

La différence d'énergie entre les OA est :

$$\mathcal{E}_{2p} - \mathcal{E}_{2s} = (-13, 6 + 28, 4) \text{ eV}$$

= 14,8 eV.

Cette différence d'énergie est supérieure à $10\,\mathrm{eV}$: il est possible de négliger l'interaction entre les orbitales atomiques s et p pour

des raisons énergétiques.

Q 16 – Diagramme d'OM du fragment O_2

- Le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment O_2 se fait donc par interactions d'OA de même nature deux à deux.
- Deux OA qui interagissent permettent de construire deux OM,
 - ➤ une liante, plus basse en énergie que les OA, par recouvrement en phase des deux OA;
 - > une anti-liante, plus haute en énergie que les OA, par recouvrement en opposition de phase des deux OA.
- Le peuplement se fait avec $2 \times 6 = 12$ électrons de valence. Le diagramme des orbitales du fragment O_2 est présenté figure 7 page 11.

3. Diagramme d'OM de NO₂

Q 17 – Tableau de parité de symétrie des orbitales du fragment O_2 et des orbitales du fragment N

Les orbitales de fragment et le trièdre à considérer sont présentés figure 3.

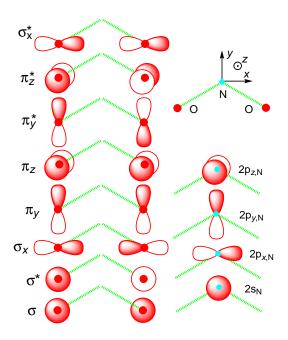


Figure 3 - Orbitales des fragments O₂ et N

	_	
	xNy	yN z
$2s_{N}$	S	S
$2\mathbf{p}_{x,N}$	S	A
$2\mathrm{p}_{y,N}$	S	S
$2\mathbf{p}_{z,N}$	A	S
σ	S	S
σ^*	S	A
σ_x	S	S
π_y	S	S
π_z	A	S
π_y^*	S	A
π_z^*	A	A
σ_x^*	S	A

Extrait du rapport du jury

Questions de cours bien maî-

trisées dans l'ensemble.

Q 18 - Interactions des orbitales de fragment

Les orbitales de fragment qui ont la même parité de symétrie sont susceptibles d'interagir entre elles.

- Une interaction de cinq orbitales (SS) : 2s_N, 2p_{y,N}, σ , σ_x et π_y ;
- une interaction de quatre orbitales (SA) : $2\mathbf{p}_{x,\mathsf{N}},\,\sigma^*,\,\pi_y^*$ et $\sigma_x^*\,;$
- une interactions de deux orbitales (AS) : $2p_{z,N}$ et π_z ;
- une orbitale non liante (AA) : π_z^* .

Q 19 – OM simplement occupée SO

• Le nombre d'électrons de valence du dioxyde d'azote est :

$$N_{\rm v} = 5 + 2 \times 6 = 17.$$

Le peuplement des OM 1 à 8 permet de placer 16 électrons de valence. Ainsi :

l'OM simplement occupée est l'OM 9.

Cette OM est construite avec les orbitales de fragments :

$$2p_{y,N}$$
 et $(\sigma_x$ et $\pi_y)$.

(Ceci se voit simplement en regardant les segments en pointillés tracés.)

Q 20 - Représentation de l'OM SO

• L'OM 9 est d'énergie supérieure aux orbitales de fragment qui servent à sa construction. Il s'agit donc de réaliser une combinaison linéaire à caractère antiliant. Avec les coefficients proposés, la représentation conventionnelle est proposée figure 4.

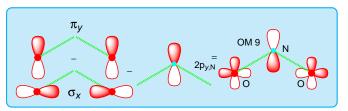
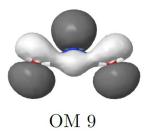


Figure 4 - Représentation conventionnelle de l'OM 9 (SO)

• Cette représentation conventionnelle semble en adéquation avec la surface d'iso-densité rappelée ci-dessous.



Extrait du rapport du jury

Les candidats ont eu du mal
à discuter la contribution de σ_x dans l'OM 9.

