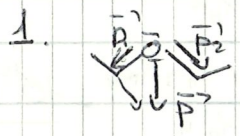


PC2 DS2

Solubilité du sulfate de calcium



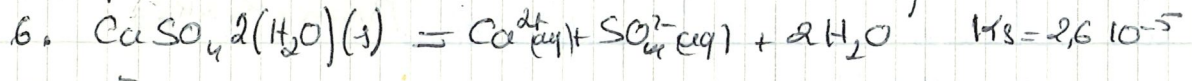
géométrie coudée
 $X_O > X_C$
 $\bar{P}' = \bar{P}_1 + \bar{P}_2$

- En caractériser le pouvoir dissociant (ou dispersant) du solvant
 $\epsilon_r = 4$ est une valeur faible. Et_2O est un solvant peu dissociant, le composé ionique n'existe sous forme d'1 couple d'ions ;
série de l'éther (R^+X^-)
- Un solvant protique possède 1 H acide lié à un atome électro-négatif tel O ou N : (Ex $\text{R}-\text{O}-\text{H}$)
 Le diéthy l'éther $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (ou éther) est un solvant aprotique.

4.

Polaire				apolaire	DMSO
Dissociant		peu dissociant			
protique	aprotique	protique	aprotique		
H_2O	DMSO DMF	CH_3COOH	CH_2Cl_2 Et_2O	CCl_4	

- Un solvant polaire dispersant permet :
 - la dissociation de la paire d'ions du solide ionique $\text{MX} \rightarrow \text{M}^+ \dots \text{X}^-$
 - la solvatation de chaque ion $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^+(\text{solvant})$
 $(\text{chaque ion est entouré de molécules de solvant})$ $\text{X}^- \rightarrow \text{X}^-(\text{solvant})$



EE Exes.

EE " "

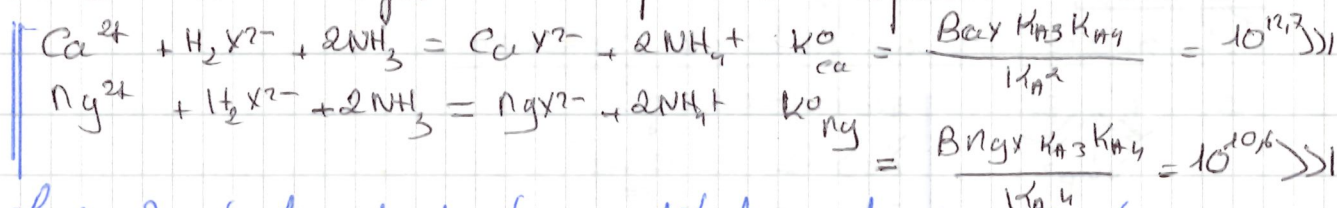
$\text{mol L}^{-1} \quad \text{LAM} = K_S = \frac{x^2}{c^2}$

$s = x = \sqrt{K_S} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

- La solⁿ d'ions ngt et le filtrat doivent être prélevés précieusement avec une pipette jaugée de 1 et 5 mL respectivement.
 Le tampon doit être prélevé à l'éprouvette graduée
 La masse de gypse ne doit pas être connue précieusement : elle doit être suffisante pour que la solution soit saturée. une précision à 0,01g est suffisante.

2)

8. Réaction de titrage dontes à partir des espèces introduites



Les 2 réactions sont quantitatives et simultanées

9. avec le filtrat, à l'équivalence $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ sont dosés

$$n(\text{Mg}^{2+})_{\text{dosé}} + n(\text{Ca}^{2+})_{\text{dosé}} = n\text{H}_2\text{X}^{2-} = C_x \cdot V_e$$

avec l'eau, seul Mg^{2+} est dosé.

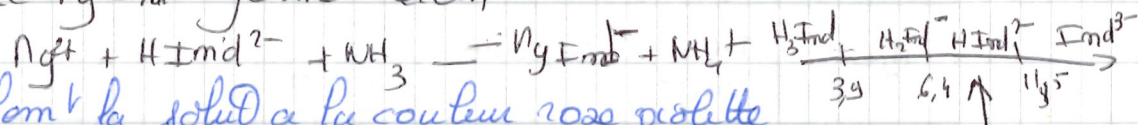
$$n(\text{Mg}^{2+})_{\text{dosé}} = n\text{H}_2\text{X}^{2-} = C_x \cdot V_e'$$

$$n\text{Ca}^{2+} = C_x(V_e - V_e') \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_x(V_e - V_e')}{V_{\text{filtrat}}}$$

$$\text{AW} \quad C_{\text{Ca}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Cette concentration est beaucoup plus importante que celle attendue

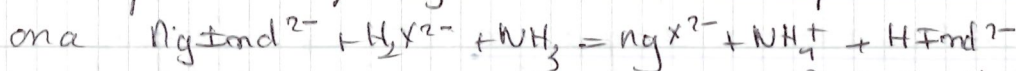
10. Avant l'ajout de H_2X^{2-} , la solution contient Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ et le complexe MgInd^- formé selon



Initialement la solution a la couleur rose violette

de MgInd^-

À l'équivalence, MgX^{2-} étant plus stable que MgInd^{2-}



$$K^0 = \frac{B_{\text{MgX}} \times K_{a3} \times K_{a4}}{B_{\text{MgInd}} \times K_{a3} \times K_{a4}} = 10^{5,8}$$

La solution prend la couleur bleue

de HInd^{2-}

changement de couleur rose → bleu

11. On peut ajouter 5 mL au lieu de 1 mL. Cela ne change pas le repérage de l'équivalence - les volumes équivalents seront modifiés $V_e' = 5 \times 2,5 = 12,5 \text{ mL}$ $V_e = 7 + 12,5 = 19,5 \text{ mL}$

12

$$s = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}]$$

13. $K_1 = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 \quad K_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_1} \quad \text{et} \quad s = \sqrt{K_1 + K_2} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Cette valeur est plus en accord avec celle obtenue par le dosage.