Q 21 - OM 1 et 2

(Note de votre professeur de chimie préféré : question ajoutée par rapport à l'énoncé original de X-ENS-ESPCI.)

Le groupe D est obtenu par interaction des OM restantes du groupe de cinq orbitales de fragment qui interagissent pour raison de symétrie. Ce sont donc celles issues de l'interaction des orbitales $2s_N$ et σ . Les combinaisons liante (OM 1) et anti-liante (OM 2) sont obtenues en attribuant le plus gros coefficient aux orbitales de fragment les plus proches en énergie. Elles sont représentées figure 5.

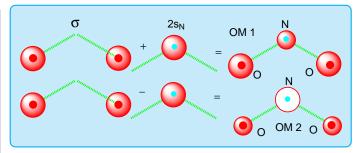


Figure 5 – Représentation conventionnelle des OM 1 et 2

4. Diagramme d'OM de NO et analyse de N₂O₃

Q 22 – Diagramme d'orbitales moléculaires de NO

• Le diagramme (figure 8 page 12) se construit comme pour le fragment O₂, en tenant compte que chaque OM est construite avec la contribution la plus élevée de l'OA la plus proche en énergie. Ainsi,

les OM liantes sont davantage centrées sur l'atome d'oxygène et les antiliantes sur l'atome d'azote.

Q 23 – Peuplement et SO

• Le peuplement se fait avec 5 + 6 = 11 électrons.

L'orbitale SO est donc l'OM π_y^* ou π_z^* .

• C'est une orbitale anti-liante, par conséquent

la densité de probabilité de présence de l'électron est plus grande au voisinage de l'atome d'azote.

Extrait du rapport du jury Les conséquences de la dissymétrie sont globalement bien expliquées et prises en compte. Par contre, certains candidats oublient de former les orbitales au recouvrement axial à partir des π_x .

Q 24 – Isomère formé

En admettant que la liaison se forme entre les atomes pour les quels la densité de probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus grande, il se forme alors une liaison $\mathsf{N-N}$ (l'OM 9 est principalement centrée sur l'atome d'azote). Le schéma de Lewis de cet isomère est donc :



Extrait du rapport du jury Même si la réponse à cette question semble découler des questions précédentes, un minimum de justifications était attendu. Idem pour la question suivante

\mathbf{Q} 25 – Isomère majoritaire observé expérimentalement

L'isomère A est le seul présentant une liaison $\mathsf{N-N}$: l'observation expérimentale confirme le résultat précédent.

Q 26 – Longueurs de liaison

Deux formes mésomères principales peuvent décrire N_2O_3 , dans le cadre du modèle VSEPR, présentées figure 6.

Figure 6 – Deux formes mésomères principales de N₂O₃

- La liaison N=O « de droite » est « purement double » alors que les deux « de gauche » sont intermédiaires entre simple et double. La liaison N=O de droite est donc plus courte.
- À cause de la forme coudée au niveau de l'atome N de droite (méthode VSPER), les deux liaisons NO de gauche ne sont pas équivalentes : l'une est en cis du doublet libre de N de droite, l'autre est en cis de la liaison N=O . Il est donc plausible qu'elles n'aient pas exactement la même longueur.

Extrait du rapport du jury

La liaison NO la plus faible est en général bien identifiée, mais souvent mal justifiée. Le fait que les liaisons restantes diffèrent légèrement n'a presque jamais été correctement expliqué.

Q 27 - Masse volumique

La masse volumique du cristal, identique à celle de la maille est :

$$\rho \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{V}$$

$$= \frac{4M_{\text{N}_2\text{O}_3}/N_{\text{A}}}{a \times b \times c}$$

$$\rho = \frac{4M_{\text{N}_2\text{O}_3}}{a \times b \times c \times N_{\text{A}}}.$$

Remarque

Numériquement (avec $1 \text{ cm} = 10^{10} \text{ pm}$),

$$\begin{split} \rho &= \frac{4 \times 76,01 \, \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{507 \times 648 \times 863 \, \mathrm{pm^3} \times 6,02 \times 10^{23} \, \mathrm{mol^{-1}}} \\ &= 1,781 \, 3 \times 10^{-30} \, \mathrm{g \cdot pm^{-3}} \\ &= 1,781 \, 3 \times 10^{-30} \, \mathrm{g \cdot pm^{-3}} \times \left(10^{10} \, \mathrm{pm \cdot cm^{-1}}\right)^3 \\ &= 1,781 \, 3 \, \mathrm{g \cdot cm^{-3}}. \end{split}$$

Le résultat est bien cohérent avec les données de l'énoncé.

Extrait du rapport du jury Question de cours en général bien traitée, oubliant parfois la constante d'Avogadro.

Q 28 – Nature du cristal

• Le cristal est un :

cristal moléculaire.

• N_2O_3 étant polaire, la cohésion est assurée par des :

interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London).

Extrait du rapport du jury Question de réflexion peu abordée et très rarement avec succès, alors que l'énoncé donnait beaucoup d'indications.

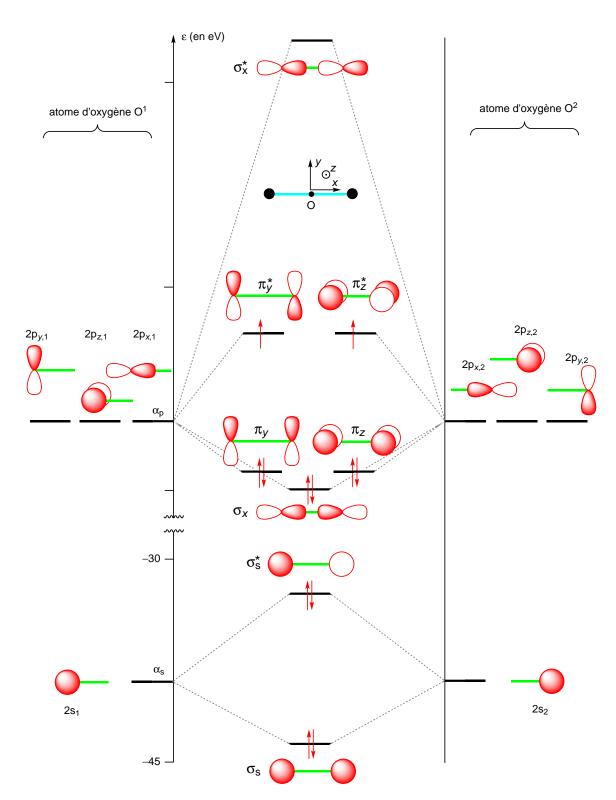


Figure 7 — Orbitales de fragment du fragment O_2

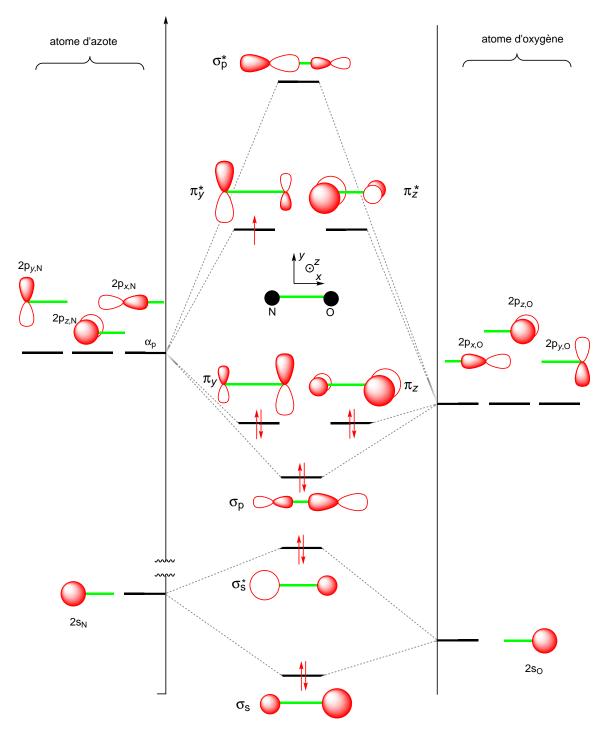


Figure 8 — Orbitales moléculaires de NO



DS2 (partie 2) : Complexes / Chimie organique PCSI

1. AUTOUR DE L'HEROGIORINE.

PP:
$$\rho$$
hentt+(eq) + θ ho(l): ρ hen(eq) + θ ho(eq)
ET (6 / 0 0 0
EF (6-x - x 2

à l'équiller drinique,
$$K^{\circ} = Q^{\circ}$$

$$V_{\alpha} = \frac{\pi^{\circ}}{(G - \pi)^{\circ}} C^{\circ}$$

Application directe de la formele envisageable mais 1 cont dopplication.