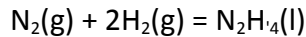
14. // L'effet d'ions communs est la diminution de la solubilité d'un solide ionique $\text{MX}(s)$ dans une solution contenant ^{un} des ions M^+ ou X^- .

Ici il n'y a aucun ion commun entre Na^+ , Cl^- et Ca^{2+} , SO_4^{2-} .
L'effet d'ions communs ne peut pas être invoqué.

Propulsion de la sonde Rosetta

1.

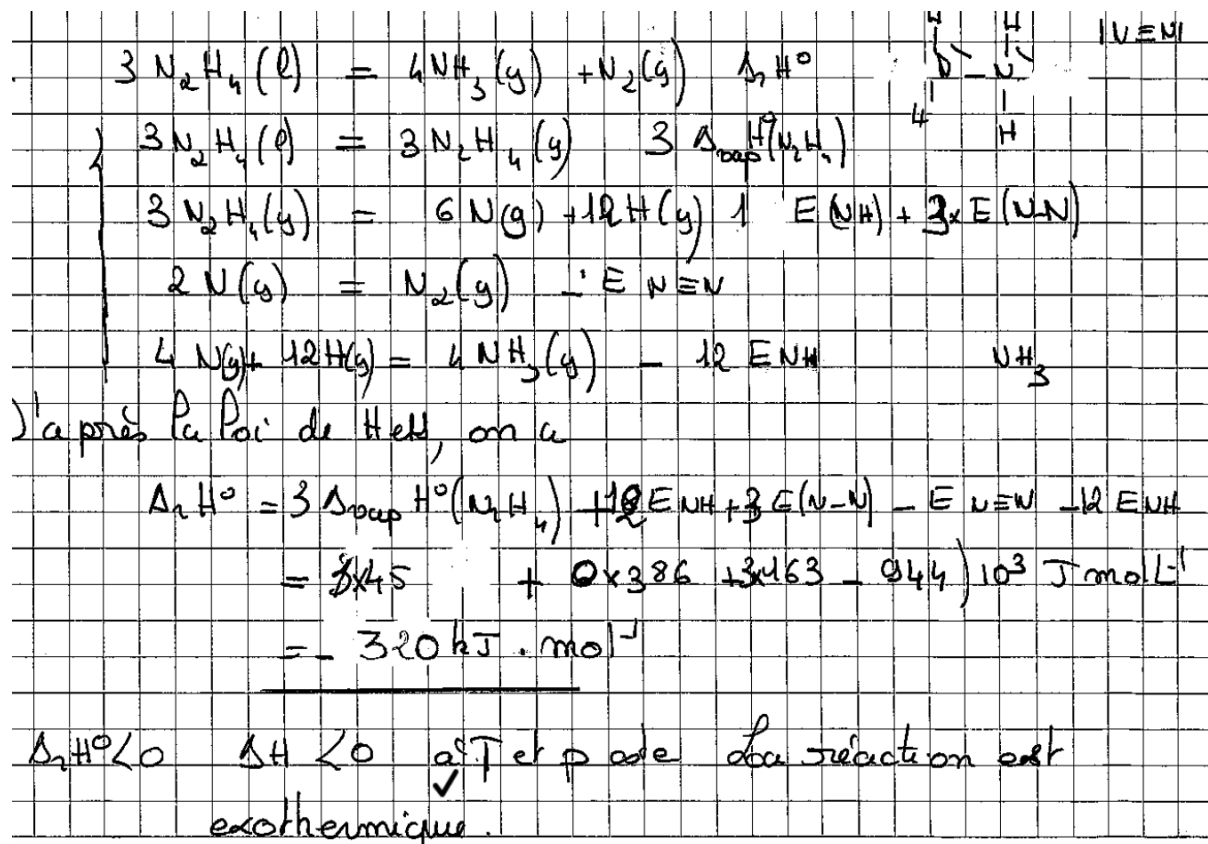
Par définition, l'**enthalpie de formation de l'hydrazine** est l'enthalpie de formation d'une mole d'hydrazine (l) à partir des éléments qui la constituent pris dans leur état standard de référence.



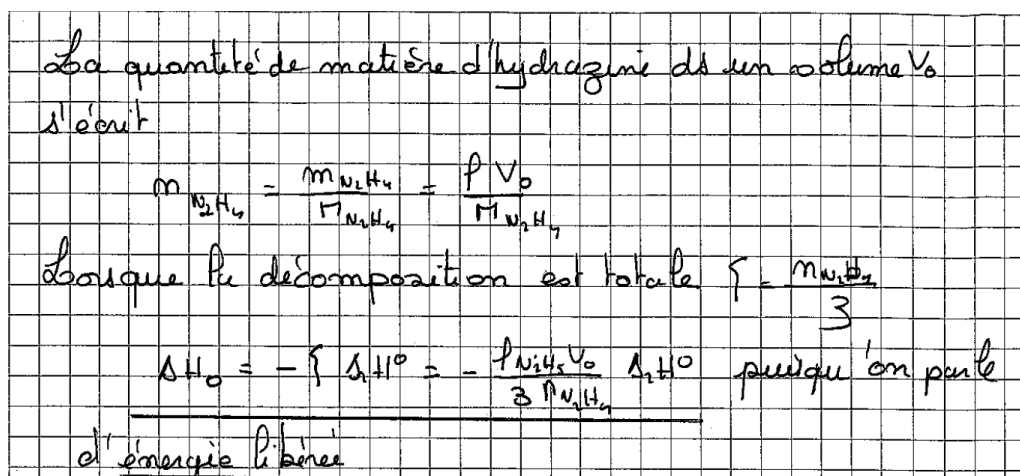
$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 0$ car le diazote est un corps simple et que l'état standard de référence de l'élément N est le diazote gazeux.

2

Il faudra utiliser les enthalpies de liaison qui sont définies à partir des composés gazeux. Il faut utiliser les structures de Lewis des différents constituants.



3.

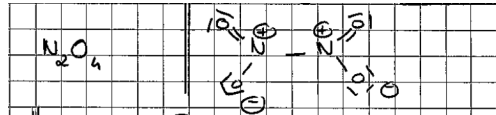


4.

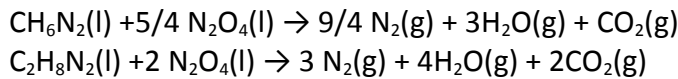
chimiquement. $\Delta H_0 = 3,5 \cdot 10^6 \text{ J}$ pour $V_0 = 1 \text{ l}$
 Le volume à embarquer, exprimé en litres est

$$V = \frac{E}{\Delta H_0} = 6,9 \text{ L}$$

5.



6.



7.

On détermine la quantité n_1 de monoéthylhydrazine d'une masse $m_0 = 1 \text{ g}$ de mélange / monoéthylamine / N_2O_4

$$n_1 M_{\text{CH}_6\text{N}_2} + \frac{5}{4} n_1 M_{\text{N}_2\text{O}_4} = m_0 \quad n_1 = \frac{m_0}{M_{\text{CH}_6\text{N}_2} + \frac{5}{4} M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \underline{\underline{6,21 \text{ mmol}}}$$

$$\Rightarrow m_{1g} = \left(\frac{9}{4} + 3 + 1 \right) n_1 = \underline{\underline{38,8 \text{ mmol}}}$$

De m_1 , on cherche la quantité n_2 de diméthylhydrazine dans une masse $m = 1 \text{ g}$

$$n_2 M_{\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2} + 2n_2 M_{\text{N}_2\text{O}_4} = m_0 \quad n_2 = \underline{\underline{4,10 \text{ mmol}}}$$

$$n_{2g} = (3 + 4 + 2) n_2 = \underline{\underline{36,9 \text{ mmol}}}$$

$$\frac{m_{1g}}{m_{2g}} = 1,05 \Rightarrow \text{La monoéthylhydrazine constitue le meilleur propellant.}$$

8.

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{n} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{n} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\
 & \text{réaction violente} = \text{condensation adiabatique décomposée à } T = 298\text{K} \\
 & \text{puis on monte les } n \text{ moles d'eau de } 298\text{K à } T_f \\
 & n' \Delta_r H^\circ + n' c_{p, \text{H}_2\text{O}} \Delta T = 0 \\
 & T_f - T_i = - \frac{\Delta_r H^\circ}{c_{p, \text{H}_2\text{O}}} = + \frac{241103}{37,7} \approx 6395\text{K} \\
 & T_f = 6395 + 298 = 6693\text{K} \quad \text{!!! problème matériel}
 \end{aligned}$$

Car on atteint une température plus élevée que dans le soleil. On atteint les limites du modèle.

TAMOXIFENE CENTRALE 25 ; CORRECTION

1. La température de 37°C est la **température du corps humain**, le pH de 6,0 proche du **physiologique**.
Le **pH du corps humain est compris entre 2 et 7**.

On constate que le **tamoxifène est insoluble dans l'eau**. Sa **solubilité augmente en présence de β -cyclodextrine**. Cette **solubilité augmente d'autant plus que la proportion de HBenBCD** est importante.
L'équilibre est rapidement atteint.

2. La quantité initiale de tamoxifène est $n_T = 0,422/564 = 7,4810^{-4}$ mol. $V_T = 14$ mL.

La solubilité de la cyclodextrine dans l'eau est la quantité maximale de cyclodextrine qui est dissoute à l'équilibre thermodynamique par unité de volume d'eau.

Rapport $TB: HBenBCD$	1: 2,4	1: 3,5	1: 7,1
% Dissolution	40	55	65
Solubilité	$2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Il s'établit l'équilibre



$$K^{\circ} = Q_{r,eq} = \frac{[C_{T/HBenBCD}]_{eq}}{[HBenBCD]_{eq}}$$

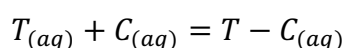
Cet équilibre est déplacé vers la droite lorsque $[HBenBCD]$ augmente.