Approximation:
$$60-2 \approx 60$$
 (hundomatria per avarièe)
 \Rightarrow $16 = \frac{x^2}{600} \Rightarrow \frac{1}{12} = \frac{1}{12} (pk_0 + pk_0) = \frac{1}{12} = \frac{1}{1$

(2) (a) Alterhear, other non introduit dans le mêteur. Le complexe et formé avec phenét comme source d'alhophen-houlisi. L'eg de R° doit être le meiller ripuné de la transfernation.

$$K_{*}^{\circ} = K_{4}^{3} R_{3} = 10^{-4,8} R_{3} + 21,3 = 10^{6,9}$$

(b) A liquillon drinique,

$$K_{x}^{2} = Q = \frac{5 \times 27.7^{2}}{(6 \text{ V}-37)^{3} \cdot (6-7)}$$

Allerhan, bilande maher cerduiter of de matien man achivité = vorantiet

Hyp
$$K_{**}^{\circ} > 1$$
: how for gravitotal.

 $\frac{\text{CoV}}{3} = 3,3.60^{-4} \text{ mod}$
 $\frac{\Omega}{1} = 1.60^{-2}$

phen limitante.

 $\Rightarrow 3 = \frac{\text{CoV}}{3}$

If $(6V-37)$ find $= E$.

 $V_{V}^{\circ} = \frac{1}{2} \frac{(6V)^{4}}{(n - \frac{6V}{3})^{2}} \Rightarrow E = \left(\frac{(6V)^{4}}{K_{*}^{\circ}(3n - 6V)}\right)^{1/3} = 1,6.60^{-6} \text{ mod}$

Concentration risituelle du reachij linitant C phenH+J = $\frac{E}{V} = 1,6.60^{-5}$ mod.L-1 $|PH = -\log\left(\frac{CH+J_1}{c^{\circ}}\right) = -\log\left(\frac{35}{c^{\circ}V}\right) = -\log\left(\frac{6}{c^{\circ}}\right) = 2.$

[C] l'equation de ciaction (notre (**)) définissant le plu apparant
on alogue à (*) any nombres élorchiancitriges pris.

$$(4*) = \frac{1}{2}(4) = 5 \quad \text{Ka,qp} = \left(K_{\pi}^{0}\right)^{1/3} = 10^{2/3}$$

$$= 5 \quad \text{PKa,qp} = -2/3$$

En prisuce d'ion Fet, phont se comporte comme en acide fort (pla <0): sa riacher de dépatoration par l'ear st favorable (+ acide faible).

Le pH d'une solution d'accèu fort s'écrit : pH:pC = $-\log(\frac{60}{c^0})$ = 2 (coherent)

(la hotelité de l'acide 11 alors dépositiné: pr 1 concentrat appeter Co d'acide fort, on forme 60 d'H+, d'ai la "forme")

Seas Fett: pH=34 @ avec Fett: pH=2 3 a) ph physiologique or 7. : pH inférent our 2 pha = PH_{2}^{1-} pridominie. $\frac{PH_{1}^{2-} | PH_{2}^{3-} | PH_{2}^{3-}}{PH_{2}^{3}} > 14$ PH physio

[b] La conflexation per le fer exalte l'acideté de la porphysine. $PH_{k}^{2-}(a_{j}) + Fe^{2+}(a_{j}) = FeP^{2-}(a_{j}) + 2H^{+}(a_{j}) + K^{2} \gg 1.$

(4) le ligand en 1º bidentate: la complexation avec lo ions tet met en jeu l'effet chilate.

Comparars la 2 formations de carpera ovivants:

en bidulate (1) Fe(H20)62(ag) + 3 en (ag) = Fe(en)24 (ag) + 6H20(e) Kg

My maraderate (2) Fe(H2O)624(ag) + 6 NHz (ag) = Fe(NHz)64 (ag) + 6 H2O(l) (C2.

altabier, alte eester indice de coordination identique = 6

Bilon enthalpign (1): 6 liaisons Fe-O compres ?
6 liaisons Fe-N crèées. Allo ~ Allo.
(2): bilon identique.

les réalités, on occulte ici tous de tems chequiques lies à la solvatairen des différents solutés).

Bilan entrapique (1) 4 entités à 7 entités.) $\Delta rS_1^0 >> \Delta rS_2^0$

On and lui avoir le contributions lières à la réorganisation de la spier de solvatation.

$$K_{\Lambda}^{0} = \exp\left(-\frac{\Delta_{1}H_{\Lambda}^{0}}{RT}\right)$$
 $\exp\left(\frac{\Delta_{1}G_{\Lambda}}{R}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{1}G_{\Lambda}}{R}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{2}G_{\Lambda}}{RT}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{1}G_{\Lambda}}{R}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{2}G_{\Lambda}}{R}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{3}G_{\Lambda}}{R}\right)$ $\exp\left(\frac{\Delta_{3$

(5) (a) Pr 1 couph he complexes recessify

le qui donne pour le complexes necessife entre Fe2+ et en.

Fe(e)²⁺
$$\sqrt{\frac{1}{2}}$$
 $\Rightarrow \rho e n$

Fe(e)²⁺ $\sqrt{\frac{1}{2}}$ Fe(e)²⁺ $\Rightarrow \rho e n$

Fe(e)²⁺ $\sqrt{\frac{1}{2}}$ Fe(e)²⁺ $\Rightarrow \rho e n$

Tous le complieure mérmédiaires out 1 domaine de Matorlité propre. les 3 diagrannes pouveit être rasseublés

$$\frac{|\text{Fe}(\alpha)|^{2+} |\text{Fe}(\alpha)|^{2+} |\text{Fe}(\alpha)|^{2+} |\text{Fe}(\alpha)|^{2+}}{2,0} |\text{Fe}(\alpha)|^{2+} |\text{F$$

B Flétonge équi modain de Fet et en __ hyp. de prédominance de Féles !+.
Formation de Feles !+ qualifiahr

Fe ' (ag) + en (ag) = Fe (u) ²⁺ (ag)
$$K^{2} = J_{0}x^{2}$$

EI no no

EF no->

 $= E$
 $= E$

Ly $= J_{0}$

The (en) ²⁺ $= J_{0}$

The (en) ²⁺ $= J_{0}$

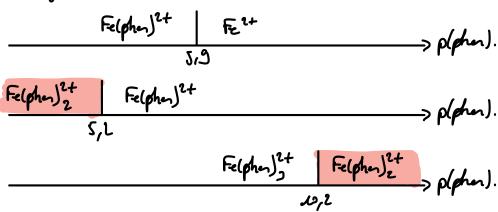
Dans alle soldier, Fieler |24 M de meiller accepter et le neillem derner de lijand en. le RP s'écrit.

RP:
$$2\text{Fe(en)}^{2+} |a_f| = \text{Fe}^{2+} |a_f| + \text{Fe(en)}_{2}^{2+} |a_f|$$

$$K^0 = \frac{72}{\beta_n^2} = 10^{-0.8}$$

cette R° 1 la réachir de contrôle. Elle module som bout la concertation qui viet d'in calulée, mais l'avoiet alled I orde de grander. de la concertration de conflère majortain.

(6) (a) Par analogie.



le complexe Felpher), et on Mable : il or directe. De fandrant danc enisage s dégramme ne le faisant par vibronir. mais section to Fe (phen) that Fe (phen) la fasher entre les domains de Matricité de Fe (phu)2+ et Fe (phu)4 boil en rechreber (din ver faite ici)

Fe(phen)²⁺ Fe(phen)²⁺
$$\rho(phen)$$
.

$$\frac{1}{2}(\log \beta_2 - \log \beta_n) = 7,7.$$

Culte fair, c'Ar Fe(pha)2+ qui apparaît installa Fe(phen)2+ Fe 2+

Cordinar, le serbs 2 espèces tradés sont Fe²⁺ et Felphen 1¹⁺. Les corplexes intronédiciers re peuvent pas prédomner. Des repouvent apparaîte et un diagrame de prédomnaire.