Cependant, l'augmentation de solubilité s'atténue lorsque la proportion de HBenBCD devient plus importante.

La forme basique du Tamoxifène, peu polaire et peu protique, ne se dissout pas dans l'eau, polaire et protique, mais présente plus d'affinité pour l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine, moins polaire et moins protique que les deux bords du cylindre que forme la macromolécule.

La partie extérieure de HBenBCD possède de nombreux groupe OH, polaires et protiques qui permettent de la solubilisation de HBenBCD et donc du tamoxifène encapsulé.

3. On note K_1° la constante d'équilibre associée à la réaction de complexation d'équation :



$$K_1^{\circ} = \frac{[T-C]_{eq} c^{\circ}}{[T]_{eq} [C]_{eq}}$$

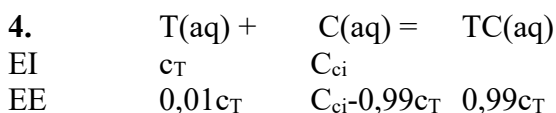
Lorsque $[T - C]_{eq} = [T]_{eq}$,

$$pC = -\log_{10} \left(\frac{[C]_{eq}}{c^{\circ}} \right) = \log_{10}(K_1^{\circ})$$

D'après le diagramme de distribution, à 298 K,
Soit

$$\log_{10}(K_1^{\circ}) = 3$$

$$K_1^{\circ}(298 \text{ K}) = 10^3$$



On applique la loi d'action des masses : $K_1^{\circ} = 0,99c_T / (0,01c_T \cdot (C_{ci} - 0,99c_T))$ soit $C_{ci} = 0,99c_T + 99/K_1^{\circ}$
 $r = C_{ci} / c_T = 0,99 + 99/(K_1^{\circ} \cdot c_T) = 99,99$

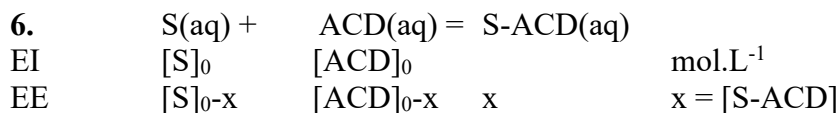
5.

$$\begin{cases} K_1^{\circ} = \frac{[T-C]_{eq} c^{\circ}}{[T]_{eq} [C]_{eq}} \\ C_T = [TC]_{eq} + [T]_{eq} \end{cases} \quad \text{soit} \quad C_T = [T]_{eq} \left(1 + K_1^{\circ} \cdot \frac{[C]}{c^{\circ}} \right)$$

$$\frac{[T]_{eq}}{C_T} = \frac{1}{1 + \frac{K_1^{\circ}[C]_{eq}}{c^{\circ}}} = \frac{1}{10^{-(pK_1^{\circ} + pC)} + 1} \quad \text{et} \quad \%T_{eq} = \frac{100}{1 + 10^{-(pK_1^{\circ} + pC)}}$$

```
def f(pC : float, pK : float) -> float :
    return 100 / (1 + 10 ** (- (pK + pC)))
```

```
def g(pC : float, pK : float) -> float :
    return 100 - f(pC, pK)
```



$$\begin{aligned} A_0 &= \varepsilon_S \ell [S]_0 + \varepsilon_{ACD} \ell [ACD]_0 \\ A &= \varepsilon_S \ell ([S]_0 - [S - ACD]) + \varepsilon_{ACD} \ell ([ACD]_0) + \varepsilon_{S-ACD} \ell [S - ACD] \\ \Delta A &= A - A_0 = (\varepsilon_{S-ACD} - \varepsilon_S) \ell [S - ACD] \end{aligned}$$

Soit $\Delta A = \Delta \varepsilon \times \ell \times [S - ACD]$ avec $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{S-ACD} - \varepsilon_S$

7. $K_2^{\circ} = \frac{[S-ACD]_{\acute{e}q} c^{\circ}}{[S]_{\acute{e}q} [ACD]_{\acute{e}q}} = \frac{[S-ACD]_{\acute{e}q} c^{\circ}}{([S]_0 - [S-ACD]_{\acute{e}q})([ACD]_0 - [S-ACD]_{\acute{e}q})}$

Puisque $[ACD]_0 \gg [S]_0 > [S - ACD]_{\acute{e}q}$ $K_2^{\circ} \approx \frac{[S-ACD]_{\acute{e}q} c^{\circ}}{([S]_0 - [S-ACD]_{\acute{e}q}) [ACD]_0}$

Soit $[S - ACD]_{\acute{e}q} = \frac{K_2^{\circ} [ACD]_0 [S]_0}{c^{\circ} + K_2^{\circ} [ACD]_0}$

8. $\frac{[ACD]_0}{\Delta A} = \frac{c^{\circ}}{\Delta \varepsilon \times \ell \times [S]_0 K_2^{\circ}} + \frac{c^{\circ}}{\Delta \varepsilon \times \ell \times [S]_0} \cdot \frac{[ACD]_0}{c^{\circ}}$