(5) le diagrame de prédominaux réaliste et donc.

(c) Un mélonje de fe^{lt} et de phen conduit bore à la formation majoritaire du conflixe Fe(phen1)²⁺.
La Pl s'écrit:

(7) Compariment songrin: Hb(Oz), prédomini. Compariment cellulain: Mb(Oz) prédomini.

= s Transfer le Dr modéliré par légration de réaction:

$$Hb(O_2)_4 + 4 Mb = Hb + 4 76(O_2)$$
.

(3)
$$C = [\Pi(0_1)_n] + [\Pi] = S = [\Pi(0_1)_n] = C - x$$
.

A significant chings, $K_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n [\Pi]}{[\Pi(0_1)_n]} = \frac{(P_{0_1}p_0)^n (C - x)}{x}$.

$$K_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n (1 - z)}{x} = \frac{(P_{0_1}p_0)^n [(1 - z)]}{x}$$

$$ZK_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n - (P_{0_1}p_0)^n}{x} = S = \frac{(P_{0_1}p_0)^n (1 - z)}{x}$$

$$ZK_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n - (P_{0_1}p_0)^n}{x} = S = \frac{(P_{0_1}p_0)^n - (P_{0_1}p_0)^n}{x}$$

$$ZK_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n + K_d}{x}$$

$$ZK_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n + K_d}{x}$$

$$ZK_d = \frac{(P_{0_1}p_0)^n + K_d}{x}$$

9) B'apris (*),
$$\frac{1-7}{7}$$
 = Kd $\left(\frac{PO_1}{P^0}\right)^{-1}H$

$$los\left(\frac{2}{1-7}\right) = pKd + n_H \cdot los\left(\frac{PO_2}{P^0}\right) \cdot \implies n_H = coef directer.$$

(10) 4=0 => Z=0,5 : la mothé de la proteîne a fixé Or.

Il fait un primer partielle + forte en Or pour que la noitré de libre prédoine voit liée à Or.

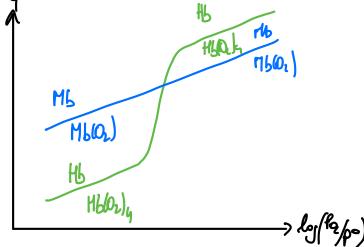
I hemopholonie voit liée à Or.

I la myoglobine a 1 affinté + forte pr Or que l'hémoglobine.

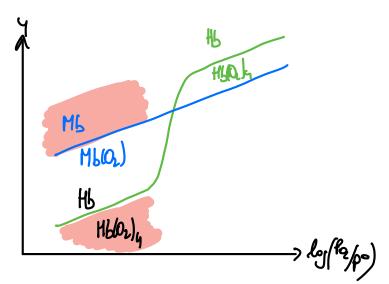
(rishlot à approbre de la quoin (9)

O l'espèce liée à Or prédomine du côté de fets previous partielles en or.





(12) Dans lo misdo, it to, it faith, on a ortie or la garde de diagrame.



Mb M Hbloz), ort de domaine disjoints: le ciapment pr conduin à de spèces compatibles: Mbloz) le 46.

民也2° Hbla), + 4 Mb = 4 Mbla), + Hb. (4日).

(13)	Del	mika
\ /		

A	B
BPG	NP

Etat final

A	B
BPC	2PG libra DPG conflori Mg libra
•	

A digulbon, pr 1 spèce chimig prisente ses 2 phases, à y a éjable de carcerbahans.

Accès à la concertation de BPG lié à l'himoglobone. TBPG] LINB = [BPG] Liba B + TBPG] complexe B. = [BPG]A.

(14) A liquellon dunique, [HBPG] LIMB = K° avec n=1

or (NS) = CHS) + CHSOPF] = THE LUM + TOPF) RE.

=> (H5] (1897) Who = K (1897) Rev. c°

=> (CHD0 - COPEDIA) CBPEDILL = K CBPEDILL CO

(1) En villisont le risellat de le gestien (1), la rlatier de (14) levent:

le maje de points Y = f(x) paraît assomilable à 1 docte. -s ceci atonne à rialise 1 répossé loniair.

l'hypothère de fixebren d'A seile entre de BPG por hemoglodoire seulle valide.

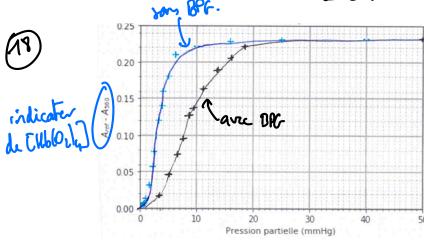
Le constante K° or relation à lege de dissociation du conque K_{0}° - BPG. La formation de ce complexe or denc très fouvable $\left(K_{0}^{\circ}\right)$ = $\frac{1}{K_{0}^{\circ}}$ = 5.60°).

Ard = El Ctil absorbance san Or. (Hb botalent sons forme Hb).

Asso = El [Hb] + E'l [HbO], (en présence de O₁, ne perhé de l'hanglobine fixe O₂).

Par conversation in l'himoglodom,
$$C_{U} = [Hb] + [HbD]_{c}]$$
.
 $\Rightarrow A_{560} = El (C_{U} - [HbD]_{c}) + E'l [HbD]_{c}]$.
 $\Rightarrow A_{760} = \Delta E l [HbD]_{c}]$.

Is an inte de trans en moçue d'accèder à le concertation de l'hérogloboire lière à O_Z .



le 4 nine provon particle en On il y a mois d'honoglatoire liéc à Or. BPG, en n fixant nor Hb, Amilie la capacité de l'homoglatoire à fixer Or.

2 - SYNTHESE DU SULCATOL.

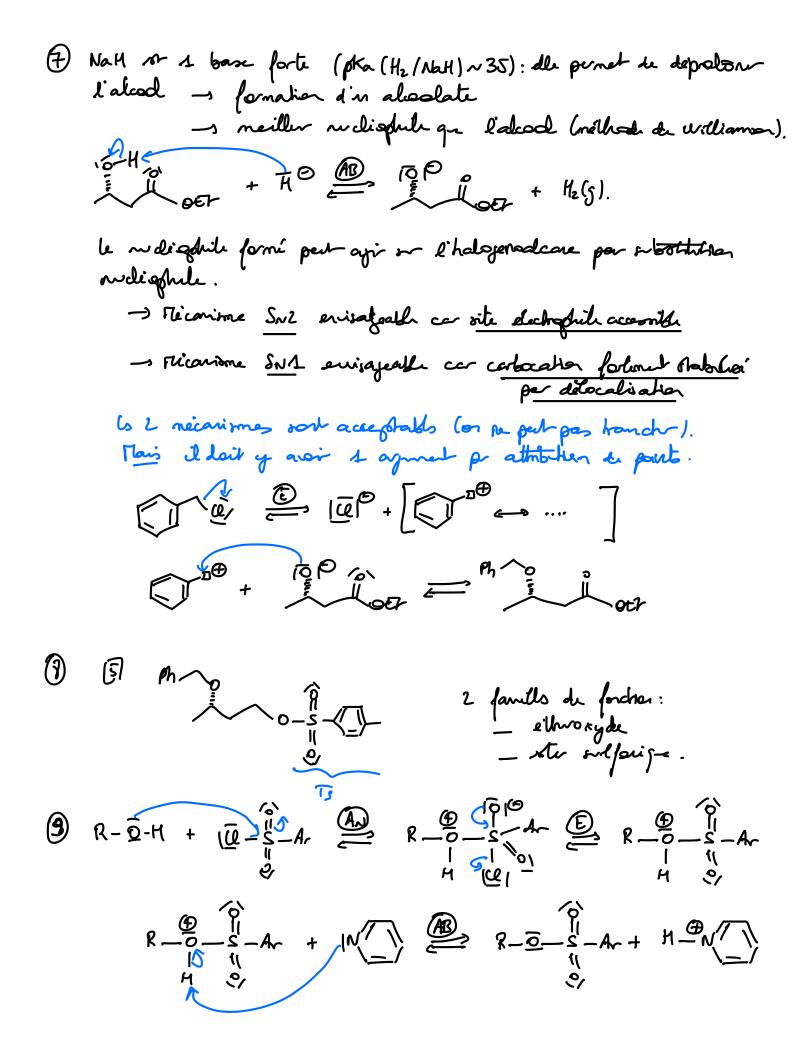
- 1 Moléule chirale: non suproposable à on inage spéculaire. Nélaye racémique: nélaye éguinolain d'un coupe d'étechonèrs.
- (5): sterriodescripter du contra striogère tétraporal (CX)
 (+): caracter dectrogye
- (4) Riduction de la etern en alcod secondoin
- B) Réachif classique Teibrahydoroborate de sodium NABHy Solvent pr manipulu NABHy: Élhand EtOH.