La courbe représentative de $\frac{[ACD]_0}{\Delta A}$ en fonction de $[ACD]_0$ est une droite de pente $\rho = \frac{1}{\Delta \varepsilon \times \ell \times [S]_0}$ et d'ordonnée à l'origine $\sigma = \frac{1}{\Delta \varepsilon \times \ell \times [S]_0 K_2^{\circ}}$. Ainsi $K_2^{\circ} = \frac{\rho}{\sigma} c^{\circ}$

9. On constate que l'écart normalisé est inférieur à 2 pour les 7 points expérimentaux : **le modèle rend bien compte des résultats expérimentaux**. On peut donc en déduire la valeur de la constante d'équilibre K_2° à 298 K : $K_2^{\circ}(298 K) = 2,7 \cdot 10^3$

10. D'après la relation de VAN'T HOFF, $\frac{d \ln(K_{EB}^{\circ})}{dT} = \frac{\Delta_r H_{EB}^{\circ}}{RT^2}$
 Dans l'approximation d'ELLINGHAM, $\ln \left(\frac{K_{EB}^{\circ}(T_2)}{K_{EB}^{\circ}(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H_{EB}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
 Soit $\Delta_r H_{EB}^{\circ} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{EB}^{\circ}(T_2)}{K_{EB}^{\circ}(T_1)} \right)$ $\Delta_r H_{EB}^{\circ} = -116,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Or $\Delta_r G_{EB}^{\circ}(T) = -RT \ln(K_{EB}^{\circ}(T)) = \Delta_r H_{EB}^{\circ} - T \Delta_r S_{EB}^{\circ}$

Soit $\Delta_r S_{EB}^{\circ} = \frac{\Delta_r H_{EB}^{\circ}}{T} + R \ln(K_{EB}^{\circ}(T))$ $\Delta_r S_{EB}^{\circ} = -58,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'encapsulation de l'écarlate de BIEBRICH s'accompagne d'une **diminution du désordre** (1 produit pour 2 réactifs, tous en solution) : l'**entropie standard de réaction** est **négative**.

Par ailleurs, puisque l'enthalpie standard de réaction est négative, **les interactions de faible énergie entre l'écarlate de BIEBRICH et l' α -cyclodextrine favorisent aussi la complexation.**

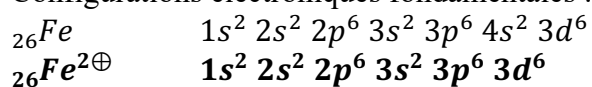
L'encapsulation est donc **thermodynamiquement favorable** aussi bien d'un point de vue enthalpique qu'entropique.

11. Les atomes de carbone reliés à l'atome de fer dans la **structure (i)** ayant un **environnement tétraédrique**, son **moment dipolaire n'aurait pas été rigoureusement nul.**

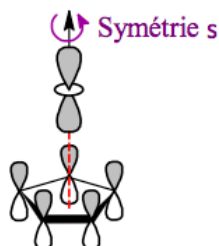
Au contraire, **pour des raisons de symétrie, la somme vectorielle des moments dipolaires dans la structure (ii) est nulle**, comme ce doit être le cas pour le ferrocène qui est apolaire.

Par ailleurs, la molécule (i) aurait présenté en RMN^1H trois groupes de noyaux d'atomes d'hydrogène magnétiquement équivalents, qui auraient été couplés. Puisqu'on observe comme unique signal un singulet, les **noyaux des dix atomes d'hydrogène sont magnétiquement équivalents** : ils sont donc **isochrones** (même déplacement chimique) et ne sont **pas couplés**.

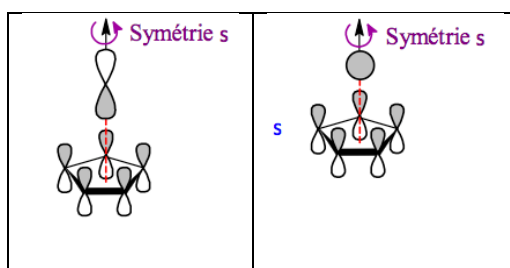
12. Configurations électroniques fondamentales :



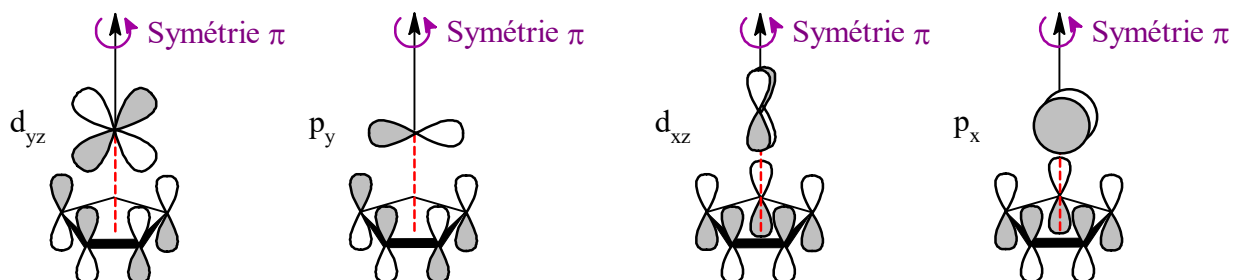
13. L'interaction orbitale mettant en jeu le **caractère σ -donneur du ligand cyclopentadiényle** est certainement pour un critère énergétique (écart énergétique le plus faible) et de recouvrement axial l'interaction entre la $HO-1$ et l'orbitale $3dz^2$.



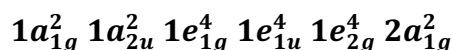
Les orbitales $4s$ et $4p_z$ pourraient également être responsable de ce caractère σ -donneur mais sont plus éloignées en énergie.



14. Autres interactions possibles entre les orbitales atomiques du cation Fe^{2+} et les orbitales les plus hautes occupées HO :



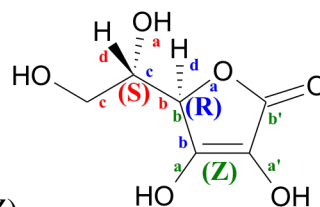
15. L'ion $Fe^{2\oplus}$ apporte $6 e^{\ominus}$ de valence tandis que chaque ion cyclopentadiényle $C_5H_5^{\ominus}$ apporte $6 e^{\ominus}$ de valence, qui peuplent ses orbitales de symétrie π . Le ferrocène possède donc **$18 e^{\ominus}$ de valence**. Sa configuration électronique fondamentale est obtenue **en peuplant les orbitales moléculaires par énergies croissantes** (principe de construction/*Aufbau*) :



Lors d'une acylation de FRIEDEL et CRAFTS, le ferrocène intervient comme **nucléophile** et dans le cas d'un contrôle frontalier interagit par **son orbitale la plus haute occupée**, l'orbitale $2a_{1g}$. Celle-ci est bien **plus haute en énergie que les orbitales de valence de l'ion cyclopentadiényle $C_5H_5^{\ominus}$** : la formation du complexe contribue donc à **exalter la nucléophilie des ligands**, ce qui explique pourquoi l'activation électrophile du chlorure d'acyle n'est pas nécessaire.

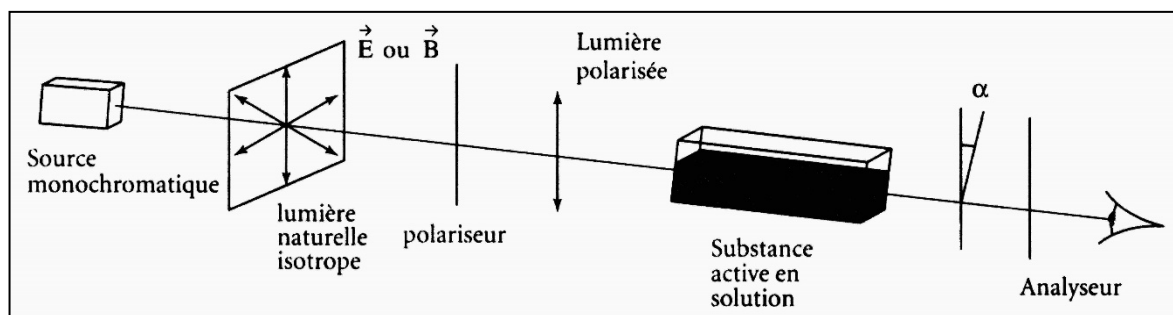
UTILISATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE EN SYNTHÈSE - D'APRÈS ENS SECOND CONCOURS 2020

Q1. La vitamine C présente **3 centres stéréogènes** :



Du fait du cycle, la double liaison est bloquée en configuration (Z).

Q2. Le symbole (+) signifie que la substance est **dextrogyre** ; autrement dit, son **pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]_{\lambda}^T$ est **positif** : lorsqu'un observateur regarde à la sortie d'un polarimètre, la direction du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectiligne est déviée vers la droite. Le pouvoir rotatoire α est alors lui aussi positif ; c'est la grandeur physique mesurable.

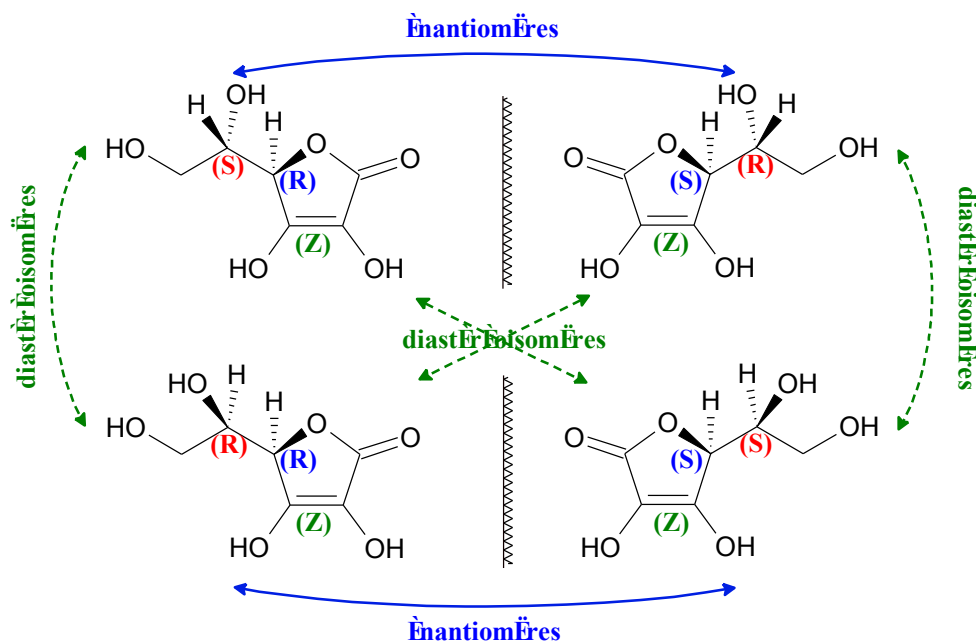


Le pouvoir rotatoire α (usuellement en $^{\circ}$) est lié au pouvoir rotatoire spécifique par une loi (additive s'il y a plusieurs espèces qui sont optiquement actives), la **loi de BIOT** $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell C$:

où C est la **concentration massique C de l'espèce optiquement active** (usuellement en $g \cdot mL^{-1}$) et ℓ , la **longueur de la cuve** (usuellement en dm) ;

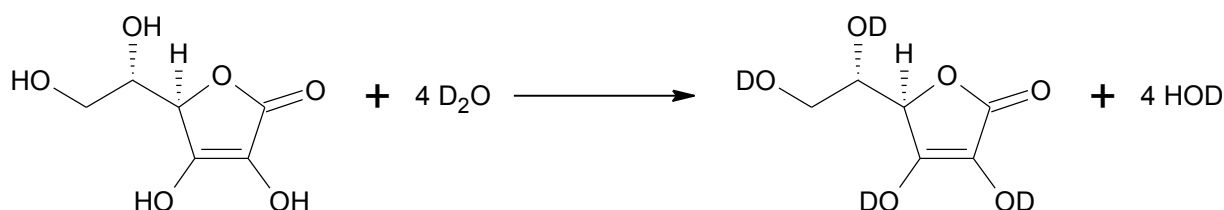
Il dépend de la **nature de l'espèce optiquement active**, du solvant, de la température T et de la longueur d'onde λ de la source monochromatique par l'intermédiaire du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^T$ (usuellement en $^{\circ} \cdot dm^{-1} \cdot mL \cdot g^{-1}$).

Q3. La vitamine C possède deux atomes de carbone asymétriques différemment substitués et une double liaison carbone-carbone dont la configuration est fixée par le cycle : il existe donc **3 autres stéréoisomères de configuration** :



Q4. Pour pouvoir générer un signal en **RMN**, les noyaux analysés doivent posséder un **spin nucléaire I non nul**. Par exemple, le spin nucléaire du nucléide 1H est égal à $\frac{1}{2}$, comme celui du nucléide ^{13}C .

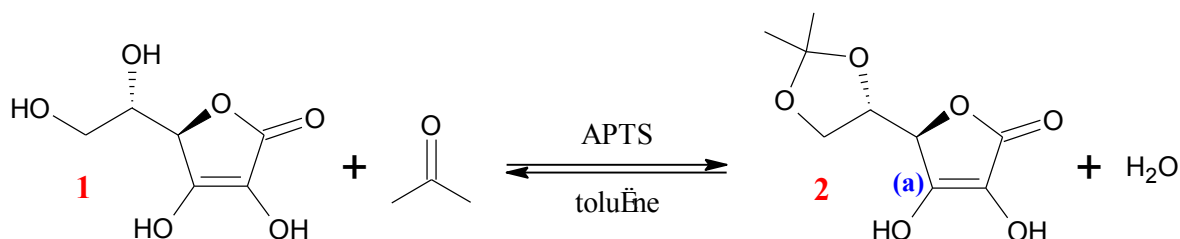
Q5. Q6. En présence d'eau deutérée D_2O , les protons 1H labiles (cad acide et cinétiquement mobiles) sont échangés par des noyaux de deutérium $D = ^2H$ selon la réaction d'équation :



Les signaux associés aux protons 1H échangeables des deux **fonctions alcools** ($\delta = 4,9 \text{ ppm}$) (pic élargi intégrant pour deux protons) et des deux **fonctions énols** ($8,4 \text{ ppm}$ et $11,2 \text{ ppm}$) disparaissent donc.

L'hydrogène le plus acide des deux fonctions énols est l'hydrogène de gauche (la base conjuguée délocalisée sur 5 atomes est plus stable- cf TP). C'est l'hydrogène le plus déblindé correspondant au signal à $11,2 \text{ ppm}$. L'autre H énolique sort vers $8,4 \text{ ppm}$.

Q7. La transformation **1** $\rightarrow$ **2** suit une réaction d'**acétalisation renversible** d'équation :



L'eau est un **produit secondaire de la réaction**.

La constante d'équilibre K° des réactions d'acétalisation est usuellement petite devant 1.

Q8. L'appareil de DEAN-STARK permet de **déplacer l'équilibre dans le sens de l'acétalisation** : il rend la **réaction quantitative, en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation**. Cela a lieu à une **température inférieure à sa température d'ébullition** par formation d'une vapeur dont la composition est celle de l'hétéro-azéotrope eau/toluène.