l'addition de l'in byonn pour re fair de monier équiprobable or lo 2 faces de corbongle.

50% S0% relaye racomiq.

érauhomèr.

la lever permet un riduction Metrioselecture en limbant le formation du l'énautionnère non désiré. Comme tous le catalyseer boiologique, son action et spécifique à cutains substrate et houtement selecture.



(10) le prope - OTS et rendacé per la chaîne carbonée apportée per le riachij organométablique: il y a substitution moderable.

Le mécanisme probable of SN2:

— rité electrophele accornible. (SN2 faroise)

— carbocation primaire non stabilisé (SN3 défavoisée)

in le greupe hydroxyle a ne bris mouvain aptitude modisfyr a de defférme du groupe hosyle, fortimet polarisable. => la Sr 2 sor alon bren plu efficace.

(12) Famillo de forcher, 8: alcool et hémi-acétal. 9: alcool et acétal.

colocation
Natable = Sul.

- 13) 9 10 or 1 acitalisation: elle ort à protign 2 propos alcols présente dans 9. Cs presps auraient pr être modifiei, les du l'etepe 10 - 11.
- (14) l'étape u 12 consiste à ctir la protection: I fait donc retir l'acetal.

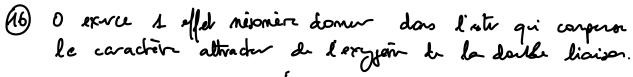
th féréral, en procède per hydolyn acide mais la bonge de 2° nontre que l'ear en milier acide port éjalement agir se l'obtique vient d'être forme.

On procide à 1 bransacetablisation (acetal - acetal).

complé à 19 (0 complé subent à 1 H diblondage faible (0 élospré) (0 élospré)

de placement caract
de Hilhylehigus
les 2 H au fort pos
agrivalents mais less
rignam fortal à de
valers du f prochs.

Det go arraint denné de signaux pris de hippom, l'in dallet de doublet, l'atra melholet (carple à 14 et 34a)



17 le solvait d'1 synthèse magnéssierne doit Th.

- roder arbythe (privite l'AB de l'em et du magnionen)
- aprobique (prévite la R° AB entre le solvair et le magnévier)
- non elichophile (present l'avec le negrésser melisphile).
- _ palain (pr rollolier le réacht dont l'halogehoalcour)
- _ bosse de leurs (pr could la lacons étechnaiges de l'g).

19 Dans la preposition d'un Matérie de synthère,

I consent de réflichir - aux transformations à mere.

- aux transformation, congestions non soutaités,

- à l'orde de transformations

- aux problèmes de sélectrité (réfie/chimio,...)

Il fait - alleys la chaine corbonée - snagnesie, of alléhyde - form 1 liavon C=C - dishydratatia alcool. - shir l'est A Retrait de l'estr en durair vian la déshydration pourrait avoir lier or l'autr alcod (ou lo 2!)

D'après la bong- de réachers, l'hydolyn aud- de l'estr N° per efficace (ligne 2), mais l'iblisation d'ion hydoxyde la rerd quantitation.