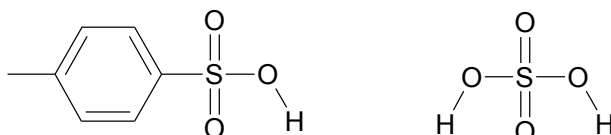
L'appareil de DEAN-STARK est initialement rempli de toluène. Lorsque le mélange eau/toluène s'écoule du réfrigérant à boules, il contient alors les deux solvants qui démixent. **L'eau ne doit pas refluer dans le ballon, ce qui causerait la rétro-acétalisation** : on choisit donc un **solvant organique moins dense que l'eau**.

Le solvant organique doit donc :

- être non miscible avec l'eau, de façon à ce que le mélange forme un hétéroazéotrope ;
- être moins dense que l'eau.

On choisit donc couramment le toluène ou le cyclohexane.

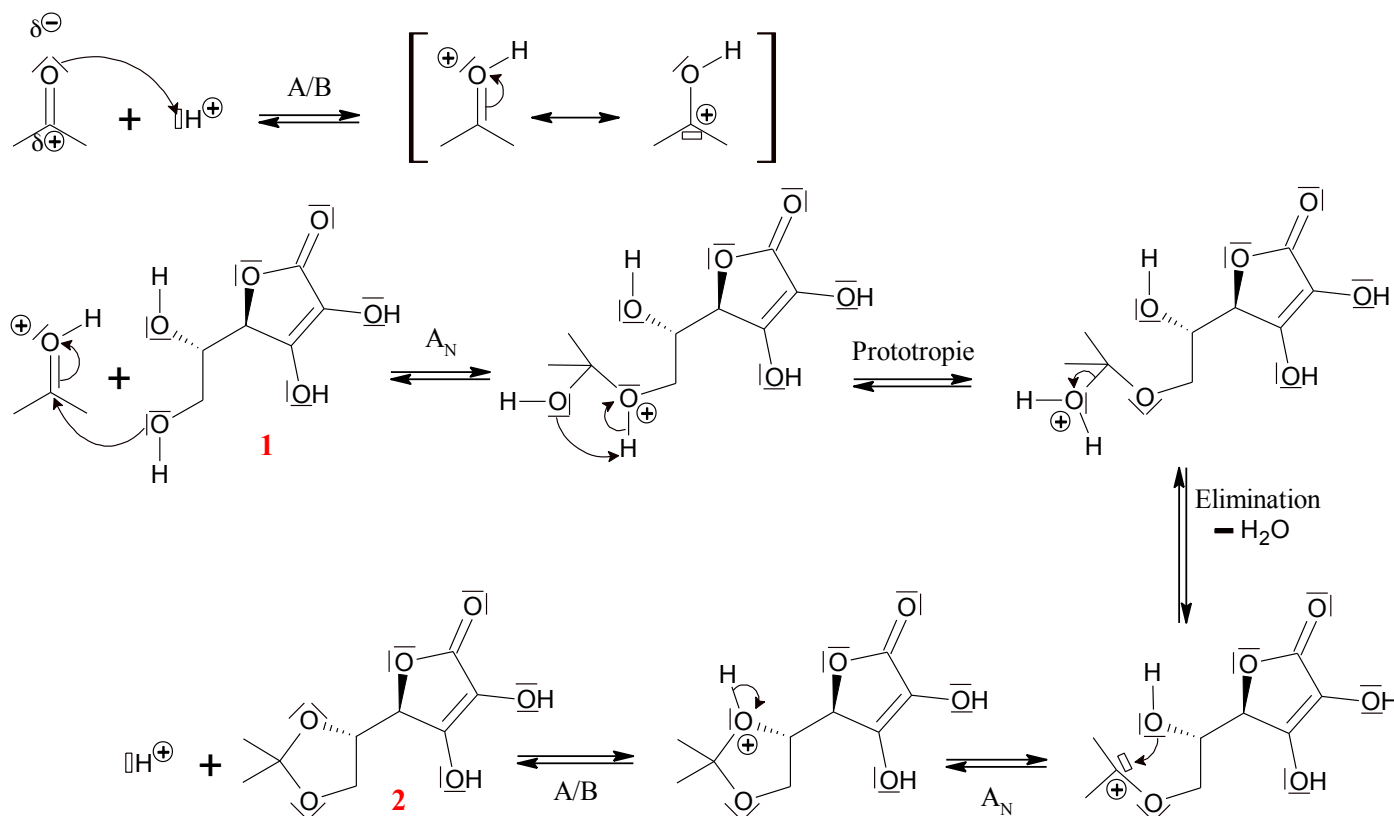
Q8. L'**APTS** (à gauche) est un **acide fort** dont la structure est voisine de celle de l'acide sulfurique H_2SO_4 (à droite) :



On utilise l'**APTS** plutôt que l'acide sulfurique H_2SO_4 car la présence du groupe *para*-tolyle le rend **plus soluble en phase organique**.

Le fait qu'il soit à l'**état solide** permet par ailleurs de **limiter l'introduction d'eau, produit de la réaction** par rapport à l'ajout d'acide sulfurique hygroscopique. .

Q10. Mécanisme de la réaction d'acétalisation :



Comme le justifie les formules mésomères du produit du 1^{er} acte élémentaire, le catalyseur H^+ permet en s'additionnant sur la propanone d'exalter la charge partielle positive portée par l'atome de carbone fonctionnel et ainsi d'accélérer la réaction par **activation électrophile de la propanone**.